



جامعة محمد بوضياف بالمسيلة



كلية: العلوم

قسم: الفيزياء

أطروحة

مقدمة لنيل شهادة

دكتوراه علوم

علوم المواد

تخصص: فيزياء المواد

الرقم التسلسلي.....

رقم التسجيل: DPH/01/17D

تحضير ودراسة خصائص مركبات المواد ذات أساس بنتونيت/بوليمر اكريليك

من إعداد

بن اعمر احمد

تاريخ المناقشة 07 / 03 / 2024.

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

الاسم واللقب	المؤسسة	الرتبة العلمية	الصفة
حرايز مناد	جامعة المسيلة	أستاذ التعليم العالي	رئيسا
درويش يزيد	جامعة الجلفة	أستاذ التعليم العالي	مشرقا و مقررا
والسي عامر	جامعة المسيلة	أستاذ التعليم العالي	مشرقا مساعدا
مزاوي فاطمة الزهراء	جامعة المسيلة	أستاذ التعليم العالي	ممتحنا
ايت يوسف حكيمه	جامعة سطيف 1	أستاذ محاضر أ	ممتحنا
عبد الصمد موفق	جامعة الجلفة	أستاذ محاضر أ	ممتحنا

السنة الجامعية: 2023/2024

والله اعلم

بالحق

أُمِّي وَالنَّعَابَةِ...

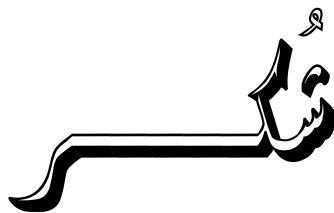
أُجِّي رُو دَلْمَا...

أُبْنَائِي: طَارِح... مَلِيح... ط...

وَالرَّفِيقَةِ وَرَبِّي زَوْجِي

وَالنُّورِ وَالضَّرِي وَالْوَالِدِ وَالْإِخْوَانِي

حَفِظَهُمُ اللَّهُ



أتوجه بالشكر الجزيل للسيد الدكتور الاستاذ **درويش يزيد** أستاذ تعليم عالي بجامعة الجلفة و الدكتور الاستاذ **والي عامر** أستاذ تعليم عالي بجامعة المسيلة على إشرافهما على هذا العمل ومتابعتهما الحثيثة والدقيقة لجميع الجوانب المتعلقة به.

كما أود أن أتوجه بالشكر الجزيل للسيدة الدكتورة **ايت يوسف حكيمة** أستاذة محاضر "أ" بجامعة سطيف 1 على مساعدتها وعلى توجيهاتها ونصائحها القيمة التي أغنت هذا العمل وزادت من قيمته العلمية. و أتوجه بشكري الخالص إلى الأستاذ الدكتور **حرايز مناد** أستاذ تعليم عالي بجامعة مجد بوضياف بالمسيلة على قبوله ترأس لجنة المناقشة، وإلى كل الأساتذة الأفاضل **مزاوي فاطمة الزهراء** أستاذة تعليم عالي بجامعة مجد بوضياف بالمسيلة ، **عبد الصمد موفق** أستاذ محاضر "أ" بجامعة زيان عاشور بالجلفة على قبولهم المشاركة في لجنة المناقشة، والشكر الموصول للأستاذ الدكتور **سحنون فوضيل** أستاذ تعليم عالي و الدكتور **بن عمارة اسماعيل** بمخبر الفيزياء بجامعة مجد بوضياف بالمسيلة، و للأستاذين **خروبي مجد** و **صاولي لحسن** بجامعة الجلفة.

أتوجه بالشكر الجزيل أيضاً إلى إدارة متوسطة الشهيد مبروكي النواري ب جبل أمساعد، و المتمثلة بالسيد المدير **علي ارفيس** و المستشار **مهريس احمد** و المقتصد **ابراهيم محمد** ، على احتضانها ودعمها لهذا العمل وتسهيل لجميع الأمور العلمية و العملية و الإدارية المتعلقة به. والشكر الموصول أيضاً لجميع الاساتذة في هذه المتوسطة و خاصة الاستاذ **محمد عقبة** و السيد **محمد سويكر** و الاساتذة **رابح رحموني** و **محمد خارف** و **عادل بن اعمر** على ما قدموه من جهد ومساعدة خلال هذا البحث.

أتوجه أيضاً بالشكر للاستاذان **جنيدي عبد القادر** و **رقاب خليل** على المراجعة اللغوية (اللغة الانجليزية) و للمقالة الاولى و الثانية، الاستاذة **الجودي شروق** (اللغة الفرنسية).

أتوجه أيضاً بالشكر إلى السيد الدكتور **قديري الشيخ** بجامعة الاغواط لمشاركته الفعالة في نشر المقال الثالث، أتوجه أيضاً بالشكر للدكتور **اعمار عبد القادر** و للدكتورة **بن كريمة يمينة** مساعدتهما في بعض الجوانب المتعلقة بالنشر في المجلات العلمية .

الفهرس

	قائمة الاشكال
	قائمة الجداول
1	مقدمة عامة
3	المراجع
	1.الفصل الاول: المركبات النانوية
6	1.1. المركبات النانوية
6	1.1.1. المقدمة
6	2.1.1. تعريف المركبات النانوية
7	3.1.1. مكونات المركبات النانوية
7	1.3.1.1. المادة الأساس: المصفوفة
7	مصفوفات الراتينج
7	المصفوفات البلاستيكية الحرارية
8	المصفوفات المرنة
8	2.3.1.1. التعزيزات : مواد التدعيم
8	4.1.1. تحضير المركبات النانوية
8	1.4.1.1. طرق تحضير المركبات النانوية للبوليمر/الطين
8	• عن طريق البلمرة في الموقع
9	• عن طريق المذيب
10	• عن طريق الإدراج في الانصهار
11	2.4.1.1. أشكال المركبات النانوية البوليمرية المقواة بالطين
11	• المركب الدقيق التقليدي
11	• المركب النانوي المتداخل
11	• المركب النانوي المبشور
12	5.1.1. خصائص مركبات البوليمر النانوية المقواة بالطين
12	1.5.1.1. الخصائص الحرارية
12	• الاستقرار الحراري
12	• خصائص مقاومة الحرق
12	2.5.1.1. خصائص الحاجز
13	6.1.1. ايجابيات تصنيع مركبات البوليمر النانوية المقواة بالطين
15	2. البوليمرات
15	1.2.1. تعريف البوليمرات
15	2.2.1. وظائف البوليمرات
15	3.2.1. تصنيف البوليمرات
15	• تصنيف البوليمرات حسب المصادر
16	• تصنيف البوليمرات وفقاً لتركيبات سلسلة المونومير
16	• تصنيفات البوليمرات حسب عملية البلمرة
16	• تصنيف البوليمرات حسب أنواع المونومير
17	4.2.1. طرق البلمرة
17	1.4.2.1. البلمرة المتجانسة
17	• بلمرة الكتلة
17	• بلمرة المحاليل
17	2.4.2.1. البلمرة غير المتجانسة

18	• البلمرة في العوالق
18	• البلمرة في المستحلبات
18	• البلمرة في الطور الغازي
18	• البلمرة الترسيبية
19	5.2.1. تطبيقات البوليمر
20	3.1. فيلوسيليكات المواد الطينية
20	1.3.1. تعريف الطين
20	2.3.1. هيكل الطين
21	3.3.1. تصنيفات الطين
22	4.3.1. تطبيقات المواد الطينية
22	5.3.1. خصائص المعادن الطينية
23	6.3.1. طرق تعديل المعادن الطينية
23	1.6.3.1. تعديل باستخدام المواد الخافضة للتوتر السطحي
24	2.6.3.1. تعديل باستخدام البوليمرات
24	3.6.3.1. تعديل باستخدام الأحماض
25	7.3.1. المونتموريلونيت
26	1.7.3.1. الهيكل والبنية المجهرية للمونتموريلونيت
27	2.7.3.1. الخصائص الفيزيائية لمونتموريلونيت
29	4.4. المراجع
II. الفصل الثاني: الطرق التجريبية المتبعة و الأجهزة المستعملة ونماذج التحليل الرياضية	
34	1.1. مقدمة
34	2.1.1. المواد المستعملة
34	1.2.1. المادة الاساس
34	• ثلاثي بروبيلين جلايكول ثنائي اكريلات (TPGDA)
35	2.2.1. مواد التدعيم
35	• البنتونيت الخام المحلي
35	• مونتموريلونيت وايومنغ Wyoming
36	3.1.1. التقنيات التجريبية
36	1.3.1. التحليل بواسطة الأشعة السينية (XRD)
37	2.3.1. التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR)
38	3.3.1. التحليل المورفولوجي بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM)
38	4.3.1. جهاز قياس معدل الحجم الحبيبي
38	5.3.1. جهاز التسخين بالارتداد
39	6.3.1. طرق التحليل الحراري
39	1.6.3.1. المعالجة الحرارية للعينات بواسطة الفرن الكهربائي
39	2.6.3.1. المعالجة الحرارية للمساحيق بواسطة جهاز TG و DTA
40	7.3.1. التحليل الطيفي للممانعة المركبة (CIS)
40	4.1.1. صياغة نماذج التحليل الرياضية
41	1.4.1. النماذج النظرية للتحويلات الطورية و القوانين الحركية
41	1.1.4.1. ثبوت درجة حرارة المعالجة
43	2.1.4.1. تغير درجة حرارة المعالجة
44	2.4.1. النماذج النظرية لدراسة السلوك الحراري للمركبات المواد
44	1.2.4.1. الحركية الكيميائية
45	2.2.4.1. الديناميكا الحرارية الكيميائية و الفيزيائية
45	3.2.4.1. تحديد المعاملات الحركية بطريقة Coats-Redfern
46	• طريقة Coats-Redfern

47	3.4.II. وصف مبدأ التحليل الطيفي للممانعة المركبة (CIS)
49	1.3.4.II. التركيب التجريبي
55	2.3.4.II. نموذج هافريلياك نيغامي
53	5.II. المراجع
III. الفصل الثالث: تحضير ودراسة وتحليل البنتونيت المحلي	
56	1.III. مقدمة
المحور الاول	
57	2.III. عموميات حول الخزفيات
57	1.2.III. تعريف المواد الخزفية
57	2.2.III. البنية المجهرية
57	3.2.III. تطبيقات الخزفيات
58	4.2.III. تحضير الخزفيات
58	5.2.III. التحضير والتنشيط
58	3.III. التليبد
58	1.3.III. تعريف التليبد
58	2.3.III. تأثير عملية التليبد على العينات
59	4.III. آليات التحولات الطورية
59	1.4.III. التنوي
59	2.4.III. النمو
المحور الثاني	
61	1.5.III. المواد الأولية المستعملة
61	2.5.III. التحليل المواد الاولية المستعملة
61	1.2.5.III. التحليل الكيميائي
61	2.2.5.III. التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية (XRD)
65	3.2.5.III. التحليل بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)
68	4.2.5.III. التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)
70	5.2.5.III. التحليل بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلبي و التفاضلي (DTA -TG)
المحور الثالث	
72	6.III. دراسة حركية و آليات التحولات الطورية لبنتونيت الخام
72	1.6.III. في حالة تغير درجة حرارة المعالجة
75	2.6.III. في حالة ثبوت درجة حرارة المعالجة
79	7.III. المراجع
الفصل الرابع: الخصائص الفيزيوكيميائية للمركب المتشابك النانومتري (Cross-linked(TPGDA/MMt_{Mag}-M⁺))	
83	1.V. مقدمة
المحور الاول	
84	2.IV. تحضير وتوصيف العينات المدروسة
84	1.2.IV. تنقية البنتونيت الخام
86	2.2.IV. تحضير المونثموريلونيت المعدل: MMt _{Mag} -M ⁺
86	3.2.IV. تحضير المركب المتشابك Cross-linked(TPGDA)/MMt _{Mag} -M ⁺
87	3.IV. النتائج والمناقشة
87	1.3.IV. التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية (XRD)
90	2.3.IV. التحليل بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)
91	3.3.IV. التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)
92	4.3.IV. تحليل حجم الجسيمات
95	5.3.IV. التحليل الحراري للمركب المتشابك Cross-linked(TPGDA)/MMt _{Mag} -M ⁺
المحور الثاني	

98	4.IV. دراسة الاستقرار الحراري للمركب المتشابك M^{+} -MMt _{Mag} /Cross-linked(TPGDA)
98	1.4.IV. تمهيد
98	2.4.IV. استخراج المعاملات الحركية
99	3.4.IV. معادلة Coats-Redfern
103	5.IV. المراجع
الفصل الخامس: خصائص العزل الكهربائي للمركب المتشابك النانومتري (Cross-linked(TPGDA/MMt_{WY}-M⁺))	
106	1.V. مقدمة
المحور الاول	
107	2.V. عموميات حول خصائص العزل الكهربائي
107	1.2.V. تمهيد
107	2.2.V. الناقلية الكهربائية
108	3.2.V. البوليمرات القطبية واللاقطبية
108	4.2.V. الاستقطاب الكهربائي
108	1.4.2.V. الاستقطابية الالكترونية
109	2.4.2.V. الاستقطابية الايونية
109	3.4.2.V. الاستقطابية الدورانية
110	5.2.V. السماحية النسبية
المحور الثاني	
111	3.V. النتائج والمناقشة
111	3.V. 1. التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية (XRD)
113	2.3.V. خصائص العزل الكهربائي
113	1.2.3.V. الناقلية الكهربائية
116	2.2.3.V. ثابت العزل الكهربائي (ε) للمركب المتشابك M^{+} -MMt _{WY} /Cross-linked(TPGDA)
119	3.2.3.V. الفقد الزاوي (tanδ) للمركب المتشابك M^{+} -MMt _{WY} /Cross-linked(TPGDA)
120	2.2.3.V. ثابت العزل الكهربائي (ε) للمركب المتشابك M^{+} -MMt _{WY} /Cross-linked(TPGDA)
122	3.2.3.V. الفقد الزاوي (tanδ) للمركب المتشابك M^{+} -MMt _{WY} /Cross-linked(TPGDA)
123	4.V. المراجع
125	الخاتمة العامة

قائمة الاشكال

I. الفصل الاول: المركبات النانوية	
6	الشكل (1.1): مصفوفة المواد المركبة
9	الشكل (2.1): رسم بياني يمثل تحضير المركبات النانوية بواسطة البلمرة في الموقع.
9	الشكل (3.1): رسم تخطيطي تمثيلي لطريقة تحضير المركبات النانوية عن طريق المذيب
10	الشكل (4.1): رسم تخطيطي يمثل تطوير المركبات النانوية عن طريق الإدراج في الانصهار
11	الشكل (5.1): تمثيل تخطيطي للتشكيلات المختلفة للمركبات النانوية للبوليمر/ الطين
12	الشكل (6.1): التحليل الحراري الوزني لـ (a) PDMS و (b) المركب النانوي PDMS
13	الشكل (7.1): رسم تخطيطي لتعرج في مسار الانتشار
16	الشكل (8.1): انواع هياكل البوليمرات
21	الشكل (9.1): البنية رباعية الأسطح و الطبقة رباعية الأسطح.
21	الشكل (10.1): البنية ثمانية الأسطح و الطبقة ثمانية الأسطح.
22	الشكل (11.1): عائلات الطين.
25	الشكل (12.1): (a) رسم توضيحي لتكديس صفائح الطين ، يوضح الأسطح القاعدية ، وحواف الجسيمات ، وكذلك الفراغات بين الألواح. (b) تمثيل تخطيطي لتكديس الصفائح المفردة في المونتموريلونيت.
27	الشكل (13.1): بنية متعددة المقاييس للمونتموريلونيت.
II. الفصل الثاني: الطرق التجريبية المتبعة و الأجهزة المستعملة ونماذج التحليل الرياضية	
34	الشكل (1.11): التركيبة الكيميائية لثلاثي بروبيلين جلايكول ثنائي اكريلات (TPGDA).
35	الشكل (2.11): البنية البلورية للمونتموريلونيت.
36	الشكل (3.11): جهاز انعراج الأشعة السينية من نوع (MRD, PANalytical (ISM).
37	الشكل (4.11): مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR).
38	الشكل (5.11): المجهر الإلكتروني الماسح المستعمل (SEM).
39	الشكل (6.11): جهاز التسخين بالارتداد.
39	الشكل (7.11): فرن كهربائي من نوع ST-1800MX-III.
39	الشكل (8.11): جهاز التحليل الحراري الكتلّي والتفاضلي.
40	الشكل (9.11): جهاز التحليل الطيفي للممانعة المركبة.
44	الشكل (10.11): تحديد عرض النبض عند منتصف الارتفاع
47	الشكل (11.11): دائرة مكافئة للتركيب في CIS .
49	الشكل (12.11): مخطط مبدأ عمل جهاز CIS .
III. الفصل الثالث: تحضير و دراسة وتحليل البنتونيت المحلي	
60	الشكل (1.111): نموذج النمو للحبيبة.
60	الشكل (2.111): تمثيل تطور المرحلة الجديدة
62	الشكل (3.111): منحى انعراج الأشعة السينية لمسحوق البنتونيت الخام قبل و بعد المعالجة الحرارية عند 200،400،500 و 700 °C حيث: المونتموريلونيت (M)، الكوارتز (Q)، فلدسبار (F)، دوليميت (D)، اندياليت (IN) و كريستوباليت (Cr).
63	الشكل (4.111): منحى انعراج الأشعة السينية للقمة (001) لطور المونتموريلونيت لعينات البنتونيت الخام قبل وبعد المعالجة الحرارية عند 200، 400، 500 و 700 °C.
63	الشكل (5.111): تغيرات لون عينات البنتونيت الخام باختلاف درجة حرارة المعالجة.
64	الشكل (6.111): منحى انعراج الأشعة السينية لعينات البنتونيت الخام بعد المعالجة الحرارية عند 800، 900، 1000 و 1100 °C. حيث: الكوارتز (Q)، فلدسبار (F)، دوليميت (D)، تريديميت (Tr) و كريستوباليت (Cr).
65	الشكل (7.111): طيف الأشعة تحت الحمراء لعينات البنتونيت الخام قبل وبعد المعالجة الحرارية عند 200، 400، 500، 700، 800، 900، 1000 و 1100 °C.
66	الشكل (8.111): طيف الأشعة تحت الحمراء منطقة 4000-1600 cm ⁻¹ لمسحوق البنتونيت الخام المعالج بمختلف درجات الحرارة.
67	الشكل (9.111): طيف الأشعة تحت الحمراء منطقة الطيف 1600-400 cm ⁻¹ لمسحوق البنتونيت الخام المعالج بمختلف

	درجات الحرارة
69	الشكل(10.III): البنية المجهرية للبنتونيت الخام مأخوذة بالمجهر الإلكتروني الماسح عند مختلف درجات حرارة المعالجة.
71	الشكل(11.III): التغير النسبي المئوي للضياع في الكتلة و تفاضله (TG/DTG)و التحليل الحراري التفاضلي (DTA) بدلالة درجة الحرارة لسرعة معالجة $V=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
72	الشكل(12.III): منحى التحليل الحراري التفاضلي DTA لمسحوق البنتونيت الخام عند معدلات تسخين مختلفة
73	الشكل(13.III): منحى لتغيرات الدوال $\ln(\varphi_n/T_m^2)$ و $\ln(\varphi_n)$ و $\ln(\varphi_n/T_m)$ بدلالة $(1/T_m)$ عند معدلات تسخين مختلفة.
75	الشكل(14.III): مخطط تغيرات الدالة $\ln(\varphi_n/T_m^2)$ بدلالة $1/T_m$ وفقاً بواسطة تفاضل التحليل الحراري الكتلتي.
76	الشكل(15.III): تغير نسبة كسر التفكك (x) وسرعته (dx/dt) لتفاعل إزالة الهيدروكسيل بدلالة درجة الحرارة عند معدلات تسخين مختلفة.
77	الشكل(16.III): مخطط تغير $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T$ لنسب التفكك (x) لمعدلات تسخين مختلفة.
78	الشكل(17.III): تغيرات $1/T \ln(dx/dt)$ بدلالة نسبة التفكك (x) عند معدلات تسخين مختلفة
الفصل الرابع: الخصائص الفيزيوكيميائية للمركب المتشابك النانومتري (Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-M⁺)	
85	الشكل(1.IV): بروتوكول تحضير المونتموريلونيت النقي MMt _{Mag}
86	الشكل(2.IV): بروتوكول تحضير المونتموريلونيت المعدل MMt _{Mag} -M ⁺
87	الشكل(3.IV): بروتوكول تحضير المركب المتشابك Cross-linked(TPGDA)/MMt-M ⁺
88	الشكل(4.IV): منحى انعراج الأشعة السينية (XRD) للمركب المتشابك Cross-linked(TPGDA)/MMt _{Mag} -M ⁺
89	الشكل(5.IV): قيم المسافة الفاصلة d ₀₀₁ للمركب المتشابك Cross-linked(TPGDA)/MMt _{Mag} -M ⁺
90	الشكل(6.IV): منحى أطيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للمركب المتشابك Cross-linked(TPGDA)/MMt _{Mag} -M ⁺
92	الشكل(7.IV): صور المجهر الإلكتروني الماسح SEM للمركب المتشابك Cross-linked(TPGDA)/MMt _{Mag} -M ⁺
94	الشكل(8.IV): توزيع حجم الجسيمات للمركب المتشابك Cross-linked(TPGDA)/MMt _{Mag} -M ⁺
97	الشكل(9.IV): منحنيات التحليل الحراري: TG(a)، DTG(b)، للمونتموريلونيت MMt _{Mag} والمركب المتشابك Cross-linked(TPGDA)/MMt _{Mag} -M ⁺
101	الشكل(10.IV): منحنيات $[\log(-\log(1-\alpha)/T^2)]$ بدلالة $1000/T$ لمرحلة تحلل TPGDA
الفصل الخامس: خصائص العزل الكهربائي للمركب المتشابك النانومتري (Cross-linked(TPGDA)/MMt_{WY}-M⁺)	
109	الشكل(1.V): الاستقطابية الالكترونية.
109	الشكل(2.V): الاستقطابية الأيونية
110	الشكل(3.V): الاستقطابية الدورانية
112	الشكل(4.V): منحى انعراج الأشعة السينية للمركب المتشابك Cross-linked(TPGDA)/MMt _{WY} -M ⁺
113	الشكل(5.V): منحى انعراج الأشعة السينية للقمة(001) للمركب المتشابك Cross-linked(TPGDA)/MMt _{WY} -M ⁺
114	الشكل(6.V): منحى الناقلية الكهربائية للتيار المتناوب ac بدلالة التردد الزاوي باختلاف درجة الحرارة للمركب المتشابك Cross-linked(TPGDA)/MMt _{WY} -Cs ⁺
115	الشكل(7.V): منحى الناقلية الكهربائية للتيار المتناوب ac بدلالة التردد الزاوي باختلاف درجة الحرارة للمركب المتشابك Cross-linked(TPGDA)/MMt _{WY} -M ⁺
117	الشكل(8.V): منحى المركبة الحقيقية للسماحية العازلة (ε') بدلالة التردد(بمقياس لوغاريتمي- لوغاريتمي) للمركب المتشابك Cross-linked(TPGDA)/MMt _{WY} -Cs ⁺
119	الشكل(9.V): منحى المركبة الخيالية للسماحية العازلة (ε'') بدلالة التردد (f(Hz)) (بمقياس(log-log scale)) للمركب المتشابك Cross-linked(TPGDA)/MMt _{WY} -Cs ⁺ .
120	الشكل(10.V): منحى فقد الزاوي (tanδ) بدلالة التردد (f(Hz)) (بمقياس(log-log scale)) للمركب المتشابك Cross-linking(TPGDA)/MMt _{WY} -Cs ⁺ .
121	الشكل(11.V): منحى المركبة الحقيقية للسماحية العازلة (ε') بدلالة التردد(f(Hz)) (بمقياس(log-log scale)) للمركب المتشابك Cross-linking(TPGDA)/MMt _{WY} -M ⁺ عند 300 K.
121	الشكل(12.V): منحى المركبة الخيالية للسماحية العازلة (ε'') مقابل التردد(f(Hz)) (بمقياس(log-log scale)) للمركب المتشابك Cross-linking(TPGDA)/MMt _{WY} -M ⁺ عند 300K.
122	الشكل(13.V): منحى فقد الزاوي (tanδ) بدلالة التردد(f(Hz)) (بمقياس(log-log scale)) للمركب المتشابك Cross-linking(TPGDA)/MMt _{WY} -M ⁺ عند 300K.

قائمة الجداول

الفصل الأول: المركبات النانوية	
7	الجدول (1. I): جدول خصائص الجسيمات النانوية للبوليمرات.
III. الفصل الثالث: تحضير ودراسة وتحليل بانتونيت المحلي	
61	الجدول (1. III): التحليل الكيميائي لعينة البنتونيت الخام المحلي
74	الجدول (2. III): قيم E_a و R^2 لتفاعل نزع الهيدروكسيل للبنتونيت
74	الجدول (3. III): قيم معاملات أفرامى n عند معدلات تسخين مختلفة
77	الجدول (4. III): قيم طاقة E_a و R^2 لمختلف قيم نسب التفكك (x)
78	الجدول (5. III): قيم معاملات أفرامى n عند معدلات تسخين مختلفة.
الفصل الرابع: الخصائص الفيزيوكيميائية للمركب المتشابك النانومتري (Cross-linked(TPGDA/MMt _{Mag} -M ⁺))	
89	الجدول (1. IV): الاختلاف في قيم المسافة الفاصلة d_{001} للمركبات المتشابكة.
96	الجدول (2. IV): تحليل TG/DTG لعينات المونتموريلونيت النقي والمركب المتشابك Cross-linked(TPGDA)/MMt _{Mag} -M ⁺
100	الجدول (3. IV): المعاملات الحركية والديناميكية الحرارية لمرحلة التحلل لمركب المتشابك Cross-linked(TPGDA)/MMt _{Mag} -M ⁺
الفصل الخامس: خصائص العزل الكهربائي للمركب المتشابك النانومتري (Cross-linked(TPGDA/MMt _{WY} -M ⁺))	
111	الجدول (1. V): تباين قيم المسافة الفاصلة d_{001} للمركب المتشابك Cross-linked(TPGDA)/MMt _{WY} -M ⁺
115	الجدول (2. V): قيم الناقلية الكهربائية للتيار المستمر (dc) والتردد الأسي (s) مقابل درجة حرارة المعالجة للمركب المتشابك Cross-linked(TPGDA)/MMt _{WY} -Cs ⁺ .
116	الجدول (3. V): قيم الناقلية الكهربائية للتيار المستمر (dc) والتردد الأسي (s) للمركب المتشابك Cross-linked(TPGDA)/MMt _{WY} -M ⁺ عند درجة الحرارة 313 K.
118	الجدول (4. V): قيم (ϵ_∞ , ϵ_s) للمركب المتشابك Cross-linked(TPGDA)/MMt _{WY} -Cs ⁺ .
221	الجدول (5. V): قيم (ϵ_∞ , ϵ_s) للمركب المتشابك Cross-linked (TPGDA)/MMt _{WY} -M ⁺ عند درجة الحرارة 300K

المصطلحات

الاختصار العلمي	بالإنجليزي	المصطلح بالعربي	الاختصار العلمي	بالإنجليزي	المصطلح بالعربي
	Giannelis	جيانليس		Nanocomposites	المركبات النانوية
PDMS	Polydimethylsiloxane	ثنائي ميثيل السيلوكزان المتشابك		Matrix	المادة الأساس: المصفوفة
	Fire retardant properties	خصائص مقاومة الحرق		Vinyl esters	إسترات فينيل
	Barrier properties	خصائص الحاجز		allylic derivatives	مشتقات أليليك
	Toyota	لشركة تويوتا		Phenol	الفينول
	Le facteur de forme	معامل الشكل		Furanic	الفورانيك
	Lan	لان		Urea	اليوريا
	Polymers	البوليمرات		Melamine	الميلامين
	Oligomers	أوليغومرات		Formaldehyde	الفورمالديهايد
	Monamers	المونومرات		Alkyd	الألكيد
	Natural polymers	البوليمرات الطبيعية		Resin matrices	مصفوفات الراتينج
	Cellulose	السليولوز		Thermoplastic matrices	المصفوفات البلاستيكية الحرارية
	Lignin	اللكتين		Elastomer matrices	مصفوفات اللدائن المرنة
	RNA	الحمض النووي الريبوزي		Polyisoprene	بولي إيزوبرين
	DNA Deoxyribonucleic acid	الحمض النووي		Polybutadiene	وبولي بوتادين
	Modified polymers	البوليمرات المحورة		Polyisobutylene	وبولي إيزوبوتيلين
EC	Ethyl cellulose	إيثيل السليولوز		Reinforcing	التعزيزات: مواد التدعيم
MC	Methyl cellulose	ميثيل سليولوز		By in situ polymerization	البلمرة في الموقع
	Synthetic Polymers	البوليمرات الصناعية		Polyamide 6	بولي أميد 6
PVA	Polyvinyl alcohol	بولي فينيل كحول		polystyrene/montmorillonite	بوليستيرين/مونت موريلونيت
PE	Polyethylene	بولي إيثيلين		polystyrene/kaolin	بوليستيرين/كاولين
	Linear polymers	البوليمرات الخطية		Solvent-based	عن طريق المذيب
	Nylon	نايلون		EPOXY	راتنجات الايبوكسي
PVC	Poly Vinyl Chloride	بولي كلوريد الفينيل		Polyimide	والبوليميد
	Branched polymers	البوليمرات المتفرعة		By insertion into the fusion	عن طريق الإدراج في الانصهار
	Amylopectin	الأميلوبكتين		Traditional microcomposite	المركب الدقيق التقليدي

	Cross-linked polymers	البوليمرات المتشابكة		Intercalated nanocomposite	المركب النانوي المتداخل
	Vulcanized rubber	المطاط المفلكن		Exfoliated nanocomposite	المركب النانوي المبشور
	Bakelite	البالكيت		Blumstein	بلومشتاين
	Polyphenol	البولي فينول		Burnside	برنسايد
	Formaldehyde	فورمالديهايد		Homopolymer	- البوليمر المتجانس
	Addition Polymerization or Chain Growth Polymerizations (CGPs)	إضافة البلمرة أو بلمرة النمو المتسلسل		Heteropolymer or copolymer	- البوليمر المشترك (غير المتجانس)
	Polymerizations (SGPs)	بوليمرات التكثيف (بلمرة خطوة النمو)		Homogenous polymerization	البلمرة المتجانسة
	Octahedral	ثماني السطوح (طبقة الاوكتاهدرا)		Bulk Polymerization	بلمرة الكتلة
	Smectite	سمكتيت		Initiators	البادئ
M	Montmorillonite	المونتموريلونيت		Polystyrene	بولي ستايرين
	Sepiolite	سيبيوليت	PS	poly(methyl methacrylate)	بولي مثيل مثيل اكريلات
	Palygorskite	باليجورسكايت	PMMA	Exothermic	تفاعل طارد للحرارة الشديدة
	Absorption	الامتصاص		Condensation reactions	تفاعلات التكثف
	Adsorption	الادمصاص		Solution Polymerization	بلمرة المحاليل
CEC	Cation exchange capacity	التبادل الكاتيوني		poly vinyl acetate	محلول البولي خللات الفاينيل
	Specific surface	المساحة السطحية		Heterogeneous Polymerization	البلمرة غير المتجانسة
	Swelling	القدرة على امتصاص الماء و الانتفاخ		Suspension Polymerization	البلمرة في العوالق
	Modified using surfactants	تعديل باستخدام المواد الخافضة للتوتر السطحي		Emulsion Polymerization	البلمرة في المستحلبات
	Cationic surfactants	المواد الخافضة للتوتر السطحي الموجبة (الكاتيونية)		Ammonium persulphate	بيرسلفات الأمونيوم
	Anionic surfactants	المواد الخافضة للتوتر السطحي الأنيونية		Azo compounds	مركبات الأزو
HCl	Hydrochloric acid	حمض الهيدروكلوريك		Gas phase polymerization	البلمرة في الطور الغازي
H ₂ SO ₄	Sulfuric acid	حمض الكبريتيك		Vinyl chloride	كلوريد الفاينيل
HNO ₃	Nitric acid	حمض النيتريك		Precipitation Polymerization	البلمرة الترسيبية
d ₀₀₁	the base spacing	المسافة الفاصلة بينية	σ	Conductivity Electrical	الناقلية الكهربائية.

	Hoffman	فإن هوفمان		Schottky dualisms	ثنائيات شوتكي
	Hendricks	وهندريكس		Phyllosilicates	فيلوسيليكات المواد الطينية
	Marshel	ومارشيل		Tetrahedral	رباعي السطوح (طبقة التتراهدرا)
	Layer	الصفيحة		GRANULARITY	جهاز قياس معدل الحجم الحبيبي
	Primary particle	الجسيم الأولي		under reflux	جهاز التسخين بالارتداد
	AGGREGATE	الركام (المجاميع)		Johnson	جونسون
ENOF	Entreprise Nationale Des Produits Miniers Non Ferreux	الشركة الوطنية للمنتجات المنجمية غير الحديدية والمواد المفيدة		Mehl	ميهل
Mmt _{Mag}	Montmorillonit Maghnia e	مونتموريلونيت مغنية		Avrami	أفراي
TPGDA	Tripropylene glycol diacrylate	ثلاثي بروبيلين جلايكول ثنائي اكريلات		Avrami exposent	هو الثابت الأسّي لأفراي
MMt _{Wy}	Wyoming Montmorillonit e	مونتموريلونيت وايومنغ		Arrhenius	علاقة أرينيوس
D	Dolomite	دوليميت		Kissinger	الباحث كيسنجر
IN	Andialite	اندياليت		Matusita	ماتيسيتا
Cr	Cristobalite	وكريستوباليت		Boswell	بوزوال
Q	Quartz	الكوارتز		Ozawa	اوزاوا
Tr	Tridymite	تريديميت		Coats-Redfern	كوتس - ريدفرن
	β-quartz	بيتا-الكوارتز		Faraday	فاراداي
	β-tridymite	بيتا-تريديميت		Kingery	كينجيري
	Amorphous phase	طور لا بلوري		Peizow	بيزو
	β-cristobalite	بيتا-كريستوباليت		Pask	باسك
	Moенke	مونك		operational amplifier	مضخم عمليات
	Ligero method	طريقة ليجيرو		Havriliak-Negami model	نموذج هافريلياك-نيغامي
	Destruction and recrystallization	تدمير وإعادة التبلور		Debye model	نموذج ديبي الكلاسيكي
	Sodium acetate solution	محلول أسيتات الصوديوم	-OH	dehydroxylation	لمرحلة نزع الهيدروكسيل
	Acetic acid solution	ومحلول حمض الأسيتك		dehydration	عملية التجفيف خروج ماء الرطوبة
	Hydrogen peroxide solution	محلول الماء الاكسيجيني		Germination	التنوي
	Centrifuges	الطرد المركزي		Growth	النمو

	The sedimentation process	عملية الترسيب	F	Feldspar	فلدسبار
	stock's law	قانون ستوكس		Polar and nonpolar polymers	البوليمرات القطبية واللاقطبية
	equivalent radius	القطر المكافئ	PTFE	Polytetrafluoroethylene	بولي رباعي فلورو اثيلين
	Potassium Peroxydisulfate	بيروكسيد ثاني كبريتات البوتاسيوم		Electric Polarization	الاستقطاب الكهربائي
	Bragg Law	قانون براغ		Electronic polarization	لاستقطابية الإلكترونية
	Decomposition of organic matter	تحلل المادة العضوية		Ionic polarization	الاستقطابية الايونية
	Sestak	سيستاك		Orientation polarization	الاستقطابية الدورانية
	Freeman	فريمان		Debye formula –) (Langvin	لنجفان-ديباي
	Carroll	وكارول	ϵ	Relative permittivity	السماحية النسبية
	Horwitz	وهورويتز	Z	impedance	ممانعة
	Metzger	وميتزجر	C	Condenser capacity	سعة المكثفة
ΔH	Enthalpy	انتالبي	ω	Angular frequency	التردد الزاوي
ΔS	Entropy changes	التغير الانتروبي	S	Exponential frequency	تردد الأسّي (s)
ΔG	Gibbs Free Energy	طاقة جيبس	$\tan\delta$	Angular loss	الفقد الزاوي
	Dielectrical Propertie	العزل الكهربائي	f(Hz)	Frequency	التردد
				relaxation	الاسترخاء

مقدمة عامة

لازالت دراسة المعادن الطينية تلقى اهتماما كبيرا من طرف الباحثين، وذلك لاستعمالاتها الصناعية والكيميائية، حيث تم استخدامها في المحفزات [1]، والطب [2]، وصناعة مستحضرات التجميل [4.3]، وأجهزة الاستشعار الحيوية [5]، ومواد التعبئة و التغليف [7.6]، ومعالجة مياه الصرف [9.8]، والمركبات النانوية، وطبقات الحماية [10] وغيرها، و من الأطياف المعروفة يوجد البنتونيت، و يتميز هذا النوع من الوحدات الهيكلية للطين بخصائص التبادل الكاتيوني وقدرة الانتفاخ الكبيرة [12.11].

كما أن البوليمرات بدورها تحمل أهمية صناعية كبيرة؛ بسبب خصائصها الميكانيكية الممتازة، وخفة وزنها، واستقرارها في الأبعاد، وتكلفتها المنخفضة، بالإضافة إلى خصائص أخرى، كما تم تضمين البوليمرات المحسنة بالألياف الزجاجية [13] في مجموعة متنوعة من الصناعات مثل: صناعة النقل، والفضاء، والتطبيقات الكهربائية [14]، والإلكترونية [15]، والإنشاءات، وصناعة الدهانات، وطلاءات الحماية [16.27]، ومما سبق يمكننا استخدام البوليمر كمادة مألئة فعالة في الطين لتعزيز خصائصه ضمن المواد المركبة.

في الآونة الأخيرة، ازداد مجال الاهتمام بالمواد المركبة القائمة على الطين، حيث أظهرت العديد من الدراسات ميزة دمج البوليمرات مع الطين الذي أدى إلى تحسين خصائصه الميكانيكية [18]، والحرارية [19]، والكهربائية [20.21]، والخصائص المغناطيسية [19.22]، كما أنها تشكل حلا للمشاكل الناجمة عن استخدام البوليمرات المتجانسة لوحدها، وبالتالي توسيع مجالات تطبيقاتها، ويمكن اعتبار الطين كمادة مألئة أو مواد مضافة لتشكيل مركبات البوليمر (الطين النانوي)، والتي تمت دراستها على نطاق واسع بسبب قدرتها العالية على التبادل الكاتيوني.

إن الهدف الرئيسي من هذا البحث، هو تحضير مادة مركب نانوي من مونومير ثلاثي بروبيلين جليكول ثنائي الأكريلات (TPGDA) [26-23] مع طين محلي، وهو البنتونيت المستخلص من منطقة مغنية (الجزائر)، عن طريق عملية بلمرة الكتلة.

يحتوي TPGDA على مجموعتين أكريليك قابلتين للبلمرة لكل جزيء، مما يمكنه من تكوين بوليمرات مشتركة على سبيل المثال: أحماض الأكريليك أو الميثاكريليك وأملاحها، والأميدات، والإسترات، وخلات الفينيل والستايرين، كما أنها أيضًا تعتبر مادة وسيطة مهمة للتركيبات الكيميائية لأنها تدخل بسهولة في تفاعلات الإضافة، تعد بلمرة الكتلة [29-27] واحدة من أكثر العمليات كفاءة لإنتاج المركبات النانوية العضوية وغير العضوية، ففي هذه الحالة، يكون تطوير هذه المواد من بلمرة جذرية جماعية لمونومير في وجود جسيمات معدنية بحجم نانومتر.

تهدف هذه الأطروحة إلى عدة دراسات أولها: دراسة الخصائص الحرارية للبتنوتيت الخام، و ثانيا: دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للمركب المتشابك بنتنوتيت مغنية مع مونوميرات TPGDA ، وثالثا: دراسة خصائص العزل الكهربائي لمونتموريلونيت وايمينغ مع مونوميرات TPGDA.

قُسم البحث إلى خمسة فصول رئيسية، أولها: دراسة مرجعية، أين حاولنا الإحاطة بأهم الخصائص لمركبات المواد النانوية، كما تطرقنا إلى تعريف المواد البوليميرية وخصائصها وكذلك كيفية تحضيرها، وتناولنا المعادن الطينية، وفي الفصل الثاني: تطرقنا إلى الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستخدمة وكذا المواد الأولية المستعملة ونماذج التحليل الرياضية في هذا البحث، أما الفصل الثالث: فُقسم بدوره إلى ثلاث محاور أساسية، المحور الأول: وفيه عرفنا الخزفيات وتطبيقاتها وكيفية تحضيرها، أما المحور الثاني: فقد قمنا بدراسة تحليلية لتأثير المعالجة الحرارية على طين البنتونيت المحلي كمادة أولية في التحضير، و معرفة الخصائص الفيزيوكيميائية له، و في المحور الثالث: تناولنا دراسة آلية التحولات الطورية بعدما قمنا بحساب معاملات وثوابت تحولاتها الطورية من طاقة التنشيط ومعاملات أفرامي لمرحلة تفاعل نزع هيدروكسيل (-OH) من البنتونيت عند معالجتها بطريقتين مختلفتين، سواء بثبوت درجة الحرارة وبتغيرها، أما الفصل الرابع: وفيه تم تقسيم هذا الفصل إلى محورين رئيسيين، المحور الأول: وتم فيه تحضير البنتونيت النقي انطلاقا من تنقيته، ثم تعديله و تطعيمه بكاتيونات موجبة أحادية التكافؤ، كما تم تحضير عينات مركبات نانوية تحتوي على أساس من TPGDA والمونتموريلونيت المعدل، و قمنا في هذا الفصل بشرح البروتوكولات التجريبية المستخدمة في تحضير هذه العينات، وتقنيات التوصيف التي تم استخدامها لتحليلها، أما في المحور الثاني: فركزنا على شرح مفهوم استقرار المركبات النانوية المحضرة في وجود درجات حرارة مختلفة باستخدام معاملات حركية مرتبطة بعملية التحلل للمادة العضوية، كما قمنا بحساب طاقة التنشيط، وفي الفصل الأخير تم تقسيم هذا البحث إلى محورين رئيسيين: ففي المحور الأول؛ قمنا بالتركيز على فهم نظري لخصائص العزل الكهربائي للمركبات الطينية البوليميرية، وسلطنا الضوء على المفاهيم الأساسية للعزل الكهربائي، والعوامل التي تؤثر فيها، أما المحور الثاني؛ عملنا على تطبيق المفاهيم والنظريات التي تمت مناقشتها في المحور الأول على المركب المتشابك النانوي Cross-linked(TPGDA)/MMt-M⁺ بشكل عملي، وأجرينا تجارب واختبارات معملية لقياس العزل الكهربائي لهذا المركب تحت مجموعة متنوعة من الظروف والعوامل، و قمنا بجمع البيانات وتحليلها.

- [1]. Singh, K. R., & Poluri, K. M. (2023). Facile synthesis and physicochemical characterization of κ -Carrageenan-silver-bentonite based nanocatalytic platform for efficient degradation of anionic azo dyes. *Environmental Research*, 231, 116145.
- [2]. Hamilton, A. R., Roberts, M., Hutcheon, G. A., & Gaskell, E. E. (2019). Formulation and antibacterial properties of clay mineral-tetracycline and-doxycycline composites. *Applied Clay Science*, 179, 105148.
- [3]. Nguyen, D. T., Nguyen, M. T., Le, T. Q., Duong, L. H., Nguyen, A. Q., Pham, A. T., ... & Nguyen, M. N. (2023). Sorption of cosmetic and personal care polymer ingredients to iron oxides, clay minerals and soil clays: An environmental perspective. *Science of The Total Environment*, 861, 160606.
- [4]. Bastos, C. M., & Rocha, F. (2022). Assessment of some clay-based products available on market and designed for topical use. *Geosciences*, 12(12), 453 .
- [5]. Ngcobo, S. (2022). An electrochemical sensor for efavirenz based on electrode modification with silver-gold bimetallic nanoparticles functionalised nanoclay (Doctoral dissertation, Cape Peninsula University of Technology).
- [6]. Koşarsoy Ağçeli, G., Hammamchi, H., & Cihangir, N. (2022). Novel levan/bentonite/essential oil films: characterization and antimicrobial activity. *Journal of Food Science and Technology*, 1-8.
- [7]. Pal, A., Kaur, P., Dwivedi, N., Rookes, J., Bohidar, H. B., Yang, W., ... & Manna, P. K. (2022). Clay-Nanocomposite Based Smart Delivery Systems: A Promising Tool for Sustainable Farming. *ACS Agricultural Science & Technology*, 3(1), 3-16 .
- [8]. Dhar, A. K., Himu, H. A., Bhattacharjee, M., Mostufa, M. G., & Parvin, F. (2023). Insights on applications of bentonite clays for the removal of dyes and heavy metals from wastewater: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(3), 5440-5474.
- [9]. Ewis, D., Ba-Abbad, M. M., Benamor, A., & El-Naas, M. H. (2022). Adsorption of organic water pollutants by clays and clay minerals composites: A comprehensive review. *Applied Clay Science*, 229, 106686 .
- [10]. Vakhitova, L., Kalafat, K., Vakhitov, R., Drizhd, V., Taran, N., & Bessarabov, V. (2023). Nano-clays as rheology modifiers in intumescent coatings for steel building structures. *Chemical Engineering Journal Advances*, 16, 100544 .
- [11]. Lee, J. H., Kim, J., Kwon, J. S., & Jo, H. Y. (2023). Effect of hydrothermal alteration of Ca-bentonite in K-rich solutions with different pHs on the physicochemical, swelling, and Cs adsorption properties. *Applied Geochemistry*, 158, 105791.
- [12]. Çamcı, O., Küçüküysal, C., Güngör, C., & Tecer, H. (2022). Long-term thermal loading study on the dehydration behavior of Ca-bentonites of Ünye (Ordu, NE Turkey). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147(3), 2073-2082.
- [13]. Karthick, M., Meikandan, M., Kaliappan, S., Karthick, M., Sekar, S., Patil, P. P., ... & Paramasivam, P. (2022). Experimental investigation on mechanical properties of glass fiber hybridized natural fiber reinforced penta-layered hybrid polymer composite. *International Journal of Chemical Engineering*, 2022.
- [14]. Idumah, C. I., Ezeani, O. E., Okonkwo, U. C., Nwuzor, I. C., & Odera, S. R. (2023). Novel trends in MXene/conducting polymeric hybrid nanoclusters. *Journal of Cluster Science*, 34(1), 45-76.
- [15]. GAO, Lingfeng, LI, Chao, HUANG, Weichun, et al. MXene/polymer membranes: synthesis, properties, and emerging applications. *Chemistry of Materials*, 2020, vol. 32, no 5, p. 1703-1747.
- [16]. Sun, Y., Li, C., Fu, D., Hu, H., Bai, Z., Geng, H., ... & Wang, H. (2022). A novel high anti-corrosion performance polymer based composite coating with new functional fillers. *Progress in Organic Coatings*, 162, 106603.
- [17]. Svinterikos, E., Zuburtikudis, I., Khalifeh, H. A., & Ali, S. F. A. (2023). Multifunctional polymer-based coatings for outdoor glass surfaces: A state of the art. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*.
- [18]. Beryl, J. R., & Xavier, J. R. (2023). Halloysite for clay-polymer nanocomposites: effects of nanofillers on the anti-corrosion, mechanical, microstructure, and flame-retardant properties—a review. *Journal of Materials Science*, 58(27), 10943-10974 .

- [19]. Radhakrishnan, S., Das, P. P., & Chaudhary, V. (2022). Deciphering the pathways for evaluation of nanofillers for polymer composites: biodegradability, sustainability, and emerging applications. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-32 .
- [20]. Asyraf, M. R. M., Syamsir, A., Nurazzi, N. M., Norraahim, M. N. F., Hassan, S. A., Ilyas, R. A., ... & Rashid, M. Z. A. (2023). Synthetic nanofillers in polymer composites for aerospace industry. In *Synthetic and Natural Nanofillers in Polymer Composites* (pp. 291-311). Woodhead Publishing.
- [21]. Dharini, V., Selvam, S. P., Jayaramudu, J., & Emmanuel, R. S. (2022). Functional properties of clay nanofillers used in the biopolymer-based composite films for active food packaging applications- Review. *Applied Clay Science*, 226, 106555 .
- [22]. Poddar, M. K., Moholkar, V. S., & Chakma, S. (2022). Sonochemical Synthesis of Polymer Nanocomposites. *Advanced Applications of Micro and Nano Clay II: Synthetic Polymer Composites*, 129, 233-281.
- [23]. Dumur, F. (2023). The future of visible light photoinitiators of polymerization for photocrosslinking applications. *European Polymer Journal*, 187, 111883.
- [24]. Xue, T., Lu, H., Yuan, H., He, Y., Nie, J., & Zhu, X. (2022). A bis-acrylate functionalized enone as photoinitiator and crosslinker in photopolymerization. *Progress in Organic Coatings*, 162, 106587.
- [25]. Ding, Y., Jiang, S., Gao, Y., Nie, J., Du, H., & Sun, F. (2020). Photochromic polymers based on fluorophenyl oxime ester photoinitiators as photoswitchable molecules. *Macromolecules*, 53(14), 5701-5710.
- [26]. Kempnichkul, A., Piroonpan, T., Kongkaoropham, P., Wongkongsak, S., Katemake, P., & Pasanphan, W. (2022). Electron beam-cured linseed oil-Diacrylate blends as a green alternative to overprint varnishes: Monitoring curing efficiency and surface coating properties. *Radiation Physics and Chemistry*, 199, 110350.
- [27]. Suzuki, Y., Mishima, R., Kato, E., & Matsumoto, A. (2023). Analysis of the glass effect and Trommsdorff effect during bulk polymerization of methyl methacrylate, ethyl methacrylate, and butyl methacrylate. *Polymer Journal*, 55(3), 229-238.
- [28]. Ul Haq, Y., Murtaza, I., Mazhar, S., Ahmad, N., Qarni, A. A., Ul Haq, Z., ... & Iqbal, M. (2020). Investigation of improved dielectric and thermal properties of ternary nanocomposite PMMA/MXene/ZnO fabricated by in-situ bulk polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(40), 49197.
- [29]. Kobayashi, Y., Nakamitsu, Y., Zheng, Y., Takashima, Y., Yamaguchi, H., & Harada, A. (2019). Preparation of cyclodextrin-based porous polymeric membrane by bulk polymerization of ethyl acrylate in the presence of cyclodextrin. *Polymer*, 177, 208-213.

الفصل الأول

دراسة مرجعية حول المركبات

النانوية

1.1. المركبات النانوية

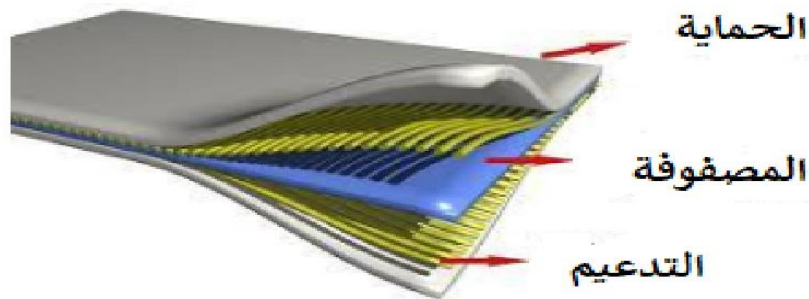
1.1.1. مقدمة

تمت دراسة المركبات النانوية لأول مرة في منتصف القرن الماضي، ومع ذلك مضت سنوات قليلة فقط منذ ظهورها على الساحة البحثية، حيث أجرت شركة تويوتا دراسة مكثفة استندت إلى مزج مصفوفة البوليمر مع حشو الطين أو السيليكا ذات الأبعاد النانومترية، وهذه المواد أثارت اهتماماً كبيراً بين الشركات المصنعة نظراً لإمكاناتها الواعدة.

أصبح الاهتمام الكبير بالهيكل المميز الذي يجمع بين المصفوفة و الحشوة على نفس مقياس الأبعاد الدقيقة، موضوع متابعة واسعة من الباحثين بسبب الخصائص الفيزيائية المدهشة التي انجرت عنها، كالخواص الحرارية [1] والميكانيكية (الصلابة ومقاومة درجة الحرارة الانحناء تحت حمولة عالية مثل تلك الموجودة في المركبات التقليدية) [2] ، وكذلك خواص الشفافية ومقاومة اللهب والعزل عن الغاز. يمكن أن تكون مجالات تطبيق هذه المواد في أغشية التغليف الشفافة إلى الكابلات و حتى الأجزاء التقنية للسيارات ، هذه التقنية الجديدة متنوعة للغاية، يعتبر التحكم في إنتاجها- وفقاً للعديد من الخبراء- التطور المهم في مجال البلاستيك [3].

2.1.1. تعريف المركبات النانوية

وهي المادة المكونة من مادتين مختلفتين متميزتين أو أكثر، أولهما مادة تعزيزية بحجم نانومتر قد تكون على شكل ألياف مصنوعة من مواد عالية المقاومة كالألياف الكربون والزجاج، والمادة الثانية تسمى المصفوفة، و هي إحدى اللدائن أو البوليمرات التي تعطي المنتج النهائي شكله المطلوب، بحيث يتم دمج و خلط المواد الداعمة مع مادة القالب بشكل جيد، مما يضمن الحصول على متراكبة متجانسة تتوزع بداخلها جسيمات المواد الداعمة توزيعاً مثالياً، لاحظ الشكل (1.1).



الشكل (1.1): مصفوفة المواد المركبة [5].

يتم عرض الخصائص الاساسية (المزايا والعيوب) المنسوبة إلى المركبات النانوية لمصفوفة البوليمر في الجدول (1.1). الجدول (1.1): جدول خصائص الجسيمات النانوية على البوليمرات [4].

سلبيات	فوائد
<ul style="list-style-type: none"> -زيادة اللزوجة تحد من تنفيذه. -صعوبات التشتت. -مشاكل بصرية. -الترسيب. -التأثيرات المحتملة على الصحة. -تلوين. 	<ul style="list-style-type: none"> -الخواص الميكانيكية (قوة الشد، الصلابة). -حاجز غاز. -مضافات تآزرية مثبطة للهب. -ثبات الأبعاد. -التمدد الحراري. -توصيل حراري. -المقاومة الحرارية. -تعزيز.

3.1.1. مكونات المركبات النانوية

1.3.1.1. المادة الأساس: المصفوفة (Matrix)

المصفوفة هي العنصر الذي يربط الألياف ببعضها البعض، ويقوم بتوزيع القوى داخل المادة المركبة (مقاومة الانضغاط أو الانحناء)، وتضمن كذلك الحماية الكيميائية للألياف، وتوجد العديد من المصفوفات نذكر منها:

• مصفوفات الراتينج

هي بوليمرات تتخذ شكلها النهائي تحت تأثير الحرارة أو الضغط عند التبريد الأولي، يكون انعكاس تحولها الفيزيو-كيميائي أمراً مستحيلاً، وهذه الراتنجات تتمتع بدرجة عالية من النقاء، كما توفر مقاومة جيدة للانصهار في درجة حرارة المحيط على عكس اللدائن الحرارية، ولهذه الأسباب يتم استخدامها في المواد المركبة لسيولتها قبل التشابك وأثناء المعالجة وكذلك لمقاومتها الحرارية، ولديها مقاومة ميكانيكية كبيرة نذكر منها: إسترات فينيل، مشتقات أليليك، الفينول، الفورانيك، اليوريا، الميلامين، الفورمالديهايد، الألكيد [6].

• المصفوفات البلاستيكية الحرارية

يتم اشتقاق اللدائن الحرارية من بوليمرات (خطية) متفرعة قليلاً، ولهذا السبب تتشوه وتلين تحت تأثير الحرارة فتأخذ شكلاً جديداً، وتم تطوير راتنجات اللدائن الحرارية لتكون مقاومة لدرجات حرارة عالية [7]، وتتواجد الأجزاء المصنوعة من اللدائن الحرارية في مجموعة من المنتجات، كالمسامير وأجهزة الاستشعار إلى خزانات المياه الكبيرة، ويمكن أن تكون ضمن الطلاءات والمواد اللاصقة، والبلاستيك المقوى [6].

• مصفوفات اللدائن المرنة

تحتوي اللدائن على هياكل وخصائص مشابهة لتلك الموجودة في الرتجات الحرارية، ويمكننا حتى إدراجها في عائلة اللدائن الحرارية، ومعروفة باسم "المطاط" وهي بوليمرات ذات قوة مرنة كبيرة، حيث يمكن لها أن تتمدد عدة مرات أكثر من الطول الحقيقي لها، ودائماً ما تعود إلى شكلها الأول دون الاحتفاظ بالتشوه، ففي عائلة اللدائن نجد: مطاطا طبيعيا بولي إيزوبرين، وبولي بوتادين، وبولي إيزوبوتيلين.

إن الفرق الرئيسي بين اللدائن الحرارية واللدائن المرنة هو درجة حرارة التحول الزجاجي، فهذا الأخير أقل درجة من الحرارة المحيطة لللدائن مما يجعلها صلبة وهشة، أما عندما تكون فوق درجة الحرارة المحيطة للمطاط الصناعي يجعلها لينة ومرنة، وتكون الرتجات الحرارية شديدة الارتباط ببعضها البعض، مما يجعل من الصعب إعادة تدويرها [7].

2.3.1.1. التعزيزات: مواد التدعيم

انه من الضروري التمييز بين نوعين رئيسيين من التعزيزات (الحشوات و الألياف) ، فالحشوات تستخدم لتعديل خصائص المادة التي تمت إضافتها إليها (كالتوصيل الكهربائي و نفاذية الغاز) ، في حين أن التعزيزات التي تكون في شكل ألياف غالباً ما تساهم في تحسين القوة الميكانيكية والصلابة فقط.

من بين التعزيزات التي يمكن استخدامها في المركبات النانوية ، نجد بشكل أساسي:

- السيليكا.
- جسيمات السيليكا النانوية مثل سيليكات الصفائح (مثل الطين).
- ألياف وشعيرات السليلوز الدقيقة.
- جزيئات الكربون النانوية (ألياف ، أنابيب ، شرائط ، إلخ) [8].

4.1.1. تحضير المركبات النانوية

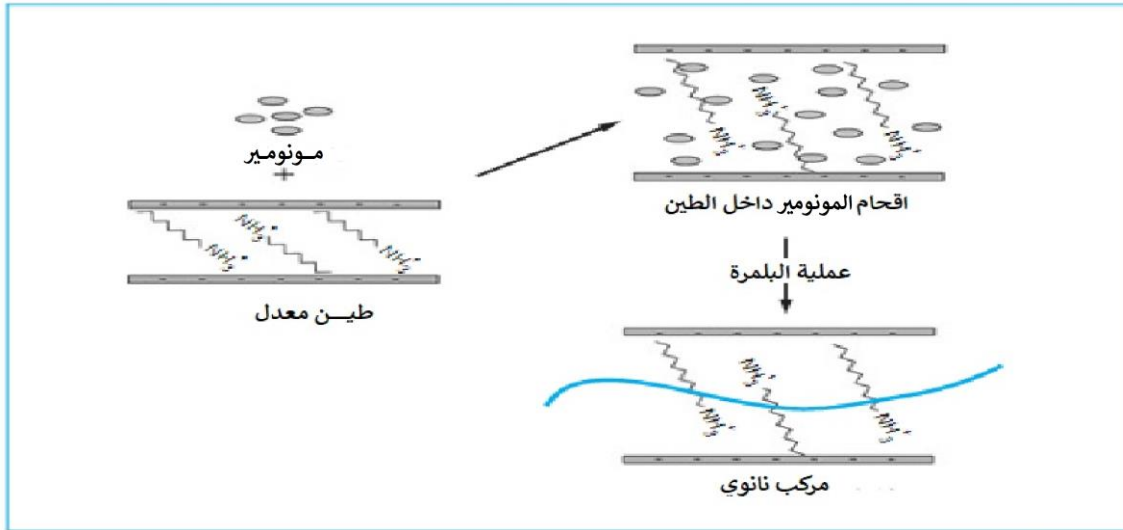
1.4.1.1. طرق تحضير المركبات النانوية للبوليمر/الطين

• عن طريق البلمرة في الموقع

تعتبر عملية البلمرة في الموقع (الشكل 2.1) هي أول طريقة استخدمت لتطوير المركبات النانوية بقاعدة بولي أميد 6 [10.9]. حيث تُستخدم هذه الطريقة في تحضير المركبات النانوية الحرارية البلاستيكية أو الحرارية الصلبة لأنها لا تحتاج إلى مذيب.

وقد عمل العديد من الباحثين على البلمرة في الموقع للمركب النانوي ذو مصفوفة من البوليسترين مثال ذلك بوليسترين/مونتوريلونيت أو بوليسترين/كاولين [11]، حيث تبدأ البلمرة أثناء التفاعل، وتجذب الطاقة السطحية العالية للطين جزيئات المونومير التي تنتشر بين طبقات الطين، ومع اقتراب التوازن يتوقف

الانتشار ويتورم الطين بعد ذلك، وعند إضافة البادئ تحدث البلمرة، وينكسر التوازن الديناميكي الحراري و بالتالي يتم جذب المزيد من الجزيئات الكبيرة بين الصفائح وبامكانها فصل هذه الصفائح الطينية عن بعضها.

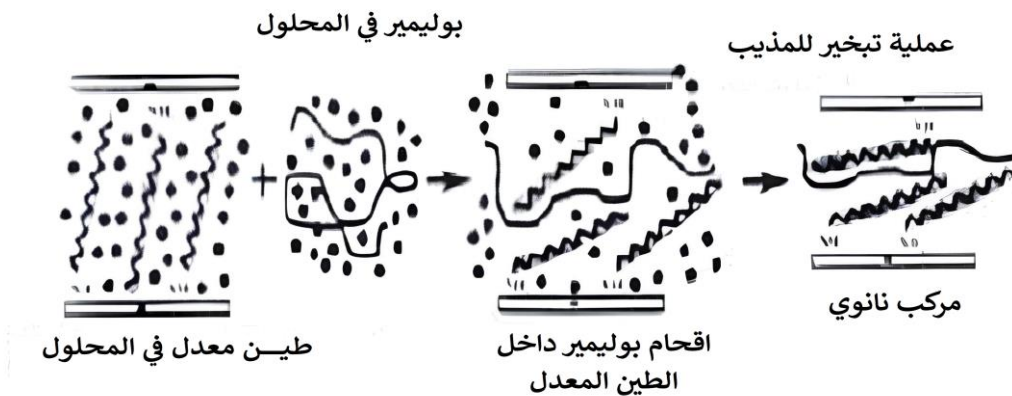


الشكل (2.1): رسم بياني يمثل تحضير المركبات النانوية بواسطة البلمرة في الموقع [12].

• عن طريق المذيب

هذه التقنية تُعرف أيضًا بالتصفية أو الادمصاص [13]، حيث يتم وضع الطين والبوليمر في مذيب مناسب قادر على إذابة البوليمر، ويتم الحصول على المركب النانوي عن طريق تبخر المذيب، وأهم مرحلة في هذه التقنية هي اختيار المذيب الذي يجب أن يكون قادرًا على تفتيت طبقات الطين وإذابة البوليمر، وهذا من أجل توافق أفضل بين المكونات الثلاثة (البوليمر، المذيب، الحشو النانوي)، ومع ذلك لا يتم استيفاء هذا الشرط دائمًا، وعيب آخر لهذا المسار هو فقدان حالة التشتت أثناء تبخر المذيب، والتي يمكن أن تكون كمياتها أيضًا كبيرة جدًا [14].

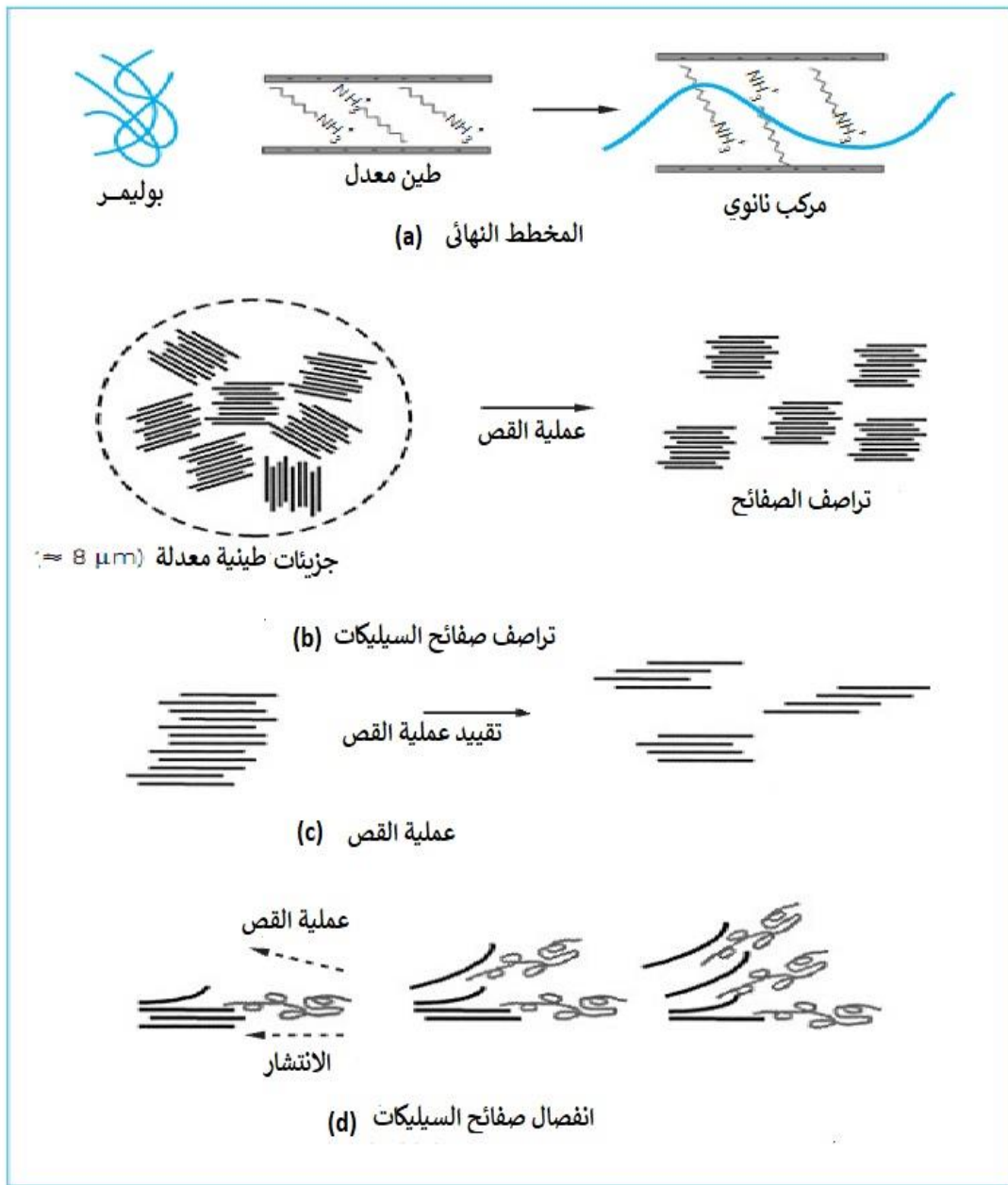
وتم الحصول على بوليمرات مركبات نانوية مختلفة عن طريق المذيب (الشكل 3.1) مثل تلك التي تعتمد على راتنجات الايبوكسي والبوليميد والبولي إيثيلين والبولي ميثاكريلات ميثيل [14].



الشكل (3.1): رسم تخطيطي تمثيلي لطريقة إنتاج المركبات النانوية عن طريق المذيب [14].

• عن طريق الإدراج في الانصهار

هذا النوع من الطرق له أهمية خاصة على مستوى الصناعة، ويتم تنفيذ إقحام البوليمر المنصهر لمعظم البوليمرات الشائعة الشكل (4.1)، على سبيل المثال البوليسترين [15] أو البولي إيثيلين [16]. وهذا النهج يسمح بعدم تعديل عمليات تحضير البوليمرات، حيث يتم خلط مواد الحشو ميكانيكياً مع البوليمر في الحالة المنصهرة داخل آلة الخلط أو الخلاط، وهذه التقنية لا تتطلب استخدام مذيبات، بل يتم الانتشار بواسطة الضغط الميكانيكي الذي يكسر التجمعات من خلال انتشار الجزيئات الكبيرة في حالة الانصهار، ومع ذلك فإن استخدام هذه الطريقة يتطلب تقارباً جيداً بين البوليمر و الحشو أو معالجة مسبقة لسطح الجسيمات النانوية.



الشكل (4.1): رسم تخطيطي يمثل تطوير المركبات النانوية عن طريق الإدراج في الانصهار [12].

2.4.1. أشكال المركبات النانوية البوليمرية المقواة بالطين

يتم إدخال حشوة الطين في مصفوفة البوليمر بأشكال مختلفة [17]، حيث يرتبط هذا الاختلاف بالطرق التي يتم بها إنتاج المركب النانوي [18] وبطبيعة التفاعلات الفيزيائية والكيميائية (طبيعة المصفوفة والحشو، المعالجة الوظيفية أو التعديل العضوي) [19]، و تمنح هذه الهياكل المختلفة تنوعًا في الخصائص و الأداءات للمركبات النانوية، وتوفر تحسينات متنوعة حسب الترتيب الذي يمثله البوليمر والطين والتفاعلات بينهما ومن أشكالها :

- **المركب الدقيق التقليدي:**

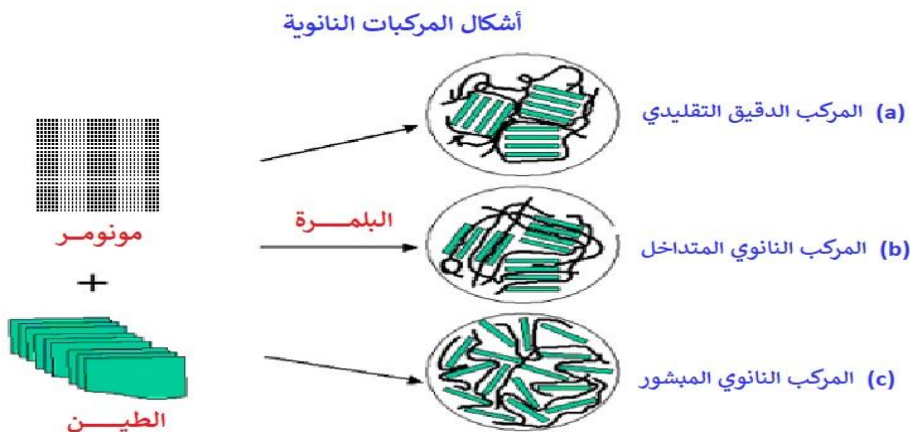
في هذه الحالة يتشتت الطين في البوليمر، وعادةً ما يكون في شكل تكتلات صغيرة كما هو موضح في الشكل (a.5.1) ، وفي هذا النوع من التشكيل لا يتداخل البوليمر بين طبقات الطين.

- **المركب النانوي المتداخل:**

تتغلغل مصفوفة البوليمر داخل الفجوات بين طبقات الطين كما يُبين الشكل (b.5.1) ، ومع ذلك يبقى تنظيم الطين محافظًا على ترتيب طبقاته المميزة، وتحدث تلك الاختلافات في الترتيب بين البوليمر والطين عند اختراق البوليمر داخل الفجوات.

- **المركب النانوي المبشور:**

عندما تكون صفائح الطين متناثرة بشكل كامل ومتجانسة ضمن مصفوفة البوليمر، نشهد ظهور الهياكل المشتتة أو المفككة كما هو موضح في الشكل (c.5.1) ، ويتلاشى الترتيب المنتظم لطبقات الطين مما يشكل هيكلا لا يظهر أي ترتيب على النطاق المحلي، وهذا النوع من الأشكال يثير اهتمامًا كبيرًا، حيث يتيح لصفائح الطين ومصفوفة البوليمر التفاعل بشكل كبير، ويحدث تأثير الواجهة بالكامل بالتفاعلات، ومع ذلك فإن الحصول على تشكيلة هيكلية محددة أثناء تحضير المركب النانوي يكون نادرًا، ويمكن أن تتعايش هذه التشكيلات معًا في نفس المصفوفة [21].



الشكل (5.1): تمثيل تخطيطي للتشكيلات المختلفة للمركبات النانوية للبوليمر/الطين [20].

5.1.1. خصائص مركبات البوليمر النانوية المقواة بالطين

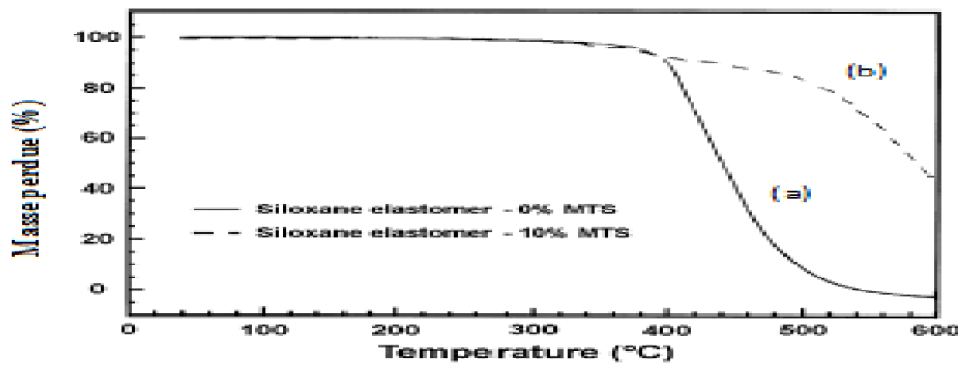
1.5.1.1. الخصائص الحرارية

في معظم الحالات يتطلب تنفيذ مواد البوليمر استخدام درجات حرارة أعلى من 180 C° ، وبالتالي فإن التحسينات الرئيسية التي يسعى إليها دمج الطين في البوليمرات هي الاستقرار الحراري ومقاومة الحريق.

• الاستقرار الحراري:

تم التركيز على التحسن في الاستقرار الحراري للمركبات النانوية مع مصفوفة بوليمر من خلال تحضير العينة (PMMA/Montmorillonite) الذي قام به بلومشتاين في عام 1965 [22]، وقد تبين أن PMMA المتداخل بين صفائح الطين تقاوم الحرارة عكس ما تكون PMMA في شكلها النقي، كما لاحظ برنسايد وجيانليس سلوكًا مشابهًا في حالة ثنائي ميثيل السيلوكزان المتشابك (PDMS) [23].

وقد أظهر التحليل الحراري الوزني (الشكل 6.1) أن درجة حرارة تحلل المركب النانوي تبلغ 140 C° أعلى من تلك الخاصة بـ PDMS النقي، مما يعزز هذه البوليمرات ويسمح باستخدامها في درجات حرارة أعلى.



الشكل (6.1): التحليل الحراري الوزني لـ PDMS (a) و PDMS (b) المركب النانوي PDMS [23].

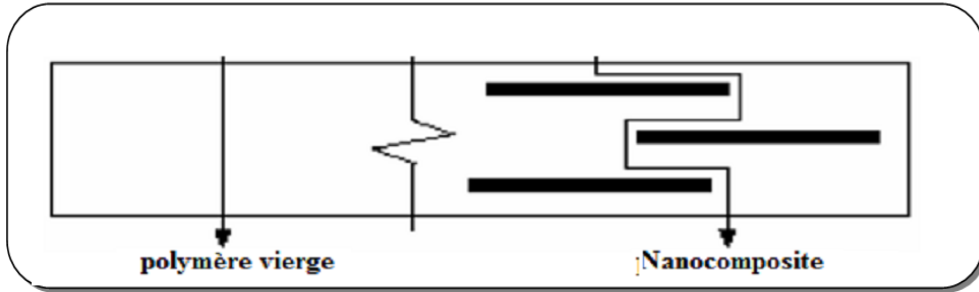
• خصائص مقاومة الحرق:

يعتبر تقليل قابلية الاشتعال خاصية رئيسية في تطبيق بوليمرات الهندسة والسلع في العديد من التطبيقات، لا سيما في البناء والنقل [25.24]، وقد أثبتت مصفوفات البوليمر المقوى بالطين أنها تُظهر تحسناً كبيراً في مقاومة الحرق مقارنة بالتعزيزات الأخرى.

2.5.1.1. خصائص الحاجز

توصلت نتائج أعمال مجموعة البحث التابعة لشركة تويوتا إلى إمكانية المركبات النانوية على تقليل امتصاص الرطوبة وتقليل نفاذية الماء والغازات [26]، كما يعتبر معامل الشكل العالي للطين مسؤولاً عن هذا الانخفاض في عدم النفاذية، ومرتبطاً بالتعرج في مسار الانتشار (الشكل 7.1)، حيث تم قياس النفاذية لثاني أكسيد الكربون في حالة البوليميدات المتكسرة جزئياً والتي تم تحضيرها بواسطة لان وآخرون [27]،

وقد توصلوا لنتيجة أن نسبة نفاذية المركب النانوي إلى نفاذية المصفوفة النقية تنخفض بشكل ملحوظ بمجرد زيادة معدل التحميل للقيم المنخفضة (>2% بالكتلة) ، و تظهر النتائج أنه كلما كان التشتت أفضل ، كلما كانت عدم النفاذية أفضل.



الشكل (7.1): رسم تخطيطي لتعرج في مسار الانتشار [27].

6.1.1. ايجابيات تصنيع مركبات البوليمر النانوية المقواة بالطين

تُحسّن مركبات البوليمر النانوية المقواة بالطين خصائص مجموعة متنوعة من المواد، وتجعلها موادًا تتميز بخصائص فريدة عن البوليمرات التقليدية، وهذه بعض الخواص المهمة التي يمكن تحسينها باستخدام هذه المركبات:

1. **المتانة والصلابة:** يؤدي إدخال جسيمات الطين إلى تحسين متانة وصلابة المواد البوليمرية، مما يزيد من قدرتها على تحمل الأحمال والتأثيرات الميكانيكية.
2. **القوة والمقاومة للتآكل:** تمنح جسيمات الطين تعزيزًا للقوة وتحسينًا في مقاومة التآكل، مما يزيد من عمر المواد ويجعلها أكثر استدامة.
3. **المرونة والانحناء:** يمكن أن تزيد المركبات النانو البوليمرية من مرونة المواد وقدرتها على الانحناء والانفعال مع الإجهادات الميكانيكية.
4. **مقاومة درجات الحرارة المرتفعة:** تحسن جسيمات الطين مقاومة المواد للحرارة وتحافظ على استقرارها حتى درجات حرارة عالية، مما يجعلها مناسبة لتطبيقات عالية الحرارة.
5. **حاجز الحماية:** تعمل المواد النانوية على تحسين خصائص حاجز المواد البوليمرية، مما يزيد من قدرتها على منع اختراق المواد الضارة أو المؤثرات البيئية.
6. **التوصيل الحراري:** يمكن أن تساهم المركبات النانوية في تحسين توصيل الحرارة للمواد، مما يفتح أبوابًا لتطبيقات تبريد أفضل وأداء حراري محسن.
7. **مقاومة اللهب:** تعزز مركبات النانو من مقاومة المواد البوليمرية للهب، مما يزيد من سلامة استخدامها في تطبيقات تتعرض لمخاطر الحريق.

8. تحسين التوزيع والتفاعل بين المكونات: يساهم تحسين توزيع جسيمات الطين والتفاعل بينها وبين المصفوفة البوليمرية في تحسين الخصائص الشاملة للمركب.
9. الخصائص الكهربائية: قد تؤثر المركبات النانوية على الخصائص الكهربائية للمواد البوليمرية، مما يجعلها مفيدة في التطبيقات الإلكترونية وفي التوصيل.
- إن استخدام المركبات البوليمرية النانوية المقواة بالطين يفتح أفقاً جديدة لتطبيقات متعددة تستفيد من هذه الخواص المحسنة والتحسينات التي تقدمها هذه المواد.

2.1. البوليمرات

تعتبر البوليمرات من المواد بالغة الأهمية، حيث تتنافس مع المواد الأخرى، وذلك بفضل كثافتها المنخفضة و الخصائص الميكانيكية والحرارية المتطورة [30.29.28]، و من خصائصها المحددة للغاية إمكانية إعادة تدويرها على الأقل فيما يتعلق بمواد اللدائن الحرارية [31].

1.2.1. تعريف البوليمرات

البوليمرات عبارة عن سلاسل طويلة جدًا (جزيئات كبيرة) تتكون من جزيئات كيميائية صغيرة مرتبطة مع بعضها البعض بأواصر كيميائية تسمى مونوميرات [33.32]، حيث تتكون هذه السلاسل بشكل أساسي من ذرات الكربون التي ترتبط بها عناصر مثل الهيدروجين أو الأكسجين، وقد تشارك أيضًا عناصر أخرى خاصة الكلور أو النيتروجين أو الفلور في تكوين السلسلة.

2.2.1. وظائف البوليمرات

تعتبر خاصية تعدد المواقع التفاعلية للمونومير خاصية مهمة للغاية، حيث يحتوي جزيء المونومير على مجموعة وظيفية واحدة على الأقل، وتحتوي كل مجموعة على واحد أو أكثر من المواقع التفاعلية القادرة على تكوين رابطة كيميائية مع جزيء مونومير آخر.

عندما يكون للمونومير أو خليط من المونوميرات متوسط وظيفي أقل من اثنين، يتم تكوين مركبات ذات وزن جزيئي منخفض فقط، أو تتكون البوليمرات من عدد صغير نسبيًا من الجزيئات المكونة تسمى أوليغومرات.

ينتج عن بلمرة مخاليط المونوميرات التي لها وظائف متوسطة أكبر من اثنين تكون شبكات ثلاثية الأبعاد لا نهائية مقارنة بأبعاد جزيء بوليمر لدن بالحرارة، وكل جزيء مونومير بوظيفة أكبر من اثنين، يولد نقطة تشابك تربط عدة سلاسل بوليمر معًا، وتنتمي اللدائن والراتنجات المصنوعة بالحرارة إلى هذه العائلة من البوليمرات المتصلبة [34].

3.2.1. تصنيف البوليمرات

يتم تصنيف البوليمرات اعتمادًا على قواعد مختلفة إلى أنواع كما يلي [35]:

- تصنيف البوليمرات حسب المصادر:

-**البوليمرات الطبيعية:** هي بوليمرات يتم الحصول عليها بشكل طبيعي مثل النباتات أو

الحيوانات، على سبيل المثال: السليلوز، اللكتين، RNA و DNA [36].

-البوليمرات المحورة: وهي فئة من البوليمرات يتم الحصول عليها بواسطة مادة كيميائية بسيطة معدلة من الألياف الطبيعية على سبيل المثال: إيثيل السليلوز وميثيل سليلوز [37].

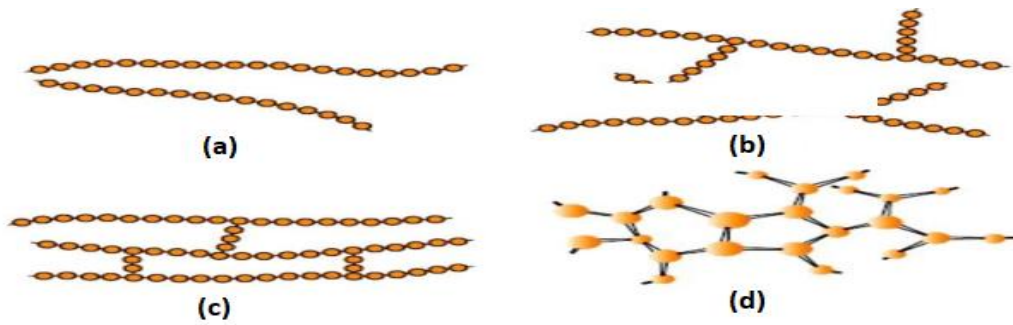
-البوليمرات الصناعية: وهي أيضا فئة من البوليمرات يتم الحصول عليها من خلال ربط المونومرات التي يتم تصنيعها من خلال التحضير الكيميائي مثل: بولي أكريليت، بولي فينيل كحول، بولي إيثيلين [37].

• **تصنيف البوليمرات وفقاً لتركيبات سلسلة المونومير [39.38]:**

-البوليمرات الخطية: هذه الفئة من البوليمرات الشكل (8.1)(a) ترتبط فيها المونومرات مع بعضها مشكلة سلسلة طويلة مستقيمة خالية من التفرعات مثل: نايلون، بولي إيثيلين ، بولي كلوريد الفينيل، إلخ.

-البوليمرات المتفرعة: هذه الفئة من البوليمرات الشكل (8.1)(b) لها سلسلة طويلة مستقيمة ذات سلاسل جانبية مختلفة مثل: الأميلوبكتين والبولي أثلين منخفض الكثافة.

-البوليمرات المتشابكة: هذه الفئة ترتبط فيها المونومرات معاً لتشكل شبكة ثلاثية الأبعاد الشكل (8.1)(c) مثال: المطاط المفلكن، الباكليت، البولي فينول – فورمالديهايد.



الشكل (8.1): انواع هياكل البوليمر [42].

• **تصنيفات البوليمرات حسب عملية البلمرة :** يمكن تصنيف البوليمرات بحسب نوع عملية البلمرة إلى مجموعتين [40.38]:

- إضافة البلمرة أو بلمرة النمو المتسلسل
- بوليمرات التكثيف (بلمرة خطوة النمو).

• **تصنيف البوليمرات حسب أنواع المونومير [42.41]:**

- البوليمر المتجانس
- البوليمر المشترك (غير المتجانس)

4.2.1. طرق البلمرة

يمكن تقسيم البلمرة إلى :

1.4.2.1 البلمرة المتجانسة [44.43]

تتم هذه البلمرة عادة في وسط متجانس وغالبا ما يكون سائلا، وتشتمل البلمرة المتجانسة على

تقنيتين أساسيتين هما :

• بلمرة الكتلة

تتم هذه العملية بوجود كميات قليلة من العوامل البادئ، حيث يسخن المونومير السائل إلى درجة حرارة معينة وذلك بوضع المزيج في حمام مثبت في درجة حرارة إلى أن تحدث البلمرة بالسرعة المطلوبة، فيتحول المونومير إلى بوليمر.

إن بلمرة الكتلة [46.45] تلائم المونوميرات التي تكون بوليمراتها ذائبة في مونوميراتها كما هو الحال في تحضير البولي ستايرين و البولي مثيل مثيل اكريلات وغيرهما.

ان بلمرة الكتلة ملائمة لتحضير البوليمرات التكتفية أكثر من البوليمرات ذات النمو المتسلسل وذلك لأن تفاعلات الإضافة - بصورة عامة - تمتاز بتفاعل طارد للحرارة الشديدة أكثر من تفاعلات التكتف، وبالتالي فإن عملية التبريد تكون أكثر سهولة في البوليمرات التكتفية.

• بلمرة المحاليل [48.47]

وتعد هذه الطريقة المفضلة عندما يراد تحضير البوليمرات بشكل محاليل، حيث لا حاجة للتخلص من المذيب و مثال ذلك : أن بعض البوليمرات المستخدمة في صناعة الأصباغ ومواد الطلاء وإضافات للأصباغ، أو استعمال محاليل البوليمرات لتحويلها إلى بوليمرات أخرى مثال ذلك: محلول البولي خلات الفايثيل الذي يمكن تحويله إلى بولي كحول الفايثيل، كما أن البوليمر المتكون من عملية البلمرة يذوب في المذيب ويكون المحلول الناتج ذو لزوجة متوسطة تسمح بالتحريك وسهولة التبريد، وعند هذا النوع من البلمرة يجب اختيار المذيب المناسب حيث لا يشترك المحلول في التفاعل، ويكون غير سام و رخيص الثمن، إضافة إلى اعتدال درجة غليانه وثباته الكيميائي.

2.4.2.1 البلمرة غير المتجانسة [50.49]

هي طريقة تحضير البوليمرات حيث تتضمن وجود أكثر من طور في وسط البلمرة، و يكون المونومير في حالة غازية ، وفي وسط البلمرة يكون في حالة سائلة أو صلبة، والبوليمر الناتج قد يكون في الحالة الصلبة. وتشتمل هذه البلمرة على تقنيات عدة أهمها ما يأتي:

• البلمرة في العوالق [52.51]

تتم هذه البلمرة في الوسط المائي، يكون فيها المونومير منتشراً في الوسط المائي على هيئة قطرات صغيرة وبذلك فإن المحلول يكون عالقاً، أما البوليمر المتكون فيكون بهيئة طور صلب غير ذائب في الوسط المائي، وفي هذا النوع من البلمرة يكون البادئ مذاباً في المونومر داخل القطرة الواحدة، فتسلك كل قطرة مونومير وكأنها بلمرة كتلة مصغرة لوحدها .

ان البوليمر المتكون في هذا النوع من البلمرة يكون بهيئة حبيبات بوليمرية صغيرة الحجم يسهل فصلها عن مزيج التفاعل بواسطة الترشيح، ثم يتم غسلها بالماء لغرض التخلص من المواد المثبتة للعالق، وبعد تجفيف الحبيبات البوليمرية تصبح ملائمة لتصنيع البوليمرات، وقد اتبعت هذه الطريقة في تحضير العديد من المواد البلاستيكية وعلى نطاق تجاري منها البولي ستايرين ، وبولي مثيل ميثا اكريلات.

• البلمرة في المستحلبات [54.53]

تشبه المستحلبات بلمرة العوالق من حيث سهولة تبريد مزيج التفاعل واستخدام الماء في الغالب كوسط للانتشار، إلا أنها تختلف كلياً عنها من حيث ميكانيكية البلمرة ومحتويات مزيج البلمرة، ويتكون مزيج البلمرة المستحلبة من الوسط الانتشاري كالماء، والبادئ الذي يكون عادة من النوع الذائب في الماء مثل: بيرسلفات الأمونيوم، وبعض مركبات الأزو وغيرها ، ويحتوى الوسط المائي على مادة مستحلبة وتكون عادة محلولاً صابونياً.

تتم هذه البلمرة عادة بين مونوميرين يكونان بشكل محلولين مختلفين وغير قابلين للامتزاج بسبب عدم امتزاج السائلين المستخدمين لإذابة المونوميرين كأن يكون أحدهما وسطاً مائياً والآخر مذيب عضوي، فتتم البلمرة عادة عند ملتقى سطحي السائلين.

• البلمرة في الطور الغازي [56.55]

إن هذه الطريقة قليلة الاستخدام في البلمرة، وتتخصص بإمرار المونومير أو المونومير الغاز إلى غرفة التفاعل وتبدأ البلمرة بواسطة إمرار أشعة فوق البنفسجية فيتكون البوليمر حالاً، ومكوناً ضباباً لا يلبث أن يترسب، ويمكن استخدام طريقة بلمرة المونوميرات المحتوية على مجموعة الفايثيل مثل: كلوريد الفايثيل أو الاثيلين.

• البلمرة الترسيبية [58.57]

وهي حالة خاصة من حالات بلمرة المحاليل أو بلمرة الكتلة، حيث إن البوليمر المتكون في هذه الطريقة يترسب لأنه لا يذوب في المونومير أو في المذيب، وعند ترسيب البوليمر يأخذ معه أحياناً بعض السلاسل المستمرة في النمو بعد الترسيب نظراً لاحتمال الضعيف لانتهائها وهي محاطة بسلاسل جزيئية

بوليمرية قليلة الحركة، من الأمثلة المعروفة على هذه الطريقة: بلمرة الستايرين في الكحولات والمثيل مثيا اكريلات في الماء .

5.2.1. تطبيقات البوليمر

بفضل تنوعها وخصائصها الميكانيكية والحرارية والبصرية والكهربائية والكيميائية العديدة، تتمتع البوليمرات بتطبيقات واسعة.

وبالتالي فهي تستخدم على نطاق واسع في صناعة التعبئة والتغليف ، سواء كان ذلك في تغليف المواد الغذائية أو المنتجات المنزلية أو تغليف المنقولات، كما أنها تستخدم في قطاعات البناء والسيارات والأجهزة المنزلية والمنسوجات والكهرباء والترفيه والزراعة وللأغراض الصناعية، ويتم تعديل بعض البوليمرات على وجه الخصوص عن طريق إضافة أو تطعيم الكواشف [28]، كما أن المواد البلاستيكية و الرغويات خفيفة الوزن، والتي يمكن اعتبارها خلائط بوليمر و هواء، وتتيح أيضًا إنشاء مواد جديدة، بالإضافة إلى ذلك تعتبر البوليمرات الموصلة موضع اهتمام كبير، لا سيما في قطاع الإلكترونيات.

يتم الحصول على موصلية هذه المواد إما عن طريق المنشطات أو بإضافة حشو موصل، كما ان الدراسات جارية لاستخدام هذه البوليمرات في إنتاج الشاشات المسطحة الكهربائية، والبطاريات القابلة لإعادة الشحن، والدوائر المطبوعة أو حتى أجهزة التصحيح مثل الثنائيات الوصلة وثنائيات شوتكي [28].

3.1. فيلوسيليكات المواد الطينية

إن الاهتمام الذي أولي في السنوات الأخيرة لدراسة الطين من قبل العديد من المعامل في العالم له ما يبرره وذلك لكثرتة في الطبيعة، فهو يتميز بقدرة إمتزاز عالية، وهذا راجع إلى مساحة سطحه النوعي و قدرة التبادل الكاتيوني، و تتفاوت على حسب نوع معدن الطين المشكل له، وقد استغلت خاصية الإمتزاز له في العديد من المجالات [60-63].

1.3.1. تعريف الطين

يعرف الطين كمادة طبيعية ترابية بالغة الدقة، تكون على شكل معادن في حبيبات صغيرة (بترتيب ميكرومتر) الجسيمات ذات قطر أقل أو يساوي $2\mu\text{m}$ [59]، و تصبح لدنة عند خلطها بالماء، أو تصير صلبة عندما تكون مجففة، وتعتبر معادن الطين من أكثر مجموعات معادن السيليكات الصفائحية تواجدا وتعقيدا.

2. 3.1. هيكل الطين

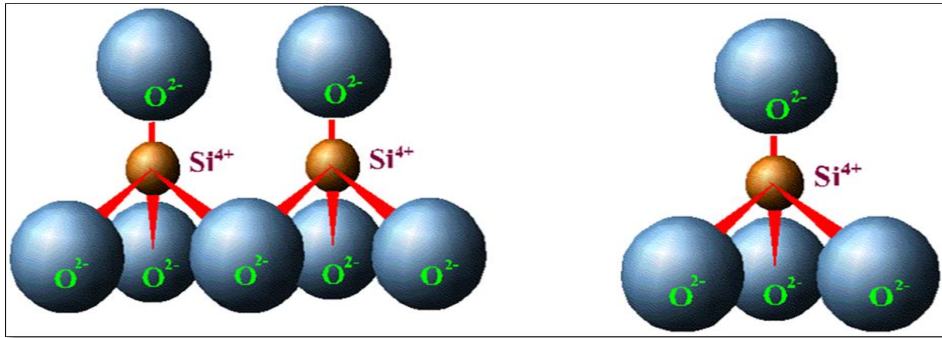
تعتبر المعادن الطينية جزءًا من عائلة كبيرة من السيليكات الصفائحية التي تتميز بتراكب الطبقات الذي يعطيها اسم فيلوسيليكات [64]، ويتميز هذا النوع من المعادن بوجود مسافات فارغة بين طبقات يمكن أن تحتوي على كاتيونات قلوية أو كاتيونات أرضية قلوية [64-66]، ويرمز لارتباط الطبقات والفراغ بينها بوحدة هيكلية [66].

تتكون معادن الطين أساسا من تجمع وحدتين اساسيتين هما

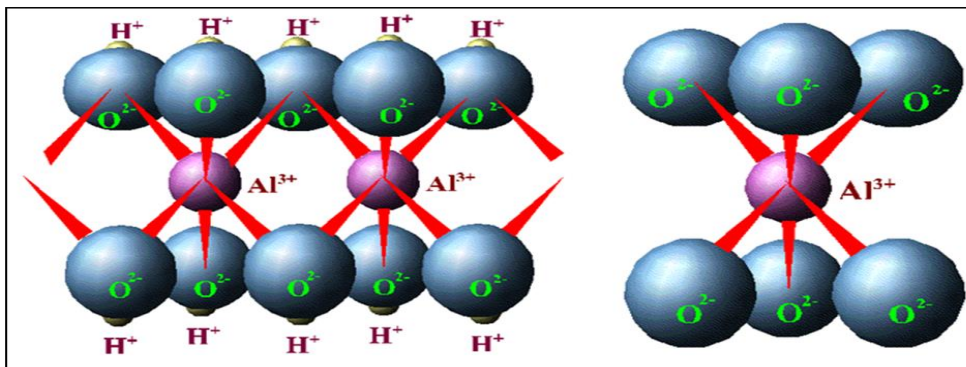
- **الطبقة الرباعية (Tetrahedral):** عبارة عن أربعة ذرات من الأوكسجين تكون في شكل هرمي ثلاثي القاعدة رباعي الأوجه، وتحتل ذرات الأوكسجين الأربع الأركان في هذا الشكل، بينما يشغل أيون السيلكون (Si^{4+}) الفراغ الموجود بين ذرات الأوكسجين الشكل (9.1)، وتتشابك الوحدات المتتالية من السليكا تتراهدرا عن طريق الاشتراك في ذرات الأوكسجين القاعدية للشكل الهرمي، مكونة صفيحة (طبقة) من السليكا (Si-Sheet).

- **الطبقة الثمانية (Octahedral):** عبارة عن ستة ذرات من الأوكسجين أو الهيدروكسيل على شكل هرمي مزدوج له قاعدة رباعية وثمانية الأوجه ذرات الأوكسجين أو الهيدروكسيل، تشغل أركان الشكل ثماني الأوجه، ويشغل الألمنيوم المركز اثنان من مواقعها البلورية الثلاثة الشكل (10.1) $[\text{Al}_2(\text{OH})_6]$ ، في حين الأوكتاهدرا الثلاثية يطلق عليها بالبروسايت، وتختلف

عنها بوجود الأيون المركزي المغنيسيوم الذي يحتل فيها جميع المواقع البلورية الثلاثة المكونة للأوكتاهدرا $[Mg_3(OH)_6]$ ، وتتشابه وحدات الاوكتاهدرا أفقيا بالاشتراك في ذرات الأوكسجين أو الهيدروكسيل مكونة صفيحة أو طبقة الاوكتاهدرا (Al-Sheet)(الشكل 10.1) أو (Mg-Sheet) [67].



الشكل (9.1): البنية رباعية الأسطح و الطبقة رباعية الأسطح.

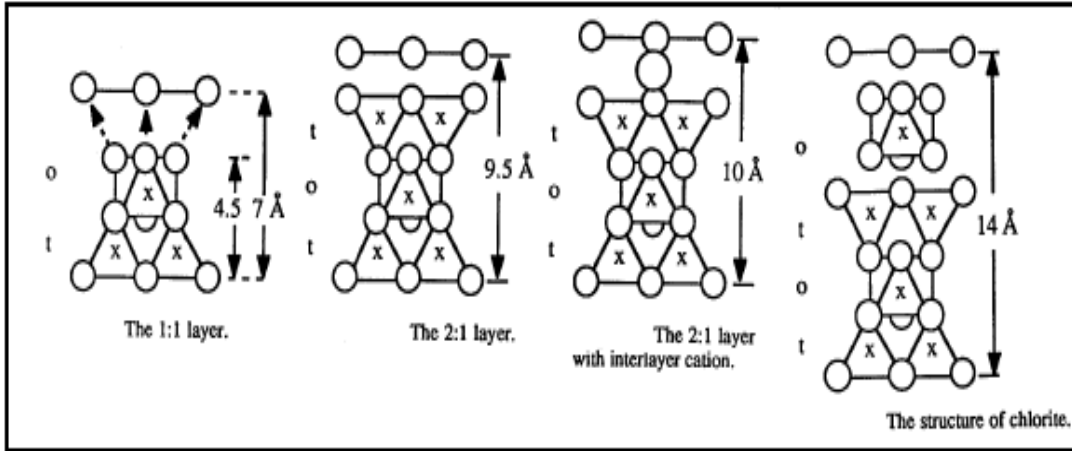


الشكل (10.1): البنية ثمانية الأسطح و الطبقة ثمانية الأسطح.

3.3.1. تصنيفات الطين

- يعتمد تصنيف الطين في الشكل (11.1) على ترتيب وعدد الطبقات الرباعية والثمانية للوجوه، بالإضافة إلى المسافة الفاصلة بين الطبقات d_{001} .
- المواد ذات البعد الورقي 7 Å: تتكون الوحدات البلورية من طبقة رباعية الوجوه وطبقة ثمانية الوجوه يطلق عليه O: T أو نوع 1: 1.
 - المواد ذات البعد الورقي 10 Å: وتتكون فيها الوحدات البلورية من طبقتين رباعيتا الوجوه وطبقة ثمانية الوجوه يطلق عليه T: O: T أو 1: 2: 1 type.
 - المواد ذات البعد الورقي 14 Å: تتكون الوحدات البلورية من طبقات T: O: T متناوبة وطبقات ثمانية وجوه بينية.

- المعادن المتداخلة: سمك الطبقة متغير، وهذه المعادن ناتجة عن الخليط المنتظم أو غير المنتظم من الطين الذي ينتمي إلى المجموعات المذكور [68].



الشكل (11.1): عائلات الطين.

4.3.1. تطبيقات المواد الطينية

تم التعرف على خصائص الطين واستخدامها منذ العصور القديمة، حيث صنع أسلافنا في عصور ما قبل التاريخ أدوات فخارية وصوان بدائية، و يستخدم أيضًا لتخفيف المبيدات الحشرية المستخدمة في الزراعة، حيث يجب أن يصل المبيد إلى هدفه دون أن يتحلل بالطين خلال المراحل التالية: الإنتاج والنقل والتخزين والتطبيق، و يتم استخدام الطين من مجموعة سميكتيت أو سيببوليت و باليجورسكايت في الصناعة لخصائص الامتصاص و الادمصاص.

- امتصاص الزيوت والشحوم (أرضيات الجراجات ، المصانع) و إزالة الشحوم.
- إزالة لون الزيوت واستخدامها كمواد رابطة لتغذية الحيوانات .
- الاستخدامات الصيدلانية (السواغات ، الضمادات المعوية المعوية) .
- حفر الطين في البيئة المالحة ، والأسمدة في المعلقات .

5.3.1. خصائص المعادن الطينية

للمعادن الطينية خصائص خاصة جدا ويعود ذلك للحجم الصغير التي تتمتع به، و هيكل الجسيمات المتميز وشحنتها السالبة و من خصائصها :

- التبادل الكاتيوني CEC :

يتم تعريف قدرة تبادل الكاتيونات CEC على أنها التركيز الكلي للمواقع السطحية المتاحة للكاتيونات، حيث المبدأ العام لتقييم CEC وهو قياس إجمالي لكمية الكاتيون، والمؤشر الذي تم إدخاله بشكل زائد في

تعليق الطين، وغالبا ما يتم إجراء هذا القياس عند درجة الحموضة الثابتة (pH) ثابت، نظرا لأن CEC يعتمد أيضا على الرقم الهيدروجيني [69.70].

• المساحة السطحية:

تشتمل المساحة الكلية للطين على سطح خارجي يسهل الوصول إليه، و سطح داخلي يتوافق مع تلك التي طورتها المساحة البينية خلال التمدد [71]، وتتميز المعادن في عائلة " سمكتيت " بمساحة كبيرة جدا مقارنة بأنواع الطين الاخرى بسبب خصائص التورم.

• القدرة على امتصاص الماء والانتفاخ

عموما تتمتع جميع أنواع الطين بالقدرة على الاحتفاظ بجزيئات الماء في الفضاء البيني، والتي تسبب تباينا في أحجامها وفي انتفاخها، وتجدر الإشارة إلى أن انتفاخ الطين يعتمد أيضا على تركيبته لأن هذه المواد تتكون من معادن طينية ومعادن أخرى مرتبطة بها.

يلعب ملمس الطين أيضا دورا رئيسيا في عملية التوسع، فبالنسبة لطين طبيعي، ترتبط هذه الخاصية أيضا بموقع أخذ العينات وفقا لتكوينه و بيئته، فالمعادن المنتفخة لديها بنية أساسية، وهذه المسافة متغيرة تبعا لحالة الماء المسؤول على زيادة الحجم بحوالي % 95 ، بالإضافة إلى ذلك هناك معادن طينية تحتوي على ماء ممتص، لكن ليس لها خاصية الانتفاخ مثل الطين الليفي.

1.6.3.1. طرق تعديل المعادن الطينية

1.6.3.1. تعديل باستخدام المواد الخافضة للتوتر السطحي

المواد الخافضة للتوتر السطحي هي مركبات عضوية لها خصائص قطبية و غير قطبية، و هي مجموعة كبيرة من المركبات النشطة السطحية مع عدد كبير من التطبيقات، ويعتمد تصنيف المواد الخافضة للتوتر السطحي على تفككها في الماء الى :

- **المواد الخافضة للتوتر السطحي الموجبة (الكاتيونية):** في أغلب الأحيان ما تكون أمينات ألكيل خطية و مواد أمونيوم ألكيل، إلى أن الأكثر شيوعا هي الأمونيوم الرباعية.
- **المواد الخافضة للتوتر السطحي الأنيونية :** تستخدم العديد من المواد الخافضة للتوتر السطحي حاليا لتعديل مواد الطين من أجل تحسين الإمتزاز، ومن بين هذه المواد سلفونات ألكيلينزين والصابون وكبريتات لوريل وغيرها، والغرض الأساسي لهذه الطريقة هو تحويل جزيئات المعادن الطينية المحبة للماء في البداية إلى طين عضوي كاره للماء.

2.6.3.1. التعديل باستخدام البوليميرات

هو أحد أكثر الطرق الفعالة لقدرته على تعديل خصائص السطح، وهذا بواسطة مجموعة من البوليميرات الوظيفية، وهناك طريقتان لتعديل معادن الطين باستعمال البوليميرات هما:

- استعمال الادمصاص الفيزيائي :

هذه الطريقة يكون التحكم فيها عن طريق معايير الديناميكا الحرارية، وتكمن في تحسين الخواص الفيزيائية والكيميائية السطحية، وتغيير طبيعة الأسطح المعدنية الطينية، كما أن ميزة هذا الامتزاز هي أن بنية المعدن الطيني لا تتغير، وعيبه الأساسي هو إمكانية ضعف الجزيئات الممتزجة مع معدن الطين.

- استعمال التطعيم الكيميائي (تطعيم البوليميرات الوظيفية على سطح المعادن

الطينية): يعتبر مجالا مهما لقدرته على تحسين التفاعل، وهذا لإمكانية التحكم في خصائص الأسطح المعدنية وضبطها ويكون بطريقتين :

- **التطعيم بخطوة واحدة :** وتكون بتكثيف كل من المجموعات التفاعلية للمادة الصلبة مع

البوليميرات الوظيفية، حيث أن الامتزاز الكيميائي لبداية السلاسل يعيق انتشار السلاسل التالية على السطح، فهذه طريقة لا تعطي تموضعا بوليميري عالي الكثافة.

- **التطعيم بخطوتين :** والغرض من هذه التقنية الحصول على كثافة أفضل للبوليمير على

الطين، حيث يتم ربط طبقة أحادية من جزيئات البلمرة (macro monomer) تساهميا بسطح صلب، بعد التنشيط تنمو السلاسل من الواجهة، حيث الحد الوحيد للانتشار هو انتشار المونوميرات في المحيط النشط .

3.6.3.1. التعديل باستخدام الأحماض

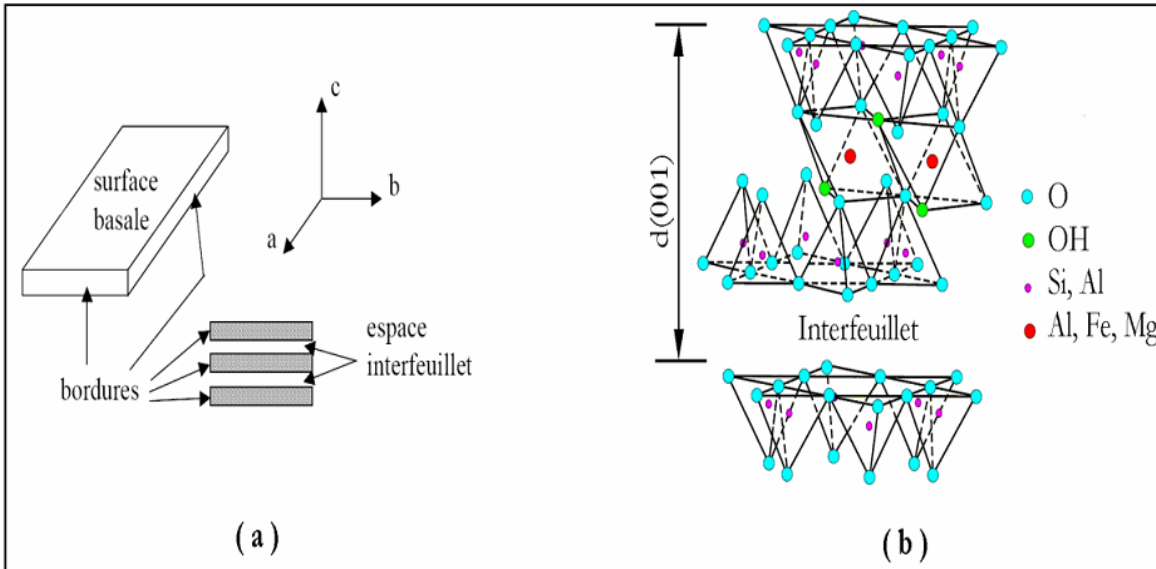
التنشيط الحمضي هو معالجة كيميائية تستخدم تقليديا على الطين، و عادة ما يتم استخدام حمض غير عضوي مثل حمض الهيدروكلوريك (HCl) وحمض الكبريتيك (H_2SO_4) و حمض النيتريك (HNO₃)، والأكثر استعمالا هو حامض الكبريتيك، حيث يعتمد تأثيره على الخصائص الفيزيائية والكيميائية للطين على ظروف معالجة تركيز الحمض اعتمادا كبيرا، إضافة إلى درجة الحرارة ومدة التلامس وما إلى ذلك.

إن استخدام المحلول الحمضي المركز في درجات حرارة عالية نسبيا لفترات طويلة، يؤدي إلى تدمير كبير للشبكة البلورية للطين مع تكوين كمية من السيليكا المتبلورة، حيث يتم هجوم الحمض على الطين باعتماد آلية محددة، تبدأ بامتزاز حامض الكبريت على سطح المادة الصلبة، إلى أن يتم تبادل الأيونات Al^{+3} Fe^{+2} , Mg^{+2} بالبروتونا H^+ ، فيحدث انتشار البروتونات المتبادلة إلى المواقع النشطة لحدوث التفاعلات الكيميائية لتمتص بعدها المنتجات القابلة للذوبان في المرحلة السائلة.

7.3.1. المونتموريلونيت

يتألف المونتموريلونيت من طبقات مسطحة رقيقة تحتوي على صفائح مكونة من طبقة من AlO_6 ثماني السطوح (طبقة الاوكتاهدرا) بين طبقتين من SiO_4 رباعي السطوح (طبقة التتراهدرا). على العموم، يتم ترتيب الجزيئات في المونتموريلونيت، بحيث تكون ثلاثة ذرات أكسجين (O) مشتركة بين الجزيئات الثلاثة المتجاورة، مما يسمح بتشكيل هيكل طبقية متسلسلة، يُشكل الألومنيوم (Al) والمغنيسيوم (Mg) والحديد (Fe) وغيرها من الشوائب الشائعة أيضًا جزءًا من هذا الترتيب البلوري. إن جسيمات المونتموريلونيت لها هيكل سميك يبلغ حوالي 1 nm وطول متغير من 0.1 μm إلى 500 nm، مما يمنحها معامل التشكل عالي جدًا (الطول / السماكة).

يتم فصل الطبقات بمسافة مميزة، تسمى المسافة الفاصلة البينية أو الفضاء البيني d_{001} ، وتحكمها قوى فان دير فال، وعندما يتم الوصول إلى حالة التفتت يكون للصفائح سطح محدد كبير جدًا ($700m^2/g$)، وعلاوة على ذلك قد تكون هناك بدائل متشابهة في الطبقات الرباعية السطوح ($Fe^{+3}, Si^{+4} \rightarrow Al^{+3}$) و / أو ثماني السطوح ($Mg^{+2}, Al^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$ أو $Mg^{+2} \rightarrow Li^{+}$)، وتؤدي هذه الاستبدالات إلى عجز في الشحن، يتم تعويضه خارج الصفيحة عن طريق تعويض الكاتيونات (Ca^{+2}, K^{+}, Na^{+}) الموجودة في الفضاء بين الصفائح [73.72]، وهذه البدائل تجعل من الممكن الحصول على أنواع مختلفة من الطين السميكتيت بما في ذلك المونتموريلونيت [74].



الشكل (12.1): (a) رسم توضيحي لتكديس صفائح الطين، يوضح الأسطح القاعدية، وحواف الجسيمات، وكذلك الفراغات بين الصفائح. (b) تمثيل تخطيطي لتكديس الصفائح المفردة في المونتموريلونيت.

1.7.3.1. الهيكل والبنية المجهرية للمونتموريلونيت

- هيكل المونتموريلونيت [75]

صيغة خلية الوحدة العامة للمونتموريلونيت هي:



- M: يمثل الكاتيونات القابلة للاستبدال.

- VI: الطبقة الثمانية.

- IV: يعين الطبقة الرباعية السطوح.

- X: يحدد تحميل الورقة.

متوسط قيم الإسقاط الأفقي لشبكة مونتموريلونيت تكون:

$$a=5,17 \pm 0,02 \text{ \AA}; \quad b=8,94 \pm 0,02 \text{ \AA}; \quad c= \text{variable}; \quad \beta = 99^\circ 54' \pm 30'$$

تمت دراسة بنية المونتموريلونيت على نطاق واسع من خلال العديد من الدراسات العلمية والتحليلات المختلفة باستخدام تقنيات مثل: الأشعة السينية والطيف الضوئي والميكروسكوب الإلكتروني والتحليل الكهربائي وغيرها، وتتأثر بنية المونتموريلونيت بعوامل مثل: تركيز العناصر الكيميائية ودرجة الحرارة والرطوبة والضغط وغيرها.

ومن بين الفرضيات الشائعة حول بنية المونتموريلونيت، فإن هوفمان [76]، وهندريكس [77]، ومارشيل [72]، قد توصلوا أن الطبقات المتكررة للمونتموريلونيت تتكون من صفائح سيليكات، تحتوي على أيونات معدنية مثل الألومنيوم والمغنيزيوم والحديد والصدويوم والبوتاسيوم وغيرها، وتتواجد هذه الأيونات في فراغات بين الصفائح السيليكاتية، حيث تم الاحتفاظ بها بعد دراسة مكونات الصخور المختلفة وتحليلات الطيف الضوئي والأشعة السينية.

- البنية المجهرية للمونتموريلونيت

يقدم المونتموريلونيت مستويات مختلفة من التنظيم وفقاً لمقياس الملاحظة: الصفيحة والجسيم الأولي والركام التي يتم عرضها في الشكل (13.1).

- الصفيحة هو التكرار الأفقي للطبقات النصفية في الاتجاهين x و y، حيث أنه قابل

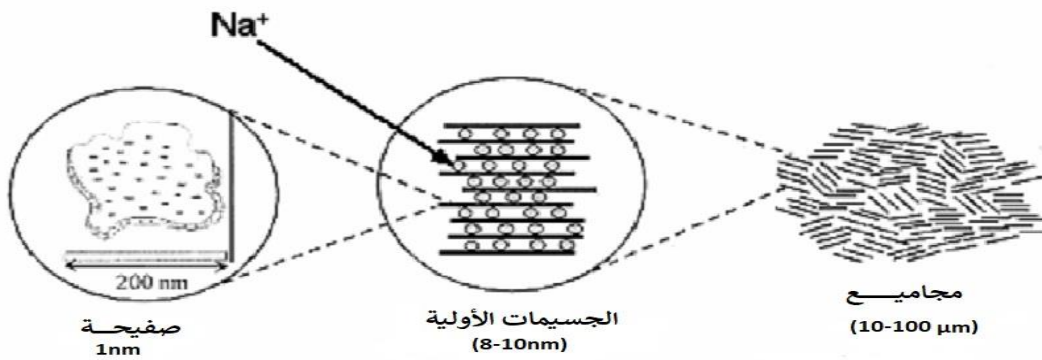
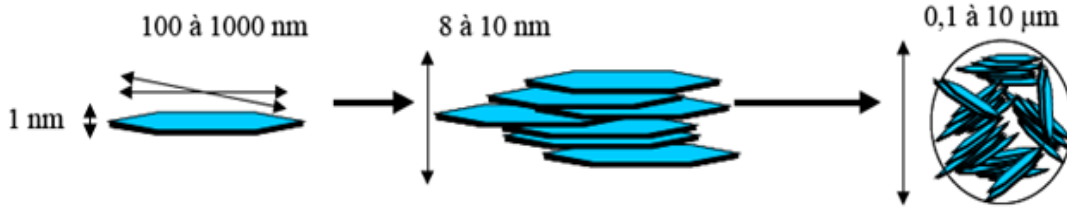
للمقارنة مع قرص أو رقاقة لها أبعاد جانبية بترتيب الميكرون ويبلغ سمكها حوالي 1 nm.

- يتكون الجسيم الأولي من 5 إلى 10 صفائح مكدسة متماسكة معاً بواسطة قوى

كهروستاتيكية جذابة بين أيونات التعويض والصفائح، ويبلغ سمكها من 8 إلى 10 nm، حيث الترتيب

العام للصفائح داخل الجسم الأولي هو تربوستاتي ، وتظهر اضطرابًا في المستوى (x, y)، بينما تظل عموديًا على اتجاه z.

• الركام (المجاميع) عبارة عن مجموعة من الجسيمات الأولية الموجهة في جميع الاتجاهات، ولها حجم يتراوح من 0.1 إلى 1 μm .



الشكل (13.1): بنية متعددة المقاييس للمونتموريلونيت [74].

بالإضافة إلى خاصية الانتفاخ عن طريق امتصاص الماء، حيث يقوم المونتموريلونيت بتطوير

سطح عالي الجودة ($800\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) ، مما يجعله قابل للتشتت بسهولة في مذيب عضوي بعد التعديل العضوي [74] ، ويكون التوافق بين البوليمر والطين عاملاً حاسماً للحصول على مركبات نانوية مشتتة بشكل جيد [78].

2.7.3.1. الخصائص الفيزيائية للمونتموريلونيت

• قدرة التبادل الكاتيوني (CEC):

يتم تمييز مادة السيليكات الصفائحية "بقدرة التبادل الكاتيوني" (CEC) والتي تعني كمية الكاتيونات التي يمكن أن تحتفظ بمركبها الماص عند درجة حموضة معينة، وهذه الكاتيونات هي: Ca^{+2} ، Mg^{+2} ، K^{+} ، Na^{+} ، Al^{+3} ، H^{+} ، وهناك أيضاً قدرة تبادل الأنيون.

يتم التعبير عن هذه السعة بالمللي مكافئ لكل 100g من الطين الجاف (المكلس) (meq / 100g)

أو ، سابقاً (meq / 100g) أو في سنتي مول.

- المساحة السطحية:

يتكون الطين من السطح الخارجي بين الجزيئات والسطح الداخلي المقابل للفضاء بين الصفائح، وتؤدي الزيادة في السطح المحدد إلى زيادة قوة الانتفاخ، وبالتالي زيادة احتمالية التورم [79].

- التورم(الانتفاخ): تفاعلات المونتموريلونيت مع الماء

تمتلك جزيئات المونتموريلونيت تقاربًا كبيرًا مع الماء، والذي يتم التعبير عنه من ناحية بكمية الماء التي يمكن للطين الاحتفاظ بها، ومن ناحية أخرى بالطاقة التي يتم بها احتجاز هذا الماء. تساهم ظاهرة الترتيب الشعري الناتج عن حجم الحبيبات الدقيقة للجزيئات بالإضافة إلى وجود الشحنات على سطح الصفائح، في إبراز تفاعلات المونتموريلونيت مع الماء، ولفهم هذا، نحن مهتمون بمقياس الجسيمات، حيث يتم فصل الصفائح بعدد متغير من طبقات الماء (بين 0 و 4) ومسام بترتيب 30 إلى 50Å، وتكون الجسيمات سميكة إلى حد ما أو أقل، وهذا يتوقف على طبيعة الكاتيون المعوض والخصائص الفيزيائية والكيميائية للبتونيت [80].

4.1. المراجع

- [1]. Radhakrishnan, S., Das, P. P., & Chaudhary, V. (2022). Deciphering the pathways for evaluation of nanofillers for polymer composites: biodegradability, sustainability, and emerging applications. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-32 .
- [2]. Beryl, J. R., & Xavier, J. R. (2023). Halloysite for clay–polymer nanocomposites: effects of nanofillers on the anti-corrosion, mechanical, microstructure, and flame-retardant properties— a review. *Journal of Materials Science*, 58(27), 10943-10974 .
- [3]. Favier, V., Chanzy, H., & Cavaillé, J. (1995). Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules*, 28(18), 6365-6367.
- [4]. Friederich, B. (2011). Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement. Université Paul Verlaine de Metz.
- [5]. https://fr.wikipedia.org/wiki/Mat%C3%A9riaux_composite
- [6]. Blaga. A.(1975)Les plastiques thermodurcissables. The Editors of Modern Plastics Encyclopedia. New York.
- [7]. Châtain, M. (2001). Matériaux composites: présentation générale. *Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites, (AM5000), AM5000-1.*
- [8]. Blake .F.(2001). Les nanocomposites à matrice polymère, agence Rhône-Alpes pour la maîtrise des matériaux, pp 8-11 .
- [9]. Fukushima, Y., Okada, A., Kawasumi, M., Kurauchi, T., & Kamigaito, O. (1988). Swelling behaviour of montmorillonite by poly-6-amide. *Clay Minerals*, 23(1), 27-34.
- [10]. Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., & Kamigaito, O. (1993). Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 8(5), 1179-1184..
- [11]. Yano, K., Usuki, A., & Okada, A. (1997). Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 35(11), 2289-2294.
- [12]. Gloaguen, J. M., & Lefebvre, J. M. (2007). *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence.* N2615.
- [13]. Theng, B. K. G. (1982). Clay-polymer interactions: summary and perspectives. *Clays and clay minerals*, 30, 1-10.
- [14]. Ahmadi, S. J., Huang, Y. D., & Li, W. (2004). Synthetic routes, properties and future applications of polymer-layered silicate nanocomposites. *Journal of materials science*, 39, 1919-1925.
- [15]. Vaia, R. A., Ishii, H., & Giannelis, E. P. (1993). Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chemistry of materials*, 5(12), 1694-1696.
- [16]. Vaia, R. A., Vasudevan, S., Krawiec, W., Scanlon, L. G., & Giannelis, E. P. (1995). New polymer electrolyte nanocomposites: Melt intercalation of poly (ethylene oxide) in mica-type silicates. *Advanced Materials*, 7(2), 154-156.
- [17]. Ray, S. S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, 28(11), 1539-1641.
- [18]. Okada, A. Usuki .A.(2006). *Macromol. Mater. Eng*, vol. 291, pp 1449-14760.
- [19]. Fornes, T. D., Yoon, P. J., Keskkula, H., & Paul, D. R. (2001). Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. *Polymer*, 42(25), 09929-09940.
- [20]. Zheng, W., Wong, S. C., & Sue, H. J. (2002). Transport behavior of PMMA/expanded graphite nanocomposites. *Polymer*, 43(25), 6767-6773.
- [21]. Morgan, A. B., & Gilman, J. W. (2003). Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study. *Journal of Applied Polymer Science*, 87(8), 1329-1338.
- [22]. Blumstein, A. (1965). Polymerization of adsorbed monolayers. II. Thermal degradation of the inserted polymer. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 3(7), 2665-2672.

- [23]. Burnside, S. D., & Giannelis, E. P. (1995). Synthesis and properties of new poly (dimethylsiloxane) nanocomposites. *Chemistry of materials*, 7(9), 1597-1600.
- [24]. Vovelle, C., & Delfau, J. L. (1997). *Combustion des plastiques*. Ed. Techniques Ingénieur.
- [25]. Bourbigot, S., Delobet, R., & Duquesne, S. (2006). Comportement au feu des composites. *Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites*, (AM5330).
- [26]. Okada. A, (1987) *Polym .Prep*, 28, p .447
- [27]. Okada. A .Kawasumi M .Usuki A .Kojima Y. Kurauchi T .Kamigaito O, (1990). *Mater. Res. Soc. Pro*, 171 ,p. 45-50
- [28]. Perez, N. A. (2008). *Etude calorimétrique et diélectrique de nanocomposites silicones* (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG).
- [29]. Wang, X. X., Yu, G. F., Zhang, J., Yu, M., Ramakrishna, S., & Long, Y. Z. (2021). Conductive polymer ultrafine fibers via electrospinning: Preparation, physical properties and applications. *Progress in Materials Science*, 115, 100704.
- [30]. Li, M., Xiong, X., Ji, S., Hu, W., & Yue, Y. (2021). Achieving high-quality metal to polymer-matrix composites joint via top-thermic solid-state lap joining. *Composites Part B: Engineering*, 219, 108941.
- [31]. Lakhdari, F. (2008). *Synthèses De Polymères Photorésistants*.
- [32]. .Kenneth J ,(1984). *Practical Macromolecular Organic Chemistry* , 3rd Edition , HarwoodAcademic Publishers ., New York.
- [33]. Aida, T., & Meijer, E. W. (2020). Supramolecular polymers—we've come full circle. *Israel Journal of Chemistry*, 60(1-2), 33-47.
- [34]. Dali-Youcef, B. (2009). *Caractérisation de différents réseaux de polymères en présence de solvants isotropes et anisotropes* (Doctoral dissertation, Tlemcen, Université Abou Bekr Belkaïed. Faculté des Sciences).
- [35]. Clayden, J., Greeves, N., & Warren, S. (2012). *Organic chemistry*. Oxford University Press, USA.
- [36]. Gedde, U. W., & Hedenqvist, M. S. (2019). *Fundamental polymer science (Vol. 2)*. Cham: Springer.
- [37]. Brady, J., Dürig, T., Lee, P. I., & Li, J. X. (2017). Polymer properties and characterization. In *Developing solid oral dosage forms* (pp. 181-223). Academic Press.
- [38]. Mustafa, N. S., Omer, M. A. A., Garlnabi, M. E., Ismail, H. A., & Ch, C. H. (2016). Reviewing of general polymer types, properties and application in medical field. *Int J Sci Res (IJSR)*, 5(8), 212e221.
- [39]. Painter, P. C., & Coleman, M. M. (1997). *Fundamentals of polymer science: an introductory text*. (No Title).
- [40]. Li, Z. L., & Li, Z. C. (2018). Periodic Copolymers by Step-Growth Polymerization. *Sequence-Controlled Polymers*, 349-377.
- [41]. Patil, S. B., Inamdar, S. Z., Das, K. K., Akamanchi, K. G., Patil, A. V., Inamadhar, A. C., ... & Kulkarni, R. V. (2020). Tailor-made electrically-responsive poly (acrylamide)-graft-pullulan copolymer based transdermal drug delivery systems: synthesis, characterization, in-vitro and ex-vivo evaluation. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 56, 101525.
- [42]. Nicholson, J. (2017). *The chemistry of polymers*. Royal Society of Chemistry.
- [43]. Ma, D. L., Cao, Z. Y., Wang, H. G., Huang, X. L., Wang, L. M., & Zhang, X. B. (2012). Three-dimensionally ordered macroporous FeF₃ and its in situ homogenous polymerization coating for high energy and power density lithium ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 5(9), 8538-8542.
- [44]. Lowe, A. B., & McCormick, C. L. (2002). Homogeneous controlled free radical polymerization in aqueous media. *Australian journal of chemistry*, 55(7), 367-379.
- [45]. Suzuki, Y. (2023). Polymerization-induced vitrification, apparent phase separation, and reaction acceleration during bulk polymerization. *Polymer Journal*, 1-9.

- [46]. Chen, X., Wang, G., Wu, M., Liu, J., Liu, Z., Wang, X., ... & Zhang, K. (2022). Merging photoinitiated bulk polymerization and the dopant-matrix design strategy for polymer-based organic afterglow materials. *Polymer Chemistry*, 13(32), 4641-4649.
- [47]. Shi, M. Y., Li, C. X., Song, W. Y., Liu, H., Xue, Y. H., & Wang, Y. (2022). Understanding of supramolecular solution polymerization and interfacial polymerization via forming multiple hydrogen bonds: a computer simulation study. *Soft Matter*, 18(29), 5446-5458.
- [48]. Xu, W., Su, Y., Shang, M., Lu, X., & Lu, Q. (2020). Rapid synthesis of polyimide precursors by solution polymerization using Continuous-flow microreactors. *Chemical Engineering Journal*, 397, 125361.
- [49]. An, Z., Zhu, S., & An, Z. (2021). Heterogeneous photocatalytic reversible deactivation radical polymerization. *Polymer Chemistry*, 12(16), 2357-2373.
- [50]. Thickett, S. C., & Teo, G. H. (2019). Recent advances in colloidal nanocomposite design via heterogeneous polymerization techniques. *Polymer Chemistry*, 10(23), 2906-2924.
- [51]. Brooks, B. (2010). Suspension polymerization processes. *Chemical Engineering & Technology*, 33(11), 1737-1744.
- [52]. Hedayati, H. R., Khorasani, M., Ahmadi, M., & Ballard, N. (2022). Preparation of well-defined Poly (Vinyl alcohol) by hydrolysis of Poly (Vinyl acetate) synthesized by RAFT suspension polymerization. *Polymer*, 246, 124674.
- [53]. Jacob, L. I., & Pauer, W. (2022). Scale-up of Emulsion Polymerisation up to 100 L and with a Polymer Content of up to 67 wt%, Monitored by Photon Density Wave Spectroscopy. *Polymers*, 14(8), 1574.
- [54]. Hatton, F. L., Derry, M. J., & Armes, S. P. (2020). Rational synthesis of epoxy-functional spheres, worms and vesicles by RAFT aqueous emulsion polymerisation of glycidyl methacrylate. *Polymer Chemistry*, 11(39), 6343-6355.
- [55]. Do Rosario, R. L., Christakopoulos, F., Tervoort, T. A., Brunel, F., & McKenna, T. F. (2023). Gas-phase polymerization of ultra-high molecular weight polyethylene with decreased entanglement density. *Journal of Polymer Science*.
- [56]. Schröder, S., Hinz, A. M., Strunskus, T., & Faupel, F. (2021). Molecular Insight into Real-Time Reaction Kinetics of Free Radical Polymerization from the Vapor Phase by In-Situ Mass Spectrometry. *The Journal of Physical Chemistry A*, 125(7), 1661-1667.
- [57]. Wang, G., Zhou, L., Zhang, P., Zhao, E., Zhou, L., Chen, D., ... & Tang, B. Z. (2020). Fluorescence self-reporting precipitation polymerization based on aggregation-induced emission for constructing optical nanoagents. *Angewandte Chemie*, 132(25), 10208-10214.
- [58]. Zhang, C., Chen, D., & Yang, W. (2020). Preparation of Styrene–Maleic Anhydride–Acrylamide Terpolymer Particles of Uniform Size and Controlled Composition via Self-Stabilized Precipitation Polymerization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(33), 15087-15097.
- [59]. Grim, R. E. (1953). *Clay mineralogy*, McGraw-Hill, New York, 384 pp.
- [60]. Lee, J. H., Kim, J., Kwon, J. S., & Jo, H. Y. (2023). Effect of hydrothermal alteration of Ca-bentonite in K-rich solutions with different pHs on the physicochemical, swelling, and Cs adsorption properties. *Applied Geochemistry*, 158, 105791.
- [61]. Çamcı, O., Küçükuysal, C., Güngör, C., & Tecer, H. (2022). Long-term thermal loading study on the dehydration behavior of Ca-bentonites of Ünye (Ordu, NE Turkey). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147(3), 2073-2082.
- [62]. Singh, K. R., & Poluri, K. M. (2023). Facile synthesis and physicochemical characterization of κ -Carrageenan-silver-bentonite based nanocatalytic platform for efficient degradation of anionic azo dyes. *Environmental Research*, 231, 116145.
- [63]. Povedano, Priego, C. (2022). Impacto de la comunidad microbiana presente en bentonitas sobre los procesos biogeoquímicos del sistema ternario bentonita microorganism radionucleido : implicaciones para el concepto de almacenamiento geológico profundo de residuos nucleares.

- [64]. Hénin, S., & Caillère, S. (1963). Simonne Caillère,... Stéphane Hénin,... Minéralogie des argiles... Masson et Cie.
- [65]. Hanawalt, J. D., Rinn, H. W., & Frevel, L. K. (1938). Chemical analysis by X-ray diffraction. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 10(9), 457-512.
- [66]. R. Stevens,(1945). *Géologie-surv., Bull*, 950, 101.
- [67]. شفيق إبراهيم عبد العالي، محمد عبد العزيز طه ضيف (1998)، *كيمياء الأراضي*، دار النشر القاهرة، مصر، ص 48،49.
- [68]. Friederich, B. (2011). Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement. Université Paul Verlaine de Metz.
- [69]. Sumner, M. E., & Miller, W. P. (1996). Cation exchange capacity and exchange coefficients. *Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods*, 5, 1201-1229.
- [70]. Bergaya, F., & Lagaly, G. (2013). *Handbook of clay science*. Newnes.
- [71]. Macht, F., Eusterhues, K., Pronk, G. J., & Totsche, K. U. (2011). Specific surface area of clay minerals: Comparison between atomic force microscopy measurements and bulk-gas (N₂) and-liquid (EGME) adsorption methods. *Applied Clay Science*, 53(1), 20-26.
- [72]. Coltelli, M. B., Coiai, S., Bronco, S., & Passaglia, E. (2010). Nanocomposites based on phyllosilicates: From petrochemicals to renewable thermoplastic matrices. *Advanced Nanomaterials*, 13, 1.
- [73]. Marshall, C. E. (1935). Layer lattices and the base-exchange clays. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 91(1-6), 433-449.
- [74]. Chrissafis, K., & Bikiaris, D. (2011). Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers. *Thermochimica Acta*, 523(1-2), 1-24.
- [75]. . Mokhtari-Belkhadem .F,(2006). Insertion des piliers mixtes Al-M(M=Ti, Cr, Fe) dans l'argile de Maghnia et application catalytique : Alkylation du toluène par le chlorure de Benzyle, thèse doctorat, Université d'Oran .
- [76]. Hoffman, U., Endell, K., & Blike, W. (1933). Kristall struktur und quellung von montmorillonite. *Z. Krist*, 86, 340.
- [77]. Hendricks, S. B. (1942). Lattice structure of clay minerals and some properties of clays. *The Journal of Geology*, 50(3), 276-290.
- [78]. Su, S., & Wilkie, C. A. (2003). Exfoliated poly (methyl methacrylate) and polystyrene nanocomposites occur when the clay cation contains a vinyl monomer. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 41(8), 1124-1135.
- [79]. Azzouz, F. Z. (2006). Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen. Mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen-Algérie.
- [80]. Bordes, P. (2007). Nano-biocomposites: études de systèmes structurés à base de polyhydroxycanoates et montmorillonites (Doctoral dissertaton, Strasbourg 1).

الفصل الثاني

الطرق التجريبية المتبعة والمواد

والأجهزة المستعملة ونماذج التحاليل

الرياضية

1.11. مقدمة

نتناول في هذا الفصل دراسة المواد الأولية المستخدمة في عمليتي تليد طين البنتونيت الخام، وكذلك تحضير المركبات النانوية من طين بنتونيت مغنية مع المونومير ثلاثي بروبيلين جلايكول ثنائي اكريلات (TPGDA)، حيث سنتطرق لمجموعة من التحليل التي تم إجراؤها على العينات، كالتحليل بواسطة أجهزة الأشعة السينية (XRD)، والذي يهدف إلى معرفة الأطوار المتشكلة في العينات بعد معالجتها، والتحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، إضافة إلى الاعتماد على المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لدراسة البنية المجهرية للعينات، كما سنهتم بمختلف طرق العمل المتبعة، مع التطرق للمعادلات الحركية التي بها يتم حساب طاقة التنشيط، و المعاملات الحركية وكذلك بعض الأجهزة المستعملة الاخرى كالتحليل الطيفي للممانعة المركبة (CIS).

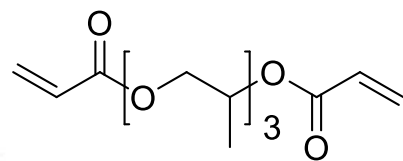
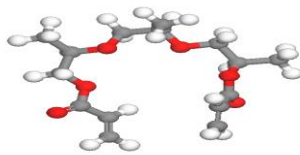
2.11. المواد المستعملة:

يعد اختيار المواد خطوة حاسمة وهامة للنجاح في تطوير المركبات النانوية، لقد أجرينا بحثاً ببليوغرافيا للاستفادة من النتائج التي تم الحصول عليها سابقاً على المواد المركبة النانوية.

1.2.11. المادة الأساس

• ثلاثي بروبيلين جلايكول ثنائي اكريلات (TPGDA)

هو مركب عضوي ينتمي إلى عائلة الأكريليت، يتكون من جزئيتين من الأكريلات مرتبطة بجزيء وسيط من الثلاثي بروبيلين جلايكول [2.1]، يمثل الشكل (1.11) التركيبة الكيميائية لثلاثي بروبيلين جلايكول ثنائي اكريلات (TPGDA). يستخدم (TPGDA) في صناعة المواد اللاصقة والطلاءات، حيث يمتلك القابلية للتشكل، كما أن له قدرة جيدة على الالتصاق بالمواد الأخرى مثل المعادن والزجاج والبلاستيك والأخشاب، ويتم استخدام (TPGDA) بشكل رئيسي كمادة مفتوحة أو بادئة في صياغة المواد اللاصقة والطلاءات [3]، كما أنه يستخدم في تصنيع الأونصة البلاستيكية (الأكواب البلاستيكية)، و يساعدها في زيادة قوتها وصلابتها ومرونتها، ومع ذلك تعد مادة سامة للبشر و الحيوانات [5.4]، ويجب التعامل معها بحذر، والالتزام بإجراءات السلامة اللازمة أثناء التعامل معها، كما يجب تخزينها في أماكن جافة وباردة وبعيدة عن الحرارة والنار والمواد الكاشطة.



الشكل (1.11): التركيبة الكيميائية لثلاثي بروبيلين جلايكول ثنائي اكريلات (TPGDA).

2.2.11. مواد التدعيم

في هذه الأطروحة قمنا بدراسة مادتين طينيتين هما:

- البنتونيت الخام المحلي

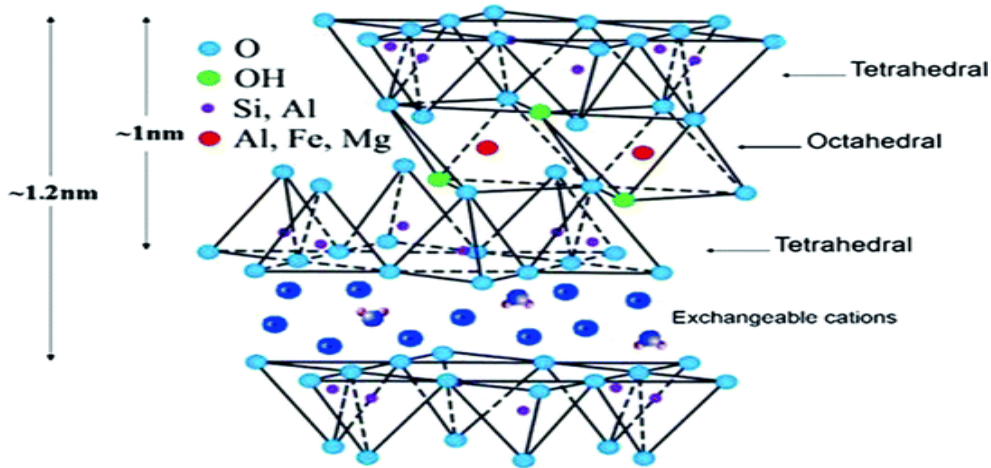
استعملنا في دراستنا نوع من الاطيان عالية الجودة الموجودة في الجزائر [7.6] ، و المنتجة من قبل الشركة الوطنية للمنتجات المنجمية غير الحديدية والمواد المفيدة (ENOF)، حيث تتميز بحجم حبيبي صغير جدا.

في الفصل الثالث من هذا البحث نعتمد تسمية بنتونيت في حالته كمادة أولية خام، وذلك لاحتوائه عدة مكونات او اطوار مختلفة رغم قلتها، ثم تتغير تسميته في الفصل الرابع إلى مونتموريلونيت مغنية MMt_{Mag} كمادة تعزيزية للمركب المتشابك، بعد اجراء عملية التنقية والتعديل بتطعيمه بمختلف الكاتيونات.

- مونتموريلونيت وايومنغ

لقد استخدمنا مونتموريلونيت وايومنغ [9.8]، مأخوذ من منجم (CrookCountry) في وايومنغ بالولايات المتحدة الأمريكية، ويتم استخدام هذه العينة كثيرًا كعينة مرجعية في الدراسات المتعلقة بالمونتموريلونيت، يمثل الشكل (2.11) البنية البلورية للمونتموريلونيت وايومنغ.

استخدمنا هذا النوع كمادة تعزيزية للمركب المتشابك تحت الاختصار MMt_{WY} لدراسة خصائص العزل الكهربائي (الفصل الخامس).



الشكل (2.11): البنية البلورية للمونتموريلونيت.

3.11. التقنيات التجريبية

تعد طرق التحليل الطيفي من أهم وأكثر الطرق شيوعاً في التحليل الآلي، وذلك بسبب سهولة استخدامها وتطبيقاتها المتعددة، حيث تعتمد هذه الطرق على امتصاص أو انبعاث الطاقة الإشعاعية، ويمكن من خلال تفسير هذه المعلومات الحصول على معلومات كمية ونوعية.

من الناحية النوعية، تستخدم مواقع الخطوط أو الحزم الانبعاثية و الامتصاصية التي تحدد في الطيف الكهرومغناطيسي كدليل على وجود عناصر خاصة، أما من الناحية الكمية، فيمكن تقدير تركيز المكونات من خلال قياس شدة الانبعاث أو الامتصاص.

تُعطى المعلومات التي نحصل عليها من القياسات الطيفية على شكل رسم بياني بين الطاقة المنبعثة أو الممتصة بدلالة الموقع على الطيف الكهرومغناطيسي، ويُسمى هذا الرسم البياني بالطيف، ويقاس موقع الانبعاث أو الامتصاص بوحدات الطاقة أو وحدات طول الموجة.

1.3.11. التحليل بواسطة الأشعة السينية (XRD)

يعتبر انعراج الأشعة السينية (XRD) طريقة مهمة لتحديد طبيعة و بنية الأجسام المتبلورة، بحيث لا تطبق هذه الطريقة إلا على الأوساط المتبلورة: صخور، معادن، بلورات [10]. تم إجراء تحليل نوعي للمساحيق باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية من نوع (Diffractomètre à rayons X haute résolution MRD, PANalytical (ISM))، حيث تم تشغيل الجهاز تحت فرق جهد قدره 40KV، وشدة تيار 30 mA، وقصف المساحيق بحزمة من الأشعة السينية أحادية اللون ذات طول موجي وحيد يبلغ $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. تنحرف الأشعة السينية عند اصطدامها بالمستويات البلورية وفقاً لقانون براغ:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda \dots \dots \dots (01)$$

حيث n : رتبة الانعراج، θ : زاوية الانعراج، λ : طول موجة الأشعة السينية، d_{hkl} : البعد بين المستويات البلورية (المسافة الفاصلة).



الشكل (3.11) : جهاز انعراج الأشعة السينية من نوع (MRD, PANalytical (ISM)).

كما تم الاستعانة ببرنامج (X Pert High Score) وهو احد البرامج الحاسوبية المشهورة التي تعالج بيانات انعراج الأشعة السينية، وذلك باستخدام قواعد بيانات تحوي معلومات عن مختلف التراكيب البلورية، حيث يمكن للبرنامج مطابقة المعلومات المقدمة له من مخطط انعراج الاشعة السينية المدروسة و تلك المتواجدة في قواعد البيانات، معطيا التركيب البلوري الاكثر تطابقا وكذا تركيزه.

2.3.11. التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

لا تكفي طاقة هذه الأشعة لإحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد، إلا أنها كافية لإحداث اهتزازات الامتطاط و الانثناء في الروابط، وجميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحث فيها اهتزازات من هذا القبيل، لذلك تمتص في المجال تحت الأحمر بشرط أن يؤدي الامتصاص إلى تغير في العزم القطبي، وهذه الاهتزازات مكماة [11]، و حدوثها يعني أن المركب يمتص الطاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف، حيث ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق:

• الأشعة تحت الحمراء القريبة $4000 - 14000 \text{ cm}^{-1}$.

• الأشعة تحت الحمراء المتوسطة $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

• الأشعة تحت الحمراء البعيدة $20 - 650 \text{ cm}^{-1}$.

إن أغلب التحليلات الطيفية تجرى في المنطقة تحت الحمراء الوسطى حوالي (2,5-50 μm) أو (200- 4000 cm^{-1})، حيث أن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية.

• طريقة الحبة

تتم عملية التحليل بمزج العينة 10 mg مع 200mg من KBr أو CsBr، ويتم مزجها بشدة بواسطة الهاون ثم يضغط المزيج بواسطة المكبس تحت ضغط شديد ليكون قرصا قطره 10 mm و بسمك 0.5 mm. الشكل (4.11) يمثل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) المستخدم.



الشكل (4.11): مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR).

3.3.11. التحليل المورفولوجي للمواد بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

تعتمد تقنية التحليل باستخدام المجهر الإلكتروني (SEM) على مبدأ تفاعل الإلكترونات مع المادة، حيث تُؤخذ الصور باستخدام الإلكترونات الثانوية لمعاينة مورفولوجيا سطح العينات، أو باستخدام الإلكترونات المنعكسة والمنتشرة لمعاينة مختلف الأطوار، وتحديد العناصر الكيميائية في كل طور. بغرض الحصول على صورة دقيقة للعينة، استعملنا المجهر الإلكتروني (SEM) الشكل (5.11) من نوع (JCM-5000) المنتج من طرف شركة (japonaise Neoscope) الموجود حاليا بمخبر الكيمياء التابع لوحدة البحث بجامعة سطيف.



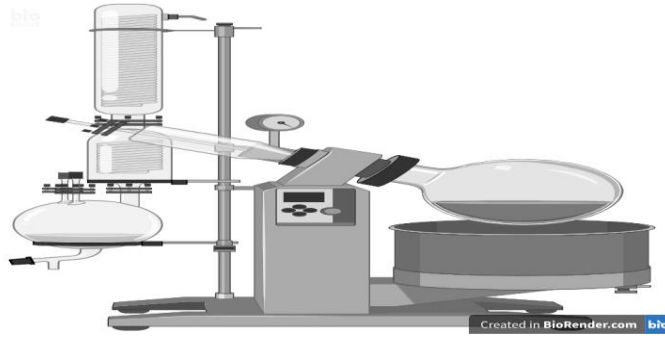
الشكل (5.11): المجهر الإلكتروني الماسح المستعمل (SEM).

4.3.11. جهاز قياس معدل الحجم الحبيبي

تم قياس معدل الحجم الحبيبي للمواد المحضرة، باستعمال جهاز من نوع (Granulomètre Malvern-Mastersizer-Micro)، يعتمد هذا الجهاز على تقنية قياس تشتت الضوء الديناميكي (DLS)، ففي هذه التقنية يتم تسليط شعاع من الضوء على العينة، وقياس تشتت الضوء الناتج، ويمكن استخدام هذه القياسات لتحديد حجم وشكل الجزيئات في العينة.

5.3.11. جهاز التسخين بالارتداد

هو جهاز يستخدم لتفاعل المونومير مع المحفز، حيث يتكون من وعاء زجاجي مزود بنظام تسخين وتبريد ونظام خلط، ويتم تسخين المحلول في الجهاز إلى درجة حرارة البلمرة، وإضافة المحفز إلى المحلول، ويخلط باستمرار أثناء البلمرة.



الشكل (6.11): جهاز التسخين بالارتداد.

6.3.11. طرق التحليل الحراري

1.6.3.11. المعالجة الحرارية للعينات بواسطة الفرن الكهربائي

تتم معالجة العينات حرارياً في الفرن الكهربائي عند درجات حرارة مختلفة لمدة زمنية كافية وبسرع تسخين مختلفة، يوضح الشكل (7.111) الفرن الكهربائي المستخدم والمتواجد بمخبر الفيزياء بجامعة المسيلة.



الشكل (7.11): فرن كهربائي من نوع ST-1800MX-III.

2.6.3.11. المعالجة الحرارية للمساحيق بواسطة جهاز (DTA و TG)

لتحديد طبيعة التحولات الطورية التي تحدث للمساحيق المحضرة أثناء المعالجة الحرارية، وكذلك التحولات التي تصاحبها تغيرات في الكتلة؛ تم أخذ كمية صغيرة من البنتونيت الخام؛ وتم معالجتها حرارياً بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلي والتفاضلي (LABSYS EVO DTA/DSC-TG) المتواجد بمخبر الفيزياء جامعة المسيلة والموضح في الشكل (8.11).



الشكل (8.11): جهاز التحليل الحراري الكتلي والتفاضلي.

اما عن التحليل الحراري الوزني (TGA)، فهو تقنية تحليل حراري تُستخدم لقياس التغيرات في كتلة العينة بمرور الزمن أو درجة الحرارة، ويتم ذلك عن طريق تسخين العينة في جو متحكم فيه وقياس كتلتها باستمرار، ويوفر هذا القياس معلومات حول :

- التحلل و الأكسدة والثبات الحراري للمواد المختلفة المستخدمة.

- تقييم الثبات الحراري لسلسلة مختلفة من المركبات النانوية المعدة لدراسة تأثير اقحام TPGDA في البنتونيت على التدهور والاستقرار الحراري.

7.3.11. التحليل الطيفي للممانعة المركبة (CIS)

تم قياس الناقلية الكهربائية (δ_{ac}) وثابت العازل (ϵ) باستخدام التحليل الطيفي للممانعة المركبة من نوع (Novo control Broad-band Dielectric Spectrometer (BDS 4000) الشكل (9.11) والمتواجد بجامعة تيارت، وتم إجراء القياسات على درجات حرارة مختلفة تتراوح من 293 إلى 473 K وتردد من 12 Hz إلى 200 MHz من أجل الوصول إلى التوازن الحراري، وتم حفظ العينات لمدة 30 دقيقة قبل التجارب، وضغط المسحوق الناعم تحت ضغط (5.10^8 Pascal (Pa)) للحصول على حبيبات على شكل أقراص (Q=10 mm قطر، 1mm=سمك).



الشكل (9.11) : جهاز التحليل الطيفي للممانعة المركبة.

4.11. صياغة نماذج التحليل الرياضية

تستخدم تقنية التحليل الحراري لدراسة التحولات الطورية في الحالة الصلبة، سواء في حالة تغير درجة حرارة المعالجة أو ثبوتها، كما انها تسمح كذلك بدراسة سلوك تحلل المادة العضوية (البوليمرات) المدعمة للمركب المتشابك الحراري، ولتحديد مدى ثباتها عند درجات الحرارة العالية وتحديد المعاملات الحركية مثل: طاقة التنشيط ومعاملات أفراي التي تصف الآلية التي تحدث بها هذه التحولات الطورية (آلية النمو والتنوي) [12] و غيرها، تم تطوير العديد من التقنيات مثل التحليل الحراري الوزني (TGA)، والتحليل الحراري التفاضلي (TDA)، وتحليل السعة الحرارية التفاضلي (DSC).

يحدث تحلل البوليمرات بانقسام الروابط الكيميائية تحت تأثير الحرارة التي تتجاوز طاقة تفكك الروابط، حيث تعتبر ظاهرة معقدة لأن المركبات الوسيطة يصعب متابعتها مثل: الجذور أو الذرات الحرة، ولهذا السبب تم تطوير النماذج الرياضية [13].

يُعد منحى فقدان الوزن الوحيد في الوضع الديناميكي كافيًا لتحديد المعاملات الحركية لتفاعل التحلل، ويرجع ذلك إلى أن هذه المعاملات لا تتأثر بتغيير العينة من تجربة إلى أخرى. عيب طريقة تغير درجة حرارة المعالجة مقارنة بطريقة ثبوت درجة حرارة المعالجة؛ هو أنها لا تسمح بتحديد الآلية التفاعلية لتفاعل التحلل، كما أن المعنى المادي للمعاملات الحركية الديناميكية الناتجة عن هذه الطريقة غير مؤكد دائمًا، وسنقوم أولاً بوصف الأساليب الرياضية التي سنستخدمها لتحديد المعاملات الحركية لتفاعل التحلل، ثم سنطبقها على النظام المدروس.

1.4.11. النماذج النظرية للتحويلات الطورية و القوانين الحركية

اقترح عدد من الباحثين طرقًا تقريبية لحساب طاقة التنشيط E_a ، وكذلك معاملات النمو المورفولوجي (التنوي)، والذي يبين آلية التبلور أو التفكك، وذلك باستعمال جهاز التحليل الحراري التفاضلي (DTA) وجهاز التحليل الحراري الكتلي (TG) بطريقتين وهما:

1. ثبوت درجة حرارة المعالجة.

2. تغير درجة حرارة المعالجة.

1.1.4.11. ثبوت درجة حرارة المعالجة

تعتمد هذه الطريقة على نتائج التحليل الحراري التفاضلي (DTA)، حيث تكون درجة الحرارة ثابتة أثناء المعالجة، وبالاعتماد على نظرية جونسون-ميهل-أفرامي (JMA) (Johnson-Mehl-Avrami) حول تغيرات الحجم النسبي لطور متشكل بدلالة الزمن، وبثبوت درجة الحرارة [15.14].

$$x = 1 - \exp\left[-(kt)^n\right] \dots\dots\dots (02)$$

حيث أن x : الحجم النسبي اللحظي المتشكل في زمن معين (نسبة التبلور أو التفكك).

n : هو الثابت الأسّي لأفرامي .

k : ثابت سرعة التفاعل ويتعلق بدرجة الحرارة ويعطي حسب علاقة أرينيوس [16.14]:

$$k = k_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \dots\dots\dots (03)$$

حيث أن:

E_a : طاقة التنشيط، T : درجة حرارة التحول بالكلفن، k_0 : معامل التذبذب الذري، R : ثابت الغازات

المثالية.

و بأخذ لوغاريتم المعادلة (02) مرتين نجد مايلي:

$$\ln(-\ln(1-x)) = n \ln(k) + n \ln(t) \dots \dots \dots (04)$$

حيث أنه يمكن تعيين قيمة كل من n و k و n برسم بيانات تغيرات $\ln(-\ln(1-x))$ بدلالة

$\ln(t)$ في درجة حرارة معينة، وبعد تعيين k يمكن حساب طاقة التنشيط E_a وكذلك معامل التذبذب الذري

k_0 وذلك برسم البيان $\ln(k)$ بدلالة $1/T$ بعد أخذ لوغاريتم المعادلة (03) فتصبح المعادلة بالشكل التالي:

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{RT} \dots \dots \dots (05)$$

وانطلاقاً من المعادلتين (02) و (03) يمكن إيجاد عبارة سرعة التبلور dx/dt وهي كالتالي:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = kf(x) = k_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) f(x) \dots \dots \dots (06)$$

ويأخذ اللوغاريتم على المعادلة (06) [14] نجد:

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln\left[k_0 n \left(-\ln\left((1-n)^{\frac{n-1}{n}} (1-n)\right)\right)\right] \frac{E_a}{RT} = \ln(k_0 f(x)) - \frac{E_a}{RT} \dots \dots \dots (07)$$

اقترح ليجيرو و رفاقه طريقة رياضية بالاستناد إلى نتائج التجارب اللاكظومة [17]، حيث إذا اخترنا مجموعة من قيم x في كل تجربة - وهذا باختلاف سرع التسخين - نرسم لأجل قيم محددة ل x في كل تجربة الدالة الخطية $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T$ ، فان طاقة التنشيط تمثل ميل الدالة الخطية المبينة في المعادلة (07).

يتم حساب معاملات أفرامي n الدال على كيفية التبلور باختيار العديد من الأزواج من x_1 و x_2 التي تفي بالشرط [17] $[n \ln(k_0 f(x_1))] = n \ln(k_0 f(x_2))$ ، وباستخدام المعادلة (07) نحصل على المعادلة (08) التالية:

$$\ln(1-x_1) + \frac{n-1}{n} \ln(-\ln(1-x_1)) = \ln(1-x_2) + \frac{n-1}{n} \ln(-\ln(1-x_2)) \dots \dots \dots (08)$$

ويمكن حساب n باستعمال العلاقة التالية [17]:

$$n = \frac{\ln[\ln(1-x_2)/\ln(1-x_1)]}{\ln[(1-x_2)\ln(1-x_2)/(1-x_1)\ln(1-x_1)]} \dots \dots \dots (09)$$

2.1.4.ii. تغيير درجة حرارة المعالجة

يمكن حساب طاقة التنشيط و كذا عوامل التشكل باستعمال نتائج التحليل الحراري التفاضلي، حيث تتغير درجة حرارة المعالجة بدلالة الزمن وتكون كالتالي:

$$T = T_0 + \int \phi dt \dots \dots \dots (10)$$

T: درجة الحرارة في اللحظة t. T₀: درجة الحرارة الابتدائية.

ϕ = dT/dt سرعة التسخين، وبالتالي فإن k يتغير بتغير الزمن، وبتعويض المعادلة (10) في (02) نجد:

$$x = 1 - \exp \left[- \left(\frac{k(T - T_0)}{\phi} \right)^n \right] \dots \dots \dots (11)$$

وبتغير درجة الحرارة بدلالة الزمن تكتب سرعة التبلور (dx/dt) بالشكل التالي:

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_T + \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_t \left(\frac{dT}{dt} \right) \dots \dots \dots (12)$$

إن نسبة التغير (dx/dt) بدلالة درجة الحرارة وبثبوت الزمن تكون معدومة، وذلك لأن ثبوت الزمن يعني ثبوت عدد ومواقع الجزيئات التي يشملها النظام، و تصبح عبارة سرعة التبلور كما يلي:

$$\frac{dx}{dt} = k_0 (1 - x) \exp \left(- \left(\frac{E_a}{RT} \right) \right) \dots \dots \dots (13)$$

وفي درجة حرارة النبض T_m تكون سرعة التبلور أعظمية، ومشتقها بالنسبة للزمن يكون معدوماً $\frac{d^2x}{d^2t} = 0$

$$\left(\frac{dT}{dt} \right) \left(\frac{dx}{dt} \right) = k_0 (1 - x) \exp \left(- \left(\frac{E_a}{RT_m} \right) \right) \dots \dots \dots (14)$$

$$\frac{E_a T}{RT_m^2} \frac{dT}{dt} = k_0 \exp \left(- \left(\frac{E_a}{RT} \right) \right) \dots \dots \dots (15)$$

وبعد تعديل المعادلة (15) توصل الباحث كينسجر لحساب طاقة التنشيط من المعادلة التالية [18]:

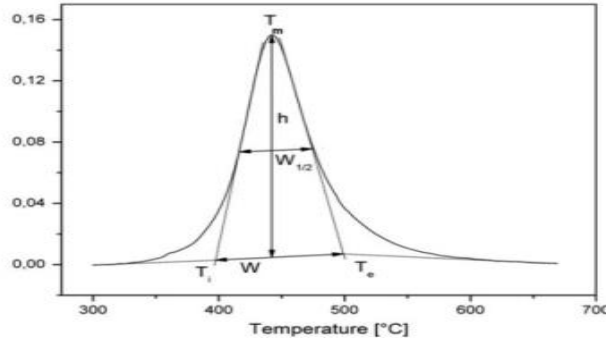
$$\ln \left(\frac{\phi}{T_m^2} \right) = \frac{-E_a}{RT_m} + C_2 \dots \dots \dots (16)$$

و بتمثيل الدالة الخطية $\ln \left(\frac{\phi}{T_m^2} \right)$ بدلالة 1/T وحساب ميل مستقيهما، تم حساب طاقة التنشيط وحساب

معامل افرمي n من المعادلة التالية [20.19]:

$$n = \frac{2.5 T_m^2 R}{W_{1/2} E_a} \dots \dots \dots (17)$$

حيث W_{1/2} عرض النبض عند منتصف الارتفاع كما في الشكل (9.ii).



الشكل (10.11) : تحديد عرض النبض عند منتصف الارتفاع.

كما قام ماتيسينا وفريقه [21] بإجراء تغيير على معادلة كينسجر لتصبح بالشكل التالي:

$$\ln\left(\frac{\phi^n}{T_m^2}\right) = C_3 - \frac{mE_a}{RT_m} \dots\dots\dots(18)$$

حيث أن n : هو معاملات أفريقي و m : هو المعامل العددي الذي يحدد آلية نمو الحبيبات، وبتمثيل الدالة $\ln\left(\frac{\phi^n}{T_m^2}\right)$ بدلالة $1/T_m$ نتحصل على خط مستقيم ميله ثابت نحسب منه m . ويمكننا أيضا حساب طاقة

التنشيط باستعمال طريقة اوزاوا [23.22] وذلك باستعمال العلاقة التالية:

$$\ln(\phi) = -1.0518 \frac{E_a}{RT_m} + C_1 \dots\dots\dots(19)$$

أو باستخدام طريقة بوزوال نستعمل المعادلة التالية [24]:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_m}\right) = \frac{E_a}{RT_m} + C_3 \dots\dots\dots(20)$$

2.4.11. النماذج النظرية لدراسة السلوك الحراري لمركبات المواد

1.2.4.11. الحركية الكيميائية

بشكل عام، تكتب معادلة التفاعل الكيميائي لتحلل البوليمر الصلب حراريًا على النحو التالي:



- في الحالة الأولى: تعتمد السرعة على شكل الوعاء وكتلة العينة المستخدمة وتركيز المتفاعل، أو الناتج الغازي.
 - في الحالة الثانية: تعتمد السرعة فقط على تقدم التفاعل وحالة تقسيم المادة الصلبة ودرجة الحرارة.
- تُعبّر سرعة تقدم التفاعل $\frac{d\alpha}{dt}$ بالنسبة لمعدل المتفاعل المتبقي $(1-\alpha)$ عن طريق علاقة تجريبية من النوع

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \dots\dots\dots(22) \quad \text{التالي:}$$

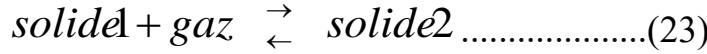
حيث: α : كسر التفكك $\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_f}$

w_0 : الوزن الأولي للمركب، w_t : الوزن المتبقي للمركب بعد وقت معين، w_f : الوزن النهائي للمركب، k : ثابت السرعة و n : ترتيب التفاعل.

يُعبّر أحيانًا عن حساسية السرعة لدرجة الحرارة بالإشارة إلى علاقة اريونيوس(03).

2.2.4.ii. الديناميكا الحرارية الكيميائية والفيزيائية

• في حالة التوازن:



إذا لوحظ ضغط توازن P لكل درجة حرارة T، فإن طاقة التفاعل ΔH_r تعطى بالعلاقة التالية:

$$\frac{d}{dT}(\ln P) = \frac{\Delta H_r}{R.T^2} \dots\dots\dots(24)$$

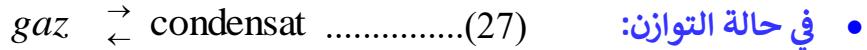
• في حالة التوازن:



ان قياس امتزاز الغاز على مادة صلبة، عند ضغط ودرجة حرارة يمكن التحكم فيهما، يجعل من الممكن تحديد "الحرارة المتساوية" للامتزاز Q_m باستخدام العلاقة:

$$\frac{d}{dT}(\ln k_p)_m = \frac{Q_m}{R.T^2} \dots\dots\dots(26)$$

حيث m هو المؤشر الذي يدل على كتلة الغاز الممتز لكل وحدة مساحة الثابت الصلب.



• في حالة التوازن:

هنا، يتم تعريف التكثيف في المسام بالعلاقة التالية:

$$\ln \frac{P'}{P_0} = -\frac{2\sigma.V''}{r_k.RT} \dots\dots\dots(28)$$

حيث P' هو ضغط الغاز، P_0 هو ضغط بخار السائل المشبع عند درجة الحرارة المطلقة T، و σ هو التوتر السطحي، و V'' هو الحجم الجزيئي للسائل، و r_k هو نصف القطر الكيلفي kelvin (نصف القطر لأصغر المسام الخالية من المكثفات).

3.2.4.ii. تحديد المعاملات الحركية بطريقة كوتس - ريدفرن

من أجل تحديد المعاملات الحركية مثل طاقة التنشيط، والعامل الأسّي A، وترتيب التفاعل n، هناك طريقتان تجريبتان اعتمادًا على ما إذا كانت تستخدم قانون السرعة في شكله التفاضلي أو التكاملي. تستند الطرق التفاضلية إلى اختلاف بيانات TG لسرعة التسخين، وتستند الطرق التكاملية إلى التكامل من معادلة اوريونوس(03) التي لا تمتلك حلًا دقيقًا. ومع ذلك تم اقتراح العديد من الأساليب الرياضية منها:

• طريقة كوتس - ريدفرن

تعد هذه الطريقة الأكثر استخدامًا لحساب المعاملات الحركية لعمليات التحلل الحراري، ويمكن كتابة المعادلة (5.11) أيضًا بالشكل التالي:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)} dt \dots\dots\dots (29)$$

β : هو معدل التفكك الحراري (K/s)، T : هي درجة الحرارة (K)، R : هي ثابت الغاز (8.314 Jmol⁻¹).
 E_a : هي طاقة التنشيط (Jmol⁻¹), A : هي عامل التردد الأولي (1/s).

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_f} \dots\dots\dots (30)$$

يتم إيجاد (α) بالعلاقة:

حيث: w_0 : الوزن الأولي للمركب، w_t : الوزن المتبقي للمركب بعد وقت معين، w_f : الوزن النهائي للمركب.
 في حالة أخذ:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \dots\dots\dots (31)$$

حيث، n هو ترتيب التفاعل.

يؤدي تكامل هذه المعادلة الأخيرة باستخدام طريقة كوتس - ريدفرن إلى:

$$\int_0^\beta \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt \dots\dots\dots (32)$$

بالنسبة لجميع قيم ترتيب n المختلفة عن 1، يُكتب اللوغاريتم العشري على النحو التالي:

$$\log\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = \left\{ \log\left(\frac{AR}{\beta E}\right) \left[1 - \left(\frac{2RT}{E}\right)\right] \right\} - \left(\frac{E}{2.3RT}\right) \dots\dots\dots (33)$$

في حالة n يساوي 1، ويمكن وضع اللوغاريتم العشري ل (31) في الشكل التالي:

$$\log\left[-\log\left(\frac{1-\alpha}{T^2}\right)\right] = \left\{ \log\left(\frac{AR}{\beta E}\right) \left[1 - \left(\frac{2RT}{E}\right)\right] \right\} - \left(\frac{E}{2.3RT}\right) \dots\dots\dots (34)$$

تشتق المعادلتان (33) و (34) من التقريب التالي:

$$\frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{ART^2}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E}\right] \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots (35)$$

بناءً على التقريب الرياضي التالي:

$$\left(\frac{A}{\beta}\right) \int_0^T \exp(-u) u^{-b} du \approx u^{1-b} \exp(-u) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (b)^n}{u^{n+1}} \dots\dots\dots (36)$$

يعطي المنحنى الذي يمثل: $\log \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ ب $\log \left[-\log \frac{(1 - \alpha)}{T^2} \right]$ بدلالة T^{-1} وذلك بالنسبة لـ $n \neq 1$ و

$$n = 1 \text{ كخط مستقيم بميل يساوي: } \left(\frac{E}{2.3RT} \right) \text{ [27-25]}$$

استخدم كوتس - ريدفرن تقريبًا لحل المعادلة (II.5) وتوصلا على التعبير التالي:

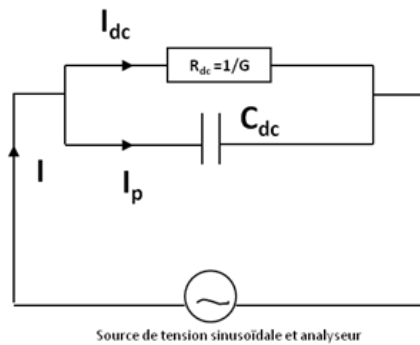
$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \dots\dots\dots(37)$$

من خلال رسم $\ln g(\alpha)$ بدلالة $10^3/T$ يمكن تحديد طاقة التنشيط لكل عملية تحلل.

3.4.II. وصف مبدأ التحليل الطيفي للممانعة المركبة (CIS)

تظهر (CIS) كأفضل طريقة لدراسة التوصيل الأيوني أو الكهربائي للمواد ذات الترتيب البلوري غير الكامل مثل: البوليمرات والزجاج [28].

في هذا النوع من التحليل الطيفي، نلاحظ استجابة عينة متعرضة لجهد متناوب يتم تغيير تردده، ثم نقوم بقياس التغير بين التيار الذي يمر عبر العينة والجهد المطبق، ولهذا الغرض يمكننا تشبيه النظام (عينة أقطاب كهربائية موجبة (+) للقياس) بدارة مكافئة ممثلة في الشكل (10.II)، وهي مكونة من مكثفة مثبتة بالتوازي مع مقاومة R_{dc} (حيث $R = 1/G$)، هي ناقلية العازل)، يتمثل القياس في تقييم المكونات G_{dc} و C_{dc} للدائرة المكافئة.



الشكل (11.II): دائرة مكافئة للتركيب في CIS.

في المكثف اذا كان الفراغ بمثابة عازل كهربائي؛ فإن السعة C_0 تعطى بـ:

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{e} \dots\dots\dots(38)$$

حيث، ϵ_0 هي السماحية الكهربائية للفراغ ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)، e و S هما المساحة والمسافة

بين صفائح المكثف على التوالي.

بناءً على دراسة المواد الصلبة التي توصل التيار الكهربائي بصعوبة، أظهر فاراداي أن إدخال مادة عازلة بين صفائح مثل هذا المكثف؛ يؤدي إلى زيادة سعتها C والتي تصبح بالشكل التالي:

$$C = \epsilon_r C_0 \dots\dots\dots (39)$$

حيث ϵ_r تمثل السماحية الكهربائية النسبية لعازل مثالي، في الحالة المثالية ϵ_r حقيقي، ولكن في الواقع يؤخذ في الاعتبار الطاقة الضائعة، فإن السماحية المقاسة في التيار المتردد، يتم دائمًا تعريفها على أنها مقدار مركب:

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r'' \dots\dots\dots (40)$$

تكتب المركبتين الحقيقية والخيالية لهذه السماحية على النحو التالي:

$$\epsilon_r' = \frac{C}{C_0} \dots\dots\dots(41)$$

$$\epsilon_r'' = \frac{G}{C_0\omega} \dots\dots\dots(42)$$

حيث ω هي التردد الزاوي.

نلاحظ أن الخصائص السعوية والتوصيلية تتوافقان على التوالي مع المركبة الحقيقية والخيالية من السماحية الكهربائية، وأن ϵ_r' يظهر كثابت العزل الكهربائي الحقيقي للمكثف، بينما يسمى ϵ_r'' عامل الخسارة أو عامل فقد الكهربائي.

طريقة أخرى للتعبير عن الطابع المقاوم للمكثف، هي اللجوء إلى مفهوم التوصيل الكلي σ_{ac} بالطريقة

$$\epsilon_r'' = \frac{\sigma_{ac}}{\epsilon_0\omega} \dots\dots\dots (43) \quad \text{التالية:}$$

مع العلم أن σ_{ac} يساوي:

$$\sigma_{ac} = \frac{1}{R} \frac{e}{S} = G \frac{e}{S} \dots\dots\dots (44)$$

حيث R هي مقاومة النظام، و S هي مساحة العينة و d هي سمك العينة، يظهر أن σ_{ac} يمكن اعتبارها مجموع

عاملين [30.29].

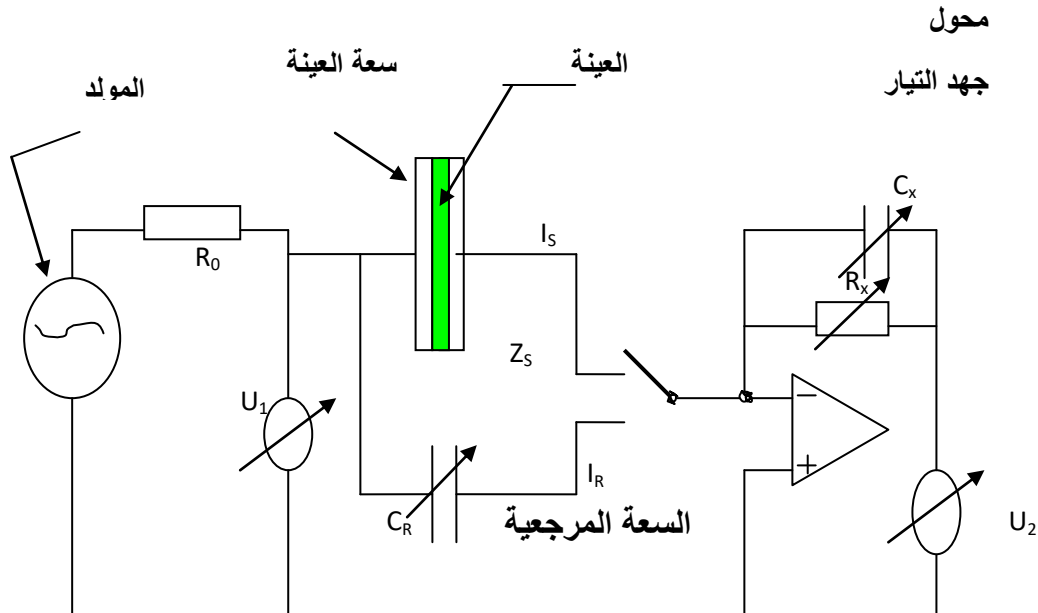
$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + \sigma'(\omega) \quad \dots\dots (45)$$

حيث σ_{dc} هي الناقلية الكهربائية المقاسة في التيار المستمر وهي في الواقع تشير إلى ظاهرة انتشار حاملات الشحن. $\sigma'(\omega)$ يشير إلى التوصيل الاستقطابي الناتج عن إعادة توجيه ثنائيات القطب لحاملات الشحن. نظرًا للتعبيرات المختلفة الممكنة للخصائص السعوية والناقلية للمواد، هناك العديد من الطرق لوصف استجابة النظام أثناء تجربة (CIS)، وبناءً على قياسات G و C، يمكننا على سبيل المثال تمثيل ما يلي، عند درجة حرارة معينة:

- التطورات في المركبة الحقيقية أو الخيالية للناقلية الكلية σ_{ac} بدلالة التردد في مقياس لوغاريتمي.
- التطورات في المركبة الحقيقية أو الخيالية للسماحية الكهربائية بدلالة التردد في مقياس شبه لوغاريتمي.

1.3.4.ii التركيب التجريبي

تعتبر العينة المدروسة العازل للمكثف، حيث يتم إدخاله في دائرة متصلة بجهاز قياس استقطابي كهربائي "NOVOCONTROL"، ويعمل هذا الجهاز وفقًا لمبدأ توازن جسر (Wheatstone) الشكل (11.ii) حيث تحتوي إحدى الفروع على العينة، بينما تتكون الأخرى من دائرة موازية من المقاومات والسعات المتغيرة.



الشكل (12.ii): مخطط مبدأ عمل جهاز CIS.

يتيح هذا الجهاز قياس الممانعة المركبة للعينة التي يمكن أن تتراوح مقاومتها من 1 إلى $10^{14} \Omega$ لترددات تتراوح بين 10^{-4} و 10 MHz في مجال درجة حرارة يتراوح من -150 إلى 400°C .

يرسل المولد U_1 جهداً في المدخل، والجهاز مزود بمقاومة حماية R_0 ، ويحتوي على مفتاح تلقائي يتأرجح لقياس العينة (ثم يأخذ متوسط ثلاث قياسات متتالية)، ثم لقياس سعة مرجعية يُشار إلى Z_S و I_S على التوالي بممانعة العينة والتيار الذي يمر بها، وتعيد سعة المرجع C_R إنتاج الإشارة الصادرة عن العينة دون انقطاع مما يسمح لنا بالحصول على نتائج أفضل مقارنة بقياس تم إجراؤه فقط على العينة، تعطي الوضع الأول للمفتاح قراءة V_R للجهد المرجعي وزيادة الممانعة تسمى Z_{me} .

بالإشارة إلى الجهد الذي يوفره المولد، و Z_R ممانعة المرجع يمكننا كتابة ما يلي:

$$V_G = \frac{Z_2 V_G}{(Z_1 + Z_2)} \dots \dots \dots (46)$$

حيث:

$$Z_2 = \frac{Z_G Z_{me}}{(Z_G + Z_{me})} \quad \text{و} \quad Z_1 = Z_{\acute{e}ch}$$

يكون:

$$V_R = \frac{V_G Z_G Z_{me}}{(Z_{\acute{e}ch} Z_G + Z_{\acute{e}ch} Z_{me} + Z_G Z_{me})} \dots \dots \dots (47)$$

عندما يغير المفتاح الوضع، يقرأ:

$$V_{\acute{e}ch} = \frac{Z'_1 V_G}{(Z'_1 + Z'_2)} \quad \text{Où} \quad Z'_1 = \frac{Z_{\acute{e}ch} Z_{me}}{(Z_{\acute{e}ch} + Z_{me})} \quad \text{et} \quad Z'_2 = Z_G$$

نحصل على:

$$V_{\acute{e}ch} = \frac{V_G Z_{\acute{e}ch} Z_{me}}{(Z_{\acute{e}ch} Z_G + Z_{\acute{e}ch} Z_{me} + Z_G Z_{me})} \dots \dots \dots (48)$$

إذا بقيت قيمة V_G ثابتة في الحالتين مما تم التحقق منه لاحقاً باستخدام جهاز قياس الجهد عالي التردد (H.F) يمكن كتابة قيمة الجهد عند مدخل الدارة على النحو التالي:

$$\frac{V_{\acute{e}ch}}{V_G} = \frac{Z_{\acute{e}ch}}{Z_G} \dots \dots \dots (49)$$

نظرًا للممانعة العالية للعينة والسعة الكهربائية (C_R)، نقوم بإدراج دائرة تضخيم تحتوي على مضخم عمليات (amplificateur opérationnel) ومقاومة قابلة للتغيير (R_X) وسعة قابلة للتغيير (C_X)، وبعد تضخيم الجهد U_2 عبر العينة، نقوم بمقارنته بجهد المدخل U_1 .

Z_X : ممانعة المضخم (محول تيار إلى جهد). يمكننا حسابها باستخدام قياس ممانعة المرجع Z_R (المعروفة).

$$Z_X = -m_R Z_R \dots\dots\dots (50)$$

حيث:

$$Z_R = \frac{-i}{2\pi \cdot f \cdot C_R}, m_R = \frac{U_{2R}}{U_{1R}} \dots\dots\dots (51)$$

نعلم أن:

$$I_S = \frac{-U_{2S}}{Z_X} \dots\dots\dots (52)$$

و

$$Z_S = \frac{U_{1S}}{I_S} = \frac{-U_{1S}}{U_{2S}} \cdot Z_X \dots\dots\dots (53)$$

لذلك؛

$$Z_S = \frac{m_R}{m_S} Z_R \dots\dots\dots (54)$$

$$m_S = \frac{U_{2S}}{U_{1S}} \dots\dots\dots (55)$$

قبل البدء في عملية القياس، يجب إدخال البيانات في الجهاز، والتي ستسمح له بتقييم الناقلية، وهذه البيانات تشمل: مساحة الأقطاب، سمك العينة، وسعة المساحة غير المستخدمة بواسطة العينة، بالإضافة إلى نطاق درجات الحرارة والترددات التي نرغب في العمل بها.

بالنسبة لهذا الجهاز، يتم الاحتفاظ بدرجة حرارة القياس ثابتة عبر نظام يستخدم تدفقا من النيتروجين، حيث يتم مراقبة ضغطه بواسطة مستشعر من البلاطين يقع في قاع وعاء به نيتروجين سائل يعمل كمصدر، وقبل وصوله إلى العينة، يتم تسخين تدفق الغاز الناتج من تبخير السائل في الوعاء.

باستخدام هذا الجهاز، يمكن قياس الممانعة المركبة للعينات التي يمكن أن تتراوح مقاومتها بين 1 و 10^{14} ohms لترددات تتراوح بين 10^{-3} Hz و 10 MHz، حيث أظهرت دراسة أولية أن النتائج التجريبية قابلة للتكرار مع نسبة الخطأ 3.5%.

2.3.4.ii. نموذج هافريلياك-نيغامي

تم تطوير نموذج هافريلياك-نيغامي المتمثل في المعادلة (56) بعد تعديلات على نموذج ديبي الكلاسيكي، حيث تم اقتراح المعادلة بناءً على افتراض أن الاسترخاء الكهربائي في المركبات النانوية و البوليميرات [31]، يحدث من خلال حركة دورانية لثنائيات القطب، وتعتمد المعادلة على نظرية الحركة البراونية، والتي تنص على أن حركة الجسيمات الصغيرة في السائل تشبه حركة الجسيمات في سائل مضطرب.

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_\infty + \frac{\mathcal{E}_s - \mathcal{E}_\infty}{(1 + (i\omega\tau)^{-\alpha})^\beta} \dots\dots\dots (56)$$

حيث: \mathcal{E} : ثابت العزل الكهربائي، \mathcal{E} : ثابت العزل الكهربائي منخفض التردد، \mathcal{E}_∞ : ثابت العزل الكهربائي عالي التردد، ω : التردد الزاوي، τ : زمن الاسترخاء.

α : يمثل عرض طيف الاسترخاء، وقيم α قريبة من 1 تشير إلى طيف توزيع ضيق (نموذج ديبي

التقليدي)، بينما قيم α أقل من 1 تشير إلى توزيع أوسع.

β : يمثل ميل طيف الاسترخاء. قيم β قريبة من 0 تشير إلى طيف متمائل حول التردد الأقصى

للاسترخاء، بينما قيم β أكبر من 0 تشير إلى طيف مائل نحو الترددات المنخفضة.

في حالة ثنائيات القطب، يمكن اعتبار القوة الخارجية المؤثرة عليها هي المجال الكهربائي المتغير،

ويؤدي هذا المجال إلى دوران ثنائيات القطب، ومع ذلك فإن ثنائيات القطب تتفاعل مع بعضها البعض ومع

الجزئيات الأخرى في البوليمر، ويؤدي هذا التفاعل إلى مقاومة دوران ثنائيات القطب.

5.11. المراجع

- [1]. G. Weigel, N., Männel, M. J., & Thiele, J. (2021). Flexible materials for high-resolution 3D printing of microfluidic devices with integrated droplet size regulation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(26), 31086-31101.
- [2]. Shan, W., Zhong, H., Mo, H., Zhao, S., & Liu, P. (2021). Epoxy acrylate-based shape memory polymer via 3D printing. *Express Polymer Letters*, 15(12).
- [3]. Feng, Y., Deng, Q., Hu, J., Peng, C., Wu, Q., & Xu, Z. (2019). Study on gel weight fraction of ultraviolet-cured acrylic adhesives. *Chemical Papers*, 73, 517-524.
- [4]. Tice, R. R., Nylander-French, L. A., & French, J. E. (1997). Absence of systemic in vivo genotoxicity after dermal exposure to ethyl acrylate and tripropylene glycol diacrylate in Tg. AC (v-Ha-ras) mice. *Environmental and molecular mutagenesis*, 29(3), 240-249.
- [5]. Nylander-French, L. A., & French, J. E. (2000). Comparative in vitro cytotoxicity of ethyl acrylate and tripropylene glycol diacrylate to normal human skin and lung cells. *In Vitro Cellular & Developmental Biology-Animal*, 36, 611-616.
- [6]. Gridi-Bennadji, F., Lecomte-Nana, G., Mayet, R., Bonnet, J. P., & Rossignol, S. (2015). Effect of organic modification on the thermal transformations of abentonite during sintering up to 1250° C. *Bulletin of Materials Science*, 38, 357-363.
- [7]. Babahoum, N., & Ould Hamou, M. (2021). Characterization and purification of Algerian natural bentonite for pharmaceutical and cosmetic applications. *BMC chemistry*, 15, 1-11.
- [8]. Emmerich, K., Wolters, F., Kahr, G., & Lagaly, G. (2009). Clay profiling: the classification of montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, 57(1), 104-114.
- [9]. Grim, R. E., & Kulbicki, G. (1961). Montmorillonite: high temperature reactions and classification. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 46(11-12), 1329-1369.
- [10]. Jeffrey J. W. (2000). *Method In X-R Cristallography Et Radiographie*.
- [11]. Le Quere, J. L., & Semon, E. (1998). Le couplage Chromatographie en Phase Gazeuse-Spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (CPG/IRTF) dans l'analyse des acides gras d'origine biologique. *Analisis Mag*, 26, M40-M44.
- [12]. Han. Y. (2014). Thèse de doctorat, University of Kentucky
- [13]. Ouaches, R., & Devallez, B. (1988). *chimie générale*, 4 eme-éd. Paris: OPU-Alger, 449-185.
- [14]. Romero, M., Martín-Márquez, J., & Rincón, J. M. (2006). Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(9), 1647-1652.
- [15]. Perrin. S. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne
- [16]. Arrhenius, S. (1889). Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 4(1), 226-248.
- [17]. Ligeró, R. A., Vázquez, J., Villares, P., & Jimenez-Garay, R. (1991). A study of the crystallization kinetics of some Cu-As-Te glasses. *Journal of materials science*, 26, 211-215.
- [18]. Kissinger, H. E. (1957). Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical chemistry*, 29(11), 1702-1706.
- [19]. Augis, J. A., & Bennett, J. E. (1978). Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. *Journal of thermal analysis*, 13, 283-292.
- [20]. Blaine, R. L., & Kissinger, H. E. (2012). Homer Kissinger and the Kissinger equation. *Thermochimica acta*, 540, 1-6.
- [21]. Matusita, K., & Sakka, S. (1980). Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis—criterion on application of Kissinger plot. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 38, 741-746.
- [22]. Ozawa, T. (1965). A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the chemical society of Japan*, 38(11), 1881-1886.

- [23]. Ozawa, T. (1992). Estimation of activation energy by isoconversion methods. *Thermochimica acta*, 203, 159-165.
- [24]. Boswell, P. G. (1980). On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 18(2), 353-358.
- [25]. Abthagir, P. S., Saraswathi, R., & Sivakolunthu, S. (2004). Aging and thermal degradation of poly (N-methylaniline). *Thermochimica acta*, 411(2), 109-123.
- [26]. Holland, B. J., & Hay, J. N. (2002). The value and limitations of non-isothermal kinetics in the study of polymer degradation. *Thermochimica acta*, 388(1-2), 253-273.
- [27]. Chetana, P. R., Siddaramaiah, X., & Ramappa, P. G. (2005). TGA studies of metoclopramide complexes of cobalt (II) in the solid state. *Thermochimica acta*, 425(1-2), 13-21.
- [28]. Macdonald, J. R. (1974). Binary electrolyte small-signal frequency response. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 53(1), 1-55.
- [29]. Jonscher, A. K. (1999). Dielectric relaxation in solids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 32(14), R57.
- [30]. Golin, S. (1963). Polarization conductivity in p-type germanium. *Physical Review*, 132(1), 178.
- [31]. Metaxas, A. A., & Meredith, R. J. (1983). *Industrial microwave heating* (No. 4). IET.

الفصل الثالث

تحضير ودراسة وتحليل البنتونيت المحلي

III. 1. مقدمة

شهدت الخزفيات تطورا سريعا وهذا ما جعل مراكز البحث والمخابر المختصة في دراستها توجه اهتمامها ومحاور أبحاثها تجاه الخزفيات، وقد أدى هذا الاهتمام المتزايد إلى توسيع مجالات استعمال الخزفيات في التكنولوجيا الحديثة، حيث اقتحمت منتجاتها في مختلف الميادين كالمنتجات الكهربائية، والمنتجات البيو خزفية (ترميم العظام والأسنان) [2.1]، ومنتجات بيئية تخص تصفية المياه، كما استعملت في إنتاج المواد العازلة والمواد الكاشطة والبلاط.

يهدف هذا الفصل إلى دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية والحرارية للبنتونيت الخام بعد معالجته حراريا، حيث قسم بدوره إلى ثلاث محاور أساسية:

المحور الأول: وفيه تناولنا دراسة نظرية حول الخزفيات وتطبيقاتها وكيفية تحضيرها.

المحور الثاني: فقد تمت فيه دراسة طين البنتونيت المحلي كمادة أولية في التحضير، وكذلك التحاليل المجراة عليه لمعرفة الخصائص الفيزيوكيميائية، والتي شملت التحليل الكيميائي، والتحليل الحراري التفاضلي (DTA)، والتحليل الحراري الكتلتي (TGA)، والتحليل بواسطة أشعة السينية (XRD)، والتحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، وتم الاستعانة أيضا بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، وتهدف هذه الدراسة و هذه التحاليل لمعرفة تركيب هذه المواد، ومختلف الظواهر الحادثة فيها وسلوكها أثناء المعالجة الحرارية.

المحور الثالث: نتناول دراسة التحولات الطورية بدلالة درجة الحرارة، وبعدها قمنا بدراسة وحساب معاملات و ثوابت تحولاتها الطورية من طاقة التنشيط، و معاملات أفرامي لمرحلة تفكك الهيدروكسيل (OH-) من البنتونيت عند معالجتها بطريقتين مختلفتين: بثبوت درجة الحرارة، وبتغيرها، وهذا باستعمال جهازي التحليل الحراري التفاضلي (DTA)، والتحليل الحراري الكتلتي (TGA).

المحور الأول :

III. 2. عموميات حول الخزفيات

يتم استخدام مصطلح الخزفيات لوصف مواد صلبة تتشكل بالتعرض للحرارة وأحياناً للضغط [3]، وغالباً ما تصنع من مواد غير عضوية وغير معدنية، وتشمل الخزفيات عادةً مركبات الألومينا والسليكا (SiO_2 ، Al_2O_3)، وتُعدّ أبسط نوع من الخزفيات وفقاً لتعريف كينجيري [4].

III. 1.2. تعريف المواد الخزفية

يُعرف الخزف بأنه مادة صلبة تتكون أساساً من مواد غير معدنية وغير عضوية، وتحصل عادةً على شكلها النهائي بعد المعالجة الحرارية، وتُصنّف الخزفيات إلى نوعان:

- **الخزفيات التقليدية** : تتواجد هذه المواد في الطبيعة بشكل وافر، وتكون عادة عبارة عن مركبات سليكاتية أو المينوسليكاتية مشتقة من مواد أولية طبيعية، ويتم استخراجها بسهولة عموماً.
- **الخزفيات التقنية** : فتكون أساساً عبارة عن مركبات لا سليكاتية عالية النقاوة، تحضر انطلاقاً من مواد أولية، مرت بمعالجة كيميائية وحرارية.

III. 2. 2. البنية المجهرية

يعتقد بيزو: أن جميع الأطوار والعيوب في البنية يمكن أن تنعكس على البنية المجهرية التي تحدد العديد من خصائص المواد، وبالمقابل، يرى باسك: أن البنية المجهرية تؤثر على توزيع حجم وشكل الحبيبات والمسافات، وتكوين الأطوار، وطبيعة الحدود الحبيبية والعيوب، وتجانس التركيب [5]. وتتميز بعض الخزفيات بتركيب بنيوي متعدد الأطوار، حيث يتمثل كل طور في تجمع لبلورات صغيرة أو حبيبات، ويتم فيه فصل الحدود الحبيبية بين الأطوار، ويتميز الخزف أيضاً بعدم وجود مسافات أو شقوق موزعة في حجم المادة.

III. 3.2. تطبيقات الخزفيات

- **التطبيقات الكهربائية**: حيث تستخدم الخزفيات في صناعة المكونات الإلكترونية مثل المكثفات والمرشحات وأجهزة الدارات الكهربائية.
- **التطبيقات النووية**: حيث تستخدم الخزفيات في صناعة الأغشية الواقية للمفاعلات النووية والجدران الحاجزة للإشعاع.
- **التطبيقات الميكانيكية**: حيث تستخدم الخزفيات في صناعة أجزاء الآلات والماكينات والأدوات الصناعية، مثل: أجزاء آلة الاحتراق الداخلي للسيارات وأدوات القطع.

- **التطبيقات الحرارية:** حيث تستخدم الخزفيات في صناعة العوازل الحرارية ومبطنات الأفران.
 - **التطبيقات البيولوجية:** حيث تستخدم الخزفيات في صناعة الأسنان الاصطناعية والمفاصل الصناعية والمستحضرات الصيدلانية.
- ويمكن استخدام الخزفيات في العديد من التطبيقات الأخرى، وتتواجد في الحياة اليومية بشكل واسع، مما يدل على أهمية هذه المادة في الصناعات التكنولوجية المختلفة.

III. 4.2. تحضير الخزفيات

تُستخدم المواد الخام المستخدمة في إعداد المنتجات الخزفية عموماً على شكل مسحوق ناعم يُعرف باسم الطين أو السميقي، ويتوفر هذا الطين بكميات كبيرة في الطبيعة بشكل شائع، ويتكون الطين أساساً من المركبات السيراميكية أو الألومينوسيراميكية مثل: السيليكات والألومينا، بالإضافة إلى شوائب مثل: الكاولين والكوارتز وغيرها، كما تحضر بعض المنتجات الخزفية من مواد غير سيراميكية مشتقة من الصخور النارية، وذلك بمعالجة حرارية وكيميائية، مثل: الأكسيدات وأكسيد الألومنيوم وأكسيد الحديد وغيرها.

III. 5.2. التحضير والتنشيط

يتم خلال هذه المرحلة سحق المواد الأولية وتنقيتها للحصول على مسحوق مثالي ذو حبيبات صغيرة (أقل من $1 \mu\text{m}$) عديمة التكتل وذات أشكال منتظمة، ويتم ذلك من خلال عدة طرق للسحق، مثل: السحق الكروي، والسحق الهزاز، والسحق الكهربائي، والطحن بالترددات العالية، و السحق بالموجات فوق الصوتية.

III. 3. التليد

III. 1.3. تعريف التليد

يُعتبر التليد آخر مرحلة من مراحل تحضير قطعة خزفية، وهو ظاهرة جد معقدة، ولا يوجد تفسير دقيق لها، إلا أنه أعطي لها تفسير مختصر: فالتليد معالجة حرارية تعدينية تسمح لمجموعة من الحبيبات تحت تأثير درجة الحرارة، بالتجمع والتكثيف، بشرط أن تكون درجة الحرارة أقل من درجة انصهار المادة المعالجة [6-8]، إلا أنه يمكن أن يكون التليد بوجود طور سائل.

III. 2.3. تأثير عملية التليد على العينات

تؤثر عملية التليد على العينات بحيث:

-تحسن في الخصائص الميكانيكية.

-زيادة في عدد الروابط بين الحبيبات وكذا شدة التماسك بينها.

- نقص في الأبعاد الأولية للعينة وزيادة في الكتلة الحجمية.
- نقص في الطاقة السطحية الإجمالية للمادة نتيجة نمو الحبيبات.

4.iii. آليات التحولات الطورية :

تعتمد اغلب التحولات الطورية للمواد على ظاهرة الانتشار، ومن بينها تفاعلات الترسيب لتكوين أطوار جديدة، وكل تحول طوري يمر بمرحلتى التنوي والنمو.

1.4.iii. التنوي

التنوي هو عملية تكوين طور جديد أو بنية جديدة من الذرات أو الجزيئات، وهو مرحلة حساسة لوجود الشوائب، حيث يمكن للشوائب أن تؤثر على سرعته وحجم النوي الناتجة.

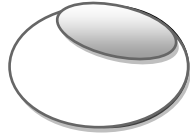
وينقسم التنوي إلى نوعين رئيسيين:

- **التنوي المتجانس:** يحدث هذا النوع من التنوي في جميع أنحاء النظام [9]، حيث لا توجد شوائب أو عيوب سطحية.
- **التنوي اللامتناهي:** يحدث هذا النوع من التنوي على سطح النظام، حيث توفر الشوائب أو العيوب السطحية مواقع مناسبة لتكوين النوي.

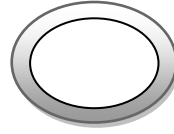
2.4.iii. النمو

نمو البلورات هو عملية تشكل البلورات عن طريق انتشار الذرات أو الجزيئات من الطور السائد إلى النوي، ويحدد معدل نمو النوي بعاملين [11.10]:

- **عامل معدل الانتشار:** ويمثل سرعة انتقال الذرات أو الجزيئات من الطور السائد إلى النوي.
 - **عامل الإجهادات المؤثرة على النوي:** وهي القوى التي تحاول تغيير شكلها أو حجمها.
- وتتعلق السرعة الكلية لأي تحول طوري أساساً، بسرعة كل من عمليتي التنوي والنمو، فإذا كانت سرعة النمو ثابتة هي نفسها في جميع الاتجاهات؛ فإن النمو يكون موحد الخواص، أما إذا كانت سرعة النمو مختلفة؛ فيكون النمو متباين الخواص الشكل (1.iii)، حيث يكون النمو سريعاً جداً إلى أبعد الحدود على طول السطح، والحبيبة تغطي فوراً بطبقة رقيقة من الطور الجديد، وتكون السرعة محتوية على مركبتين إحداهما مماسية لانتهائية، والآخرى قطرية محدودة، ومن أهم العوامل لنمو النويات التي يجب مراعاتها هو تطور اتجاه الطور، حيث أنه يمكن أن يتطور الطور الجديد إما خارج الحبيبة، وهذا ما يسمى بالتطور الخارجي، وإما داخل الحبيبة، ويسمى بالتطور الداخلي الشكل (2.iii)، كما يعتمد أيضاً اتجاه التطور على طبيعة العيوب النقطية للمحلول الصلب الناتج، وهو ما يشابه نمو أكسيد من معدن [12].



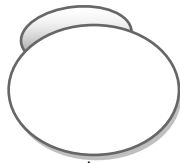
نمو متباين المناحي



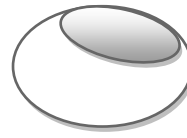
نمو متماثل المناحي

الشكل (1.111): نموذج النمو للحبيبة [10].

ويتم نمو النوية في عدة خطوات أساسية، تحدث في مختلف مناطق التفاعل، ومن بين هذه الخطوات هي التفاعلات البينية (سطوح بينية) ومراحل الانتشار، ويمكن أن تحدث التفاعلات البينية إما على السطح البيني الداخلي (بين صلب- صلب)، أو على السطح البيني (بين الطور الصلب النهائي - غاز).



تطور نحو الخارج



تطور نحو الداخل

الشكل (2.111): تمثيل تطور المرحلة الجديدة [10]

المحور الثاني :

III 1.5. المواد الأولية المستعملة

استعملنا في دراستنا نوعا من الأطيان عالية الجودة الموجودة في الجزائر، والتي تحصلنا عليها من منطقة مغنية و المنتجة من قبل الشركة الوطنية للمنتجات المنجمية غير الحديدية والمواد المفيدة (ENOF) و المسمى بنتونيت، حيث يتميز بحجم حبيبي صغير جدا.

III 2.5. تحليل المواد الأولية المستعملة

III 1.2.5. التحليل الكيميائي

تم تحليل عينة البنتونيت الخام سابقا من طرف الباحثين بواسطة جهاز فلورة الأشعة السينية، وذلك من اجل معرفة نسبة كل من SiO_2 و Al_2O_3 ، وكذا الشوائب المتواجدة بالمادة الأولية، فكانت نتائج التحليل كما هي موضحة في الجدول (1.III).

الجدول (1.III): التحليل الكيميائي لعينة البنتونيت الخام المحلي [14.13].

المكونات	PAF	As	TiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2
النسبة (%وزنا)	11	0.05	0.2	0.8	0.5	0.3	1.1	1.2	14.7	69.4

يشير تحليل النتائج إلى أن SiO_2 و Al_2O_3 هما المكونان الرئيسيان الموجودان في العينة المدروسة، حيث كانت نسبة محتويات (SiO_2) هي: 69.4% ، و نسبة (Al_2O_3) هي: 14.7%.

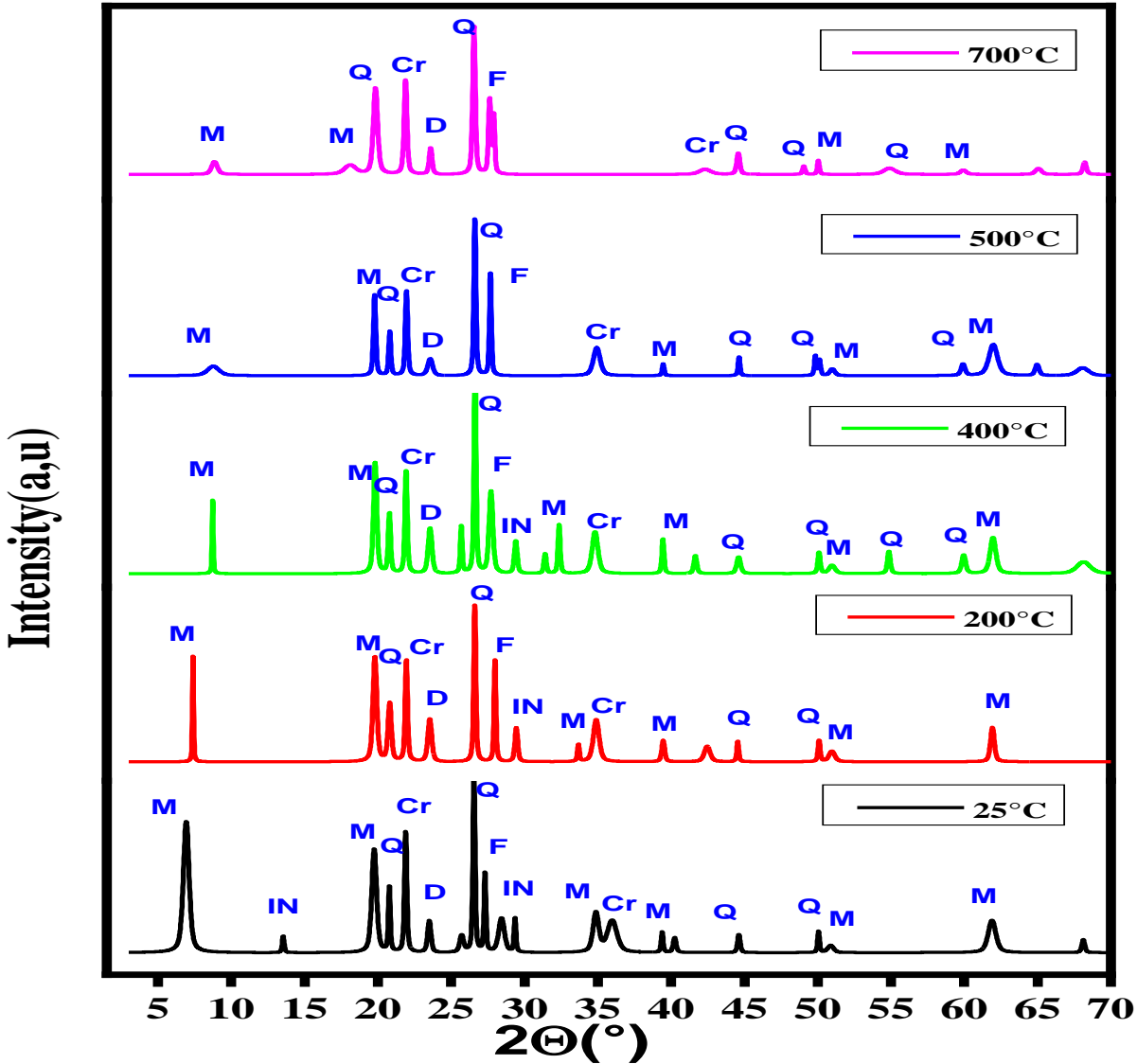
III 2.2.5. التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية (XRD)

– تحضير وتليد عينة البنتونيت:

حضرنا تسع عينات من مسحوق طين بنتونيت مغنية، ثم تمت كلسنتها في درجات الحرارة التالية (200، 400، 500، 700، 800، 1000، 900 و 1100 °C) بواسطة فرن كهربائي نوع (ST-1800MX) تحت درجة حرارة قصوى وصلت إلى 1200 °C وسرع تسخين 10 °C/min ، وبعد مرور الوقت اللازم للتليد ثم تبرد العينات آليا ببطء داخل الفرن باستعمال نفس شروط التسخين، ولمدة ساعتين.

أخذنا كمية من المساحيق السابقة المعالجة حراريا، وحللناها بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية، فبين لنا التحليل أن المساحيق تحتوي على عدة أطوار، كما هو موضح في الشكل (3.III)، و تمت المقارنة بالاستعانة ببطاقة (ASTM)، حيث يتضح ان معظم خطوط الانعراج تابعة لطور المونتموريلونيت (M) والمقابلة للقيم الزوايا 2θ التالية: 6.91- 19.65- 34.88- 39.37- 50.92- 61.9، مع وجود بعض الخطوط

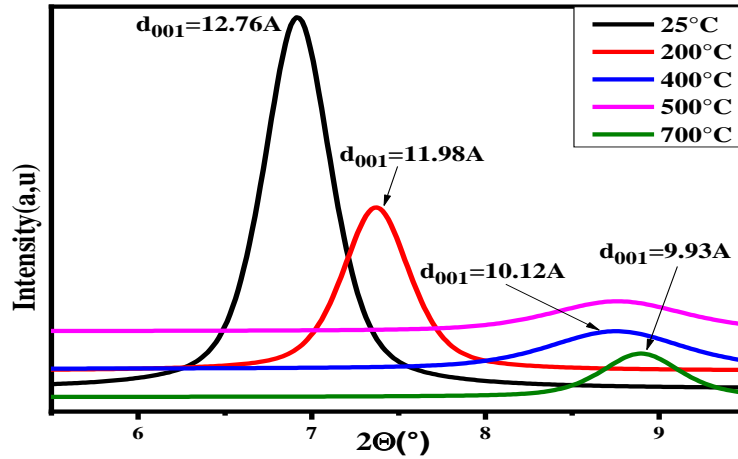
التابعة للكوارتز (Q) عند الزوايا 2θ التالية: 20.84- 26.52 ، كما يوجد خطوط انعراج خاصة بـ: فلديسبار (F)، دوليميت (D)، انديالييت (IN) وكريستوباليت (Cr).



الشكل (3. III): منحنى انعراج الأشعة السينية لمسحوق البنتونيت الخام قبل وبعد المعالجة الحرارية عند 400، 500، 200 و 700°C، حيث: المونتموريلونيت (M)، الكوارتز (Q)، فلديسبار (F)، دوليميت (D)، انديالييت (IN) وكريستوباليت (Cr).

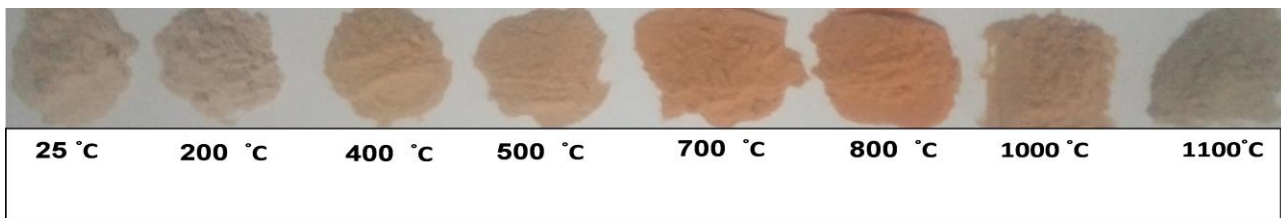
نلاحظ إن هناك تشابه كبير في قمم خطوط الانعراج عند العينات قبل وبعد المعالجة الحرارية عند 200، 400 و 500°C، إلا انه هناك تناقص في القمة (001)، والتي تحدد طور المونتموريلونيت الناجمة عن عملية التجفيف، أي خروج ماء الرطوبة، حيث هناك انزياح في الزاوية 2θ ، ويتضح جليا في انخفاض المسافة الفاصلة d_{001} المميزة لطور المونتموريلونيت كما يبينه الشكل (4. III)، و ذلك من تغير قيمة المسافة

الفاصلة من $d_{001}=12.76 \text{ \AA}$ للعينة غير المعالجة الى $d_{001}=11.9 \text{ \AA}$ للعينة المعالجة عند 200°C ثم إلى القيمة $d_{001}=9.93 \text{ \AA}$ للعينة المعالجة عند 700°C ، وهذا يتفق مع الدراسات [15-17].



الشكل (4.iii): منحنى انعراج الاشعة السينية للقمة (001) لطور المونتموريلونيت لعينات البنتونيت الخام قبل وبعد المعالجة الحرارية عند 200°C ، 400°C ، 500°C و 700°C .

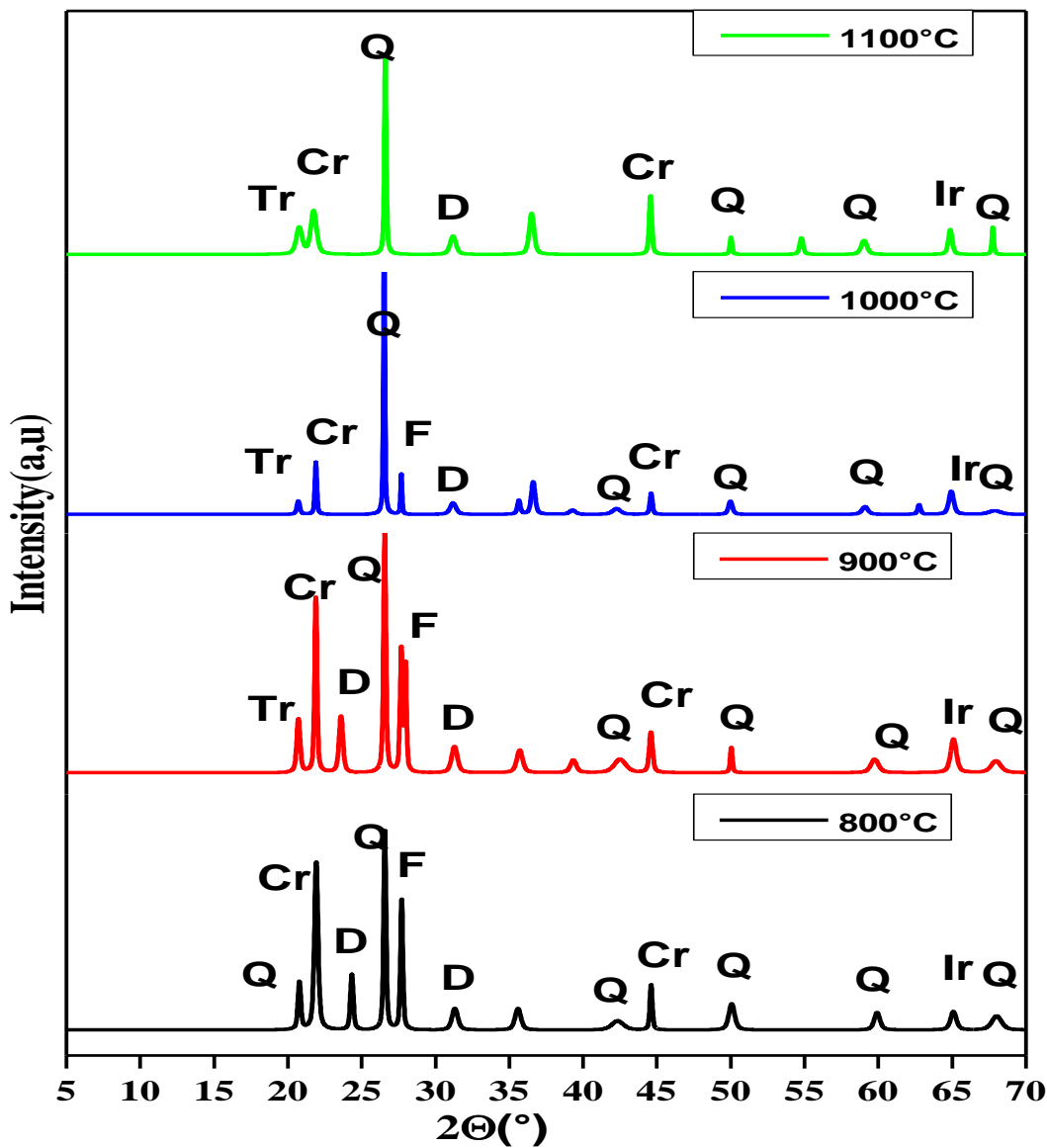
مع استمرار المعالجة الحرارية لدرجات الحرارة فوق 700°C الشكل (6.iii) يجعل بيتا كوارتز يتطور تدريجياً ليؤدي إلى اختفاء طور المونتموريلونيت [18]، وهذا ما لاحظناه في اختفاء القمم (001) و (060) المميزتين لهذا الطور، حيث تمت عملية نزع هيدروكسيل (-OH) من طبقة ثماني السطوح (T-O-T)، وذلك بتفكك هيكل المونتموريلونيت بسبب تكسر روابط (-OH) وتبدأ هذه العملية من درجة الحرارة 500°C إلى 700°C ، ان ارتفاع درجة الحرارة المعالجة فوق 800°C أدى إلى ظهور طور لا بلوري وهذا ما لاحظناه في تغير الزاوية 2θ بين 15° و 25° ، كما لاحظنا ظهور قمة مميزة لأكسيد الحديد عند $d=2.85 \text{ \AA}$ ، وهذا ما يرجح فكرة سبب تغير لون المسحوق إلى البني المحمر، والذي يمكن تفسيره بوجود أكسيد الحديد الموضح في الدراسة (أكسيد الكالسيوم الممزوج بأكسيد الحديد يعطي ألواناً حمراء أو صفراء مختلفة) [19] كما في الشكل (5.iii).



الشكل (5.iii): تغيرات لون عينات البنتونيت الخام باختلاف درجة حرارة المعالجة.

ان قمم الانعراج المهيمنة بعد المعالجة عند 900°C تنتمي إلى الكوارتز، تريديميت، كريستوباليت، وما إلى ذلك، وقد تكون الشدة المتزايدة لذروة SiO_2 ناتجة أيضًا عن تكوين مادة جديدة من تفكك طور المونتموريلونيت بعد 900°C ، وكلما زادت درجة حرارة المعالجة فوق 900°C ؛ أدت إلى حدوث تحول بيتا-الكوارتز إلى بيتا-تريديميت [18]، كما لاحظنا ظهور بعض القمم الدالة على الكوارتز، واختفاء قمة فلديسبار لتحوله إلى طور لا بلوري.

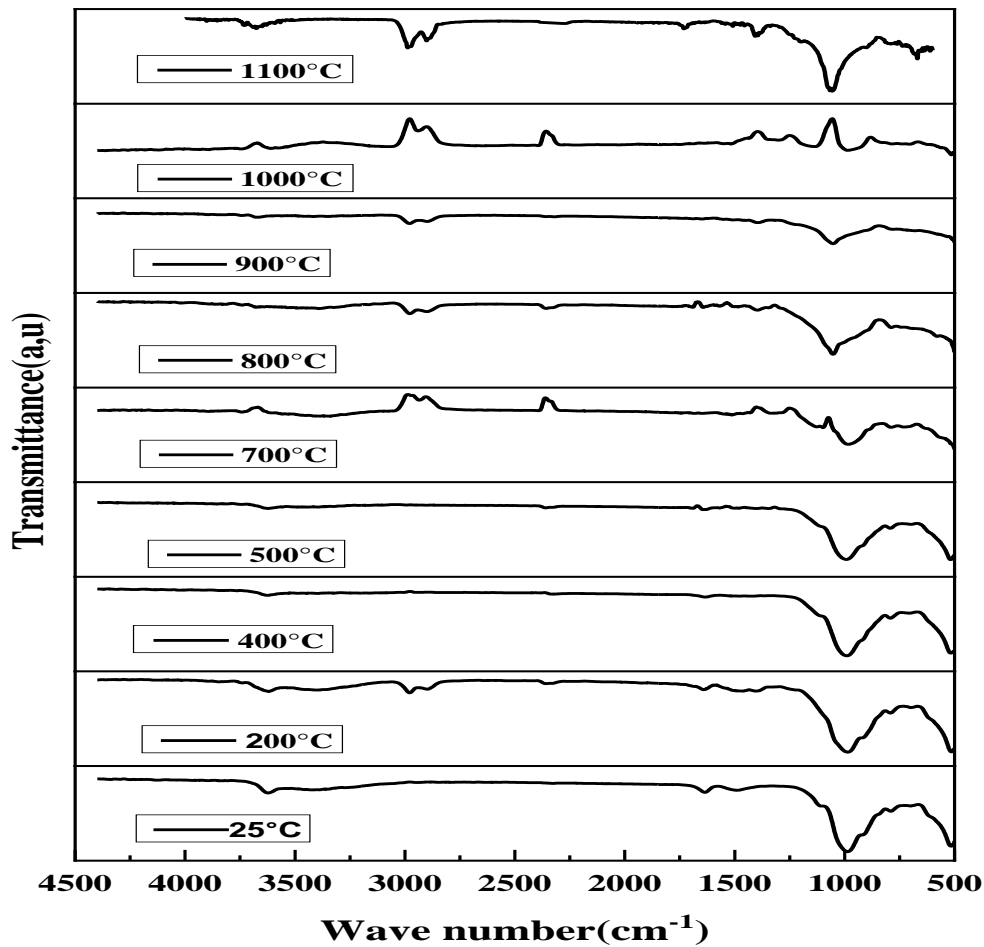
كما يظهر طور بيتا-كريستوباليت للعيينة المعالجة عند درجة الحرارة 1000°C [18].



الشكل (6. III) : منحنى انعراج الأشعة السينية لعينات البنتونيت الخام بعد المعالجة الحرارية عند 800°C ، 900°C ، 1000°C و 1100°C . حيث: الكوارتز (Q)، فلديسبار (F)، دوليميت (D)، تريديميت (Tr) و كريستوباليت (Cr).

III 3.2.5. التحليل بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

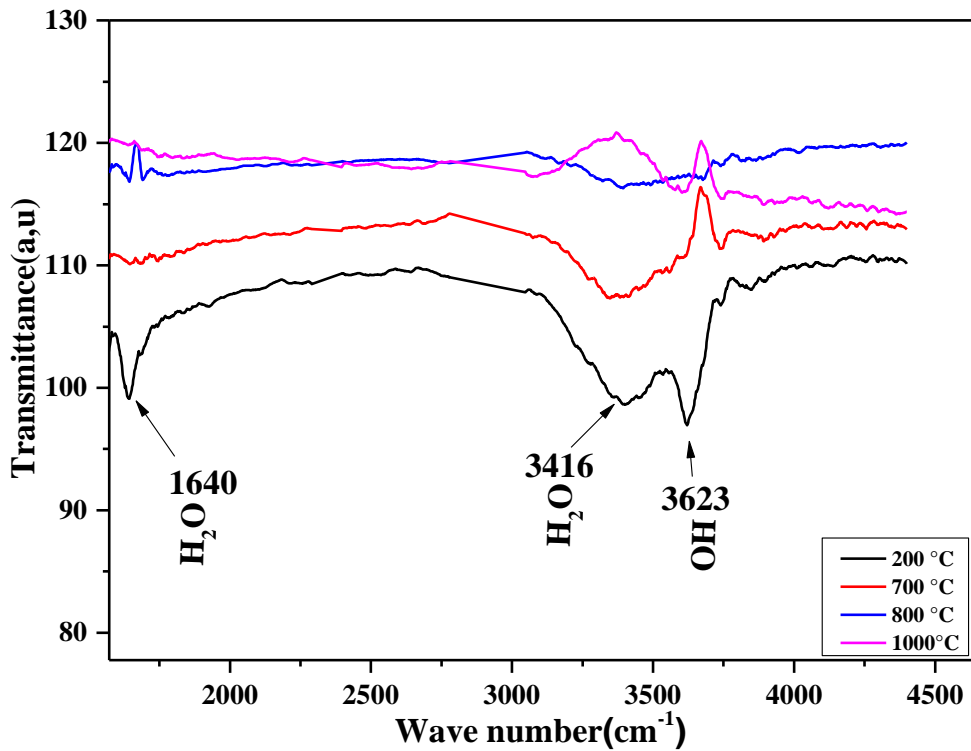
قمنا بتحليل مسحوق بنتونيت مغنية، و المعالج عند مختلف درجات الحرارة بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء، فعند امتصاص المادة للأشعة تحت الحمراء، يحدث اهتزاز لروابطها، ومنها يمكن معرفة جميع الروابط الموجودة في المادة في مجال ترددات الطيف المحصور بين 400 و 4000 cm^{-1} ، وهذا من خلال مقارنة قمم الامتصاص مع اطياف مرجعية اخرى اجريت على مواد معروفة مسبقا، كما يوضحه الشكل (7.III) ، حيث قمنا بتقسيم الطيف إلى منطقتين:



الشكل (7.III) : طيف الأشعة تحت الحمراء لعينات البنتونيت الخام قبل وبعد المعالجة الحرارية عند 500، 400، 200، 700، 800، 900، 1000 و 1100°C .

المنطقة الأولى (a): وهي تضم الترددات المحصورة بين $1600-4000 \text{ cm}^{-1}$ ، وتتعلق باهتزاز عصابات الهيدروكسيل (OH). أما المنطقة الثانية (b): منطقة الطيف $400-1600 \text{ cm}^{-1}$ تبين هذه الاهتزازات عموما (SiO_4) لرباعي السطوح (Tetrahedral).

1- منطقة الطيف $1600-4000 \text{ cm}^{-1}$: بالنسبة للشكل (8.III)، أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للعينة، المعالجتين عند درجة الحرارة 25 و 200°C حزمتي امتصاص قوية الشدة عند الترددات 3416 cm^{-1} و 3623 cm^{-1} ، وتعود إلى اهتزاز امتطاط الآصرة (-OH)، وهيدروكسيل بين طبقات ثماني السطوح و رباعي السطوح [22.21.20]، كما توجد حزمة أخرى أقل شدة عند التردد 1640 cm^{-1} ، وهي ناتجة عن التواء الاهتزاز للرابطة (H-O-H) غير متماثلة و (OH)، وهي تخص الماء في هيكلية البنتونيت.

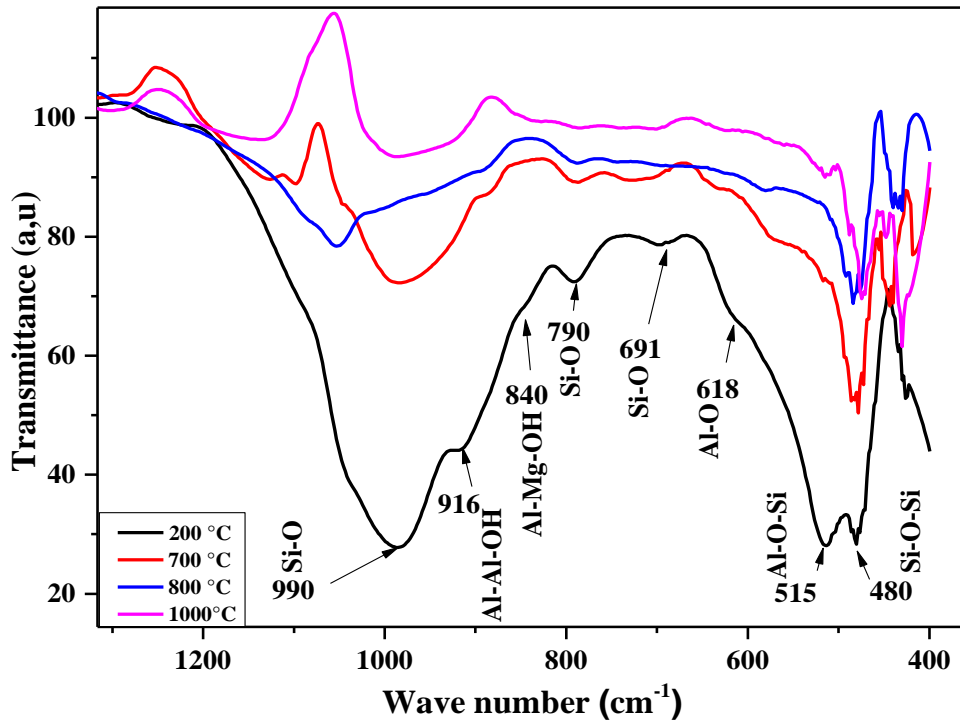


الشكل (8.III): طيف الأشعة تحت الحمراء لمنطقة $1600 \text{ cm}^{-1}-4000$ لمسحوق البنتونيت الخام المعالج بمختلف درجات الحرارة.

كما لاحظنا أن هذه الحزم تبدأ بالتناقص تدريجياً كلما زادت درجة حرارة المعالجة عند 400°C و 500°C إلى أن تختفي تماماً بعد درجة الحرارة 700°C ، وهذا ناتج عن تكسر روابط الهيدروكسيل (-OH) بخروج ماء الرطوبة، ثم ماء التكوين ونزع هيدروكسيل من طبقات المونتموريلونيت [23].

2- منطقة الطيف $400-1600$: تبين هذه الاهتزازات عموماً SiO_4 لرباعي السطوح من خلال الشكل (9.III)، نلاحظ أن للعينات المعالجة عند 25 و 200°C نبضان ضعيفا الشدة عند 840 و 916 cm^{-1} ، وهما يخصان اهتزاز انحناء Al-Mg-OH و Al-Al-OH على التوالي، كما نلاحظ امتصاص قوي عند الترددات 990 cm^{-1} ، والتي تخص امتطاط للمجموعة Si-O، وهي سمة خاصة للمونتموريلونيت، بينما

الامتصاصان 515 و 480 cm^{-1} فيعودان إلى اهتزاز انحناء Al-O-Si و Si-O-Si على التوالي، والامتصاص 618 cm^{-1} يعود Al-O، والامتصاص الملاحظ عند 790 cm^{-1} دليل على وجود الفا-كوارتز [24]، بالنسبة للشريط Si-O المتناظر يوافق الاهتزاز 690 cm^{-1} الذي يبين وجود الكوارتز، وأوضح مونك بأن اهتزاز الشريطين سببه البنية الثمانية و الرباعية للمواقع على الترتيب. بالنسبة لمجموعة Si-O عند 690 cm^{-1} تدل على أن الكوارتز موجود على شكل متبلور.



الشكل (9. III): طيف الأشعة تحت الحمراء لمنطقة الطيف 400-1600 cm^{-1} لمسحوق البنتونيت الخام المعالج بمختلف درجات الحرارة.

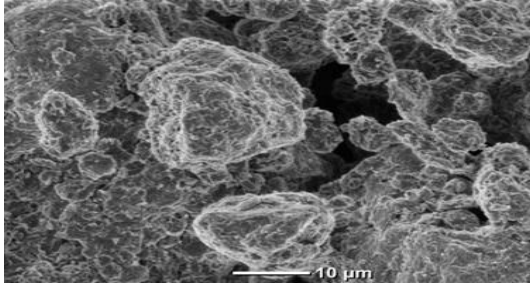
أدت المعالجة الحرارية للعينات فوق درجة الحرارة 700°C إلى اختفاء الاهتزاز 840 و 916 cm^{-1} الخاصة ب اهتزاز انحناء Al-Mg-OH و Al-Al-OH على التوالي لطبقة ثماني السطوح التي تميز طور المونتموريلونيت بسبب تكسر روابط OH- وكذلك اختفاء الاهتزاز 515 cm^{-1} الخاص ب Al-O-Si، اختفاء الامتصاص 690 cm^{-1} في العينة المعالجة فوق 800°C والتي تخص الكوارتز، وذلك لحدوث تحول بيتا- الكوارتز الى بيتا- تريديميت.

III. 4.2.5. التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

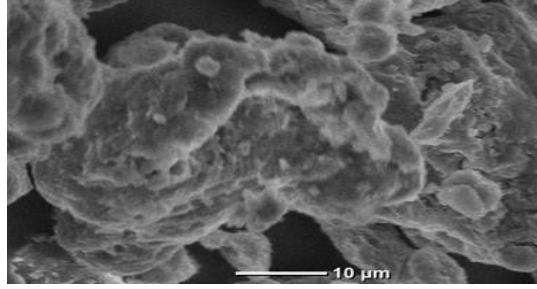
أخذنا كمية من مسحوق كل عينة معالجة سابقا و وضعناها في شريط لاصق من الالمنيوم، ثم وضعنا الشريط اللاصق المحتوي على المسحوق على حامل مخصص لذلك، ثم قمنا برش المنطقة المحتوية على المسحوق بطبقة من الذهب بطريق البلازما، ثم فحصنا المادة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح فكانت النتائج كما هي موضحة في الشكل (10.III) .

نلاحظ أن البنية المجهرية للبنتونيت عند درجة حرارة الغرفة عبارة عن حبيبات كبيرة و أخرى صغيرة غير منتظمة الشكل والتوزيع، والفراغات موجودة بنسبة كبيرة، مع زيادة المعالجة الحرارية بين 200 و 500°C حدث انكماش و تقارب للحبيبات مع بعضها البعض بسبب تبخر ماء الرطوبة، عند المعالجة الحرارية فوق درجة الحرارة 700°C نلاحظ التحام وبداية نمو الحبيبات مع تناقص في الفراغات، وعند المعالجة الحرارية فوق 800 C° تظهر بنية جديدة تتكون من حبيبات وفراغات مفتوحة، وهذا دال على حدوث طور لا بلوري نتيجة اختفاء طور المونتموريلونيت، كما نلاحظ ترقق الحبيبات بسطح املس، و تتميز أيضا بالتطور غير المنتظم للفراغات، حيث تكون متقطعة ومعزولة .

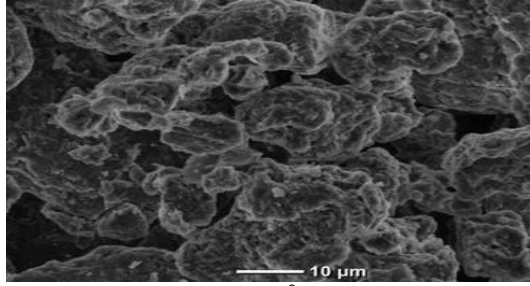
يظهر سطح العينة المعالجة عند درجة الحرارة 1000 °C خاليا من العيوب المجهرية، ويحتوي على مسامات مختلفة، أما بالنسبة للعينة المعالجة عند درجة الحرارة 1100 °C ، فقطر المسامات فيها أكبر من العينة الأولى، وهذا لحدوث التحام أكبر للحبيبات، واندماج الحبيبات الصغيرة مع بعضها البعض، مشكلة حبيبات كبيرة حيث أصبحت أكثر تجانسا.



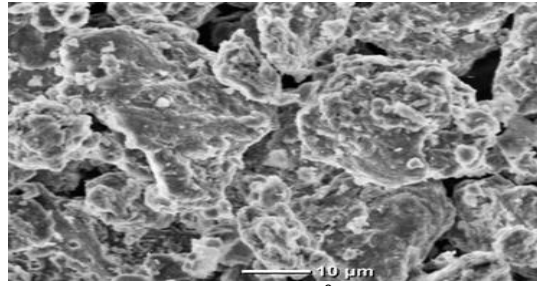
a. 25°C



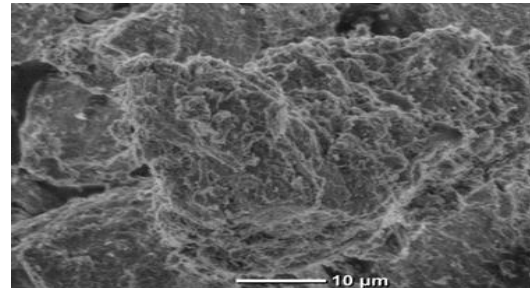
b. 200°C



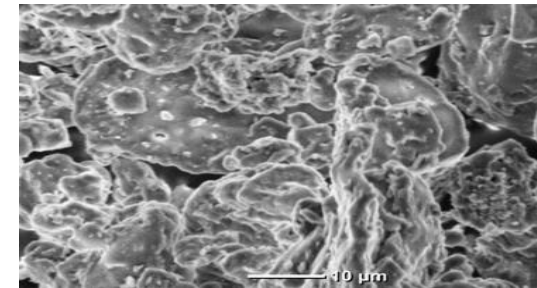
c. 400°C



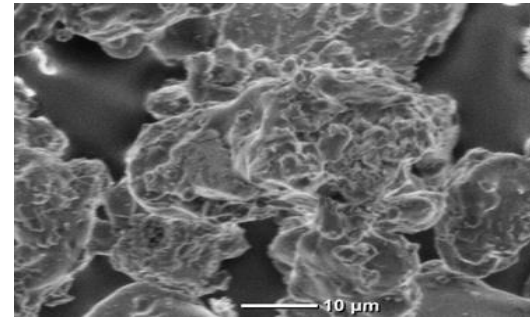
d. 500°C



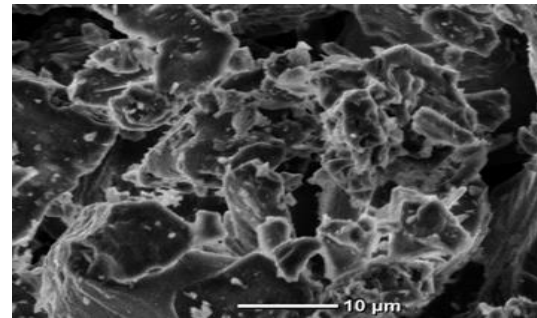
e. 700°C



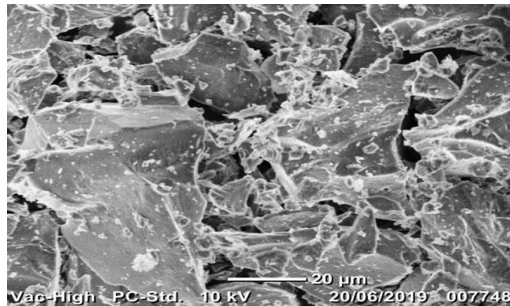
f. 800°C



g. 900°C



h. 1000°C



i. 1100°C

الشكل (10.iii): البنية المجهرية للبنتونيت الخام مأخوذة بالمجهر الإلكتروني الماسح عند مختلف درجات حرارة المعالجة.

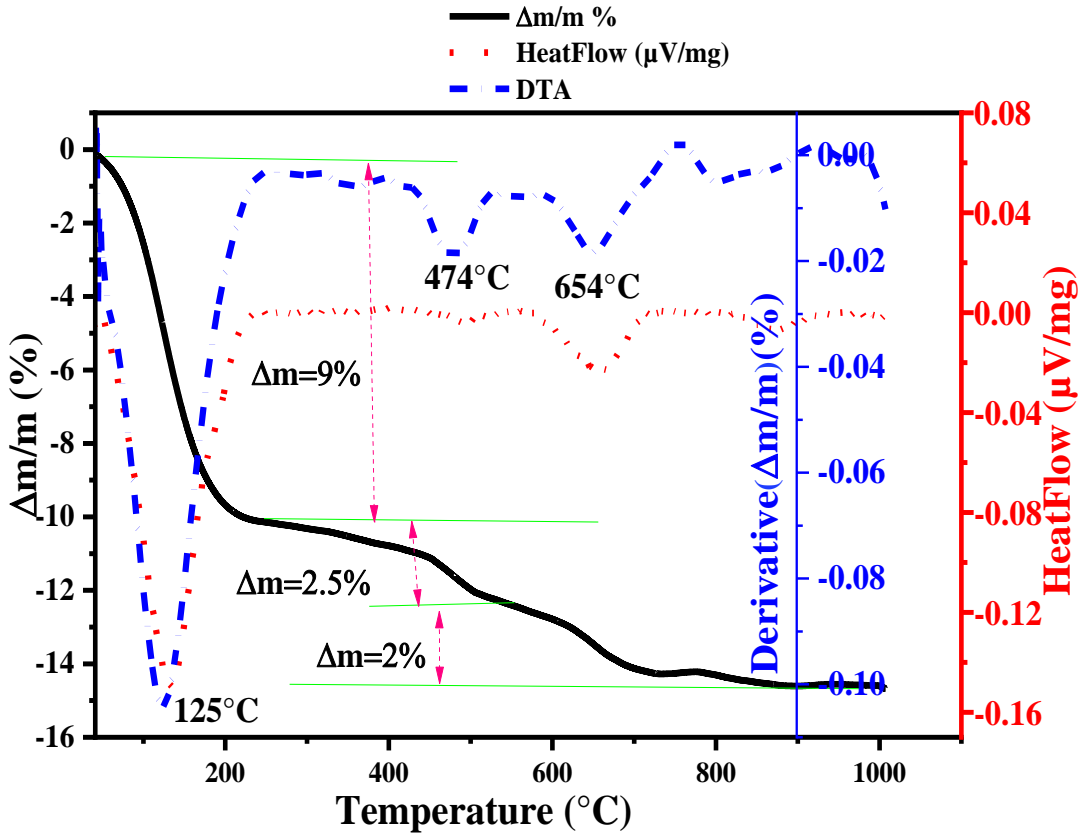
III. 5.2.5. التحليل بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلّي و التفاضلي (DTA -TG)

أخذنا كمية من مادة البنتونيت المسحوقة، وقمنا بوزن كميات ما بين 20 mg و 30mg، وقمنا بتحليلها بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلّي والتفاضلي (DTA -TG)، وذلك لمعرفة جميع التحولات التي تحدث لهذه المادة الشكل (11.III) يمثل منحنى التغير الكتلّي والتفاضلي (DTA -TG)، وهذا بدلالة درجة الحرارة بسرعة تسخين تقدر بـ $V=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

حيث نلاحظ مرحلتين لفقدان الكتلة:

– **المرحلة الأولى:** توافق فقداننا للكتلة قدره 9% ويرجع ذلك إلى تبخر ماء الرطوبة [25] ، مع عدم حدوث أي تغير في البنية البلورية للبنتونيت، وتعتبر هذه النسبة كبيرة بالمقارنة بأنواع أخرى من الأطين، حيث من مميزات البنتونيت القدرة الكبيرة على الانتفاخ والادمصاص والتبادل الكاتيوني بين طبقاته البينية، وهذا الفقدان يؤدي إلى اقتراب الحبيبات من بعضها البعض، وحدث الانكماش، حيث تكون سرعة هذا التحول أعظمية عند 125°C .

– **المرحلة الثانية:** توافق فقدان في الكتلة يقدر بـ 2.5% و 2%، وترجعان إلى خروج الماء الداخل في تكوين البنتونيت بنزع الهيدروكسيل (OH-) من طبقة ثماني السطوح (T-O-T)، حيث تتكسر الروابط البلورية التي تؤدي إلى اختفاء طور المونتموريلونيت، وحدث الانكماش، وظهور طور لا بلوري، وتكون سرعة التحول أعظمية عند 654°C [26]، وباستمرار المعالجة الحرارية فوق 800°C نلاحظ بقاء الكتلة ثابتة.



الشكل (11.111): التغير النسبي المئوي للضياء في الكتلة و تفاضله (TG/DTG) و التحليل الحراري التفاضلي (DTA) بدلالة درجة الحرارة لسرعة معالجة $V=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

بالنسبة لمنحنى التحليل الحراري التفاضلي نلاحظ وجود عدة تحولات طورية ماصة للحرارة :

- التحول الأول: بين 31°C إلى 250°C وهذا ناتج عن تبخر ماء الرطوبة، وتكون درجة الحرارة العظمى عند 125°C .
- التحول الثاني: بين 450°C و 600°C وهذا ناتج عن تحول α -quartz إلى β -quartz، وتكون سرعة التحول أعظمية عند 474°C ، وهذا عادة ما يحدث عند 573°C [27].
- التحول الثالث: بين 600°C و 800°C ناتج عن نزع الهيدروكسيل من تكوين المونتموريلونيت الذي أدى إلى تحطم بنيته البلورية واختفائها.
- التحول الرابع: بين 800°C و 970°C ناتج عن تحول بيتا-الكوارتز الى بيتا-تريديميت، ويحدث عادة عندما يكون الكوارتز في شكله النقي، ان النتائج متحصل عليها متوافقة مع نتائج الباحثين [28].

المحور الثالث:

III. 6. دراسة حركية و آليات التحولات الطورية لبنتونيت مغنية

لحساب طاقة التنشيط E_a ، وكذلك المعاملات الحركية، وذلك باستعمال جهاز التحليل الحراري

التفاضلي DTA، وجهاز التحليل الحراري الكتلي TG بطريقتين وهما:

1. في حالة تغير درجة حرارة المعالجة.

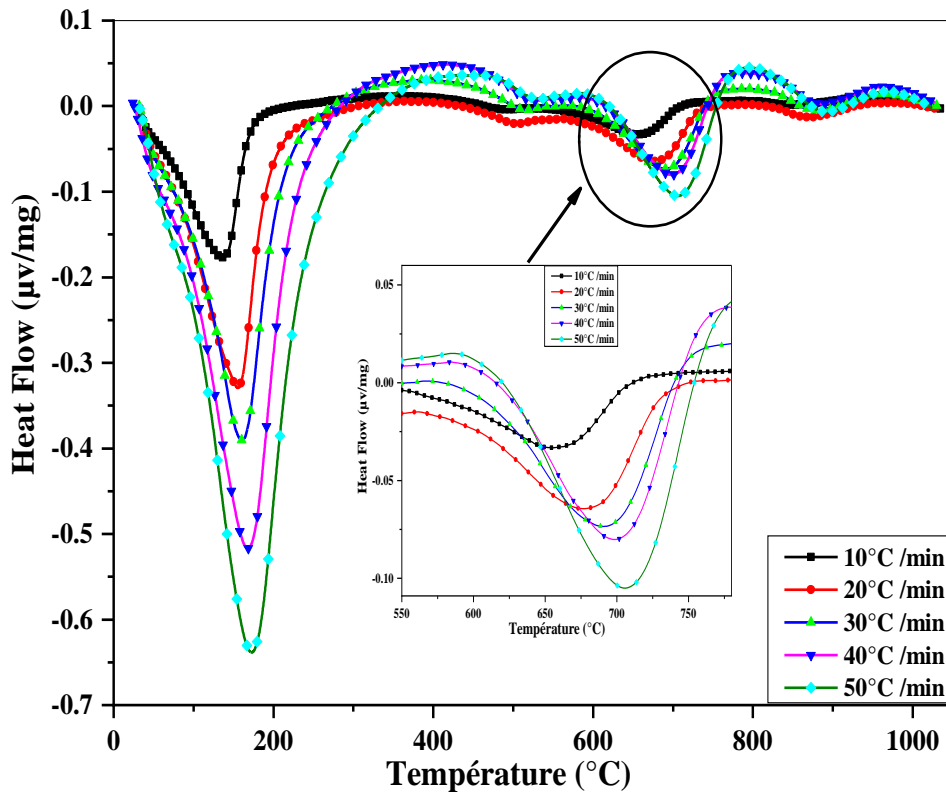
2. في حالة ثبوت درجة حرارة المعالجة.

III.6.1. في حالة تغير درجة حرارة المعالجة

يوضح الشكل (III.12) منحنى التحليل الحراري التفاضلي DTA لمسحوق البنتونيت الخام عند

معدلات تسخين مختلفة، حيث يتم تعيين درجات حرارة العظمى، ويمكن استنتاج أن درجة حرارة الانتقال

تزداد من 658°C إلى 707°C عند تغيير سرع التسخين.



الشكل (III.12): منحنى التحليل الحراري التفاضلي DTA لمسحوق البنتونيت الخام عند معدلات تسخين مختلفة.

من منحنى التحليل الحراري التفاضلي، يمكننا حساب طاقة التنشيط باستخدام معادلات كسنجر(01) [34.33.32] و بوزوال(02) [31] وازوا (03) [30.29]، وهذه الطريقة تستند إلى المعادلات التالية:

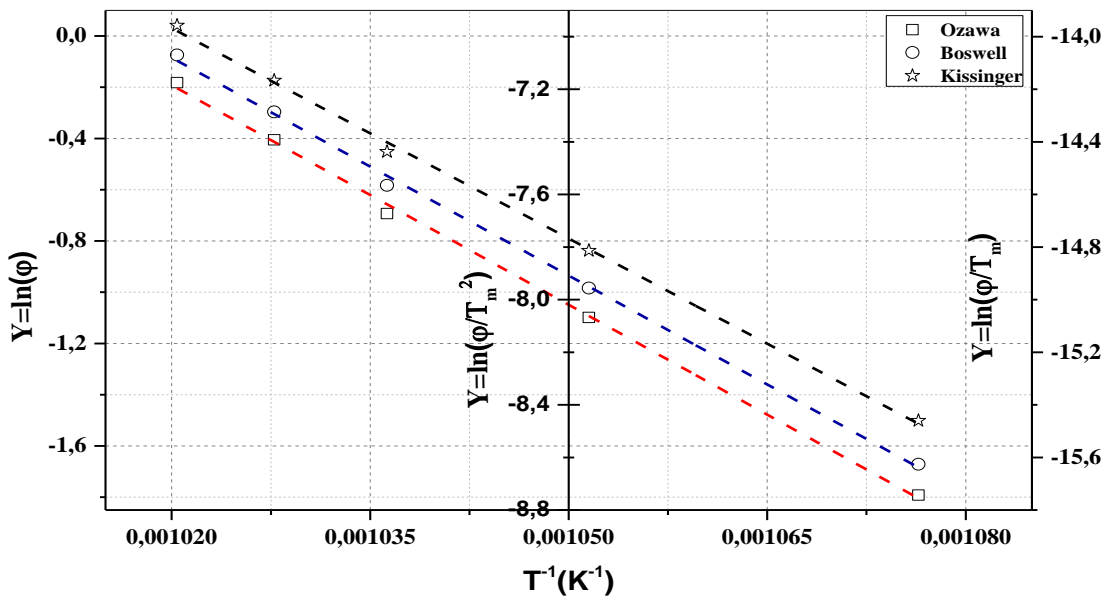
$$\ln\left(\frac{\phi}{T_m^2}\right) = \frac{-E_a}{RT_m} + C_1 \dots\dots\dots (01)$$

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_m}\right) = \frac{-E_a}{RT_m} + C_2 \dots\dots\dots (02)$$

$$\ln(\phi) = -1.0518 \frac{E_a}{RT_m} + C_3 \dots\dots\dots (03)$$

حيث يمثل Ci (i = 1,2,3) ثابت، ϕ هو معدل التسخين، E_a هي طاقة التنشيط، T_m هي درجة حرارة الذروة الاعظمية بالكلفن و R هو ثابت الغاز المثالي.

يوضح الشكل(14.III): منحنى تغيرات الدوال الخطية $\ln\left(\frac{\phi}{T_m}\right)$ ، $\ln\left(\frac{\phi}{T_m^2}\right)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة $1/T_m$:



الشكل(13.III): منحنى لتغيرات الدوال $\ln(\phi)$ و $\ln\left(\frac{\phi}{T_m}\right)$ و $\ln\left(\frac{\phi}{T_m^2}\right)$ بدلالة $(1/T_m)$ عند معدلات تسخين مختلفة.

بعد حساب ميل المستقيم للدالة الخطية السابقة، نجد طاقة التنشيط كما هو موضح في الجدول (2. III).
الجدول (2. III): قيم Ea و R² لتفاعل نزع الهيدروكسيل للبنتونيت.

الطريقة	Kissinger	Boswell	Ozawa
طاقة التنشيط Ea(kJ/mol)	221.046	229.356	225.557
معامل التصحيح R ²	0.9981	0.9982	0.9983

بعد الحساب تم إيجاد قيمة متوسط طاقة التنشيط 221.046 kJ/mol، وهي تقع ضمن النطاق المحدد في الدراسات السابقة (250-219kJ/mol) [35]، كما يمكن حساب قيمة معاملات التنوي أفرامي n من المعادلة (04) [36.33]:

$$n = \frac{2.5T_m^2 R}{W_{1/2} E_a} \dots\dots\dots (04)$$

حيث: $W_{1/2}$ عرض النبض عند منتصف الارتفاع، Ea هي طاقة التنشيط، T_m هي درجة حرارة الذروة الأعظمية بالكلفن و R هو ثابت الغاز المثالي.
يوضح الجدول (3. III) قيم n، معاملات أفرامي لمعدلات التسخين المختلفة، حيث كانت القيمة المتوسطة 1.097، وهذه القيمة قريبة من 1، مما يشير إلى أن نمو الانتشار هو الآلية المسيطرة على عملية التفكك [37].

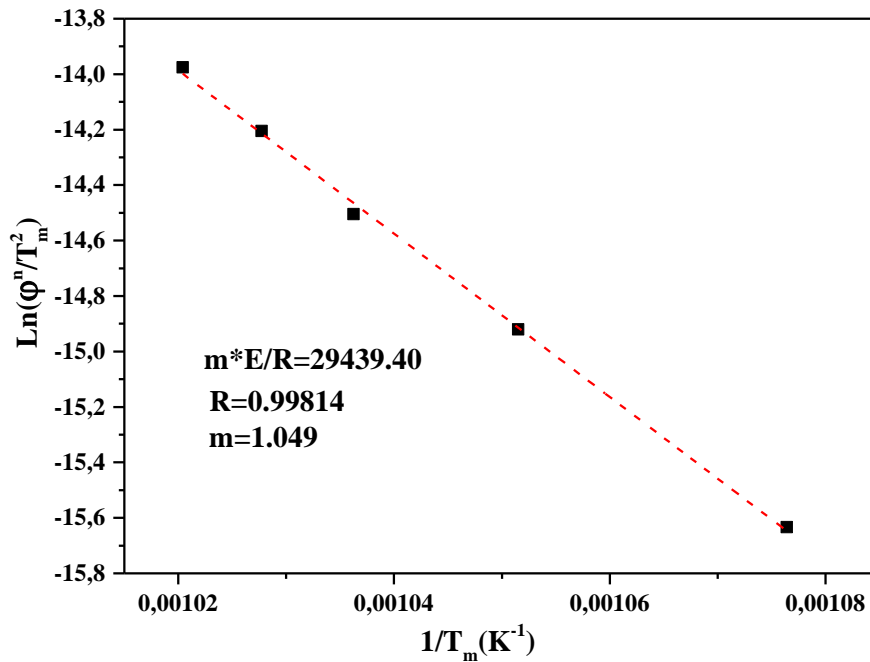
الجدول (3. III): قيم معاملات أفرامي n لمعدلات التسخين المختلفة.

50	40	30	20	10	سرع المعالجة (°C/min)
90	85	81	71	70	(°C) $W_{1/2}$
980	973	965	951	929	(°C) T_m peak
1.00	1.049	1.080	1.197	1.159	معاملات أفرامي

الشكل (III. 14) يمثل مخططات $\ln(\phi_n/T_m^2)$ بدلالة $1/T_m$ وفقاً لمعادلة ماتيسيتا [36.34]:

$$\ln\left(\frac{\phi^n}{T_m^2}\right) = C_3 - \frac{mE_a}{RT_m} \dots\dots\dots (05)$$

التي من خلالها يمكن إيجاد أبعاد نمو البلورات، m ، ويتم حسابها من ميل المستقيم للدالة الخطية، وبالتالي فإن قيمته تساوي **1.048**، وكلا المعاملات للنمو n و m قريبتان من **1**، وأظهرت هذه النتائج أن نوى الجسم كانت مهيمنة في إزالة الهيدروكسيل، تليها نمو ثنائي الأبعاد مع مورفولوجيا الصفائح التي يتحكم فيها الانتشار بعدد ثابت من النوى.



الشكل (III. 14): مخطط تغيرات الدالة $\ln(\phi_n/T_m^2)$ بدلالة $1/T_m$ بواسطة تفاضل التحليل الحراري الكتلي.

III.2.6. في حالة ثبوت درجة حرارة المعالجة

الشكل (III.15) يمثل تغير نسبة كسر التفكك (x) وسرعته (dx /dt) لتفاعل إزالة الهيدروكسيل للبنتونيت بدلالة درجة الحرارة عند معدلات تسخين مختلفة، ويتم الحصول عليه من تكامل منحنيات التحليل الحراري التفاضلي، ومن خلال ذلك تم حسابه على أساس نظرية جونسون-ميهل-أفرامي (JMA) [37.36] حسب المعادلة (06):

$$x = 1 - \exp\left[-(kt)^n\right] \dots\dots\dots (06)$$

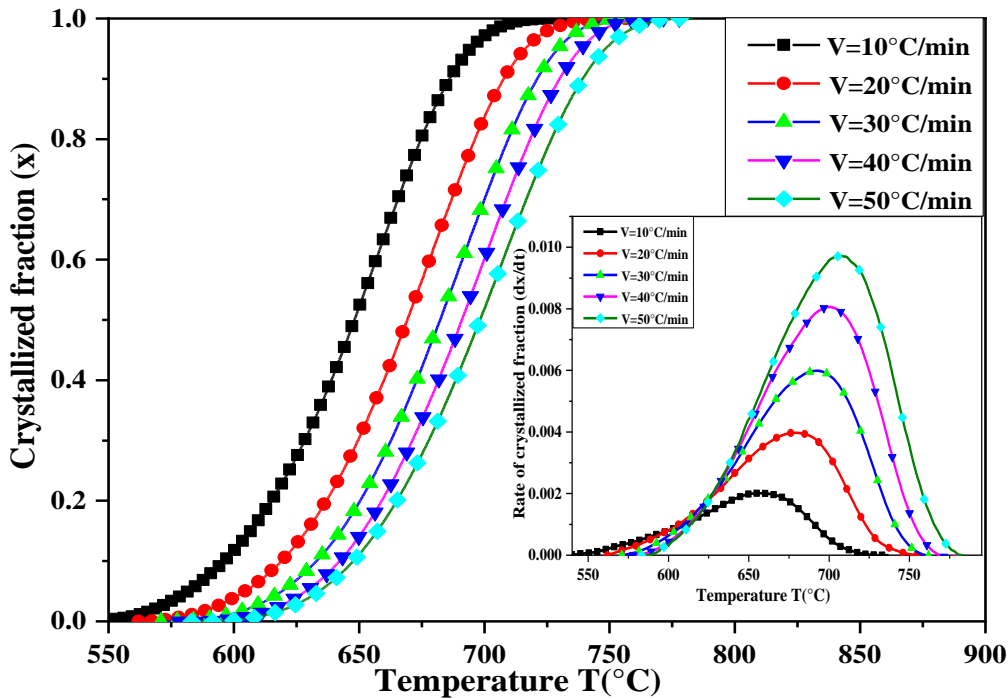
بحيث (x) هو الحجم النسبي المتشكل بدلالة الزمن، و n هو الثابت الأسّي لأفرامي .
و k ثابت سرعة التفاعل، وهو يعطى حسب علاقة ارينيوس:

$$k = k_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \dots\dots\dots (07)$$

حيث k_0 : معامل التذبذب الذري و E_a : طاقة التنشيط ، و R : ثابت الغازات المثالية، T : درجة حرارة التحول بالكلفن.

من المعادلتين (06) و(07) نستنتج المعادلة (08):

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln\left[k_0 n \left(-\ln\left((1-n)^{\frac{n-1}{n}}(1-n)\right)\right)\right] \frac{E_a}{RT} = \ln(k_0 f(x)) - \frac{E_a}{RT} \dots\dots\dots (08)$$



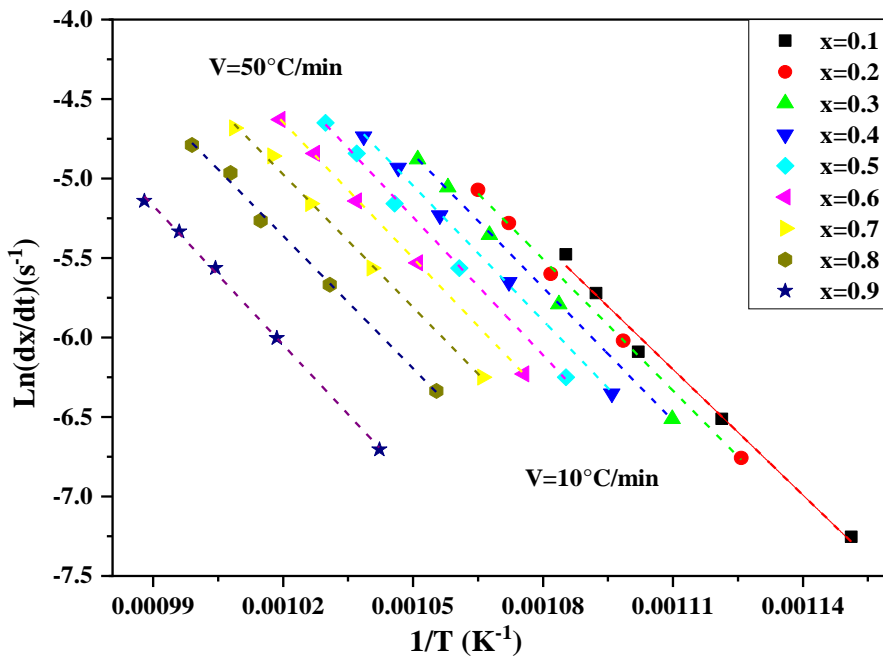
الشكل (15.iii): تغير نسبة كسر التفكك (x) وسرعته (dx /dt) لتفاعل إزالة الهيدروكسيل بدلالة درجة الحرارة عند معدلات تسخين مختلفة.

استناداً إلى نتائج التجارب اللاكظومة طريقة ليجيرو [38]، اخترنا مجموعة من قيم (x) في كل تجربة وهذا باختلاف سرع التسخين، ونرسم لأجل قيم محددة لـ (x) في كل تجربة الدالة الخطية $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T$ [36.34]، حيث طاقة التنشيط تمثل ميل المستقيم للدالة الخطية المبينة في المعادلة (08).

يوضح الشكل (III. 16) رسم دالة $\ln(dx/dt)$ بدلالة $(1/T_m)$ لقيم محددة لنسبة التفكك (x) لمعدلات تسخين مختلفة، ومن هذا الشكل يمكننا استنتاج قيم الطاقة لتفاعل إزالة الهيدروكسيل، حيث نلاحظ أن منحنيات الدالة عبارة عن مستقيمات، ومن ميلها نقوم بحساب متوسط طاقة التنشيط، والتي تقريبا تساوي 233.07 kJ/mol ، كما هو موضح في الجدول (III. 4).

الجدول (III. 4): قيم طاقة E_a و R^2 لمختلف قيم نسب التفكك (x)

0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	نسبة التفكك (x)
0.989	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.997	0.995	0.999	R^2
218.98	229.10	232.07	235.01	240.31	236.89	231.74	231.14	242.43	$E_a(\text{kJ/mol})$



الشكل (III. 16): مخطط تغير $\ln(dx/dt)$ بدلالة $1/T$ لنسب التفكك (x) لمعدلات تسخين مختلفة.

يتم حساب معاملات أفرامي n ، وباستخدام المعادلة (09) التالية:

$$n = \frac{\ln[\ln(1-x_1)/\ln(1-x_2)]}{\ln[(1-x_1)\ln(1-x_1)/(1-x_2)\ln(1-x_2)]} \dots\dots\dots (09)$$

حيث:

n : معاملات أفرامي. x_1 : كسر التفكك 1، x_2 : كسر التفكك 2، k_0 : ثابت معدل التفكك.

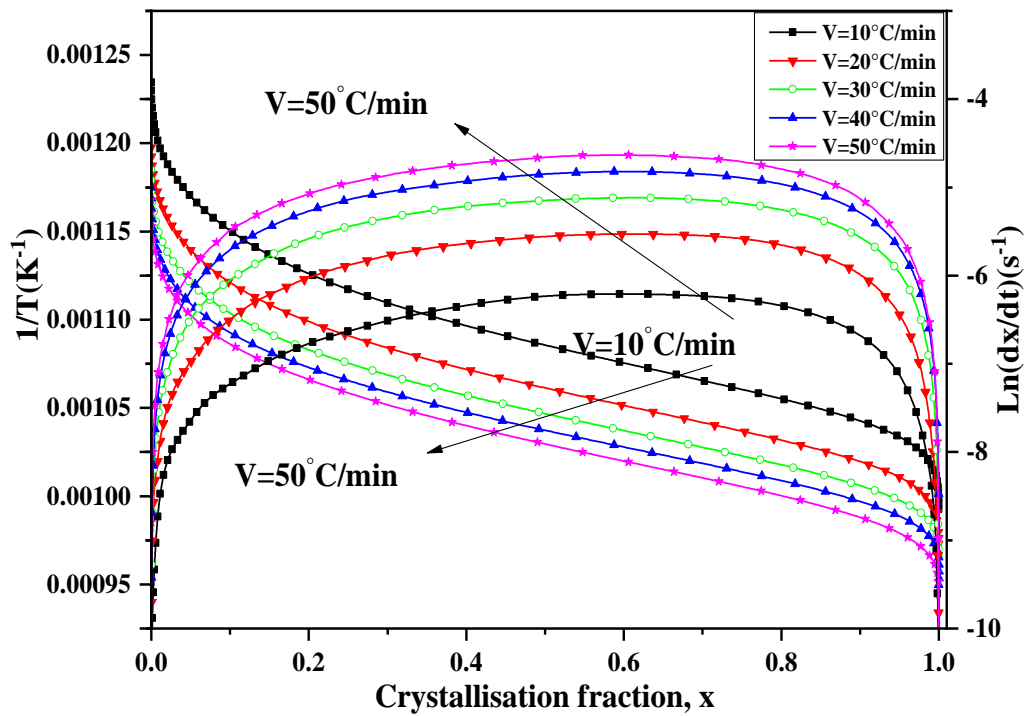
تم تسجيل قيم معاملات أفرامي n لكل معدل تسخين في الجدول (III. 4)، فكانت القيمة المتوسطة لها

$$n = 1.17$$

الجدول (III. 5): قيم معاملات أفرامي لمعدلات تسخين مختلفة.

معدلات افرامي n	سرع التسخين (°C/min)
1.099	10
1.135	20
1.025	30
0.993	40
0.951	50

يمثل الشكل (III. 17) تغيرات $1/T$ و $\ln(dx/dt)$ بدلالة نسبة التفكك (x) عند معدلات تسخين مختلفة.



الشكل (III. 17): تغيرات $1/T$ و $\ln(dx/dt)$ بدلالة نسبة التفكك (x) عند معدلات تسخين مختلفة.

7. III. المراجع

- [1]. Pekkan, G., Pekkan, K., Bayindir, B. Ç., Özcan, M., & Karasu, B. (2020). Factors affecting the translucency of monolithic zirconia ceramics: A review from materials science perspective. *Dental materials journal*, 39(1), 1-8.
- [2]. Pereira, R. M., Ribas, R. G., Montanheiro, T. L. D. A., Schatkoski, V. M., Rodrigues, K. F., Kito, L. T., & Thim, G. P. (2023). An engineering perspective of ceramics applied in dental reconstructions. *Journal of Applied Oral Science*, 31.
- [3]. Barsoum .M., Barsoum M.W. (2002). *Fundamentals of Ceramics*, CRC press.
- [4]. Kingery, W. D., Bowen, H. K., & Uhlmann, D. R. (1976). *Introduction to ceramics* (Vol. 17). John wiley & sons.
- [5]. Yin, Q., Zhu, B., & Zeng, H. (2010). *Microstructure, property and processing of functional ceramics*. Springer Science & Business Media.
- [6]. Palard, M. (2007). *Synthèse et frittage d'hydroxyapatites phosphocalciques silicatées* (Doctoral dissertation, Limoges).
- [7]. Diatta. M. T. (2016). *Thèse de doctorat de l'Université Assane Seck de Ziguinchor et Universitéde Limoges, France*.
- [8]. Bouna. L. (2012). *Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse*.
- [9]. Pruppacher H. R. Klett J. D. (1980). *Microphysics of Clouds and Precipitation: Reprinted*.
- [10].Favergeon, L. (2006). *Etude de la germination en surface dans les transformations chimiques des solides-Cas de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté* (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne).
- [11].Soustelle. M. (2006). *Cinétique hétérogène Hermès, Paris*, 228 (vol. 1, 2, 3 et 4).
- [12].Galerie, A., Fouletier, J., & Sarrazin, P. (2012). *Les mécanismes de la corrosion sèche-Une approche cinétique: Une approche cinétique*. EDP Sciences.
- [13].Bouchenafa-Saïb, N., Khouli, K., & Mohammedi, O. (2007). Preparation and characterization of pillared montmorillonite: application in adsorption of cadmium. *Desalination*, 217(1-3), 282-290.doi:10.1016/j.desal.2007.03.007
- [14].Zermane, F., Naceur, M. W., Cheknane, B., & Messaoudene, N. A. (2005). Adsorption of humic acids by a modified Algerian montmorillonite in synthesized seawater. *Desalination*, 179(1-3), 375-380 .https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.11.083
- [15].Zuzana, O., Annamária, M., Silvia, D., & Jaroslav, B. (2012). Effect of thermal treatment on the bentonite properties. *Arhiv za tehnicke nauke*, 7(1), 49-56. DOI: 10.5825/afts.2012.0407.0490
- [16]. Ursu, A. V., Jinescu, G., Gros, F., Nistor, I. D., Miron, N. D., Lisa, G., ... & Azzouz, A. (2011). Thermal and chemical stability of Romanian bentonite. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 106(3), 965-971.https://doi.org/10.1007/s10973-011-1414-z
- [17].Bayram, H., Önal, M., Yılmaz, H., & Sarıkaya, Y. (2010). Thermal analysis of a white calcium bentonite. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 101(3), 873-879 . https://doi.org/10.1007/s10973-009-0626-y
- [18].Grim, R. E., & Kulbicki, G. (1961). Montmorillonite: high temperature reactions and classification. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 46(11-12), 1329-1369.

- [19]. Hortling, A., & Siren, K. M. (1992). The Color changes with the Finnish Earthenware Clay and Calcium Oxide in Stoneware Glazes. *Interactions in Ceramics Art, Design and Research*. University of Industrial Arts, Helsinki.
- [20]. Sarı Yılmaz, M., Kalpaklı, Y., & Pişkin, S. (2013). Thermal behavior and dehydroxylation kinetics of naturally occurring sepiolite and bentonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 114(3), 1191-1199. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3152-x>
- [21]. Bourliva, A., Michailidis, K., Sikalidis, C., & Filippidis, A. (2013). Spectroscopic and thermal study of bentonites from Milos Island, Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 47(4), 2020-2029. <https://doi.org/10.12681/bgsg.11030>
- [22]. de Oliveira, C. I., Rocha, M. C., Da Silva, A. L. N., & Bertolino, L. C. (2016). Characterization of bentonite clays from Cubati, Paraíba (Northeast of Brazil). *Cerâmica*, 62, 272-277. <https://doi.org/10.1590/0366-69132016623631970>
- [23]. Zuzana, O., Annamária, M., Silvia, D., & Jaroslav, B. (2012). Effect of thermal treatment on the bentonite properties. *Arhiv za tehnicke nauke*, 7(1), 49-56. DOI: 10.5825/afts.2012.0407.0490
- [24]. Anbalagan, G., Prabakaran, A. R., & Gunasekaran, S. (2010). Spectroscopic characterization of Indian standard sand. *Journal of applied spectroscopy*, 77(1), 86-94 . <https://doi.org/10.1007/s10812-010-9297-5>
- [25]. Bujdák, J., & Slosiariková, H. (1994). Dehydration and dehydroxylation of reduced charge montmorillonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 41(4), 825-831.
- [26]. Sarı Yılmaz, M., Kalpaklı, Y., & Pişkin, S. (2013). Thermal behavior and dehydroxylation kinetics of naturally occurring sepiolite and bentonite. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 114, 1191-1199.
- [27]. Lilkov, V., Petrov, O., Tzvetanova, Y., & Savov, P. (2012). Mössbauer, DTA and XRD study of Portland cement blended with fly ash and silica fume. *Construction and Building Materials*, 29, 33-41.
- [28]. Terzić, A., Pezo, L., Andrić, L., Pavlović, V. B., & Mitić, V. V. (2017). Optimization of bentonite clay mechano-chemical activation using artificial neural network modeling. *Ceramics International*, 43(2), 2549-2562.
- [29]. Ozawa, T. (1965). A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the chemical society of Japan*, 38(11), 1881-1886. <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>
- [30]. Flynn, J. H., & Wall, L. A. (1966). General treatment of the thermogravimetry of polymers. *Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry*, 70(6), 487. doi: 10.6028/jres.070A.043
- [31]. Boswell, P. G. (1980). On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 18(2), 353-358. <https://doi.org/10.1007/bf02055820>
- [32]. Traoré, K., Gridi-Bennadji, F., & Blanchart, P. (2006). Significance of kinetic theories on the recrystallization of kaolinite. *Thermochimica Acta*, 451(1-2), 99-104. doi:10.1016/j.tca.2006.09.009
- [33]. Ptáček, P., Šoukal, F., Opravil, T., Havlica, J., & Brandštetr, J. (2013). Crystallization of spinel phase from metakaoline: the nonisothermal thermodilatometric CRH study. *Powder technology*, 243, 40-45. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.03.031>

- [34].Sahnoune, F., Chegaar, M., Saheb, N., Goeuriot, P., & Valdivieso, F. (2008). Differential thermal analysis of mullite formation from Algerian kaolin. *Advances in applied ceramics*, 107(1), 9-13.<https://doi.org/10.1179/174367607x228007>
- [35].Sarı Yılmaz, M., Kalpaklı, Y., & Pişkin, S. (2013). Thermal behavior and dehydroxylation kinetics of naturally occurring sepiolite and bentonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 114(3), 1191-1199.<https://doi.org/10.1007/s10973-013-3152-x>
- [36].Romero, M., Martín-Márquez, J., & Rincón, J. M. (2006). Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(9), 1647-1652.<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.235>
- [37].Matusita, K., Miura, K., & Komatsu, T. (1985). Kinetics of non-isothermal crystallization of some fluorozirconate glasses. *Thermochimica Acta*, 88(1), 283-288.[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)85443-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85443-5)
- [38].Ligero, R. A., Vázquez, J., Villares, P., & Jiménez-Garay, R. (1991). A study of the crystallization kinetics of some Cu-As-Te glasses. *Journal of Materials Science*, 26(1), 211-215.<https://doi.org/10.1007 /bf00576054>

الفصل الرابع

الخصائص الفيزيوكيميائية للمركب

المتشابك

(Cross-linked(TPGDA/MMt_{Mag}-M⁺))

1. IV. تمهيد

تم تقسيم هذا الفصل إلى محورين رئيسيين:

• المحور الأول: تحضير عينات المركب المتشابك النانومتري

في هذا المحور، تم تحضير البنتونيت النقي انطلاقاً من تنقيته، لتتم تسميته بالمونتموريلونيت في هذا المحور، ثم أجريت عليه عملية التعديل و التطعيم بكاتيونات موجبة احادية التكافؤ، و تم إضافة ثلاثي بروبيلين جلايكول ثنائي اكريلات (TPGDA) للمونتموريلونيت المعدل MMt_{Mag} للحصول على عينات المركب المتشابك، وتمت عملية تحضير هذه العينة باستخدام تقنية بلمرة الكتلة، و إجري عليها اختبارات لدراسة الخصائص الفيزيوكيميائية، كما أننا سنقوم بشرح البروتوكولات التجريبية المستخدمة في تحضير هذه العينات وتقنيات التوصيف التي تم استخدامها.

• المحور الثاني: دراسة الاستقرار الحراري لعينات المركب المتشابك النانوية المحضرة

في هذا المحور، سنركز على شرح مفهوم الاستقرار الحراري للمركبات النانوية المحضرة في وجود درجات حرارة مختلفة، و سنستخدم التحليل الحراري لحساب طاقة التنشيط و المعاملات الحركية المرتبطة بعملية تحلل (TPGDA).

المحور الأول

IV. 2. تحضير وتوصيف العينات المدروسة

IV. 1.2. تنقية البنتونيت الخام

يتم تنفيذ عدة خطوات متتالية لتحضير وتنقية البنتونيت المستخدم في الدراسة، فالخطوة الأولى تشمل نزع الكربونات من الطين، حيث يتم مزج 20 g من الطين مع 1l من الماء المقطر في مختبر، ثم يتم إضافة 40ml من محلول أسيتات الصوديوم بتركيز 2M، ومحلول حمض الأسيتك بنفس التركيز، ويتم تحريك المزيج باستخدام جهاز الخلاط المغناطيسي لمدة 24 ساعة، وبعد الانتهاء من هذه الفترة يتم غسل الطين بالماء المقطر مرتين.

يتم الانتقال إلى مرحلة نزع المركبات العضوية من الطين، حيث يتم وضع 20g من الطين الرطب في بيشر، ثم يتم إضافة 60ml من محلول الماء الأكسيجيني بنسبة 6%، ويتم خلط المزيج جيداً لمدة 10 دقائق، ثم يتم وضع البيشر على سخان مسطح عند درجة حرارة 80 °C لمدة 5 دقائق، ويحدث فوران وانطلاق غاز ثاني أكسيد الكربون (CO₂) نتيجة لأكسدة المواد العضوية، ونغسل الطين بالماء المقطر مرتين للتخلص من المواد الزائدة [3.2.1].

أما في المرحلة الأخيرة تتم تنقية الطين، حيث يتم خلط 20 g من الطين في 1l من الماء المقطر، مع الحفاظ على التحريك باستمرار باستخدام جهاز الخلاط المغناطيسي لمدة ساعتين، مع ضبط قيمة الـpH إلى 8 بإضافة قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.5 M، ونرفع القيمة بهدف تقليل ظاهرة التلبد إلى أدنى حد ممكن.

يتم نقل المعلق الناتج إلى مختبر زجاجي سعته 1l، وتركه لمدة ليلة واحدة تقريباً، ثم يسحب المزيج الطافي بواسطة ماصة عند العلامة 400 cm³ وذلك لاستخراج الجزيئات التي يقل قطرها عن 2 μm من الجزء العلوي من السائل في المختبر، وباستعمال الطرد المركزي بسرعة 450 rpm تتم عملية الترسيب للمعلق، ثم نجفف الطين في مجفف عند 105°C، ويتم تلخيص البرتوكول التجريبي في الشكل (IV. 1).

تتم عملية فصل الحبيبات بطريقة الترسيب نتيجة اختلاف احجامها وعلاقة ذلك بسرعة رسوب الحبيبات في الوسط، حيث نعتمد على قانون ستوكس (stock's law)، والذي ينص على انه عند سقوط حبيبة في سائل؛ فان سرعة الرسوب تتناسب طردياً مع حجم الحبيبة (نصف قطر الحبيبة)، كما يظهر ذلك

$$v = \frac{2}{9} \frac{g r^2 (\rho_s - \rho_l)}{\eta}$$

من العلاقة التالية:

حيث:

v : سرعة رسوب حبيبات التربة في الوسط (cm/s)

g : الجاذبية الأرضية (980 cm/s^2)

r : نصف قطر الحبيبات (cm)

ρ_s : كثافة الحبيبات الصلبة (g/cm^3)

ρ_l : كثافة السائل أو الماء (g/cm^3)

η : لزوجة السائل (g/cm/s)

وبفرض معرفة الثوابت المختلفة فإن المعادلة تصبح: $v = K * r^2$ ، أي ان سرعة رسوب

الحبيبات في الوسط تتناسب طردياً مع مربع نصف قطر الحبيبات الصلبة، وهذا القانون مبني على أساس توازن القوى المؤثرة على سقوط الحبيبات في سائل له مواصفات معينة (الكثافة واللزوجة).

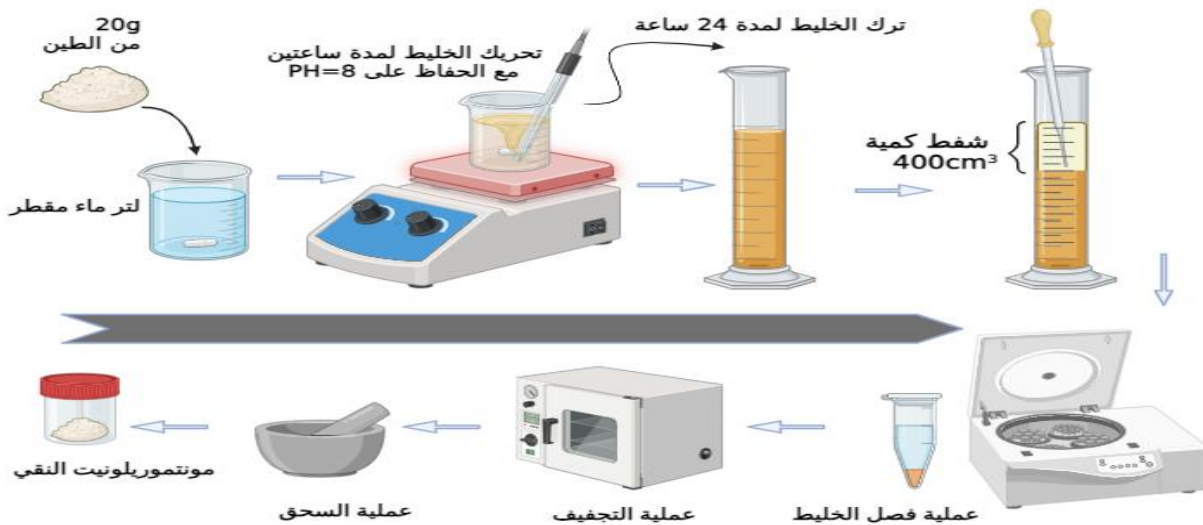
ولكي يتم تطبيق هذا القانون بدقة لابد من الآتي:

1. يجب أن يكون التفريق تاماً وكاملاً حتى لا تكون النتائج معبرة عن حبيبات التربة المركبة وليست الفردية.

2. يفترض القانون أن الحبيبات كروية الشكل، حيث يعبر عنها بنصف القطر، ولما كانت حبيبات التربة غير كروية وذات اشكال مختلفة؛ فاننا نستخدم ما يسمى نصف القطر المكافئ (equivalent radius)، وهو عبارة عن نصف قطر حبيبة كروية لها نفس حجم الحبيبات المذكورة.

3. لابد أن يكون سطح الحبيبات املس حتى لا تؤثر لزوجة السائل على حركة الحبيبات.

4. لابد أن يكون حجم الإناء كبير (قطر الإناء) مقارنة بقطر الحبيبات حتى لا يؤثر على حركة الحبيبات أثناء سقوطها.



2.2. IV. تحضير مونتموريلونيت المعدل $(MMt_{Mag}-M^+)$

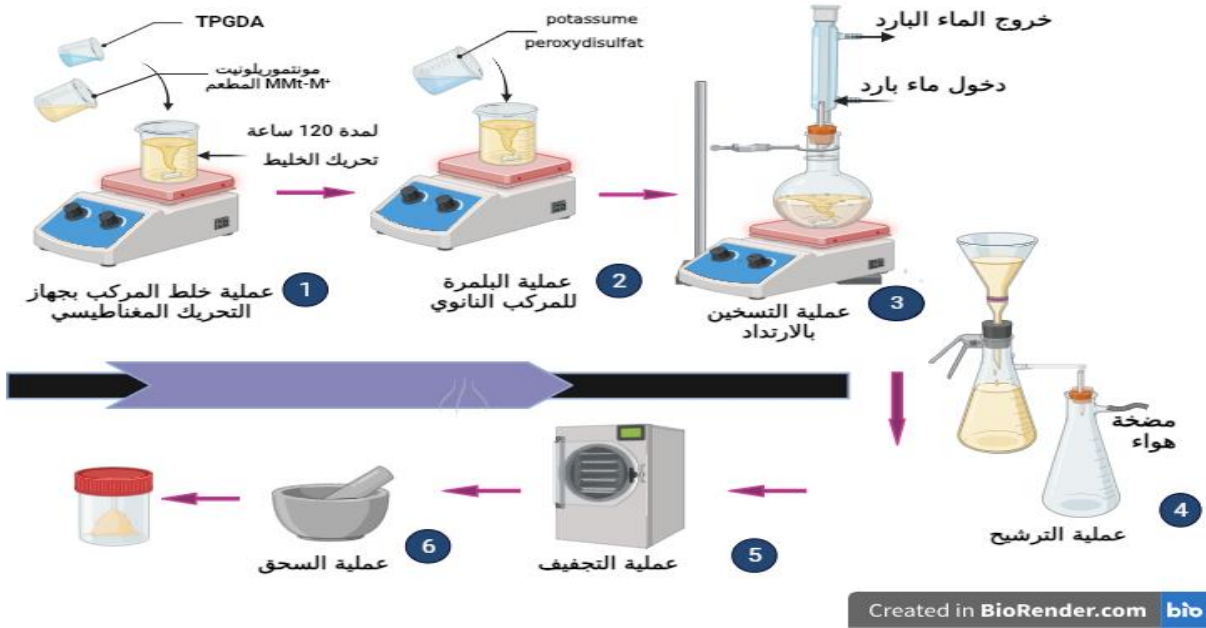
تم إضافة محلول (NaCl) إلى مونتموريلونيت النقي المحضر سابقاً MMt_{Mag} [4]، وتم التقليب لمدة 8 ساعات عند درجة حرارة $70^\circ C$ ، ولإزالة أيونات الكلوريد والشوائب الأخرى من الراسب؛ تم غسل المعلق بالماء المقطر عدة مرات مع استخدام طريقة الطرد المركزي للترسيب، ويتم التحقق من عدم وجود الكلوريد باستخدام نترات الفضة، تم تجفيف الراسب في فرن عند درجة حرارة $80^\circ C$ لمدة 24 ساعة، وفي الأخير يتم سحق العينة وتميرها عبر منخل يتراوح حجم مسامه بين $40\ \mu m$ للحصول على عينة مونتموريلونيت الصوديوم $MMt_{Mag}-Na^+$ للاستخدام مرة أخرى، بنفس العملية يكون تحضير العينات مونتموريلونيت النقي مع المحاليل LiCl, KCl كما في الشكل (2. IV).



الشكل (2. IV): بروتوكول تحضير المونتموريلونيت المعدل $MMt_{Mag}-M^+$
 $(M^+ = Li^+, Na^+, K^+)$

3.2. IV. تحضير المركب المتشابك $(Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-M^+)$

يكون تحضير المركب المتشابك مونتموريلونيت المعدل مع مونومير ثلاثي بروبيلين جلايكول ثنائي أكريلات (TPGDA) بطريقة بلمرة الكتلة، حيث يضاف إلى $(x-100)\%$ من مونومير TPGDA إلى $x\%$ من مونتموريلونيت المعدل $(MMt_{Mag}-M^+)$ ، ويتم الاحتفاظ بالخليط تحت التحريك المغناطيسي لمدة 120 ساعة، ويعتبر هذا الوقت طويلاً بما يكفي لإكمال إدخال TPGDA في فضاء الطبقة البينية لمونتموريلونيت بعد 5 أيام يضاف البادئ (Potassium Peroxydisulfate)، ويتم وضع المزيج في حمام درجة حرارته ثابتة مع التحريك المستمر عند $80^\circ C$ لمدة 3 ساعات بعملية التسخين بالارتداد الشكل (3. IV).



الشكل (3. IV): بروتوكول تحضير المركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt-M^+$.

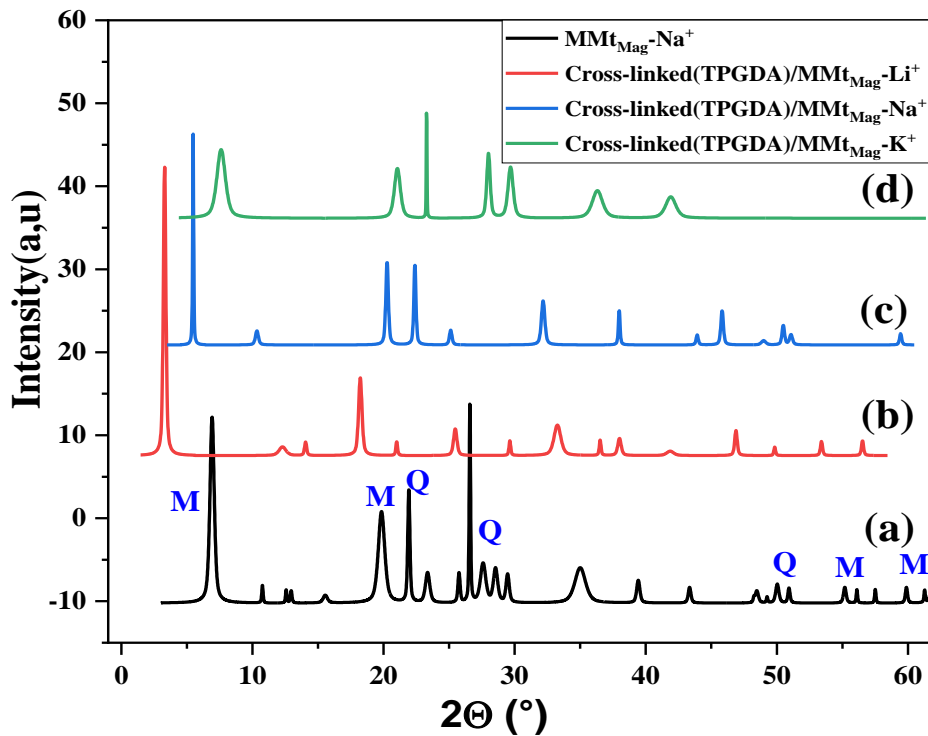
تتم بلمرة TPGDA باستخدام بادئ Potassium Peroxydisulfate وفقاً لعملية جذرية، ويمكن أن يعمل مونتوريلونيت "كبادئ مشارك"، وقد يكون هذا الدور بسبب مواقع حمض لويس الموجودة على الأسطح الجانبية، والتي تكون شديدة التفاعل، ويمكن أن تحفز تفاعلات البلمرة لمونومرات معينة [6.5].

3. IV. النتائج والمناقشة

1.3. IV. التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية (XRD)

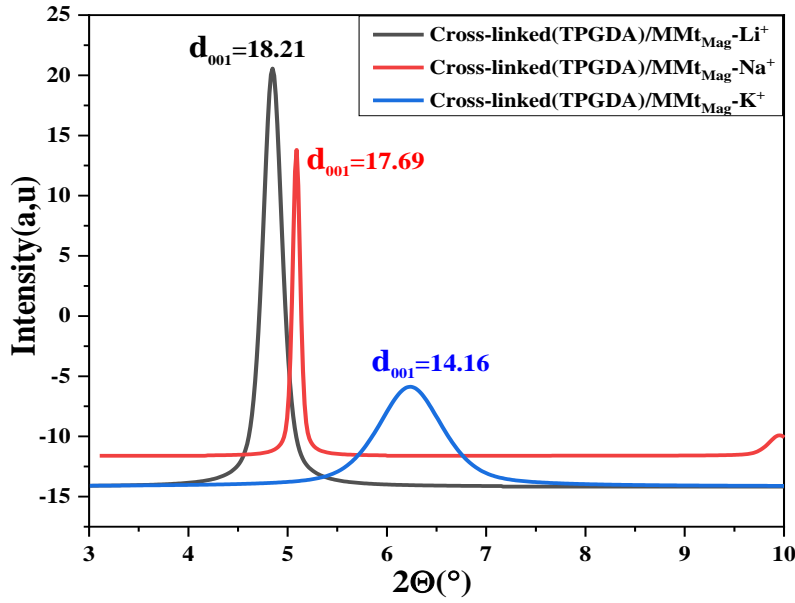
يوضح لنا الشكل (4.VI) مخطط الإنعراج الذي تم الحصول عليه باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD)، تم تنفيذ هذا التحليل باستخدام أشعة سينية ذات الطول الموجي $\lambda_{CuK\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$ ، تم مسح الزاوية 2θ في نطاق يمتد من 3 إلى 60° ، وتم ضبط سرعة الدوران $0.02^\circ/\text{sec}$ ، وتسمح هذه التقنية بتحديد خطوط الإنعراج و معرفة المسافة الفاصلة d_{hkl} التي تحسب من قانون براغ السابق ذكره (01-II). يتبين أن معظم خطوط الانعراج (XRD) تابعة لطور المونتوريلونيت (M) مع وجود بعض الخطوط التابعة للكوارتز (Q)، هذا الأخير تكون نسبته ضعيفة، كما لاحظنا بالمقارنة بين العينة $MMt_{Mag}-Na^+$ و عينات المركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-Na^+$ إزاحة للزاوية $2\theta = 6.482^\circ$ والتي تقابل قيمة المسافة الفاصلة $d_{001} = 13.62 \text{ \AA}$ نحو الزاوية المنخفضة $2\theta = 5.097^\circ$ ، وبالتالي زيادة في القيمة الى $d_{001} = 17.69 \text{ \AA}$.

تشير هذه الزيادة إلى حدوث إقحام المونومير TPGDA بين طبقات المونتموريلونيت $MMt_{Mag}-Na^+$ وتبلمرها لتكوين المركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-Na^+$ ، نفس الملاحظة كانت للعينات المطعمة ب Li^+ و K^+ ، مما يدل على نجاح العملية التجريبية.



الشكل (4. IV): منحني إنعراج الأشعة السينية (XRD) للمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-M^+$. حيث: المونتموريلونيت (M)، الكوارتز (Q).
 (a) المونتموريلونيت $MMt_{Mag}-Na^+$
 (b) للمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-Li^+$
 (c) للمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-Na^+$
 (d) للمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-K^+$

كما لاحظنا أن هناك تباين و فرق في قيم المسافة الفاصلة d_{001} بين المركبات المتشابكة للعينات المحضرة، حيث يظهر الشكل (5.IV) الفرق الكبير في التباعد بين قيم المسافة الفاصلة d_{001} للمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-M^+$.



الشكل (5. IV): قيم المسافة الفاصلة d_{001} للمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-M^+$ المطعمة بالكاتيونات Li^+ ، Na^+ و K^+ على التوالي.

وتم ترتيب القيم كما يلي:

$$d_{001} (Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-Li^+) > d_{001} (Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-Na^+) > d_{001} (Cross-linked(TPGD)/MMt_{Mag}-K^+)$$

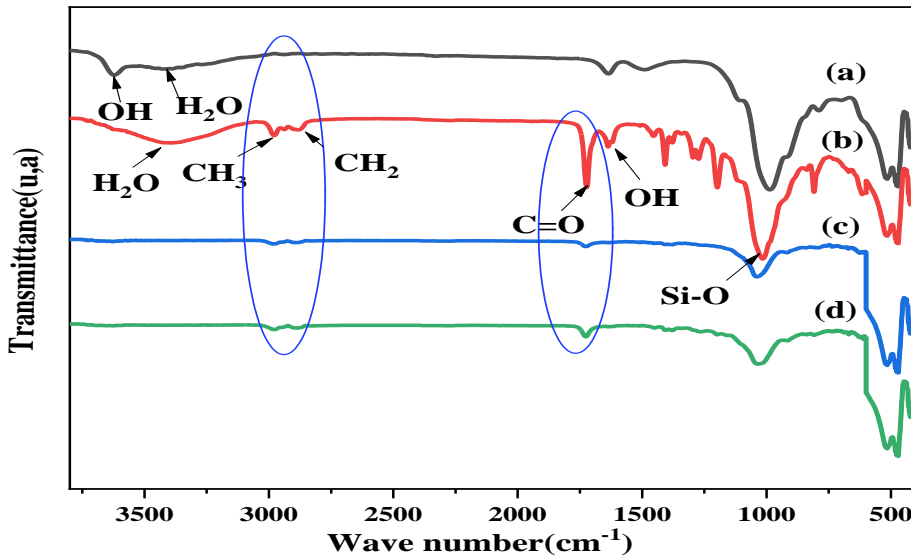
وهذا الاختلاف راجع لقطر الكاتيونات الصغيرة (Li^+ و Na^+ الكاتيونات القلوية التعويضية)، حيث يمكن إدخالها بسهولة في التجويف السداسي للبنية، بينما يتبع كاتيون K^+ الجهد المشبب [7]، حيث أن كاتيون K^+ هو: كاتيون ذو قطر أيوني كبير وله شحنة عالية، مما يجعله قادرًا على الارتباط بقوة بالمواقع النشطة على سطح البنتونيت.

يلخص الجدول (1. IV) الاختلاف في قيم المسافة الفاصلة d_{001} للمركبات المتشابكة.

Li^+	Na^+	K^+	العينات
18.08	17.69	14.16	المسافة الفاصلة للمركب المتشابك $d_{001}(\text{Å})$ $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-M^+$
0.6	0.95	1.33	نصف القطر الأيوني (Å)

2.3.IV. التحليل بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

تم تمثيل أطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للمونتموريلونيت $MMt_{Mag}-Na^+$ وعينات المركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-M^+$ المطعمة بالكاتيونات Li^+ ، Na^+ و K^+ في الشكل (6.IV). على التوالي، (a, b, c, d) حيث نلاحظ توافق النطاق المتواجد عند 3640cm^{-1} مع امتداد OH المتصل بـ Al-OH، كما يميز النطاق الموجود عند 3450cm^{-1} اهتزازات التشوه لـ H_2O [8]، ويُرجح أن النطاق البالغ 1640cm^{-1} يعود إلى اهتزازات O-H المميزة لـ H_2O ، ويتوافق النطاق المكثف المتواجد عند 1050cm^{-1} مع اهتزازات التكافؤ لرابطة Si-O-Si [9]، كما يمكن لتوزيع مجموعة الهيدروكسيل OH بين ذرات Fe و Mg في مواضع ثماني السطوح؛ أن يؤدي إلى تحويل اهتزازات Al-OH إلى الترددات المنخفضة حول 815cm^{-1} و 915cm^{-1} ، ويوافق النطاق 914.2cm^{-1} مع Al-OH [10]، و 848.6cm^{-1} مع Al-Mg-OH [9]، ويعزى النطاق الضعيف الذي يبلغ 796cm^{-1} إلى اهتزازات الكوارتز، ويتوافق النطاق المتواجد عند 514 و 465 و 425cm^{-1} مع اهتزاز تشوه Si-O-Al [11]، ويظهر هذا النطاق أيضًا في أطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-M^+$ ، حيث تتوافق النطاقات 2974 و 2863cm^{-1} لاهتزازات تمدد المجموعة غير المتماثلة مع التمدد المتناظر لمجموعة CH_3 - و CH_2 - من TPGDA [12] يعكس النطاق المتواجد عند حوالي 1715cm^{-1} اهتزاز التمدد لمجموعة C=O.



الشكل (6.IV): منحنى أطياف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء تحت الحمراء لـ:

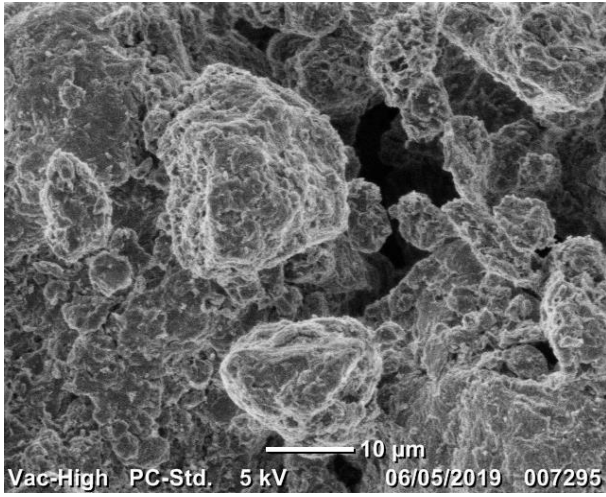
- (a) المونتموريلونيت النقي $MMt_{Mag}-Na^+$
 (b) للمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-Li^+$
 (c) للمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-Na^+$
 (d) للمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-K^+$

3.3. IV. التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

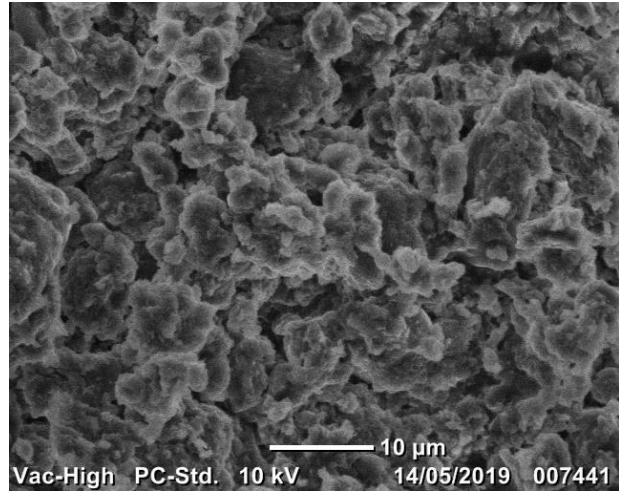
يوضح الشكل (7.IV) صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) للمونتموريلونيت والمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-M^+$ المطعمة بالكاتيونات Li^+ ، Na^+ و K^+ على التوالي، تظهر جميع الصور أن المونتموريلونيت لديه شكل حبيبي وميل قوي نحو التجمع بسبب وجود قوى الجزيئات النانوية الأقوى بينها، وهذا هو التوتر المتماusk الذي يجعل جسيمات الطين تتجمع وتشكل التكتلات وكذلك يمتلك مورفولوجيا تشبه الصفيحة، ويمكن مشاهدة هذا التجمع بوضوح في الشكل (7a.IV)، حيث نجد تجمعات تتجاوز $10 \mu m$ بأشكال غير منتظمة، وبمجرد إضافة الكاتيونات وTPGDA، ويقل التجمع، ونرى تجمعات ضعيفة عند تعديل المونتموريلونيت باستخدام الكاتيون K^+ الشكل (7d. IV)، وفيما يتعلق بالمركب الأخير، يمكن رؤية بعض الجسيمات غير المتجمعة والتي يكون حجمها أقل من $1 \mu m$.

لقد أكد تحليل الأشعة السينية (XRD) إدراج الكاتيونات وTPGDA في المساحة بين الطبقات، كما يؤكد SEM أيضًا امتزازها على السطوح الخارجية للمونتموريلونيت، مما يشير إلى أن خلط المونتموريلونيت والكاتيونات وTPGDA يتم تنظيمه من خلال الإدراج في الفراغ بين الطبقات والامتزاز.

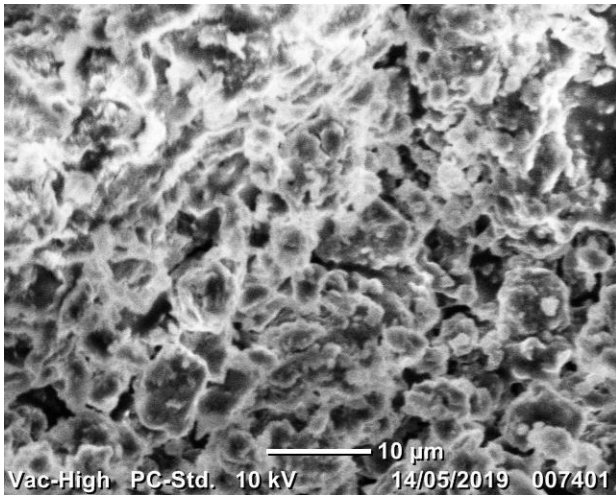
بشكل عام، تظهر جميع الصور المجهرية للمركب المتشابك $Cross-linked (TPGDA)/MMt_{Mag}-M^+$ أن جسيمات الطين النانوية متفرقة بشكل متجانس مع وجود عدد قليل من التجمعات، وتشكل هذه التجمعات نتيجةً للتفاعل القوي بينها، ويشير التجمع الأقل ونقص الفراغات حول الجسيمات النانوية للطين في حالة المركبات النانوية الطينية الوظيفية إلى أن استخدام هذه الطريقة؛ يمكن أن يعزز التماسك بين جزيئات الطين النانوية ومصفوفة بوليمر، في الواقع لقد أظهر استخدام عملية بلمرة الكتلة في تصنيع المركبات النانوية توزيعًا أفضل لجسيمات الطين النانوية، حيث تم تقليل أحجام الجسيمات لجميع أنواع الطين مقارنة بالأحجام الأصلية.



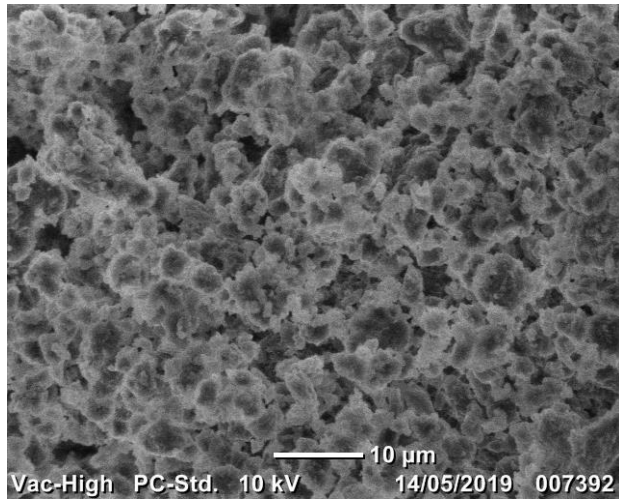
(a)



(b)



(c)



(d)

الشكل (7.14): صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) :-

(a) المونتموريلونيت MMt_{Mag}

(b) للمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-Li^+$

(c) للمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-Na^+$

(d) للمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-K^+$

4.3. IV. تحليل حجم الجسيمات

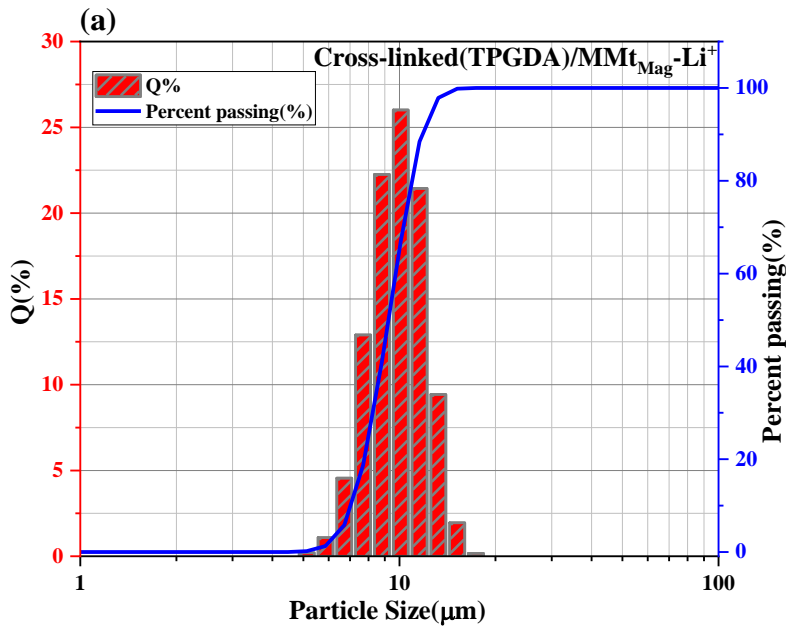
يظهر الشكل (8. IV) ((a,b,c)) توزيع حجم الجسيمات (GRANULARITY) للمركب المتشابك

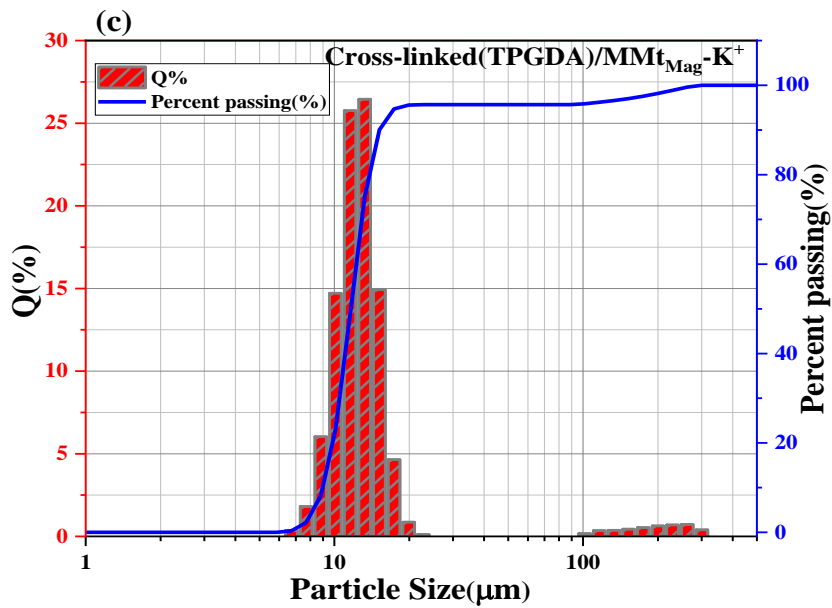
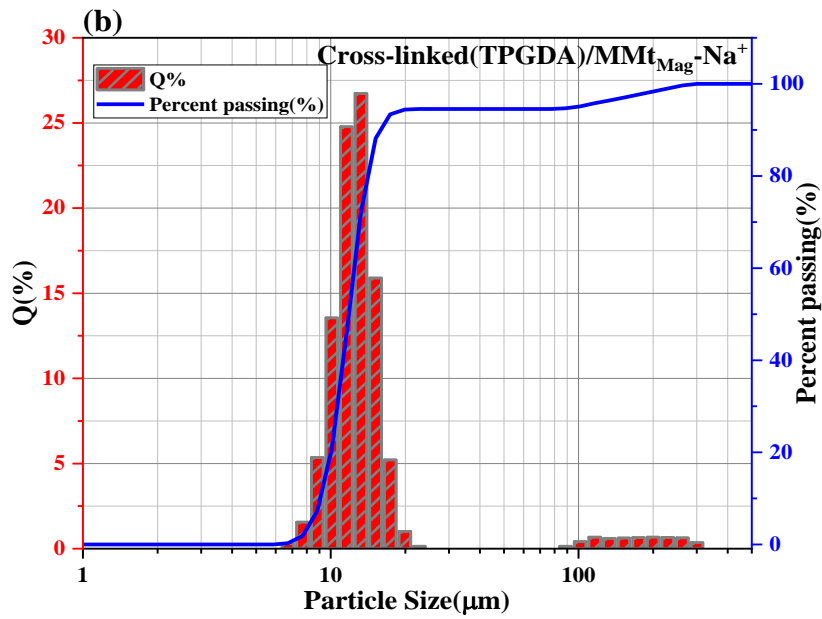
$Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-M^+$ المطعمة بالكاتيونات Li^+ ، Na^+ و K^+ على التوالي، حيث يشير توزيع حجم الجسيمات للمركب المتشابك المطعم بـ (Na^+ ، و K^+) إلى وجود تجمعات من الجسيمات بأحجام تتراوح بين 9 و $16 \mu m$ ، أكبر تشتيت هو حوالي 90%، ويتم بواسطة جسيمات بحجم $15.91 \mu m$ ، وتتكامل هذه الفئة مع تجمع أصغر بنسبة حوالي 10%، والذي يتضمن جسيمات بحجم $9.06 \mu m$ ، حيث يبلغ القطر الحسابي للجسيمات والقيمة المتوسطة لحجم الجسيمات حوالي $19.22 \mu m$ و $11.64 \mu m$ على

التوالي للمركب المتشابك المطعم ب K^+ ، و 20.35 و 11.82 μm على التوالي للمركب المتشابك المطعم Na^+ .

فيما يتعلق بالمركب المتشابك المطعم ب Li^+ ، فإنه يظهر وجود مجموعة من الجسيمات الأصغر بأحجام تتراوح بين 7 و 12 μm ، حيث يبلغ أكبر تشتيت نسبة حوالي 90%، وتتكامل مع مجموعة أصغر بنسبة حوالي 10%، والتي تتضمن جسيمات بحجم 7.02 μm ، حيث يبلغ القطر الحسابي للجسيمات والقيمة المتوسطة لحجم الجسيمات حوالي 9.35 و 9.23 μm على التوالي.

تشير النتائج إلى أن حجم الجسيمات الأكبر في حالة المركبات يمكن أن يكون نتيجة لتكوين تداخل بين الجزيئات، ومع ذلك قد يكون هناك احتمال لتجمع جسيمات الطين إلى حجم أكبر.





الشكل (8. IV) (a,b,c): توزيع حجم الجسيمات للمركبات:

- (a) للمركب المتشابك Cross-linked (TPGDA)/MMt_{Mag}-Li⁺
- (b) للمركب المتشابك Cross-linked (TPGDA)/MMt_{Mag}-Na⁺
- (c) للمركب المتشابك Cross-linked (TPGDA)/MMt_{Mag}-K⁺

5.3. IV. التحليل الحراري للمركب المتشابك

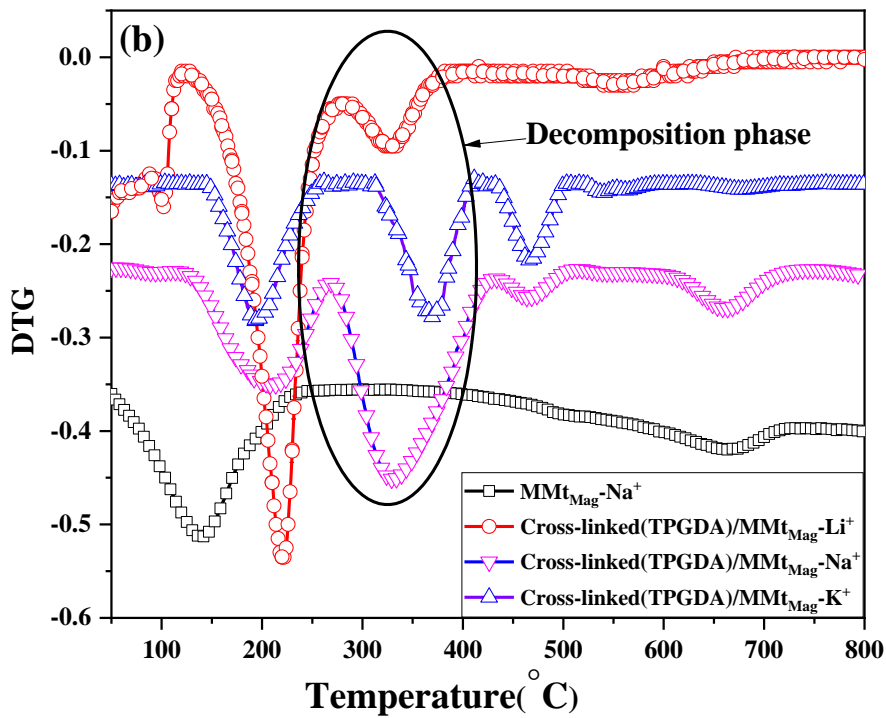
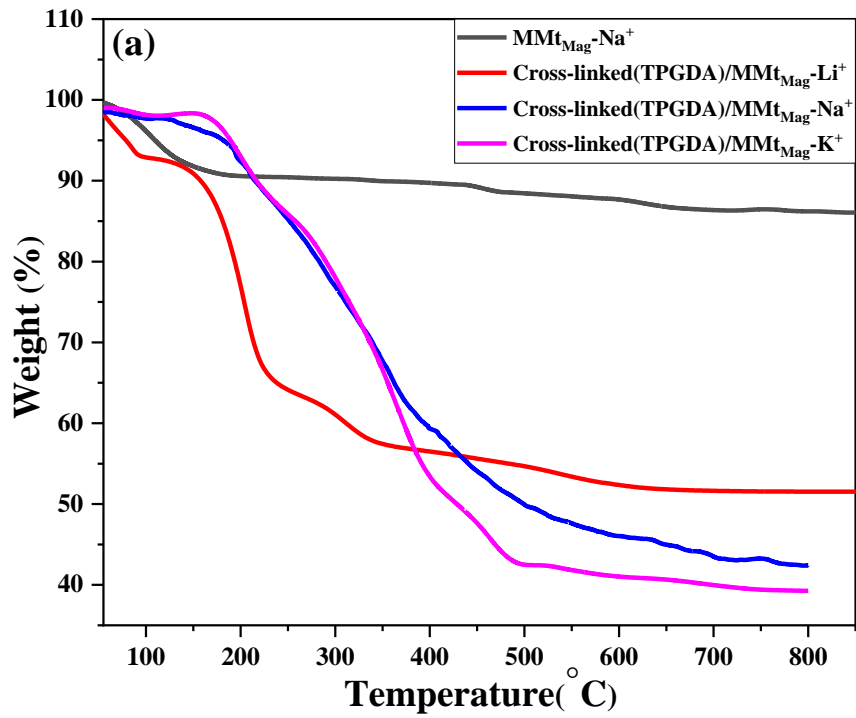
$Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-M^+$

يتم عرض منحنى TG-DTG للمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-M^+$ والمطعمة بالكاتيونات Li^+ ، Na^+ و K^+ على التوالي في الشكل (9.IV (a, b))، حيث أظهرت منحنيات TGA الاستقرار الحراري لجميع العينات وهذا قبل $200\text{ }^\circ\text{C}$ ، ويقدم إجمالي فقدان الوزن أثناء التحليل الحراري الوزني للمركبات المتشابكة عدة مراحل: المرحلة الأولى من $129\text{ }^\circ\text{C}$ إلى $280\text{ }^\circ\text{C}$ تقابل تبخر الماء، والمرحلة ثانية من فقدان الوزن بين $280\text{ }^\circ\text{C}$ - $440\text{ }^\circ\text{C}$ بسبب تحلل جزيئات (TPGDA) داخل الفضاء بين طبقات المونتموريلونيت، كما لوحظ حدوث انعطاف في مرحلة نطاق درجة الحرارة $500\text{ }^\circ\text{C}$ - $900\text{ }^\circ\text{C}$ نتيجة تدمير وإعادة بلورة شبكة السيليكات، وترتبط هذه المراحل بثلاث ظواهر حرارية تم ملاحظتها وفقاً لمنحنيات DTG، وتتوافق الظواهر الماصة للحرارة من $190\text{ }^\circ\text{C}$ إلى $280\text{ }^\circ\text{C}$ لتبخر الماء، وبين $450\text{ }^\circ\text{C}$ - $600\text{ }^\circ\text{C}$ لنزع الهيدروكسيل (-OH) لطور المونتموريلونيت، والمرحلة بين $300\text{ }^\circ\text{C}$ - $450\text{ }^\circ\text{C}$ تتوافق مع تحلل المادة العضوية، ويمكن تلخيص نتائج التحليل في الجدول (2.IV).

الجدول (2. IV): تحليل TG/DTG لعينات المونتموريلونيت النقي وللمركب المتشابك

$Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag^-}M^+$

MMt_{Mag^-} purified	Cross-linked (TPGDA)/ MMt_{Mag^-} Li^+	Cross-linked (TPGDA)/ MMt_{Mag^-} Na^+	Cross-linked (TPGDA)/ MMt_{Mag^-} K^+	
100–280	200–280	200–280	190–280	نطاق درجة الحرارة المرحلة الاولى
(122)	(220)	(214)	(192)	درجة الحرارة الاعظمية
9	33.04	16.68	14.34	قيمة فقدان في الوزن(%)
400–560	280-400	280-400	280-400	نطاق درجة حرارة المرحلة الثانية
(475)	(328)	(335)	(368)	درجة الحرارة الاعظمية
1	8.71	25.42	33.1	قيمة فقدان في الوزن(%)
560–720	400-550	400-550	400-500	نطاق درجة الحرارة المرحلة الثالثة
(649)	(549)	(470)	(467)	درجة الحرارة الاعظمية
5	5.85	7.21	9.44	قيمة فقدان في الوزن(%)
		630–700	600–700	نطاق درجة الحرارة المرحلة الرابعة
		(667)	(679)	درجة الحرارة الاعظمية
		5.77	3.03	قيمة فقدان في الوزن(%)



الشكل (9.14): منحنيات التحليل الحراري: TG(a)، DTG(b) للمونتموريلونيت MMt_{Mag} والمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-M^+$ المطعمة بالكاتيونات Li^+ ، Na^+ و K^+ على التوالي .

المحور الثاني

IV. 4. دراسة الاستقرار الحراري للمركب المتشابك

$Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-M^+$

IV. 1.4. تمهيد

في السنوات الأخيرة زاد استخدام المواد البوليمرية بشكل كبير كمادة أساس في تكوين المركبات النانوية لعدة امتيازات سبق ذكرها، وعلى الرغم من فوائدها؛ إلا أن هناك احتمالاً متزايداً لحدوث تدهور في أداء هذه المواد بسبب التأثيرات الحرارية أو الكيميائية أو الميكانيكية، ومن أجل تجنب حدوث قصور في المكونات المصنوعة من المواد البوليمرية، يتعين علينا فهم تأثير العوامل الخارجية، كارتفاع درجة الحرارة على هذه المواد مما يتسبب بعدم وجود الاستقرار الحراري.

إذا تمكنا من قياس معدلات التحلل للمواد البوليمرية داخل المركب النانوي بدقة، يمكننا التنبؤ بخصائص المواد وكيفية تأثير البيئة الحرارية المعينة عليها، وفي هذا المحور نركز على شرح مفهوم استقرار المواد البوليمرية في وجود درجات الحرارة المختلفة من خلال استخدام معاملات الحركة المتعلقة بعملية التحلل.

يُعد التحليل الحراري الوزني (TGA) من الطرق الشائعة للحصول على معلومات حول هذه العملية، وتقدم TGA كمية كبيرة من المعلومات عبر مجموعة واسعة من درجات الحرارة في قياس واحد يمتد لعدة ساعات، ويتم ذلك من خلال رصد التغير في وزن العينة مع ارتفاع درجة الحرارة، وتُعتبر هذه الطريقة من أهم الوسائل لدراسة استقرار المواد، حيث تقدم معلومات حول مستوى الاستقرار الحراري وتفاصيل تحلل العينة الأصلية.

IV. 2.4. استخراج المعاملات الحركية

يعتبر استخراج الثوابت الحركية من بيانات قياس الوزن الحراري حالة محددة للمشكلة الواسعة لتقدير معاملات النموذج الرياضي من البيانات التجريبية، ويمكن أن تؤثر طرق تحديد الثوابت الحركية بشكل كبير على تقدير النتائج، ويتم دراسة حركيات التحلل الحراري للبوليمرات عن طريق قياس كسر النسبة (α) للمواد التي تمت معالجتها في زمن ودرجة حرارة محددة، وقد أشار سيستاك وآخرون [13] إلى طريقتين رياضيتين مختلفتين هما: أولاً دراسة تعتمد على آليات، حيث يتم اعتبار سلسلة من آليات التحلل المقبولة، ومن بينها يتم اختيار تلك التي تتوافق أفضل مع البيانات التجريبية، وثانياً دراسة حركية عامة لا تعتمد على

آليات، والتي تشكل أساس المعادلات الحركية المعروفة مثل تلك التي وضعها فريمان وكارول [14] وهورويتز وميتزجر [17] و كوتس - ريدفرن [18] لتحديد حركات التحلل من الحرارة الديناميكية.

3.4. IV. معادلة كوتس - ريدفرن

هي إحدى المعادلات الحركية الشائعة التي تستخدم لتقدير طاقة التنشيط وثوابت السرعة لتفكك المواد العضوية باستخدام التحليل الحراري الوزني (TGA)، وتم تسميتها باسم العالمين اللذين ابتكرا هذه المعادلة.

يتم استخدام هذه البيانات لحساب طاقة التنشيط وثوابت السرعة باستخدام معادلة كوتس - ريدفرن

[21.20.19].

يتم تمثيل المعادلة بالشكل التالي:

$$\log \left[\frac{-\log(1-\alpha)}{T^2} \right] = \log \frac{AR}{\beta E_a} \left[1 - \frac{2RT}{E_a} \right] - \frac{E_a}{2.303RT}$$

حيث:

β : هو معدل التفكك الحراري $T, (K/s)$: هي درجة الحرارة $R, (K)$: هي ثابت الغاز $(8.314 \text{ Jmol}^{-1})$.
 E_a : هي طاقة التنشيط (Jmol^{-1}) : A : هي عامل التردد الأولي $(1/s)$.

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_f} \quad \text{يتم ايجاد } (\alpha) \text{ بالعلاقة [23.22]:}$$

حيث:

w_0 : الوزن الأولي للمركب، w_t : الوزن المتبقي للمركب بعد وقت معين.
 w_f : الوزن النهائي للمركب.

يتم حساب القيمة اللوغاريتمية لنسبة التحلل الحراري β/T^2 في كل درجة حرارة T ، وبعد الحصول على نقاط التحلل الحراري من التحليل الحراري الوزني، يمكن حساب قيمة طاقة التنشيط E_a وثوابت المعادلة A باستخدام الإجراءات الإحصائية المناسبة، ويمكن استخدام البرامج الحاسوبية مثل Origin أو Excel لإجراء التحليل الإحصائي وتحديد القيم الشكل (10.IV)، وتحتاج إلى استخدام عدد كافٍ من النقاط لضمان دقة النتائج.

يمكن ربط هذا بالمعاملات الديناميكية الحرارية $(\Delta G, \Delta H)$ التي يتم حسابها باستخدام بيانات TGA [25.24]، حيث تشير القيم الموجبة إلى أن العملية غير تلقائية.

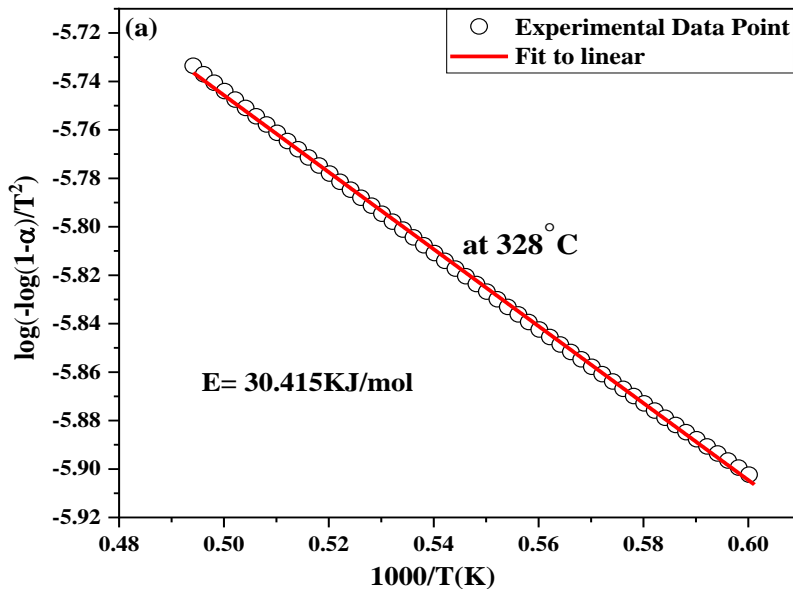
ولتحديد المعاملات الحركية من نموذج كوتس - ريدفرن الموضح في المعادلة السابقة نعلم على:

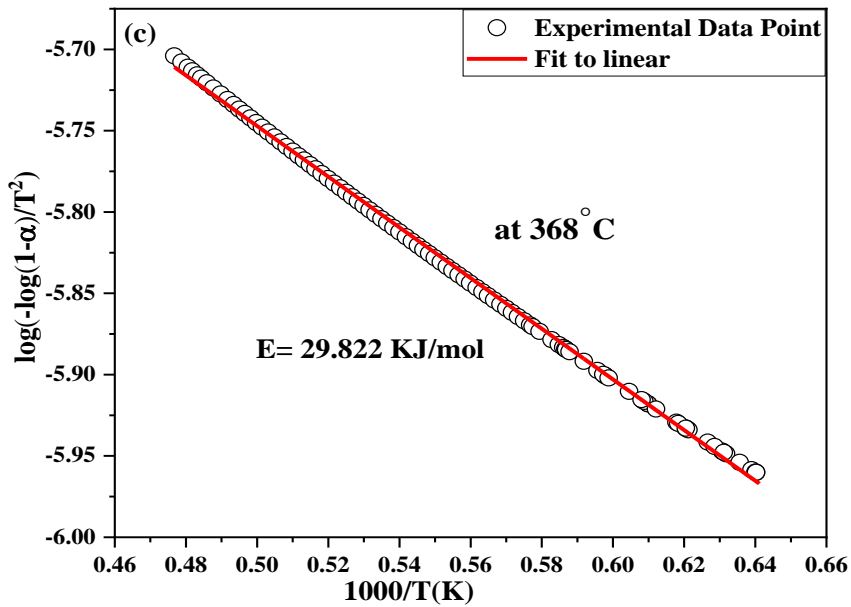
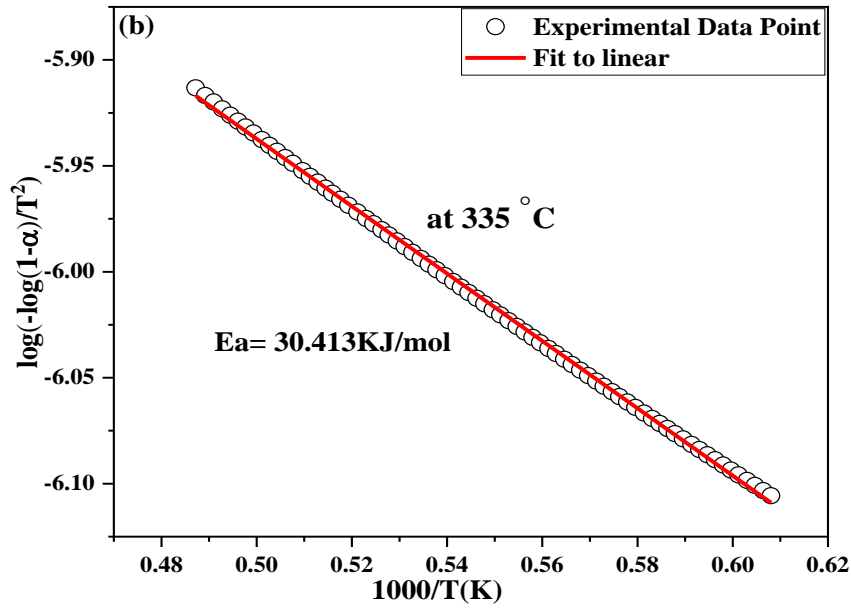
- حساب انتالبي بالعلاقة التالية: $\Delta H = E_a - RT$
- وحساب تغير الانتروبي بالعلاقة: $\Delta S = R \cdot \ln(Ah/KT)$
- اما حساب طاقة جيبس الحرة فتكون بـ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

تم حساب قيم طاقة التنشيط، كما تم حساب المعاملات الحركية الإضافية باستخدام معادلات الديناميكا الحرارية الأساسية، على غرار النهج المستخدم في الدراسات السابقة [26].

الجدول (IV. 3): المعاملات الحركية والديناميكية الحرارية لمرحلة التحلل لمركب المتشابك Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-M⁺ المطعمة بالكاتيونات Li⁺، Na⁺ و K⁺ على التوالي

Temp (K)	E _a (kJmol ⁻¹)	ΔH (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔS (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (Jmol ⁻¹)	المركب المتشابك Cross linked (TPGDA)/MMt _{Mag} -M ⁺
601	30.415374	-4966.48	-310.953	181916.2	Li ⁺
608	30.419202	-5024.67	-318.782	188795.2	Na ⁺
641	29.822034	-5299.64	-321.717	200921.3	K ⁺





الشكل (10.IV): منحنيات $[\log(-\log(1-\alpha)/T^2)]$ بدلالة $1000/T$ لمرحلة تحلل TPGDA

(a) للمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-Li^+$

(b) للمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-Na^+$

(c) للمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-K^+$

نلاحظ من قيم طاقة التنشيط لتفكك المادة العضوية للمركب المتشابك قيما متقاربة و مساوية للقيمة المتوسطة $E_a = 30 \text{ kJmol}^{-1}$ ، حيث تتراوح قيم طاقة التنشيط لتفكك المواد العضوية بشكل عام بين 20 و 100 kJmol^{-1} ، مما يعني أن عملية التفكك ستكون بطيئة نسبياً، و أن المركب سيكون أكثر مقاومة للتحلل من المواد العضوية ذات قيم طاقة التنشيط المنخفضة.

IV. 5. المراجع

- [1]. Kunze, G. W., & Dixon, J. (1986). Pretreatment for mineralogical analysis. *Methods of Soil Analysis: Part 1 Physical and Mineralogical Methods*, 5, 91-100.
- [2]. Meçabih, Z., Kacimi, S., & Bouchikhi, B. (2006). Adsorption des matières organiques des eaux usées urbaines sur la bentonite modifiée par Fe (III), Al (III) et Cu (II). *Revue des sciences de l'eau*, 19(1), 23-31.
- [3]. Ciesielski, H., Sterckeman, T., Santerne, M., & Willery, J. P. (1997). A comparison between three methods for the determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils. *Agronomie*, 17(1), 9-16.
- [4]. Haouzi, A., Kharroubi, M., Belarbi, H., Devautour-Vinot, S., Henn, F., & Giuntini, J. C. (2004). Activation energy for dc conductivity in dehydrated alkali metal-exchanged montmorillonites: experimental results and model. *Applied clay science*, 27(1-2), 67-74.
- [5]. Moszner, N., & Salz, U. (2007). Recent developments of new components for dental adhesives and composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 292(3), 245-271.
- [6]. Raquez, J. M., Narayan, R., & Dubois, P. (2008). Recent advances in reactive extrusion processing of biodegradable polymer-based compositions. *Macromolecular Materials and Engineering*, 293(6), 447-470. Berend, I. (1991). Les mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95 (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).
- [7]. Madejová, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational spectroscopy*, 31(1), 1-10.
- [8]. dos Santos, V. C. G., Grassi, M. T., & Abate, G. (2015). Sorption of Hg (II) by modified K10 montmorillonite: influence of pH, ionic strength and the treatment with different cations. *Geoderma*, 237, 129-136.
- [9]. Sposito, G., Prost, R., & Gaultier, J. P. (1983). Infrared spectroscopic study of adsorbed water on reduced-charge Na/Li-montmorillonites. *Clays and clay minerals*, 31(1), 9-16.
- [10]. Wu, P., Wu, W., Li, S., Xing, N., Zhu, N., Li, P., ... & Dang, Z. (2009). Removal of Cd²⁺ from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 824-830.
- [11]. Wu, L., Yang, C., Mei, L., Qin, F., Liao, L., & Lv, G. (2014). Microstructure of different chain length ionic liquids intercalated into montmorillonite: a molecular dynamics study. *Applied clay science*, 99, 266-274.
- [12]. Flynn, J. H., Schwenker, R. F., & Garn, P. D. (1969). *Thermal Analysis*, Vol. 2. Academic Press, New York.
- [13]. Freeman, E. S., & Carroll, B. (1958). The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: the thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. *The Journal of Physical Chemistry*, 62(4), 394-397.
- [14]. Horowitz, H. H., & Metzger, G. (1963). A new analysis of thermogravimetric traces. *Analytical chemistry*, 35(10), 1464-1468.
- [15]. Coats, A. W., & Redfern, J. P. (1964). Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201(4914), 68-69.
- [16]. Zsako, J. *Phys.Chem.* (1988), 72(7), 2406-2411.
- [17]. Nair .C.G.R and Madhusudhanan .P.M., (1976). *Thermochimica Acta.*, 14, 373-382.
- [18]. Ahmad, N., Alam, M., Ansari, A. A., Alrayes, B. F., Ahmed, M., & Alotaibi, M. A. (2017). Nickel ferrite nanomaterials: Synthesis, characterization and properties. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 9(11), 1688-1695.
- [19]. Kulkarni, A. B., Mathad, S. N., & Bakale, R. P. (2019). The evaluation of kinetic parameters for cadmium doped Co-Zn ferrite using thermogravimetric analysis. *Ovidius University Annals of Chemistry*, 30(1), 60-64.

- [20]. Ramukutty, S., & Ramachandran, E. (2014). Reaction rate models for the thermal decomposition of ibuprofen crystals. *Journal of Crystallization Process and Technology*, 2014.
- [21]. Bockhorn, H., Hornung, A., & Hornung, U. (1999). Mechanisms and kinetics of thermal decomposition of plastics from isothermal and dynamic measurements. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 50(2), 77-101.
- [22]. Paran, S. M. R., Vahabi, H., Jouyandeh, M., Ducos, F., Formela, K., & Saeb, M. R. (2019). Thermal decomposition kinetics of dynamically vulcanized polyamide 6–acrylonitrile butadiene rubber–halloysite nanotube nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(20), 47483.
- [23]. del Mar Graciani, M., Rodríguez, A., Muñoz, M., & Moyá, M. L. (2005). Micellar Solutions of Sulfobetaine Surfactants in Water– Ethylene Glycol Mixtures: Surface tension, fluorescence, spectroscopic, conductometric, and kinetic studies. *Langmuir*, 21(16), 7161-7169.
- [24]. Farrukh, M. A., Butt, K. M., Chong, K. K., & Chang, W. S. (2019). Photoluminescence emission behavior on the reduced band gap of Fe doping in CeO₂-SiO₂ nanocomposite and photophysical properties. *Journal of Saudi Chemical Society*, 23(5), 561-575.
- [25]. Al-Bayaty, S. A., Al-Uqaily, R. A., & Jubier, N. J. (2020). Using the Coats-Redfern method during thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry analysis of the thermal stability of epoxy and epoxy/silica nanoparticle nanocomposites. *Journal of Southwest Jiaotong University*, 55(4).<https://doi.org/10.35741/issn.0258-2724.55.4.2>
- [26]. Moussout, H., Ahlafi, H., Aazza, M., & Sekkate, C. (2018). Kinetic and mechanism studies of the isothermal degradation of local chitin, chitosan and its biocomposite bentonite/chitosan. *Cellulose*, 25, 5593-5609. <https://doi.org/10.13171/mjc.2.3.2013.22.01.20>

الفصل الخامس

خصائص العزل الكهربائي للمركب

المتشابك

Cross-linked (TPGDA/MMt_{wy}-M⁺)

1. V مقدمة

يعد العزل الكهربائي واحدة من الخصائص الأساسية التي لها أهمية كبيرة في مجالات عديدة كالهندسة والصناعة [1] ، وتلعب العوازل الكهربائية دورًا هامًا في استدامة و سلامة الأنظمة والأجهزة الكهربائية، وقد أولى الباحثون والمهندسون اهتمامًا متزايدًا بالبحث عن مواد جديدة تتميز بخصائص عزل كهربائي جيدة، ومن بين هذه المواد، تبرز مركبات المواد ذات أساس طيني بوليمر بشكل خاص.

نسعى في هذا الفصل من الأطروحة لفهم وتحليل خصائص العزل الكهربائي لمادة مركبة من مونتموريلونيت وايمينغ و التي تمت دراسة خصائصه الفيزيوكيميائية سابقا من طرفنا في مرحلة الماجستير مع (TPGDA)، وسيتم تقسيم هذا الفصل إلى محورين رئيسيين :

المحور الأول: سنقوم بدراسة نظرية لخصائص العزل الكهربائي ، وسنقدم نظرة عامة على النظريات والمفاهيم التي ترتبط بخصائص العزل لمركبات الطين البوليمر.

المحور الثاني: سنقوم بدراسة الحسابات وتحليل النتائج، وسنعمل على تطبيق المفاهيم والنظريات التي تمت مناقشتها في المحور الأول من هذا الفصل والفصل الثاني على مركب الطين البوليمر بشكل عملي، كما سنجري اختبارات معملية لقياس العزل الكهربائي لهذا المركب، وسنجمع البيانات ونقوم بتحليلها، وتوجيه النتائج لفهم أعمق لكيفية تحسين والاستفادة من خصائص العزل الكهربائي لهذا المركب .

المحور الاول :

2. V. عموميات حول خصائص العزل الكهربائي

1.2.V. تمهيد

إن استخدام المركبات النانوية القائمة على الطين والبوليمر كعوازل، له أهمية متزايدة في الصناعة الكهربائية، حيث يمتاز البوليمر بقوته العازلة العالية، خاصة لتطبيقاته في هندسة تركيب الدوائر الإلكترونية وكما مادة تعزيز في مجال صناعة الإلكترونيات، ويعتمد اختيار العوازل للمواد المركبة الطينية البوليمر على قوة العزل الكهربائي وغيرها من الخصائص الفيزيائية على نطاق واسع من درجات الحرارة وترددات المجال الكهربائي [3.2].

2.2.V. الناقلية الكهربائية

تسمى قدرة المادة على توصيل الكهرباء بالناقلية الكهربائية (σ)، وتعتمد قيمة الناقلية على عاملين رئيسيين هما: حاملات الشحنة وقدرتها على الحركة، حيث أن حاملات الشحنة هي إلكترونات أو ثقوب أو أيونات ذاتية التولد، أو يمكن أن تتولد عن طريق الشوائب الموجودة في المادة، ويمكن التعبير عن الناقلية الكهربائية (σ) باستخدام المعادلة التالية [4].

$$\sigma = qn'\mu \dots \dots \dots (01) \quad \sigma = (\text{حاملات الشحنة} \times \text{التحريكية})$$

حيث: n' : كثافة حاملات الشحنة الكهربائية m^3 / C ، μ : حركيتها $cm^2/V.s$ ، q : الشحنة الكهربائية وقد تكون هناك اسهامات متنوعة في حاملات الشحنة لذا تصبح المعادلة (2) بالشكل الآتي:

$$\sigma = \sum_{i=1}^{\infty} qn'_i \mu_i \dots \dots \dots (02)$$

في حالة المركبات النانوية، تكون الأيونات الحرة الغير مرتبطة كيميائياً هي الناقلات الرئيسية للشحنة، وتتناسب قيمة الناقلية اسياً مع درجة الحرارة، وذلك وفقاً للعلاقة التالية [5]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_0}{K_B T}\right) \dots \dots \dots (03)$$

حيث: σ_0 : الناقلية الكهربائية عند الصفر المطلق، E_0 : طاقة التنشيط، K_B : ثابت بولتزمان، T : درجة الحرارة المطبقة.

3.2.V البوليمرات القطبية واللاقطبية

بشكل عام، الروابط الكيميائية إما قطبية أو غير قطبية، فعندما تكون أيونية، تكون الرابطة شديدة القطبية، وعندما تكون تساهمية، تكون الرابطة غير قطبية، وترتبط ذرات متشابهة مثل جزيئات الهيدروجين، H₂، الأكسجين، O₂، ويتم ترتيب جميع الروابط الكيميائية وفقاً لقوة قطبيتها. تعتبر الرابطة قطبية عندما تكون كثافة إلكترونات عالية للروابط (C-Cl)، (C-F)، (C-COOCH₃) في المجموعات المرتبطة بذرات الكربون، وأقل في المجموعات الأقرب إلى ذرات الكربون، ولكن عندما تكون هذه الروابط متناظرة مع بعضها البعض، فهي ليست قطبية مثل بولي رباعي فلورو اثيلين (PTFE)، على الرغم من أنها تحتوي على روابط (-C-F)

ومن البوليمرات القطبية يوجد بولي كلوريد الفينيل كما ان بولي ميثيل اكريلات (PMMA) اقل قطبية من بولي كلوريد الفينيل، وان البوليمرات الهيدروكربونية غير قطبية عموماً مثل: البولي اثيلين (PI) (بسبب تشابه مجاميع الذرات المحيطة بذرة (الكربون) [6].

4.2.V الاستقطاب الكهربائي

ينشأ الاستقطاب الكهربائي نتيجة لعزم ثنائي القطب لكل وحدة حجم من المادة، وتحدث ظاهرة الاستقطاب في المواد العازلة بسبب الاستقطاب الإلكتروني أو الأيوني أو الاتجاهي، ويتم تصنيف الآليات المسببة للاستقطاب على النحو التالي [5-7].

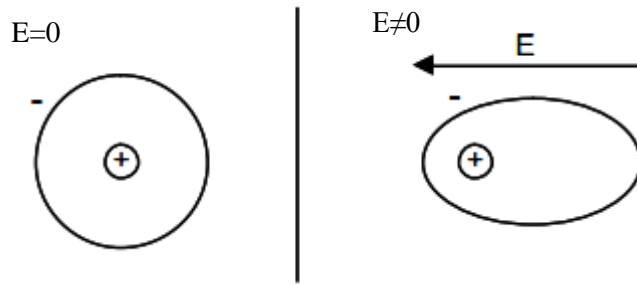
1.4.2.V الاستقطابية الإلكترونية

من المعروف أن الإجهاد الناتج في الذرات نتيجة تطبيق مجال كهربائي، ينجم عن الانفصال بين مركز الشحنة الموجبة في النواة، ومراكز الشحنة السالبة للإلكترونات المحيطة بالنواة الشكل (1.V)، فإن مراكز الشحنات الموجبة والسالبة تتطابق، ويتناسب عزم ثنائي القطب (μ_e) مع المجال الكهربائي (E_e)، كما يلي:

$$\mu_e = \alpha_e E_e \dots \dots \dots (04)$$

حيث: α_e : الاستقطابية الإلكترونية

ويقع الاستقطاب ضمن الترددات البصرية، ولا يعتمد على درجة الحرارة في المواد الغازية غير القطبية، والمواد القطبية الخالية من ثنائيات الاقطاب الدائمة.



الشكل (1.7): الاستقطابية الالكترونية.

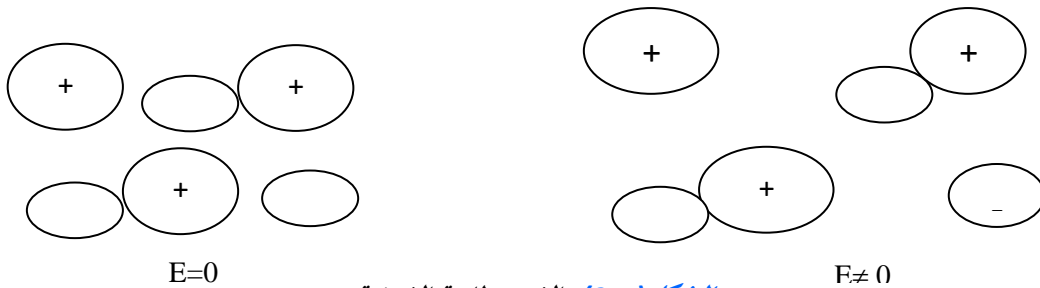
2.4.2.V. الاستقطابية الأيونية

وهو الاستقطاب الناشئ من ازاحة الايون السالب والموجب عن بعضهما داخل الجزيئة فيتكون عزم ثنائي القطب (μ) الذي يعبر عنه كما في العلاقة الآتية:

$$\mu_i = \alpha_i E_i \dots \dots \dots (05)$$

حيث: α_i : الاستقطابية الايونية

ويبرز تأثيره ضمن ترددات المجال الكهربائي في منطقة الاشعة تحت الحمراء، ولا يعتمد على درجة الحرارة الشكل: (2.7).



الشكل (2.7): الاستقطابية الايونية

3.4.2.V. الاستقطابية الدورانية

هذا النوع من الاستقطابية تنشأ في المواد التي تمتلك ثنائي قطب دائم، حيث تدور ثنائيات القطب الدائمة حول محور التناظر في المادة، وعندما يتم تطبيق مجال كهربائي خارجي الشكل (3.7)، فإن هذه الدورات تصبح أكثر انتظامًا، مما يؤدي إلى ظهور شحنة كهربائية إجمالية على سطح المادة. تعطى الاستقطابية الدورانية (α_d) بالعلاقة التالية:

$$\alpha_d = \frac{\mu^2}{3K_B T} \dots \dots \dots (06)$$

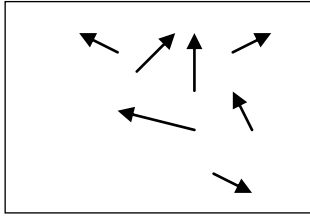
حيث: μ : عزم ثنائي

القطب الدائم، K_B : ثابت بولتزمان، T : درجة الحرارة المطلقة

ويمكن تعريف عزم ثنائي القطب للأنواع الثلاثة للاستقطاب بصيغة لنجفان-ديباي (Debye)

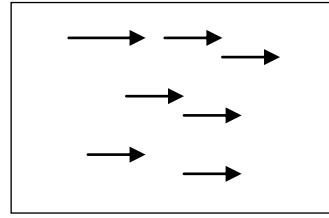
(Langvin– formula) [7-5] كما يلي :

$$\mu_{tot} = \left(\alpha_e + \alpha_i + \frac{\mu^2}{3K_B T} \right) E \dots \dots \dots (07)$$



E=0

الشكل (3.٧): الاستقطابية الدورانية



E ≠ 0

E

5.2.V. السماحية النسبية

السماحية النسبية، أو ثابت العزل الكهربائي، هي خاصية مميزة للمواد العازلة، وتعتبر عن قابلية المادة على الاستقطاب، وهي النسبة بين سعة المكثفة بوجود عازل (CD) إلى سعة المكثفة في حالة الفراغ C₀. وان قيمة السماحية النسبية تعتمد على نوع المادة وتردد الفولتية المسلطة، ويمكن ملاحظة هذا التغير في تلك المواد التي بها أنواع الاستقطاب الكهربائي التي تم شرحها، وان السماحية النسبية تتكون من مركبتين: المركبة الحقيقية (ثابت العزل ε'_r) والمركبة الخيالية (فقد العزل الكهربائي ε''_r) حسب المعادلة

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r'' \dots \dots \dots (41.II) \quad \text{السابق ذكرها:}$$

و ان ظل زاوية الفقد (tanδ) عامل الخسارة) يمكن حسابه من المعادلة التالية:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \dots \dots \dots (08)$$

وان المكثفة العملية تُمثل بالمقاومة، و المكثفة المثالية يدل على ان المكثفة تبدد قدرة قدرها (V. I) أو (V²/R)، وكلما اقتربت المكثفة من الحالة المثالية قلت القدرة المفقودة، حيث (ε') تقترب من الصفر وكذلك الزاوية (δ)، ويعبر عن القدرة المتبددة بدلالة الناقلية الكهربائية المتناوبة (σ_{ac})، حيث أنها تمثل في العازل مقياساً للحرارة المتولدة نتيجة لدوران ثنائيات القطب في مواقعها و اهتزاز الشحنات بتغير مجال التيار

$$\sigma_{ac} = w\epsilon_0\epsilon_r'' \dots \dots \dots (09) \quad \text{المتناوب فيكون:}$$

وعليه فان سماحية العازل تتألف من مركبتين، مركبة حقيقية تمثل مقياساً لسعة المكثفة والاستقطاب، و مركبة خيالية تمثل مقدار الطاقة المتبددة في المادة العازلة.

المحور الثاني:

3.V. النتائج والمناقشة

1.3. V. التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية (XRD)

منحنى انعراج الأشعة السينية لعينات المركب المتشابك Cross-linked(TPGDA)/MMt_{wy}-M⁺ موضح في الشكل (4 .V) ، نلاحظ انزياح القمة (001) نحو زوايا براغ (Bragg) الأصغر، ويرجع هذا الانزياح إلى تداخل جزئيات TPGDA بين طبقات المونتموريلونيت، فأدى ذلك إلى زيادة المسافة الفاصلة d₀₀₁، كما لوحظ هناك تباين في قيم d₀₀₁ للمركب المتشابك باختلاف تطعيمه والتي نلخصها في الجدول (1 .V) حيث كان ترتيبها كما يلي:

$$d_{001}\text{Cross-linked(TPGDA)/MMt}_{wy}\text{-Li}^+ > d_{001}\text{Cross-linked(TPGDA)/MMt}_{wy}\text{-}$$

$$\text{Na}^+ > d_{001}\text{Crosslinked(TPGDA)/MMt}_{wy}\text{-Cs}^+ > d_{001}\text{ Cross-linked (TPGDA)/MMt}_{wy}\text{-Rb}^+ > d_{001}$$

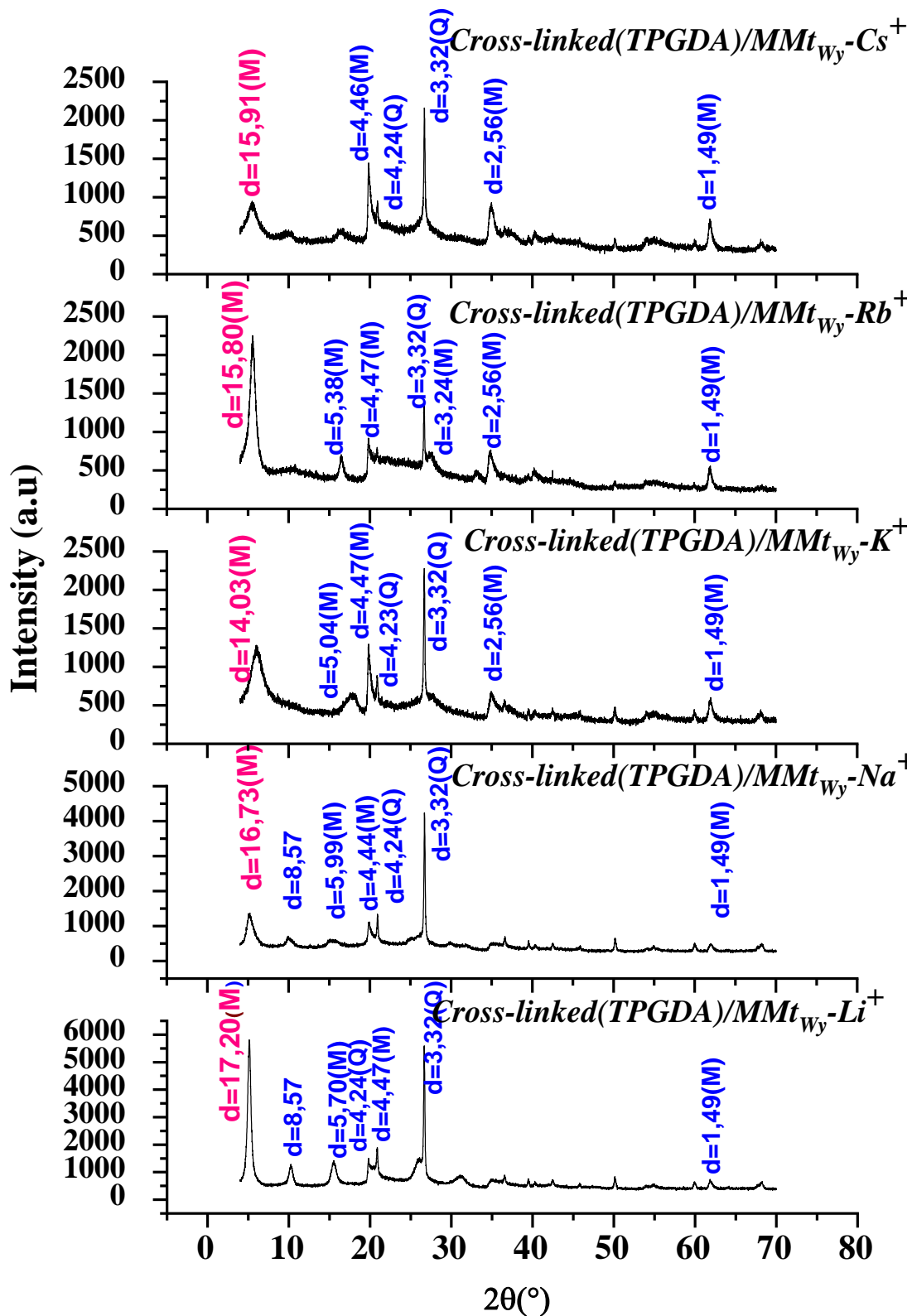
$$\text{Cross-linked (TPGDA)/MMt}_{wy}\text{-K}^+.$$

ان (XRD) قد أظهرت أن جزئيات TPGDA قد تم إدراجها بنجاح في طبقات المونتموريلونيت، وهذا يشير إلى أن TPGDA قد تفاعلت مع طبقات المونتموريلونيت لتكوين مواد مركبة نانوية جديدة.

يشير اختلاف قيم المسافة الفاصلة d₀₀₁ للعينات الشكل (5.V) إلى أن الكاتيونات ذات قطر أيوني صغير يتم إدخالها بسهولة أكبر في التجويف السداسي للمونتموريلونيت من الكاتيونات ذات قطر أيوني أكبر، ويرجع ذلك إلى أن التجويف السداسي صغير نسبياً، والكاتيونات الكبيرة يصعب عليها أن تلائم نفسها داخله، بالإضافة إلى ذلك، فإن كاتيونات K⁺ لها نصف قطر أيوني أكبر من كاتيونات Li⁺ أو Na⁺ أو غيرها ، مما يعني أنها تنجذب بقوة أكبر إلى ذرات الأكسجين في التجويف السداسي، وهذا يجعل من الصعب على كاتيونات K⁺ أن يتم إزاحتها [8]. الجدول (1 .V) يبين تباين قيم المسافة الفاصلة d₀₀₁ للمركب المتشابك النانوي

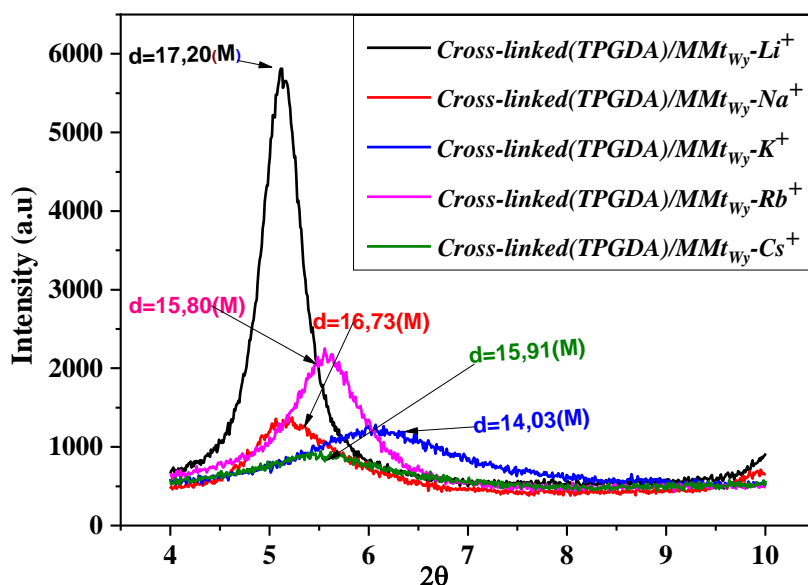
$$\text{Cross-linked(TPGDA)/MMt}_{wy}\text{-M}^+$$

MMt _{wy} - Li ⁺	MMt _{wy} - Na ⁺	MMt _{wy} - K ⁺	MMt _{wy} - Rb ⁺	MMt _{wy} - Cs ⁺	العينات
11,9	11,4	11,08	11,82	12,19	d ₀₀₁ (Å)MMt _{wy} - M ⁺
17,2	16,73	14,03	15,80	15,91	d ₀₀₁ (Å)MMt _{wy} - M ⁺ & TPGDA
0,6	0,95	1,33	1,48	1,69	نصف قطر الايوني (Å)



الشكل (4. V) (a, b, c, d): منحني الإنعراج الأشعة السينية للمركب المتشابك

$Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Wy}-M^+$



الشكل (5.7): منحنى انعراج الاشعة السينية للقمة (001) للمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{wy}-M^+$.

2.3.3.V. خصائص العزل الكهربائي

1.2.3.V. الناقلية الكهربائية

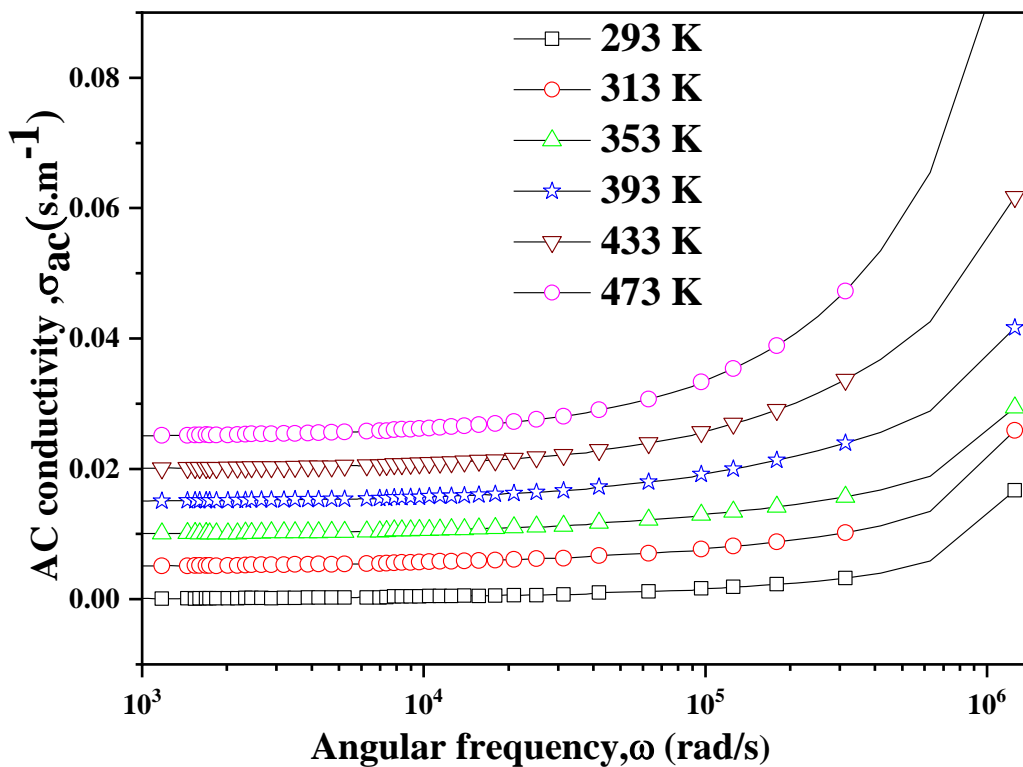
يوضح الشكل (6. V) منحنى الناقلية الكهربائية للتيار المتناوب (σ_{ac}) بدلالة التردد الزاوي (ω) للمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{wy}-Cs^+$ لدرجات حرارة مختلفة، حيث نلاحظ أنه بالنسبة لجميع درجات الحرارة، تكون ($\delta(\omega)$) مستقلة عن (ω) في مناطق التردد المنخفض، وتساوي تقريباً الناقلية الكهربائية للتيار المستمر (σ_{dc})، ثم تبدأ الناقلية الكهربائية المتناوبة تزداد بزيادة التردد الزاوي، وهذا الاتجاه في التوصيل مشابه للسلوك الكهربائي الشائع للمواد المضطربة، وتُظهر جميع المركبات تقريباً سلوكاً مشابهاً حتى [21444 - 185573 S/cm]، أي أنه لا يوجد اختلاف كبير في التوصيل مع التردد الزاوي عبر هذا النطاق، ومع زيادة التردد الزاوي يُظهر (σ_{ac}) زيادة رتيبة بعد ذلك، ويمكن وصف هذا الاعتماد من خلال آلية قفز النطاق المتغير (VRH)، وهذا النموذج مهم لآلية التوصيل الكهربائي، ويمكن أن يتلاءم المنحنى بأكمله مع قانون الطاقة [9]:

$$\sigma_{ac} \omega = \sigma_{dc} + A \omega^s$$

حيث: ω : التردد الزاوي، σ_{dc} هي الناقلية الكهربائية للتيار المستمر، A : ثابت و s : التردد الاسي، مع

$$0 < s < 1$$

يمكن الحصول على (σ_{dc}) عن طريق استقراء هضبة التردد المنخفض إلى تردد صفري، والقيم المناسبة لـ σ_{dc} و s ، التي تم الحصول عليها موضحة في الجدول (2. V)، ويمكن ملاحظة أن الناقلية الكهربائية للتيار المتناوب عند التردد المنخفض تزداد مع درجة الحرارة لتصل إلى $10 \times 7.85 \text{ S/cm}$ كحد أقصى عند درجة الحرارة 353K، ثم تتناقص مع زيادة درجة الحرارة، ويمكن أن يُعزى هذا الاتجاه للتوصيل مقابل الناقلية إلى تدهور TPGDA من خلال التأثير الحراري، ويتضح أن جميع قيم s تعتمد على درجة الحرارة أقل من الواحد [10]، ويلاحظ أيضًا أن s تتناقص مع زيادة درجة الحرارة، ولكن بدءًا من 433K تبدأ بالزيادة.

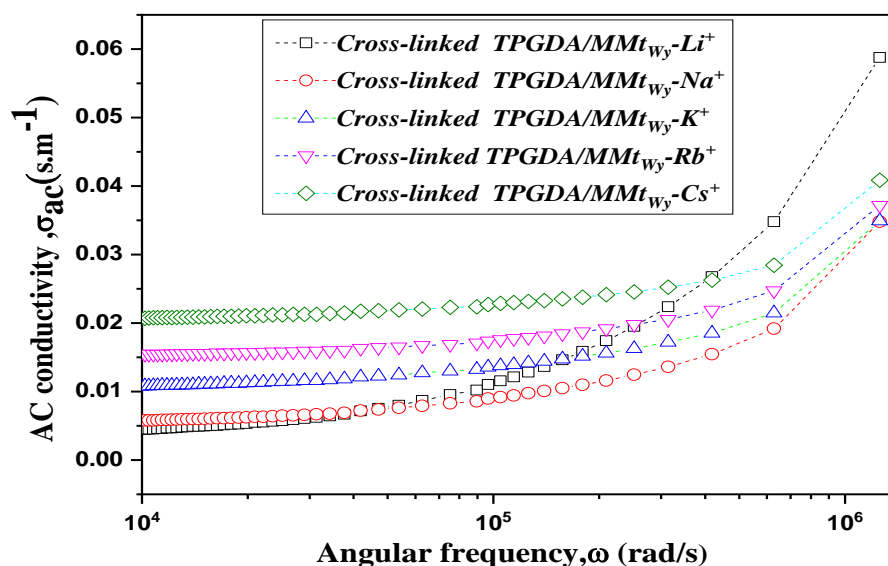


الشكل (6. V): منحني الناقلية الكهربائية للتيار المتناوب (ac) بدلالة التردد الزاوي (ω) باختلاف درجة الحرارة للمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{wy}-Cs^+$.

الجدول (2. V). قيم الناقلية الكهربائية للتيار المستمر (dc) والتردد الأسي (s) مقابل درجة حرارة المعالجة للمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{wy}-Cs^+$.

الناقلية الكهربائية (S. cm ⁻¹)	S	درجة حرارة المعالجة (K)
1.01×10^{-4}	0.941	293
8.48×10^{-5}	0.817	313
7.85×10^{-5}	0.779	353
-1.50×10^{-5}	0.748	393
-4.46×10^{-5}	0.791	433
-1.05×10^{-6}	0.887	473

يوضح الشكل (7. V) منحنى الناقلية الكهربائية للتيار المتناوب بدلالة التردد الزاوي المقاسة عند درجة الحرارة 313K للمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{wy}-M^+$ ، تم استخراج قيم σ_{dc} و s من المعادلة السابقة (1) وتسجيل النتائج في الجدول (3. V).



الشكل (7. V): منحنى الناقلية الكهربائية للتيار المتناوب (ac) بدلالة التردد الزاوي (ω) للمركب المتشابك $Cross-linking (TPGDA)/MMt_{wy}-M^+$ عند 300 K.

الجدول (3. V). قيم الناقلية الكهربائية للتيار المستمر (dc) والتردد الأسي (s) للمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{wy}-M^+$ عند درجة الحرارة 313 K.

الناقلية الكهربائية ($S\ cm^{-1}$)	S	العينات
4.59×10^{-4}	0.919	Cross-linking (TPGDA)/MMt_{wy}-Li⁺
7.34×10^{-5}	0.811	Cross-linking (TPGDA)/MMt_{wy}-Na⁺
6.57×10^{-4}	0.822	Cross-linking (TPGDA)/MMt_{wy}-K⁺
4.55×10^{-5}	0.909	Cross-linking (TPGDA)/MMt_{wy}-Rb⁺
8.48×10^{-5}	0.817	Cross-linking (TPGDA)/MMt_{wy}-Cs⁺

2.2.3.V. ثابت العزل الكهربائي (ϵ) للمركب المتشابك

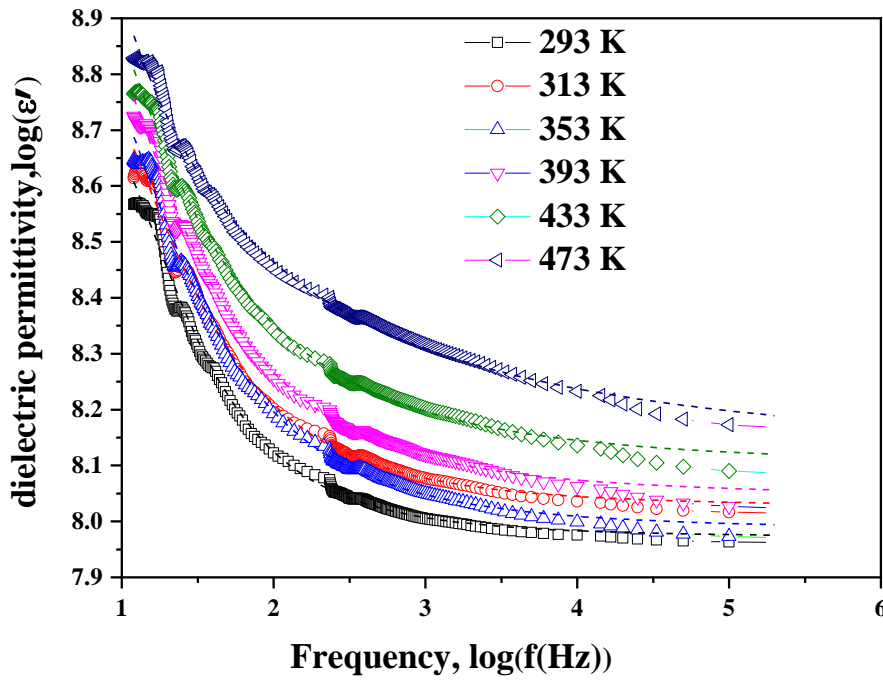
Cross-linked(TPGDA)/MMt_{wy}-Cs⁺

يتم تحديد ثابت العزل الكهربائي بمركبتيه الحقيقية والخيالية (ϵ' , ϵ'') ضمن ترددات من 12 الى 200 MHz.

1.2.2.3.V. المركبة الحقيقية للسماحية (ϵ') بدلالة التردد $f(Hz)$ للمركب المتشابك

Cross-linked(TPGDA)/MMt_{wy}-Cs⁺

في الشكل (8.V) يظهر منحنى المركبة الحقيقية للسماحية (ϵ') بدلالة التردد $f(Hz)$ للمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{wy}-Cs^+$ في درجات حرارة مختلفة، حيث لوحظ أن ثابت العزل الكهربائي ينخفض مع زيادة التردد، و يمكن تفسير ذلك بأن جزيئات المادة الواقعة تحت تأثير مجال كهربائي متناوب سيؤدي الى جعل جزيئات المركب المتشابك المستقطبة؛ تملك عزمًا ثنائي القطب، مما يتسبب في تراكم حاملات الشحنة فتسد القطب السالب [13.12.11] نتيجة لذلك تقل شحنة الفراغ، مما يؤدي إلى انخفاض في السعة وبالتالي انخفاض في ثابت العزل الكهربائي.



الشكل (8.7): منحنى المركبة الحقيقية للسماحية (ϵ') بدلالة التردد f (Hz) (بمقياس $\log-\log$) للمركب المتشابك $(TPGDA)/MMt_{wy}-Cs^+$.

ان ترتيب ثنائيات الأقطاب في مادة عازلة تتأثر بدرجة الحرارة، حيث تظهر الثنائيات دوراناً مقيداً في درجات حرارة منخفضة، لكن يصبح أسهل مع زيادة درجة الحرارة، ويُعزى ذلك إلى حقيقة أن مع الاستمرار في زيادة درجة الحرارة؛ تقل درجة ترتيب ثنائيات الأقطاب بسبب الاهتزاز الحراري مما يؤدي الى تناقص في مقدار ثابت عزلها الكهربائي.

يمكن استخراج قيم $(\epsilon_s, \epsilon_\infty)$ والمسجلة في الجدول (4.7) من خلال استخدام المعادلة (02) هافلياك-نيغامي والتي تتضمن معاملات $\epsilon_s, \epsilon_\infty, \alpha, \tau$. تعمل هذه المعاملات على تحديد القيمة الأساسية لزمن الاسترخاء لدوران ثنائي القطب.

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})^\beta} \dots\dots\dots(02)$$

- حيث: ϵ : ثابت العزل الكهربائي في التردد f .
 ϵ_s : ثابت العزل الكهربائي منخفض التردد.
 ϵ_∞ : ثابت العزل الكهربائي عالي التردد.
 ω : التردد الزاوي.
 τ : زمن الاسترخاء .

الجدول (4. V). يمثل قيم (ϵ_{∞} , ϵ_s) للمركب المتشابك Cross-linked(TPGDA)/MMt_{wy}-Cs⁺.

ϵ_{∞}	ϵ_s	العينات عند درجة الحرارة (K)
7.972	8.868	293
7.975	8.914	313
7.884	8.927	353
7.894	10.709	393
7.897	9.007	433
7.840	9.122	473

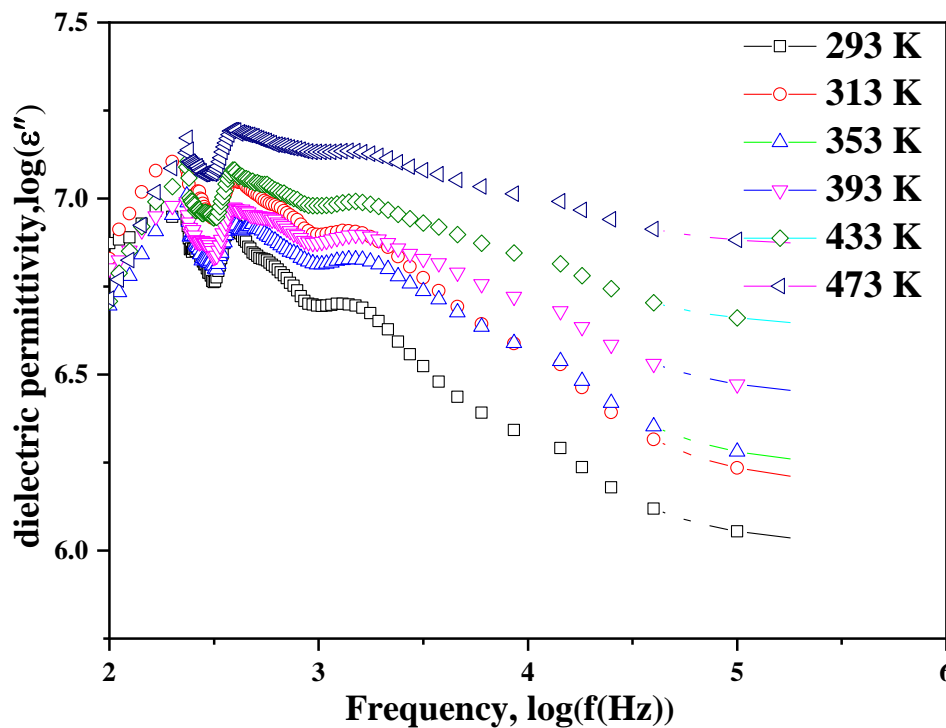
2.2.2.3.V. المركبة الخيالية للسماحية العازلة (ϵ'') للمركب المتشابك

Cross-linked(TPGDA)/MMt_{wy}-Cs⁺

يبين الشكل (9.V) المركبة الخيالية للسماحية العازلة (ϵ'') بدلالة التردد (f (Hz)) مرسوم على مقياس لوغاريتمي مزدوج للمركب المتشابك Cross-linked (TPGDA)/MMt_{wy}-Cs⁺ المعالجة عند درجات حرارة مختلفة، حيث نلاحظ ان فقد العزل الكهربائي للمركب المتشابك يزداد مع زيادة التردد (f (Hz)) عند الترددات الواطئة، أي ان الطاقة المفقودة تزداد مع زيادة التردد نتيجة دوران المجاميع القطبية (نتيجة زيادة سرعة دوران المجاميع القطبية)، كما تُعزى الخسارة العالية للعزل الكهربائي التي لوحظت عند الترددات المنخفضة إلى حركة الشحن الحر داخل المادة.

تشير الزيادة في (ϵ'') عند الترددات المنخفضة إلى تعزيز تنقل حامل الشحنة ولكن مع زيادة التردد (f (Hz)) يبدأ (ϵ'') بالنقصان، ويصبح مستقلاً عن درجة الحرارة، مما يشير إلى أن حاملات الشحنة غير قادرة على مواكبة المجال الكهربائي، وقد تنشأ هذه الظاهرة بسبب أن زمن استرخاء حاملات الشحنة يكون أقصر من الفترة الزمنية للحقل الكهربائي المطبق، والسبب في ذلك يعود لعدم متابعة هذه المجاميع تغير اتجاهها مع زيادة التردد.

اما تأثير درجة الحرارة في (ϵ'') فنلاحظ ازدياد فقد العزل الكهربائي مع زيادة درجة الحرارة نتيجة زيادة عدد الجزئيات المستقطبة.

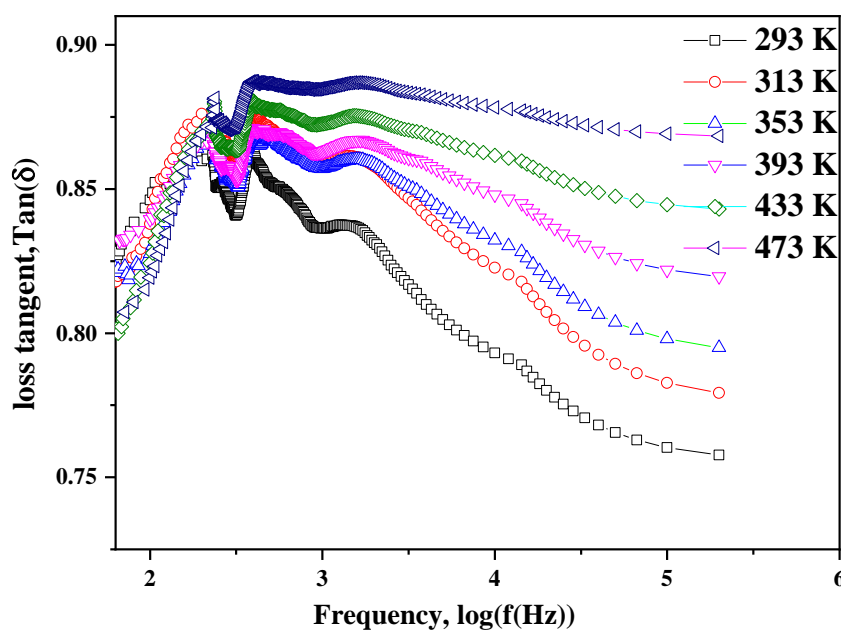


الشكل (9.7): منحنى المركبة الخيالية للسماحية العازلة (ϵ'') بدلالة التردد ($f(\text{Hz})$) (بمقياس $(\log-\log scale)$) للمركب المتشابك $Cross-linked (TPGDA)/MMt_{wy}-Cs^+$.

3.2.3.V. الفقد الزاوي ($\tan\delta$) للمركب المتشابك

$Cross-linked(TPGDA)/MMt_{wy}-Cs^+$

يوضح الشكل (10.V) منحنى تغير قيم الفقد الزاوي ($\tan\delta$) بدلالة التردد ($f(\text{Hz})$) للمركب المتشابك $Cross-linked (TPGDA)/MMt_{wy}-Cs^+$ المعالج عند درجات الحرارة المختلفة، حيث نلاحظ انه عند درجة حرارة ثابتة؛ تزداد قيم عامل الفقد الزاوي ($\tan\delta$) مع زيادة التردد ($f(\text{Hz})$) في مجال الترددات المنخفضة، لتصل إلى أقصى حد لها عند نقاط انعكاس الطور قبل أن تنخفض بشكل حاد مع زيادة التردد، وتنشأ الذروة بسبب الاسترخاء داخل المادة، والذي يمكن أن يُعزى إلى زمن استرخاء حاملات الشحنة.



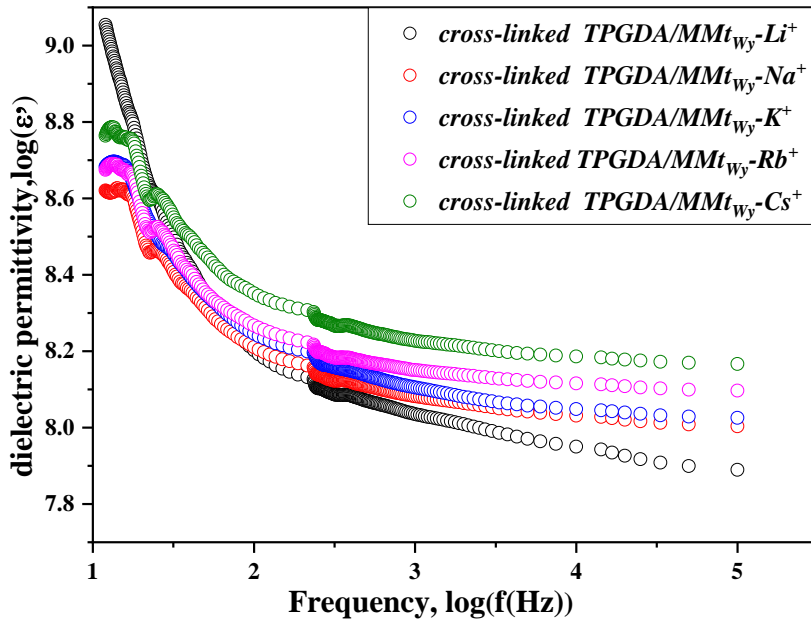
الشكل (10. V): منحنى الفقد الزاوي ($\tan\delta$) بدلالة التردد ($f(\text{Hz})$) (بمقياس \log - \log scale) للمركب المتشابك $\text{Cross-linking (TPGDA)/MMt}_{wy}\text{-Cs}^+$.

4.2.3.V. ثابت العزل الكهربائي (ϵ) للمركب المتشابك

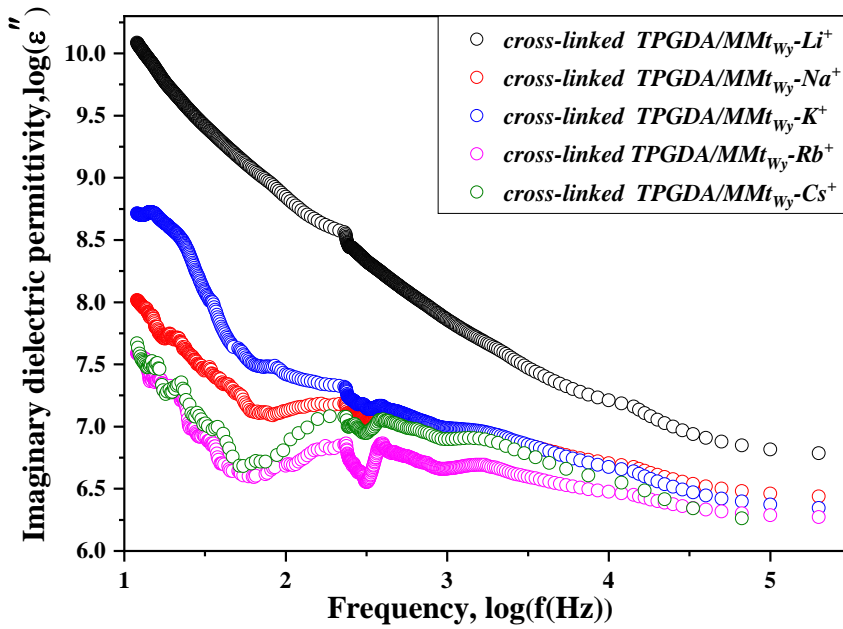
Cross-linked(TPGDA)/MMt_{wy}-M⁺

يعرض الشكل (11. V) و الشكل (12.V) منحنى المركبة الحقيقية والخيالية لسماحية العزل الكهربائي على التوالي مخططين (على مقياس لوغاريتمي لوغاريتمي) بدلالة التردد، حيث تظهر المركبة الحقيقية سماحية العازل اتجاهًا يتبع الحركة الأيونية للكاثيونات، وتم الحصول على قيم (ϵ_∞ , ϵ_s) باستخدام المعادلة (2)، وتم عرض النتائج في الجدول (5.V)، وأظهرت النتائج أن السماحية الحقيقية تزداد مع زيادة التطعيم بالكاتيون للمركب المتشابك على النحو التالي:

$$\epsilon_s(\text{Cross-linked (TPGDA)/MMt}_{wy}\text{-Li}^+) > \epsilon_s(\text{Cross-linked (TPGDA)/MMt}_{wy}\text{-K}^+) > \epsilon_s(\text{Cross-linked (TPGDA)/MMt}_{wy}\text{-Cs}^+) > \epsilon_s(\text{Cross-linked (TPGDA)/MMt}_{wy}\text{-Na}^+) > \epsilon_s(\text{Cross-linked (TPGDA)/MMt}_{wy}\text{-Rb}^+).$$



الشكل (11.7): منحنى المركبة الحقيقية للسماحية العازلة (ϵ') بدلالة التردد ($f(Hz)$) (بمقياس $(\log-\log scale)$) للمركب المتشابك $(Cross-linking (TPGDA)/MMt_{wy}-M^+)$ عند $300K$.



الشكل (12.7): منحنى المركبة الخيالية للسماحية العازلة (ϵ'') مقابل التردد ($f(Hz)$) (بمقياس $(\log-\log scale)$) للمركب المتشابك $(Cross-linking (TPGDA)/MMt_{wy}-M^+)$ عند $300K$.

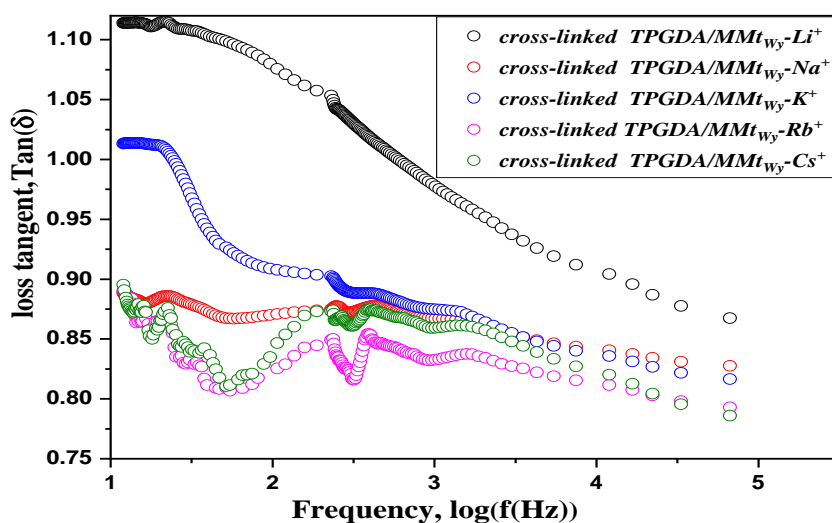
الجدول (5. V). قيم $(\epsilon_\infty, \epsilon_s)$ للمركب المتشابك $Cross-linked (TPGDA)/MMt_{WY}-M^+$ عند درجة الحرارة 300K.

ϵ_∞	ϵ_s	العينات
7.896	14.532	Cross-linking (TPGDA)/MMt_{WY}-Li⁺
7.969	8.878	Cross-linking (TPGDA)/MMt_{WY}-Na⁺
7.922	9.082	Cross-linking (TPGDA)/MMt_{WY}-K⁺
7.964	8.796	Cross-linking (TPGDA)/MMt_{WY}-Rb⁺
7.975	8.914	Cross-linking (TPGDA)/MMt_{WY}-Cs⁺

5.2.3.V. الفقد الزاوي ($\tan\delta$) للمركب المتشابك

Cross-linked(TPGDA)/MMt_{WY}-M⁺

يوضح الشكل (13.V) تغير قيم الفقد الزاوي ($\tan\delta$) مع تغير التردد ($f(Hz)$) (مقياس لوغاريتمي) للمركب المتشابك $Cross-linked(TPGDA)/MMt_{WY}-M^+$ عند 313K، حيث كشف نمط فقدان العزل الكهربائي عن ذروة استرخاء تتحول إلى تردد أعلى بعد إدخال الكاتيونات المختلفة في طين المونتموريلونيت، ويشير هذا إلى انخفاض وقت الاسترخاء بغض النظر عن تركيز الطين ودرجة الحرارة، وهو مؤشر واضح على ديناميكيات الأيونات الأسرع على وجه التحديد، ولوحظ التحول في ذروة الاسترخاء في عينة المركب المتشابك $Cross-linked (TPGDA)/MMt_{WY}-Li^+$ ، ونلاحظ أيضا من الشكل ان جميع النماذج المقاسة تعد مواد عازلة جيدة، أي انه كلما قلت قيمة ($\tan\delta$) ؛ تحسنت عازلية المادة.



الشكل (13.V): منحنى الفقد الزاوي ($\tan\delta$) بدلالة التردد ($f(Hz)$) (بمقياس $(\log-\log)$ scale) للمركب المتشابك $Cross-linking (TPGDA)/MMt_{WY}-M^+$ عند 300K.

4.V المراجع

- [1]. Mohamed, A. T. (2015). Experimental enhancement for dielectric strength of polyethylene insulation materials using cost-fewer nanoparticles. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 64, 469-475.
- [2]. أنا تاكر، ترجمة د. اكرم عزيز محمد "الكيمياء الفيزيائية لمبوليمرات"، جامعة الموصل.
- [3]. Abd Elazee, M.K., Ahmed, M.S. and Zihlif, A.M.(1989). "J. Sci.", 24, 1804.
- [4]. Blythe, A. R., & Bloor, D. (2005). *Electrical properties of polymers*. Cambridge university press.
- [5]. Kittel, C. (2005). *Introduction to solid state physics*. John Wiley & sons, inc.
- [6]. Herman, F.M., Norman, G.G. and Norbert, M.B. (1969) "Encyclopedia of polymer Science and Technology" John Wiley and Sons, New York, 5,528.
- [7]. دروزدوف ونيكولين، (1973) "الخصائص الكهربائية لموصلات والعوازل"، دار مير لمطبعة والنشر، موسكو.
- [8]. Berend, I. (1991) .The mechanisms of hydration of homoionic montmorillonites for relative pressures lower than 0.95 (Doctoral dissertation, National Polytechnic Institute of Lorraine)
- [9]. Jonscher, A. K. (1983), *Dielectric Relaxation in Solids*, Press: Chelsea Dielectrics, London; 380 pp.
- [10]. Yoshimoto, S., Ohashi, F., Kameyama, T. (2004) Simple preparation of sulfate anion-doped polyaniline-clay nanocomposites by an environmentally friendly mechano chemical synthesis route. *Macromolecular rapid communications*, 25(19), 1687-1691. DOI: 10.1002/marc.200400299.
- [11]. Abel G. (1994), "Radiation Safty New International Standards," IAEA, Bulletin.
- [12]. Herman F.M., Morman G.G., M.B. (1969) Norbert, *Encyclopedia of Polymers Science and Technology* .
- [13]. Strivastave K.K. , Kumar A. , (1979) O.S. Pan war and Lakshminaryan K., *J. Nov. Cryst. Solid*. 33, 205.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

تم إجراء توصيف البنتونيت المحلي الخام في مراحل مختلفة من المعالجات الحرارية، حيث تشير نتائج بيانات انعراج الأشعة السينية (XRD) انخفاضاً في قيمة المسافة الفاصلة (d_{001})، والتي تعبر عن طور المونتموريلونيت من 12.72 \AA عند درجة حرارة الغرفة إلى حوالي 11.98 \AA و 9.93 \AA ، بعد عملية التكليل عند درجة الحرارة $200 \text{ }^\circ\text{C}$ و $700 \text{ }^\circ\text{C}$ للبنتونيت، كما لاحظنا اختفاء هذا الطور بعد تكليل العينات عند $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ، ولقد تم تدعيم هذه الملاحظة بالنتائج التي تم الحصول عليها باستخدام تقنيات (FTIR)، (SEM) و (TG/DTA)، حيث أدت المعالجة الحرارية إلى تغيير مساحة سطح البنتونيت نتيجة للجفاف وإزالة الهيدروكسيل (-OH).

تمت دراسة السلوك الحراري وحركية إزالة الهيدروكسيل من البنتونيت باستخدام تقنيات TG/DTA، حيث لوحظ توافق قيم متوسط طاقة التنشيط التي تم تحديدها بواسطة طريقة كيسانجر (Kissinger) 221.046 kJ/mol وطريقة ليجيرو (Ligero) 233.076 kJ/mol مع بعضهما البعض، ومن قيم المعاملات افرامي $n = 1.17$ و $m = 1.048$ ، تبين أن إزالة الهيدروكسيل من البنتونيت تبدأ بتكوين نوى صغيرة، ثم تنمو هذه النوى في اتجاهين، مما يؤدي إلى تكوين صفائح، ويمكن أن تؤدي المعالجة الحرارية للبنتونيت إلى تعديل خصائصه، مما يجعله مناسباً لتطبيقات جديدة.

كما هدفت الدراسة في الفصل الرابع إلى استخدام مادة TPGDA لفرضية إمكانية تحسين خصائص طين البنتونيت المحلي (مغنية) بعد تنقيته و تعديله، فقد أظهرت النتائج أن تداخل مونومير TPGDA بين طبقات الطين ناجح، وقد تم تأكيد ذلك من خلال تحليل (XRD)، حيث تغيرت قيم d_{001} على النحو التالي

$$d_{001} (\text{Coss-linked (TPGDA)/MMt}_{\text{Mag}}\text{-Li}^+) > d_{001} (\text{Cross-linked (TPGDA)/MMt}_{\text{Mag}}\text{-Na}^+) > d_{001} (\text{Cross-linked (TPGD)/MMt}_{\text{Mag}}\text{-K}^+$$

وأن المركب المتشابك النانوي الناتج له بنية متجانسة، كما بينت النتائج أن التعديل يقلل من كمية الماء الموجودة في المادة ويغير خصائصها الحرارية، وأظهرت تقنية (FTIR) ظهور نطاقات امتصاص جديدة في صفائح المونتموريلونيت، تُنسب إلى جزيئات مادة TPGDA المستخدمة، كما سمحت تقنية (SEM) بملاحظة تحديد بنية العينات وتجانسها بشكل أكثر دقة، ويرجع ذلك إلى التغيير في شكل الجسيمات، كما تتفق الصور التي تم الحصول عليها مع نتائج انعراج الأشعة السينية، ويؤكد التحليل الحراري أن التداخل بين المادتين يحدث من خلال وجود قيم جديدة تُنسب إلى TPGDA والكاتيونات المختلفة .

أجريت دراسة الفصل الخامس لتقييم الخصائص العازلة للمركب المتشابك النانوي

، وثابت العزل (ϵ')، وتم قياس الناقلية الكهربائية (σ_{ac})، و ثابت العزل (ϵ')، والخسارة العازلة (ϵ'') في نطاق تردد من 12 Hz إلى 200 MHz، ونطاق درجة حرارة من 293 إلى 473 K، فأظهرت النتائج أن إضافة TPGDA إلى المونتموريلونيت أدت إلى تحسينات في جميع الخصائص العازلة مقارنة بالمواد النقية، كما وجدت الدراسة أن المركبة الحقيقية من السماحية العازلة تتبع حركية الكاتيونات، حيث انخفض زمن الاسترخاء مع إضافة الكاتيونات إلى الطين.

ملخص

تتناول الأطروحة موضوع " تحضير ودراسة خصائص مركبات المواد ذات أساس بنتونيت /بوليمر اكريليك" القائمة على ثلاثي بروبيلين جلايكول ثنائي الاكريلات (TPGDA) والبنتونيت.

في هذا البحث قمنا بثلاث دراسات، حيث كان الاهتمام في البداية بدراسة حركية و آليات التحولات الطورية للبنتونيت الخام المحلي من مدينة مغنية (الجزائر)، بعد عملية التكليل عند درجات حرارة مختلفة، و على اثرها تمت دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية باستخدام الأجهزة التالية: جهاز التحليل بواسطة الأشعة السينية (XRD)، والتحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، إضافة إلى الاعتماد على المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) للعينات المكللسنة، ثم تم فحص المادة عن طريق التحليل الحراري التفاضلي (DTA) بمعدلات تسخين مختلفة (10-50°C/min)، من خلال الفحص قمنا بحساب طاقة التنشيط لمرحلة تفاعل نزع الهيدروكسيل (dehydroxylation)، وذلك بالاستعانة بالجانب النظري عند معالجتها بطريقتين مختلفتين، الأولى بثبوت درجة الحرارة، والثانية بتغيرها بسرعات تسخين مختلفة، وبعد عملية التكليل عند 200 و 700 °C للبنتونيت، أظهرت بيانات انعراج الأشعة السينية انخفاضاً في قيمة المسافة الفاصلة (d₀₀₁) والتي تعبر عن طور المونتموريلونيت من 12.72 Å عند درجة حرارة الغرفة إلى حوالي 11.98 و 9.93 Å ثم اختفائها بعد التكليل عند 800 °C، تتوافق قيم متوسط طاقات التنشيط المحددة بطريقة كيسنجر (Kissinger) 221.046 kJ/mol و طريقة ليجيرو (Ligerio) 233.076 kJ/mol.

أما في الدراسة الثانية، فتم تحضير المركب المتشابك النانوي من ثلاثي البروبيلين جلايكول ثنائي الاكريلات (TPGDA) والمونتموريلونيت (بنتونيت المحلي النقي)، حيث تم إجراء التبادل الكاتيوني للمونتموريلونيت باستخدام المحاليل: كلوريد البوتاسيوم (KCl)، كلوريد الصوديوم (NaCl)، وكلوريد الليثيوم (LiCl) كمصدر للكاتيونات K⁺، Na⁺، و Li⁺ على التوالي، بعد ذلك تمت دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للعينات المحضرة باستخدام الأجهزة (XRD)، (FTIR)، (SEM)، (TGA)، والتي أثبتت نجاح اقحام مونومرات TPGDA و تشابكها داخل طبقات المونتموريلونيت للحصول على المركب المتشابك النانوي Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-M⁺، و بناءً على منحنى DTG حسبنا طاقة التنشيط والمعاملات الحركية في مرحلة تحلل TPGDA لكل عينة باستخدام نموذج كوتس-ريدفرن (Coats – Redfern).

أما الدراسة الثالثة، ففيها قمنا بدراسة خصائص العزل الكهربائي للمركب المتشابك النانوي Cross-linked(TPGDA)/MMt_{WY}-Cs⁺ على مدى نطاق تردد من 12 إلى 200 MHz وفي نطاق درجة حرارة من 293 إلى 373K، حيث اعتمدنا على مونتموريلونيت وايمينغ كمادة تعززية لهذا المركب، فأظهرت النتائج أن إضافة TPGDA إلى مادة MMt_{WY}-Cs⁺ أدت إلى تحسين ناقلية التيار المتردد، وثابت العزل، وفقد الزاوي (tanδ) مقارنةً بـ MMt_{WY} النقي.

الكلمات الدالة: طين البنتونيت، التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي، آلية و حركية التحولات الطورية، طاقة التنشيط،

تفاعل نزع الهيدروكسيل، مركبات النانو، خصائص العزل الكهربائي.

Abstract

The thesis addresses the topic of “**Elaboration and study of the properties of bentonite/acrylic polymer based material composites**” based on tripropylene glycol diacrylate (TPGDA) and bentonite.

In this research, we conducted three studies. The interest was initially in studying the kinetics and mechanisms of phase transformations of local raw bentonite from Maghnia (Algeria), after the calcination process at different temperatures, and as a result, the physicochemical properties were studied using (XRD) and (FTIR) devices. (SEM) of the calcined samples, then the material was examined by differential thermal analysis (DTA) at different heating rates (10- 50°C/min). Through the examination, we experimentally calculated the activation energy for the dehydroxylation reaction stage. With the help of the theoretical aspect, when it was treated in two different ways, the first by holding the temperature constant, and the second by changing it at different heating speeds, and after the calcination process at 200 and 700 °C for the bentonite, the X-ray diffraction data showed a decrease in the value of the separation distance (d_{001}), which expresses the montmorillonite phase, from 12.72. Å at room temperature to about 11.98 Å and 9.93 Å and then disappearing after calcination at 800°C. The values of the average activation energies determined by the Kissinger method are 221.046 kJ/mol and the Ligerio method are 233.076 kJ/mol.

As for the second study, the cross-linked nanocomposite was prepared from tripropylene glycol diacrylate (TPGDA) and montmorillonite (pure local bentonite), where cation exchange of montmorillonite was performed using potassium chloride (KCl), sodium chloride (NaCl), and lithium chloride (LiCl). As a source of K^+ , Na^+ , and Li^+ cations, respectively, the physicochemical properties of the prepared samples were then studied using (XRD), (FTIR), (SEM), and (TGA) devices, which demonstrated the success of intercalation of TPGDA monomers and their crosslinking within the montmorillonite layers to obtain On the Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-M⁺ nanocomposite, based on the DTG curve, we calculated the activation energy and kinetic parameters in the TPGDA decomposition stage for each sample using the Coats–Redfern model.

As for the third study, we studied the electrical insulation properties of the nanocomposite Cross-linked (TPGDA)/MMt_{Wy}-Cs⁺ over a frequency range from 12 to 200 MHz and in a temperature range from 293 to 373 K, where we relied on Wyoming montmorillonite as a reinforcement material for this compound. The results showed that adding TPGDA to MMtWy-Cs⁺ resulted in improved AC conductivity, dielectric constant, and angular loss ($\tan\delta$) compared to pure MMt_{Wy}.

Keyword: bentonite, Differential thermal analysis, Kinetic parameters, Activation energy, Dehydroxylation. nanocomposites, dielectric properties.

Résumé

La thèse aborde le thème « **Elaboration et étude des propriétés de matériaux composites bentonite/polymère acrylique** » à base de diacrylate de tripropylène glycol (TPGDA) et de bentonite.

Dans cette recherche, nous avons mené trois études. L'intérêt était initialement d'étudier la cinétique et les mécanismes de transformations de phase de la bentonite brute locale de Maghnia (Algérie), après le processus de calcination à différentes températures, et par conséquent, les propriétés physicochimiques ont été étudiées à l'aide d'appareils (XRD), (FTIR) et (MEB) des échantillons calcinés, puis le matériau a été examiné par analyse thermique différentielle (DTA) à différentes vitesses de chauffage (10-50°C/min). Grâce à l'examen, nous avons calculé expérimentalement l'énergie d'activation pour l'étape de réaction de déshydroxylation. A l'aide de l'aspect théorique, lorsqu'elle a été traitée de deux manières différentes, la première en maintenant la température constante, et la seconde en la modifiant à différentes vitesses de chauffage, et après le processus de calcination à 200 et 700 °C pour la bentonite, les données de diffraction des rayons X ont montré une diminution de la valeur de la distance de séparation (d_{001}), qui exprime la phase montmorillonite, par rapport à 12,72. Å à température ambiante jusqu'à environ 11,98 Å et 9,93 Å puis disparaissant après calcination à 800°C. Les valeurs des énergies d'activation moyennes déterminées par la méthode Kissinger sont de 221,046 kJ/mol et la méthode Ligerio sont de 233,076 kJ/mol.

Quant à la deuxième étude, le nanocomposite réticulé a été préparé à partir de tripropylène glycol diacrylate (TPGDA) et de montmorillonite (bentonite locale pure), où l'échange cationique de la montmorillonite a été réalisé en utilisant du chlorure de potassium (KCl), du chlorure de sodium (NaCl) et du lithium. chlorure (LiCl). En tant que source de cations K^+ , Na^+ et Li^+ , respectivement, les propriétés physicochimiques des échantillons préparés ont ensuite été étudiées à l'aide d'appareils (XRD), (FTIR), (SEM) et (TGA), qui ont démontré le succès de l'intercalation de Monomères TPGDA et leur réticulation au sein des couches de montmorillonite pour obtenir Sur le nanocomposite Cross-linked(TPGDA)/MMt_{Mag}-M⁺, sur la base de la courbe DTG, nous avons calculé l'énergie d'activation et les paramètres cinétiques dans l'étape de décomposition TPGDA pour chaque échantillon en utilisant le Modèle Coats-Redfern.

Quant à la troisième étude, nous avons étudié les propriétés diélectrique du nanocomposite Cross-linked (TPGDA)/MMt_{Wy}-Cs⁺ sur une gamme de fréquence de 12 à 200 MHz et dans une gamme de température de 293 à 373 K, où nous sommes appuyés sur Montmorillonite de Wyoming comme matériau de renforcement de ce composé. Les résultats ont montré que l'ajout de TPGDA à MMt_{Wy}-Cs⁺ entraînait une amélioration de la conductivité alternative, de la constante diélectrique et de la perte angulaire ($\tan\delta$) par rapport au MMt_{Wy} pur.

Keyword: bentonite, Analyse thermique différentielle, Paramètres cinétiques, Énergie d'activation, Déshydroxylation, nanocomposites, propriétés diélectriques.

CERTIFICATE OF PUBLICATION

Certificate of publication for the article titled:

Enhancing Dielectric Properties through Nanocomposite Formation of Tripropylene Glycol Diacrylate and Montmorillonite“

Authored by:

Ahmed Benamor^{A,B*}, Ameer Ouali^A, Yazid Derouiche^C, M. Kharroubi^C, Lahcene Soulid^D, Ulrich Maschke^E

^A **Physics Department, Faculty of Science, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria.**

^B **Laboratory of Physics, Physics Department, Faculty of Science, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria.**

^C **Department of Physic, Faculty of Exact Sciences and Informatics, Ziane Achour University of Djelfa, Djelfa 17000, Algeria.**

^D **Laboratory of Organic Chemistry and Natural Substances, Department of Chemistry, Faculty of Exact Sciences and Informatics, Ziane Achour University of Djelfa, Djelfa 17000, Algeria.**

^C **Unité Matériaux et Transformations (UMET), UMR 8207-CNRS, Bâtiment C6, Université Lille 1 - Sciences et Technologies, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.**

Correspondence Email: ahmed.benamour@univ-msila.dz

Electronic link:

<https://www.tobreg.org/index.php/journal/article/view/1471>

Received: 07/2023, Published: 08/2023

DOI: doi.org/10.18001/TRS.9.277

Best Regards, Sincerely



Editorial Manager.

Tobacco Regulatory Science (TRS)

ISSN: ISSN 2333-9748

<https://tobreg.org/index.php/journal>



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Enhancing Dielectric Properties through Nanocomposite Formation of Tripropylene Glycol Diacrylate and Montmorillonite"

Ahmed Benamor^{a,B*}, Ameer Ouali^a, Yazid Derouiche^c, M. Kharroubi^c, Lahcene Souli^d Ulrich Maschke^e

^aPhysics Department, Faculty of Science, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria.

^bLaboratory of Physics, Physics Department, Faculty of Science, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria.

^cDepartment of Physic, Faculty of Exact Sciences and Informatics, Ziane Achour University of Djelfa, Djelfa 17000, Algeria.

^dLaboratory of Organic Chemistry and Natural Substances, Department of Chemistry, Faculty of Exact Sciences and Informatics, Ziane Achour University of Djelfa, Djelfa 17000, Algeria.

^eUnité Matériaux et Transformations (UMET), UMR 8207–CNRS, Bâtiment C6, Université Lille 1 - Sciences et Technologies, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

*Corresponding author : E-mail: ahmed.benamour@univ-msila.dz

Received: 07/ 2023; Published: 08/ 2023

Abstract:

The study developed tripropylene glycol diacrylate/montmorillonite nano composites via in-situ physical cross-linking of TPGDA with different types of cationically exchanged montmorillonite. The cationic exchange was carried out using various chemical products as sources of cations. The synthesized nanocomposites were characterized by FTIR and XRD, and the dielectric properties of the TPGDA/MMt-Cs⁺ composite were studied over a high frequency range of 12 to 200 MHz and at a temperature range of 293-373 K. The results showed that adding TPGDA to the montmorillonite material improved the AC conductivity, dielectric constant, tangent loss, and dielectric loss when compared to montmorillonite without additives.

Keyword: nanocomposites, montmorillonite, TPGDA, Dielectric analysis.

Introduction

Recently, the field of interest in silicate based composite materials has increased, with Many studies showing the advantage of merging polymers with clay that improved their mechanical [1-3], thermal [4,5] , electrical [6,7] or magnetic properties [8,9] ,and thus broadening their field of application.Of the known clays, there are montmorillonite belongs to the group of silicate minerals known as dioctahedral smectites. Structure of this kind of materials is formed by two tetrahedral sheets sandwiching an octahedral sheet. The tetrahedral sites are occupied by Si(IV) as a central atom while the octahedral ones contain Al(III) which can be substituted with Fe(III) or/and Mg(II). This kind of structure exhibits cation exchange properties and swelling ability [10–13] .They have been used in catalysts [14] ,medicine, cosmetic industry [15,16] ,biosensors [17,18] ,packaging materials[19,20] waste water treatment[21,22] and nanocomposites [23] .Tripropylene glycol diacrylate (TPGDA) contains two polymerizable acrylic groups per molecule, which enable it to form copolymers of, for example, acrylic or methacrylic acids and their salts, amides, esters, vinyl acetate and styrene. TPGDA is also an important feedstock for chemical syntheses because it readily enters into addition reactions [24,25] .The product can be polymerized by the usual bulk, solution, suspension and emulsion techniques. Removal of the stabilizer beforehand is generally unnecessary as its effect can be counteracted by an excess of initiator. Bulk polymerization is one of the most efficient processes for the production of inorganic-organic nanocomposites. In this case, the preparation of these materials consists of the Bulk polymerization of a monomer by the radical way in the presence of nano-sized mineral particles. The properties of the new material depend strongly on the interfacial interactions between the two phases brought into contact in the synthesis domain. A great deal of work has been carried out on bulk polymerization in the presence of particles of very varied natures.In this paper, tripropylene glycol diacrylate /montmorillonite nano composites were elaborated via in-situ physical cross-linking of TPGDA method with different type of cationically exchanged montmorillonite Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ has been investigated using conductivity measurements, dielectric loss spectroscopy. Then the conductivity and dielectric properties of each sample were studied at a wide temperature range of 293 K to 473K. Furthermore, Jonscher's model is used for the study of ionic dc conductivity behavior.

Experimental

Materials

Tripropylene glycol diacrylate (TPGDA) (Sigma-Aldrich)used without further purification, Wyoming montmorillonite from the Crook Country deposit, Wyoming, USA (University, 915

West State Street, West Lafayette, source Clay Minerals Repository, SWy-2), RbCl, CsCl, KCl, NaCl (Sigma-Aldrich), are used as received, Sodium lauryl sulfate (sigma Aldrich), potassium peroxydisulfate (sigma Aldrich).

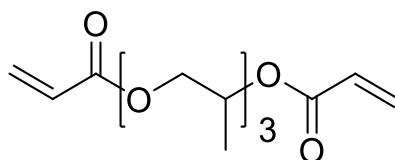


Figure 1. Chemical structure of Tripropylene glycol diacrylate TPGDA [24] .

Preparation of Montmorillonite- M^+ ($M^+ = Rb, Cs, K, Na, Li$)

30g of powdered montmorillonite was mixed with 1 liter of distilled water and 30 cc of hydrogen peroxide. The heterogeneous mixture was stirred for 2 hours at room temperature and then centrifuged for 20 minutes at 6000 rpm. The MMt was dried at 80°C for overnight. Then, 10g of crude clay is placed in a solution of MCl ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$), (500ml, 1N) the suspension was stirred for 4 hours, then centrifuged for 15 minutes at 9000 rpm, this operation is repeated three times. The cationic exchanged montmorillonite was dried at 80°C.

Synthesis of cross-linking (tripropylene glycol diacrylate) /montmorillonite nanocomposites

5ml of TPGDA was mixed with 0.5g of montmorillonite in a round bottomed flask. The mixture was heated at 80°C with stirring about 120h. This time is considered long enough for the insertion of TPGDA in the interfoliar space of clay is complete. After 5 days, Then 0.25g of sodium lauryl sulfate was added to the mixture to form micelles and allow the reaction to proceed as polymerization with constant mechanical stirring. The TPGDA polymerization reaction was started with 0.0125 g of potassium peroxydisulfate for 4h at 80°C with constant stirring. The precipitate was washed thoroughly with methanol several times. Finally, the nanocomposite was then dried under vacuum.

Characterization

FT-IR spectrums were obtained by Nicolet Avatar 330 FT-IR Fourier Transform Interferometer over a range of 400 to 4000 cm^{-1} with a resolution of 2 cm^{-1} . The XRD patterns were obtained on an automated diffractometer (PW-1710, Philips) with a Cu tube that operated at 40 kV and 30mA. The diffractometer worked with a Xe-filled proportional counter and a diffracted beam curved graphite monochromator. The diffraction data were measured in the 2θ Bragg angle (range: 3– 70°), counting for 1s at every 0.02° step. The radiation used is copper $K\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). The conductivity δ_{ac} and dielectric permittivity (ϵ') were measured using a Novocontrol Broad-band Dielectric Spectrometer (BDS 4000). The measurements have been performed at various temperatures from 293 K to 473 K by step 40 K and frequency (f) from 12Hz to

200MHz. In order to reach thermal equilibrium, the samples were maintained 30 minutes prior to experiments. The fine powder was compacted under 5.108Pascal (Pa) to obtain disc-shaped pellets (diameter = 10 mm, thickness = 1 mm).

Results And Discussion

X-ray diffractionanalysis

X-ray analysis of the treated montmorillonite, cross-linking (TPGDA)/ MMt-M⁺ are presented in the (Fig.2). Firstly, the analysis clearly show that the cross-linking (TPGDA) was interposed between the montmorillonite-M⁺ layers by forming nanocomposite materials.

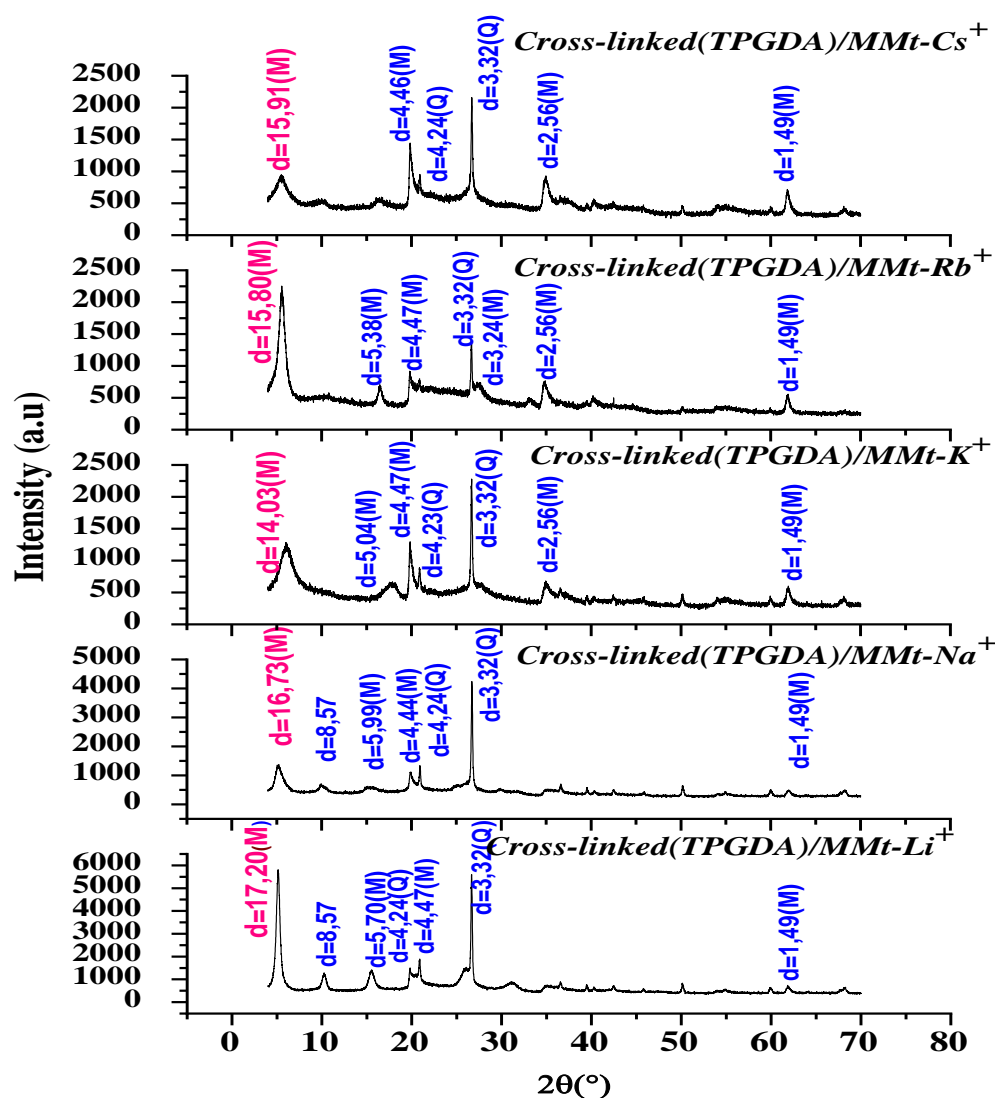


Figure 2. X-ray diffractograms of cross-linking (TPGDA)/MMt-M⁺nanocomposite (M) refers to montmorillonite; (Q) refers to quartz.

There is a big difference between the spacing of nanocomposite scross-linked (TPGDA)/MMt-Li⁺, cross-linked (TPGDA)/MMt-Na⁺, cross-linked (TPGDA)/MMt-K⁺, cross-linked (TPGDA)/MMt-Rb⁺, cross-linked (TPGDA)/MMt-Cs⁺.(Fig.3) is used to calculate the value of the basal spacing d₀₀₁ in the sample nanocomposites. The values obtained are ordered as follows:d₀₀₁cross-linked(TPGDA)/MMt-Li⁺>d₀₀₁cross-linked(TPGDA)/MMt-Na⁺>d₀₀₁cross-linked(TPGDA)/MMt-Cs⁺>d₀₀₁cross-linked (TPGDA)/MMt-Rb⁺>d₀₀₁ cross-linked (TPGDA)/MMt-K⁺.

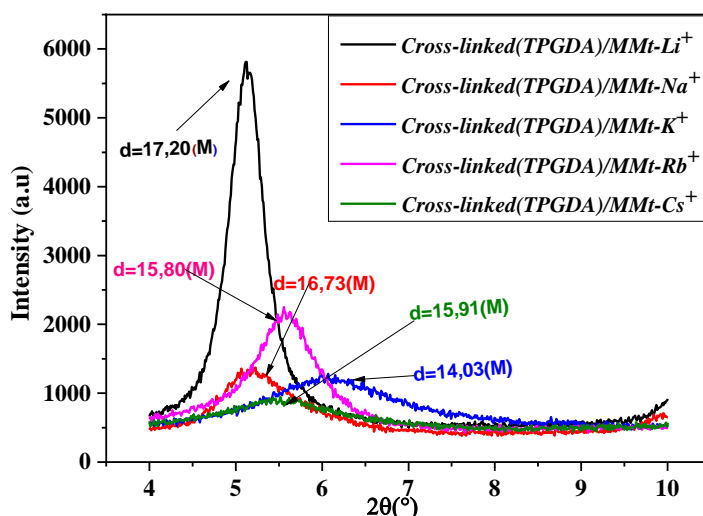


Figure 3. Comparison of the positions of (001) reflection peaks of cross-linking (TPGDA)/MMt-M⁺ nanocomposite.

Small cations (Li⁺and Na⁺ for alkaline compensating cations) can easily be inserted into the hexagonal cavity, while the K⁺cation follows the inhibitory potential [26] .

Table 1. The basal spacing for cross-linking (TPGDA)/MMt-M⁺nanocomposite and ionic radius of the cations.

Sample	MMt-Li ⁺	MMt-Na ⁺	MMt-K ⁺	MMt-Rb ⁺	MMt-Cs ⁺
d ₀₀₁ (Å) MMt-M ⁺	11.9	11.4	11.08	11.82	12.19
d ₀₀₁ (Å) MMt-M ⁺ & TPGDA	17.2	16.73	14.03	15.80	15.91
Ionic radius (Å)	0.6	0.95	1.33	1.48	1.69

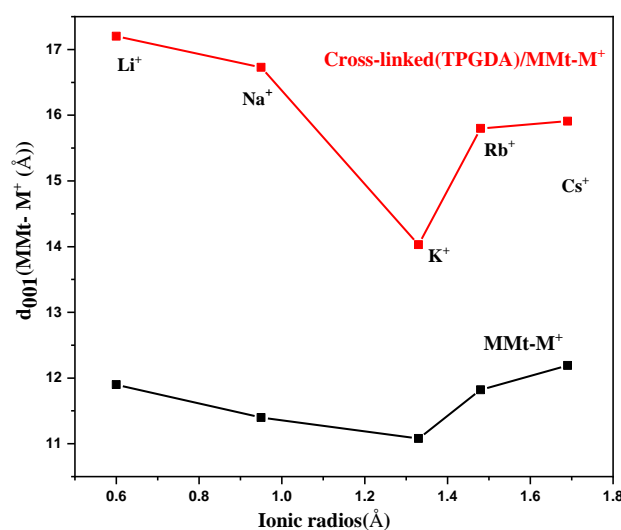


Figure 4. The basal spacing variation of a cross-linking (TPGDA)/MMt-M⁺ nanocomposite as a function of the ionic radius.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis

The FT-IR spectra of MMt-M⁺ are represented in Fig.5. The band located at 3640 cm⁻¹ corresponds to the vibrations of elongation of the OH groups of the Al-Al-OH octahedral layer. The band located at 3450 cm⁻¹ characterizes the deformation vibrations of H₂O [27]. As well as the band of 1640 cm⁻¹ is attributed to the vibrations of hydroxide of the adsorbed water. The intense band centered at 1050 cm⁻¹ corresponds to the valence vibrations of the Si-O-Si bond [28]. In addition, the division of the OH group between the atoms Fe and Al and Mg in the octahedral position can shift the vibrations Al-OH towards the low frequencies around 815 and 915 cm⁻¹. 914.2 cm⁻¹ corresponds to Al-Al-OH [29]. 848.6 cm⁻¹ corresponds to Al-Mg-OH [28]. The weak band 796 cm⁻¹ is attributed to the vibrations of quartz. 514 cm⁻¹, 465 and 425 cm⁻¹, fixation of Si-O-Al deformation vibration [30]. We also note on the FT-IR spectra of cross-linking(TPGDA)/MMt-Li⁺, cross-linking(TPGDA)/MMt-Na⁺, cross-linking(TPGDA)/MMt-K⁺, cross-linking(TPGDA)/MMt-Rb⁺, cross-linking (TPGDA)/MMt-Cs⁺ that bands around 2974 cm⁻¹ and 2863 cm⁻¹ have been allocated to the asymmetric stretch and symmetrical stretch vibrations of the -CH₂ group of TPGDA [31]. The absorption band at approximately 1715 cm⁻¹ reflected the stretching vibration of the C = O group and the absence of the characteristic band of the CH₂ = C bond, which confirms the radical polymerization of TPGDA.

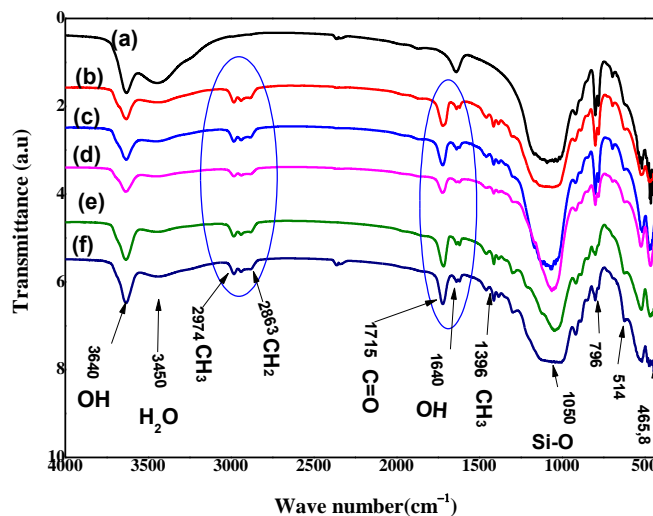


Figure 5. FTIR spectra of : (a) MMt-Na⁺, (b) cross-linking (TPGDA)/MMt-Li⁺ nanocomposite, (c) cross-linking (TPGDA)/MMt-Na⁺ nanocomposite, (d) cross-linking (TPGDA)/MMt-K⁺ nanocomposite , (e) cross-linking (TPGDA)/MMt-Rb⁺ nanocomposite and (f) cross-linking (TPGDA)/MMt-Cs⁺ nanocomposite.

Impedance Measurements

Conductivity spectrum

Fig.6 shows the evolution of the σ_{dc} conductivity spectra, σ_{dc} as a function of angular frequency (ω) for the frequency-dependent conductivity $\delta(\omega)$ for cross-linking (TPGDA)/MMt-Cs⁺ nanocomposite for different temperatures. For all temperatures, $\delta(\omega)$ is independent of ω in low frequency regions and almost equal to the direct-current (σ_{dc}) conductivity. Then, the ac conductivity starts to increase. This trend in conductivity is similar to common electrical behavior of disordered materials. Almost all the composites show similar behavior up to [21444-185573] rad/s, namely, that there is not much variation in the conductivity with Angular frequency over this range. as the Angular frequency is increased, σ_{ac} shows a monotonic increase following. Such dependence could be described by the variable range hopping (VRH) mechanism. This model is important for the electrical conduction mechanism. The whole curve can be fitted to the power law [32]:

$$\sigma_{ac} \omega = \sigma_{dc} + A \omega^s \dots\dots\dots(1)$$

Where σ_{dc} is dc conductivity, A is an arbitrary constant and s is frequency exponent, with $0 < s < 1$. σ_{dc} can be obtained by extrapolating the low frequency plateau to zero frequency, and fit values of σ_{dc} and s, obtained are depicted in Table 2. It can be seen that the Ac conductivity at low

frequency increase with temperature to attain a maximum of $7.85 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ for a temperature of 353 K then it decreases with the augmentation of temperature. This trend of conductivity versus conductivity could be attributed to the degradation of cross-linking (TPGDA) chains by the thermal effect. It is clear from that all s values are temperature dependent and less than unity [33], it is also observed that s decreases with increasing temperature, but starting with 433 K it increases.

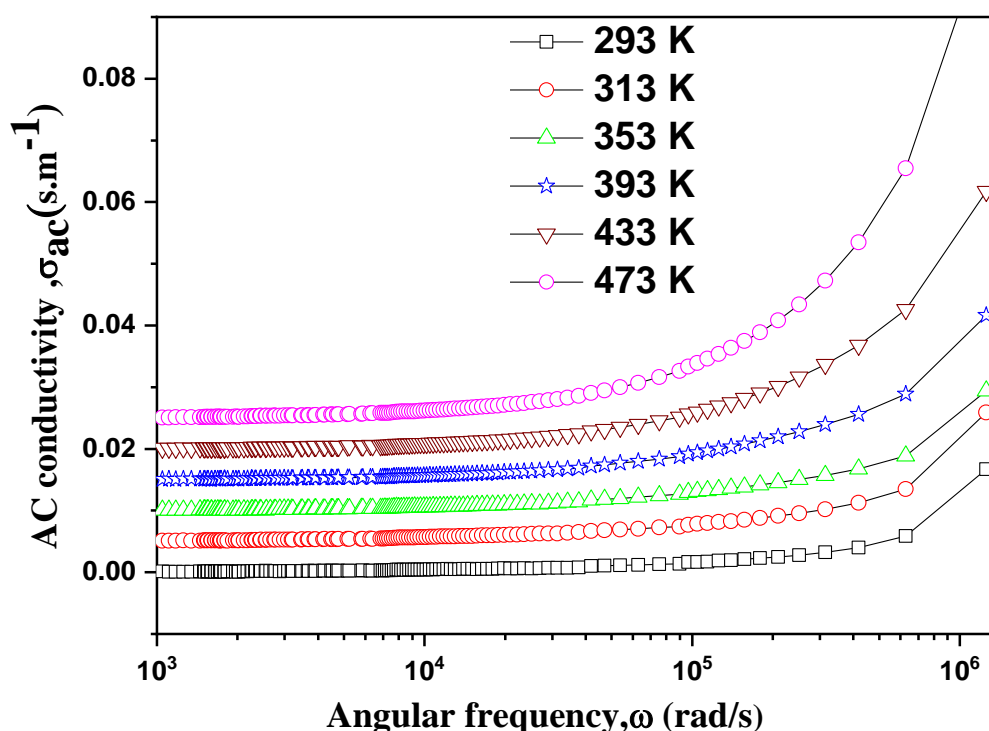


Figure 6. Ac conductivity spectra as function of angular frequency measured under various thermal conditions for the cross-linking (TPGDA)/MMt-Cs⁺ nanocomposite.

Table 2. Measured dc conductivity and frequency exponent (s) versus temperature (Kelvin) for the cross-linking (TPGDA)/MMt-Cs⁺ nanocomposite samples.

T(K)	Conductivity (S cm ⁻¹)	s
293	1.01×10^{-4}	0.941
313	8.48×10^{-5}	0.817
353	7.85×10^{-5}	0.779
393	-1.50×10^{-5}	0.748

433	-4.46×10^{-5}	0.791
473	-1.05×10^{-6}	0.887

Fig. 7 show the Ac conductivity spectra as function of angular frequency measured at 313K for the (cross-linked (TPGDA)/MMt-M⁺ nanocomposite. The values of σ_{dc} and s were extracted from previous equation (1) and the results are recorded in the Table 5.

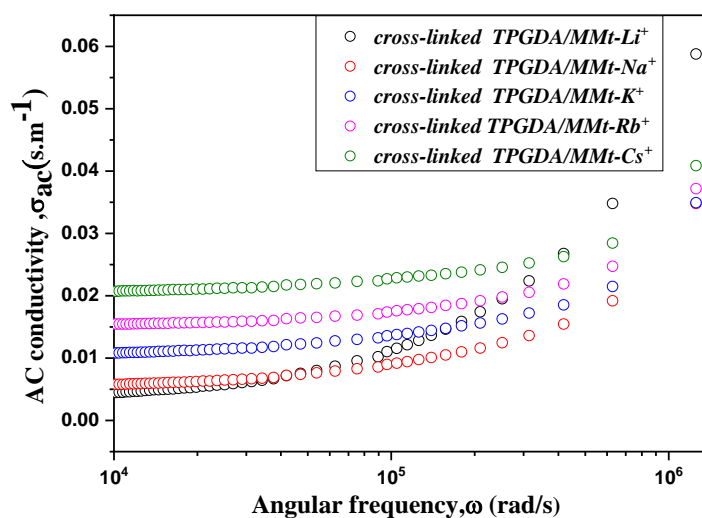


Figure 7. Ac conductivity spectra as function of angular frequency measured at 313K for the cross-linking (TPGDA)/MMt-M⁺ nanocomposite.

Table 3. Measured dc conductivity and frequency exponent (s) for the cross-linking (TPGDA)/MMt-M⁺nanocompositeat 313 K.

Samples	Conductivity(S cm ⁻¹)	S
cross-linking (TPGDA)/MMt-Li ⁺	4.59×10^{-4}	0.919
cross-linking (TPGDA)/MMt-Na ⁺	7.34×10^{-5}	0.811
cross-linking (TPGDA)/MMt-K ⁺	6.57×10^{-4}	0.822
cross-linking (TPGDA)/MMt-Rb ⁺	4.55×10^{-5}	0.909
cross-linking (TPGDA)/MMt-Cs ⁺	8.48×10^{-5}	0.817

Dielectric Analysis for cross-linked (TPGDA)/MMt-Cs⁺ nanocompositeDielectric Constant (ϵ')

In Fig.8, the real part of permittivity (ϵ') is shown as a function of frequency for the cross-linking (TPGDA)/MMt-Cs⁺ nanocomposite at different treatment temperatures. It was observed that the dielectric constant decreased at high frequencies as the frequency of the applied electric field increased. This can be attributed to the fact that the polarized superposition of material gains a dipole moment under the influence of the alternating external electric field, causing the charge carriers to accumulate and block the negative electrode. As a result, the charge of the vacuum decreases, leading to a decrease in capacitance and hence a decrease in dielectric constant.

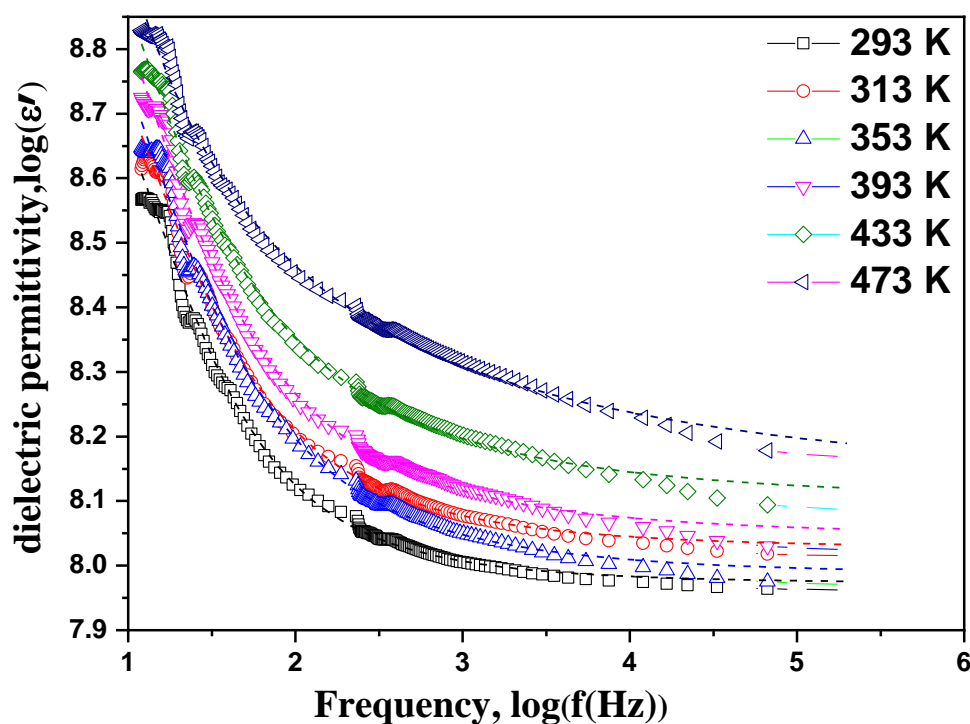


Figure 8. Real part of dielectric permittivity(ϵ') versus frequency (in log-log scale) at different treatment temperatures in the case of the cross-linking (TPGDA)/MMt-Cs⁺ nanocomposite.

The alignment of dipoles in an insulation material is known to be influenced by temperature, with dipoles exhibiting restricted rotation at low temperatures that becomes easier as temperature increases. This is reflected in an increase in the low-frequency-limit dielectric constant (ϵ_s) for the material, as observed in the results presented in Table 4. The calculation of extinction ϵ_s and

high-frequency limit dielectric constant (ϵ_∞) is accomplished through the use of equation 2, which includes fitting parameters such as ϵ_s , ϵ_∞ , τ , α , and β . These parameters serve to determine the principal value of the relaxation time of the effective grain dipole rotation in the system and the dielectric distribution parameter, respectively.

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})^\beta} \dots\dots\dots(2)$$

Table 4. The fitted dielectric parameters (ϵ_∞ , ϵ_s) of the cross-linking (TPGDA)/MMt-Cs⁺nanocomposite

Samples at	ϵ_∞	ϵ_s
293	7.972	8.868
313	7.975	8.914
353	7.884	8.927
393	7.894	10.709
433	7.897	9.007
473	7.840	9.122

Dielectric Loss (ϵ'')

Fig. 9 depicts the imaginary part of the dielectric permittivity as a function of frequency, plotted on a double logarithmic scale for the (TPGDA)/MMt-Cs⁺ nanocomposite sample with varying temperatures. The plot exhibits a series of straight lines with differing slopes. The high dielectric loss observed at low frequencies is attributed to free charge motion within the material. The increase in ϵ'' at lower frequencies is indicative of enhanced charge carrier mobility. At higher frequencies, the dielectric loss decreases and becomes independent of temperature, indicating that charge carriers are unable to keep pace with the electric field. This phenomenon may arise due to the relaxation time of the charge carriers being shorter than the time period of the applied electric field.

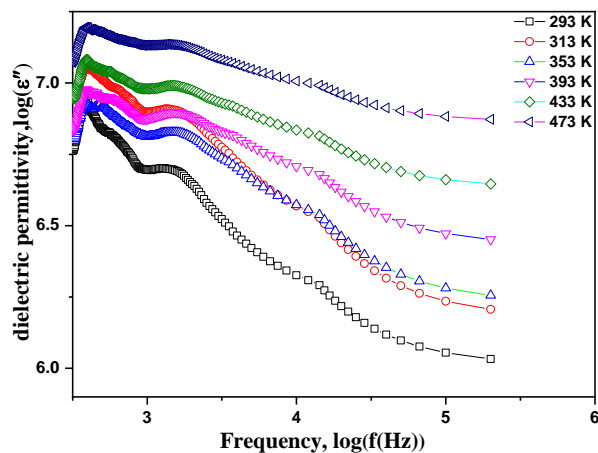


Figure 9. Imaginary part of dielectric permittivity (ϵ'') versus frequency (in log-log scale) at different treatment temperatures in the case of the cross-linking (TPGDA)/MMt-Cs⁺ nanocomposite.

Loss tangent ($\tan \delta$)

Fig. 10 illustrates the variation of tangent loss ($\tan \delta$) as a function of frequency for the cross-linking (TPGDA)/MMt-Cs⁺ nanocomposite treated at different temperatures. At a constant temperature, the values of the loss factor increase as frequency increases, reaching their maximum at phase-reversal points before decreasing sharply. The peak in the tangent loss arises due to relaxation within the material, which can be attributed to the relaxation time of the charge carriers.

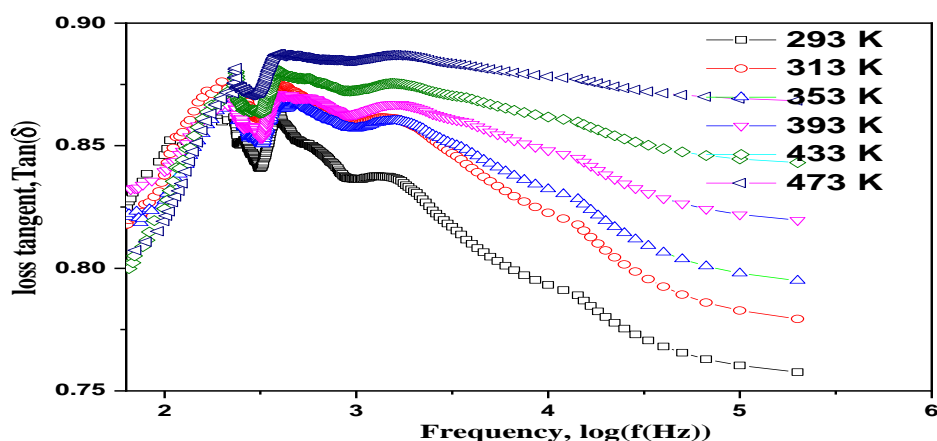


Figure 10. Loss tangent ($\tan \delta$) versus frequency (in log scale) for the cross-linking (TPGDA)/MMt-Cs⁺ nanocomposite.

Fig. 11 and Fig. 12 display the real and imaginary parts of the dielectric permittivity, respectively, plotted on a log-log scale as a function of cation. The real part of the dielectric permittivity exhibits a trend that follows the ionic mobility of the cations. The values of ϵ_s and ϵ_∞ were obtained using Equation (2), and the results are presented in Table 5. The results show that the real permittivity increases with increasing cation binding as follows:

$\epsilon_s(\text{cross-linked (TPGDA)/MMt-Li}^+) > \epsilon_s(\text{cross-linked (TPGDA)/MMt-K}^+) > \epsilon_s(\text{cross-linked (TPGDA)/MMt-Cs}^+) > \epsilon_s(\text{cross-linked (TPGDA)/MMt-Na}^+) > \epsilon_s(\text{cross-linked (TPGDA)/MMt-Rb}^+)$.

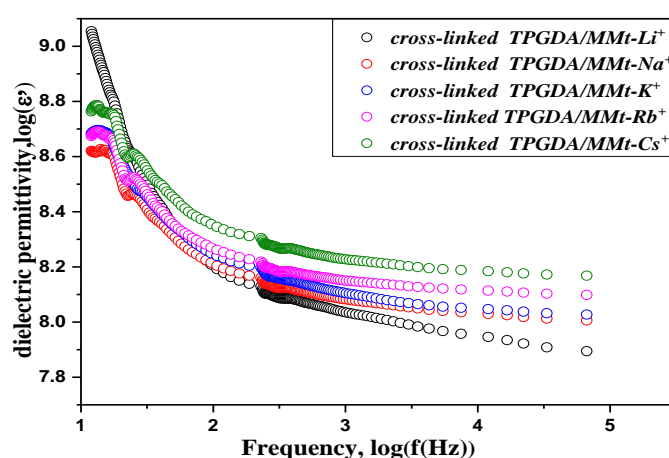


Figure 11. Real part of dielectric permittivity (ϵ') versus frequency (in log-log scale) at 313K for the cross-linking (TPGDA)/MMt- M^+ nanocomposite.

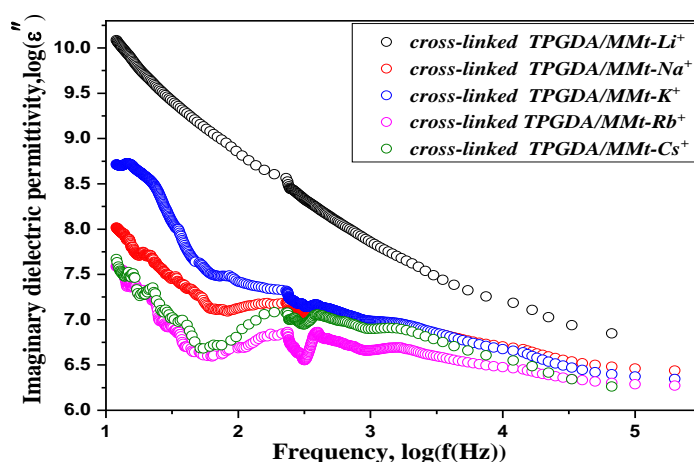


Figure 12. Imaginary part of dielectric permittivity (ϵ'') versus frequency (in log-log scale) at 313K for cross-linking (TPGDA)/MMt- M^+ nanocomposite.

Table 5. The fitted dielectric parameters (ϵ_{∞} , ϵ_s) at 313 K:

sample	ϵ_{∞}	ϵ_s
cross-linking (TPGDA)/MMt-Li ⁺	7.896	14.532
cross-linking (TPGDA)/MMt-Na ⁺	7.969	8.878
cross-linking (TPGDA)/MMt-K ⁺	7.922	9.082
cross-linking (TPGDA)/MMt-Rb ⁺	7.964	8.796
cross-linking (TPGDA)/MMt-Cs ⁺	7.975	8.914

Fig.13 depicts the variation of loss tangent ($\tan\delta$) as a function of frequency (log scale) for the (TPGDA)/MMt-M⁺ nanocomposite at 313K. The dielectric loss pattern reveals a relaxation peak that shifts towards higher frequency after the introduction of different cations into the montmorillonite clay. This indicates a decrease in relaxation time, independent of clay concentration and temperature, and is a clear indication of faster ion dynamics. Specifically, the shift in relaxation peak is observed in the cross-linking (TPGDA)/MMt-Li⁺ sample.

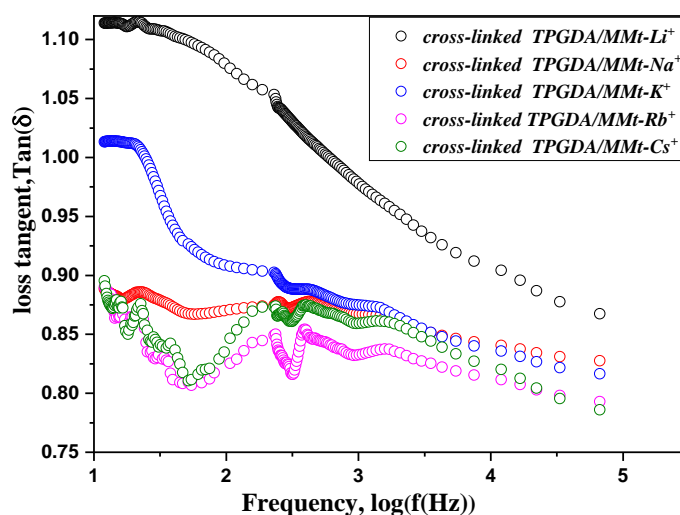


Figure 13. Loss tangent ($\tan\delta$) measured at 313K versus frequency (in log scale) for the cross-linking (TPGDA)/MMt-M⁺ nanocomposite.

Conclusion

The results of this study demonstrate the successful intercalation of montmorillonite layers by (TPGDA) as confirmed by XRD analysis. The IRTF analysis also showed the presence of new absorption bands attributed to the surfactant used and a decrease in the amount of water. The dielectric properties of cross-linking (TPGDA)/MMt-M⁺ were investigated over a frequency range of 12Hz to 200 MHz and a temperature range of 293–473K. The results showed that the addition of TPGDA to the montmorillonite resulted in enhancements in AC conductivity (σ_{ac}), Dielectric Constant (ϵ'), tangent loss ($\tan \delta$), and Dielectric Loss (ϵ'') compared to the pure material. The study also found that the real part of dielectric permittivity followed the ionic mobility of the cations. The relaxation time was found to decrease with the addition of cations to the clay, indicating faster ion dynamics. These findings provide insights into the potential applications of cross-linking (TPGDA)/MMt-M⁺ nanocomposites in various fields such as electronics and energy storage.

References

- [1]. Okada, A., & Usuki, A. The chemistry of polymer-clay hybrids. *Materials Science and Engineering: C*, 3(2), 109-115. DOI: [10.1016/0928-4931\(95\)00110-7](https://doi.org/10.1016/0928-4931(95)00110-7).
- [2]. Reynaud, E., Jouen, T., Gauthier, C., Vigier, G., & Varlet, J. Nanofillers in polymeric matrix: a study on silica reinforced PA6. *Polymer* 2001, 42(21), 8759-8768. DOI: [10.1016/S0032-3861\(01\)00446-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00446-3).
- [3]. Yang, F., & Nelson, G. L. PMMA/silica nanocomposite studies: synthesis and properties. *Journal of applied polymer science* 2004, 91(6), 3844-3850. DOI: [10.1002/app.13573](https://doi.org/10.1002/app.13573).
- [4]. Gilman, J. W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied clay science* 1999, 15(1-2), 31-49. DOI: [10.1016/S0169-1317\(99\)00019-8](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00019-8).
- [5]. Wang, S., Hu, Y., Zong, R., Tang, Y., Chen, Z., & Fan, W. Preparation and characterization of flame retardant ABS/montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science* 2004, 25(1-2), 49-55. DOI: [10.1016/j.clay.2003.08.003](https://doi.org/10.1016/j.clay.2003.08.003).
- [6]. Wan, M., & Li, J. Synthesis and electrical–magnetic properties of polyaniline composites. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1998, 36(15), 2799-2805. DOI: [10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19981115\)36:15<2799::AID-POLA17>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19981115)36:15<2799::AID-POLA17>3.0.CO;2-1).
- [7]. Zheng, W., Wong, S. C., & Sue, H. J. Transport behavior of PMMA/expanded graphite nanocomposites. *Polymer* 2002, 43(25), 6767-6773. DOI: [10.1016/S0032-3861\(02\)00599-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00599-2).

- [8]. Barnakov, Y. A., Scott, B. L., Golub, V., Kelly, L., Reddy, V., & Stokes, K. L. Spectral dependence of Faraday rotation in magnetite-polymer nanocomposites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, 65(5), 1005-1010. DOI: [10.1016/j.jpcs.2003.10.070](https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.10.070).
- [9]. Wan, M., & Fan, J. Synthesis and ferromagnetic properties of composites of a water-soluble polyaniline copolymer containing iron oxide. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1998**, 36(15), 2749-2755. DOI: [10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19981115\)36:15<2749::AID-POLA11>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19981115)36:15<2749::AID-POLA11>3.0.CO;2-O).
- [10]. Madejová, J., Arvaiová, B., & Komadel, P. FTIR spectroscopic characterization of thermally treated Cu⁺², Cd⁺², and Li⁺ montmorillonites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1999**, 55(12), 2467-2476. DOI: [10.1016/S1386-1425\(99\)00039-6](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(99)00039-6).
- [11]. Tyagi, B., Chudasama, C. D., & Jasra, R. V. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2006**, 64(2), 273-278. DOI: [10.1016/j.saa.2005.07.018](https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.07.018).
- [12]. Kubranová, M., Jóna, E., Rudinská, E., Nemceková, K., Ondrušová, D., & Pajtášová, M. Thermal properties of Co-, Ni- and Cu-exchanged montmorillonite with 3-hydroxypyridine. *Journal of thermal analysis and calorimetry* **2003**, 74(1), 251-257. DOI: [10.1023/A:1026350424642](https://doi.org/10.1023/A:1026350424642).
- [13]. Z. Radojevic, A. Mitrovic, *Journal of the European Ceramic Society* **2007**, 27, 1691-1695.
- [14]. Miranda, R., Ríos, H., Delgado, F., Castro, M., Cogordán, A., & Salmón, M. Characterization of a bentonitic clay and its application as catalyst in the preparation of benzyltoluenes and oligotoluenes. *Applied Catalysis A: General* **2003**, 244(2), 217-233. DOI: [10.1016/S0926-860X\(02\)00566-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00566-5).
- [15]. Peker, S., Yapar, S., & Beşün, N. Adsorption behavior of a cationic surfactant on montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1995**, 104(2-3), 249-257. DOI: [10.1016/0927-7757\(95\)03280-8](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03280-8).
- [16]. López-Galindo, A., Viseras, C., & Cerezo, P. Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products. *Applied Clay Science* **2007**, 36(1-3), 51-63. DOI: [10.1016/j.clay.2006.06.016](https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.06.016).
- [17]. An, N., Zhou, C. H., Zhuang, X. Y., Tong, D. S., & Yu, W. H. Immobilization of enzymes on clay minerals for biocatalysts and biosensors. *Applied Clay Science* **2015**, 114, 283-296. DOI: [10.1016/j.clay.2015.05.029](https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.029).
- [18]. Tunç, S., & Duman, O. Preparation and characterization of biodegradable methyl cellulose/montmorillonite nanocomposite films. *Applied Clay Science* **2010**, 48(3), 414-424. DOI: [10.1016/j.clay.2015.05.029](https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.029).
- [19]. Tunç, S., & Duman, O. Preparation of active antimicrobial methyl cellulose/carvacrol/montmorillonite nanocomposite films and investigation of carvacrol

- release. *LWT-Food Science and Technology* 2011, 44(2), 465-472. DOI: [10.1016/j.lwt.2010.08.018](https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.08.018).
- [20]. Tunc, S., Duman, O., & Polat, T. G. Effects of montmorillonite on properties of methyl cellulose/carvacrol based active antimicrobial nanocomposites. *Carbohydrate polymers* 2016, 150, 259-268. DOI: [10.1016/j.carbpol.2016.05.019](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.019).
- [21]. Duman, O., Tunc, S., & Polat, T. G. Adsorptive removal of triarylmethane dye (Basic Red 9) from aqueous solution by sepiolite as effective and low-cost adsorbent. *Microporous and Mesoporous Materials* 2015, 210, 176-184. DOI: [10.1016/j.micromeso.2015.02.040](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.02.040).
- [22]. Duman, O., Tunç, S., & Polat, T. G. Determination of adsorptive properties of expanded vermiculite for the removal of CI Basic Red 9 from aqueous solution: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Applied Clay Science* 2015, 109, 22-32. DOI: [10.1016/j.clay.2015.03.003](https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.03.003).
- [23]. Tunç, S., Duman, O., & Kancı, B. Rheological measurements of Na-bentonite and sepiolite particles in the presence of tetradecyltrimethylammonium bromide, sodium tetradecylsulfonate and Brij 30 surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2012, 398, 37-47. DOI: [10.1016/j.colsurfa.2012.02.006](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.02.006).
- [24]. (<http://www.uv-curing-monomer.com/Products/Tripropylene-Glycol-Diacrylate.htm>).
- [25]. For further information on this substance or product safety summary in general, please contact: ICCA portal where the GPS Safety Summary is posted: <http://www.iccachem.org/en/Home/ICCA-initiatives/global-product-strategy/>
- [26]. Berend, I. The mechanisms of hydration of homoionic montmorillonites for relative pressures lower than 0.95 (Doctoral dissertation, National Polytechnic Institute of Lorraine) 1991.
- [27]. Madejová, J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational spectroscopy* 2003, 31(1), 1-10. DOI: [10.1016/S0924-2031\(02\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6).
- [28]. dos Santos, V. C. G., Grassi, M. T., & Abate, G. Sorption of Hg (II) by modified K10 montmorillonite: influence of pH, ionic strength and the treatment with different cations. *Geoderma* 2015, 237, 129-136. DOI: [10.1016/j.geoderma.2014.08.018](https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.08.018)
- [29]. Sposito, G., Prost, R., & Gaultier, J. P. Infrared spectroscopic study of adsorbed water on reduced-charge Na/Li-montmorillonites. *Clays and clay minerals* 1983, 31(1), 9-16. DOI: [10.1346/CCMN.1983.0310102](https://doi.org/10.1346/CCMN.1983.0310102)
- [30]. Wu, P., Wu, W., Li, S., Xing, N., Zhu, N., Li, P., ... & Dang, Z. Removal of Cd²⁺ from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials* 2009, 169(1-3), 824-830. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2009.04.022](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.022).
- [31]. Wu, L., Yang, C., Mei, L., Qin, F., Liao, L., & Lv, G. Microstructure of different chain length ionic liquids intercalated into montmorillonite: a molecular dynamics study. *Applied clay science* 2014, 99, 266-274. DOI: [10.1016/j.clay.2014.07.004](https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.07.004).

- [32]. Jonscher, A. K., Dielectric Relaxation in Solids, Press: Chelsea Dielectrics, London, 1983; 380 pp.
- [33]. Yoshimoto, S., Ohashi, F., &Kameyama, T. Simple preparation of sulfate anion-doped polyaniline-clay nanocomposites by an environmentally friendly mechanochemical synthesis route. *Macromolecular rapid communications*2004, 25(19), 1687-1691.DOI: [10.1002/marc.200400299](https://doi.org/10.1002/marc.200400299)

Acknowledgment

The samples were meticulously prepared in the physics laboratory located at MabroukiNouari in DjebelMessaad, M'sila, Algeria. was made possible thanks to the expertise of HakimaAit Youssef from the Emerging Materials Unit at the University of Setif, Setif, Algeria. The authors would like to express their utmost gratitude to the reviewers for their invaluable comments and suggestions, which greatly enhanced the quality of this work.

Conflict of Interest and Authorship Conformation Form

- All authors have participated in (a) conception and design, or analysis and interpretation of the data; (b) drafting the article or revising it critically for important intellectual content; and (c) approval of the final version.
- This manuscript has not been submitted to, nor is under review at, another journal or other publishing venue.
- The authors have no affiliation with any organization with a direct or indirect financial interest in the subject matter discussed in the manuscript



Elaboration and characterization of cross-linked (Tripropylene glycol diacrylate)/modified Montmorillonite-M⁺ nanocomposites

Ahmed Benamor^{1,2}, Yazid Derouiche³, Ameer Ouali^{1,2}, Lahcene Souli⁴, Riadh Bourzami⁵, Ulrich Maschke⁶

¹Physics Department, Faculty of Science, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria

²Laboratory of Physics, Physics Department, Faculty of Science, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria

³Physico-Chemical Laboratory of Materials and Environment, ZianeAchour University of Djelfa, Djelfa 17000, Algeria.

⁴Laboratory of Organic Chemistry and Natural Substances, Department of Chemistry, Faculty of Exact Sciences and Informatics, ZianeAchour University of Djelfa, Djelfa 17000, Algeria

⁵Emerged material unit, Setif University, Setif, Algeria

⁶Materials and Transformations Unit (UMET), UMR 8207-CNRS, Building C6, University of Lille Sciences and Technologies, 59655 Villeneuve d'AscqCedex, France

Email corresponding author :ahmed.benamour@univ-msila.dz

Received: 05/ 2023; Accepted: 06/ 2023; Published: 07/ 2023

1404

Abstract

In this work, Tripropylene Glycol Diacrylate (TPGDA)/Montmorillonite nanocomposites were elaborated via in-situ physical cross-linking of TPGDA method with different type of cationically exchanged montmorillonite (MMt-M⁺; M = K, Na, Li). In addition, the cationic exchange of the Montmorillonite clay is carried out using the chemical products KCl, NaCl and LiCl as source of the cations K⁺, Na⁺, Li⁺ respectively. The synthesized cross-linked (TPGDA/MMt-M⁺) nanocomposites were characterized by Fourier Transform Infrared Spectrum (FTIR), X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Thermogravimetric analysis (TGA). Based on the DTG curve, the activation energy and kinetics parameters of the decomposition phase were calculated for each sample using the Coats and Redfern model.

Keywords: Nanocomposites, Montmorillonite, TPGDA, Potassium Peroxydisulfate.

DOI Number: 10.48047/nq.2023.21.6.NQ23143

NeuroQuantology2023;21(6): 1404-1415

distribution of the clay (dimensions, form factor, exfoliation...) and the reinforcement-polymer interaction (Picard et al., 2007; Ogasawara et al., 2006).

Although the intercalation chemistry of polymers when blended with suitable silicate layers has been known for a long time, the field of polymer-based nanocomposites has recently increased.

A composite is a hetero-phase material consisting of an assembly of at least two immiscible phases (Sheldon, 1982). The combination of these two phases is sought in such a way as to lead to a

1. INTRODUCTION

Silicate-based nanocomposite materials have attracted a great deal of interest in the academic and industrial world as they show a remarkable improvement in the properties of materials over pure polymers or conventional micro and macro-composites. These improvements may include high modulus, increased heat resistance, decreased gas permeability, flammability and increased biodegradability of polymers. The changing into higher properties depends on a certain number of parameters such as the



al.,1998) properties, and thus broadening their field of application.

Bentonite is one of the clay minerals –hydrated Aluminum silicate. The major component in bentonite is montmorillonite which belongs to the group of silicate minerals known as dioctahedralsmectites. Structure of this kind of materials is formed by two tetrahedral layers sandwiching an octahedral layer. The tetrahedral sites are occupied by Si(IV) as a central atom while the octahedral ones contain Al(III) which can be substituted with Fe(III) or/and Mg(II).This kind of structure exhibits cationic exchange properties and swelling ability(Madejová et al., 1999; Tyagi et al., 2006; Kubranová et al, 2003; Radojevic et al, 2007).

TPGDA is a macromolecule contains double bonds in its chemical structure (Fig.1). It's an important feedstock for chemical syntheses because it readily enters into addition reactions.

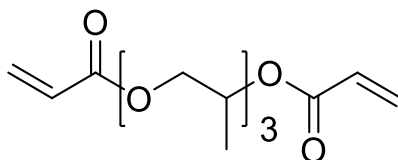


Fig. 1 Chemical structure of Tripropylene glycol diacrylate (TPGDA).

montmorillonite.The nanoparticles obtained under optimal conditions were characterized from a structural and thermal point of view. The second objective is to use the modified TPGDA as reinforcing filler in a montmorillonite matrix and to explore the structural, thermal properties of nanocomposites. The strategy of the work is based on intercalation the monomer into the solution polymerization process.

2. EXPERIMENTATION

Materials

Tripropylene glycol diacrylate (TPGDA) (Sigma-Aldrich) was used as received. The bentonite clay used in this study is montmorillonite clay was produced from an Algerian society of bentonite (BENTAL). All our experiments were carried out on the same batch of the bentonite. KCl, NaCl and LiCl(Sigma-Aldrich) were used as received, potassium peroxydisulfate (Sigma Aldrich).

Preparation of exchanged montmorillonite-M⁺ (M⁺ = K, Na, Li)

synergy of properties that could not be induced individually. These materials are made up of a matrix and reinforcement. The matrix can be made of a metallic, ceramic or polymeric material (Sheldon, 1982).The reinforcement ensures the mechanical strength of the matrix and can be in the form of particles or fibers. Composite materials can provide many functional advantages: lightness, mechanical and chemical resistance, better thermal and chemical resistance and electrical insulation(Alexandre, 2000).

Many studies have shown the advantage of incorporating nano-fillers in polymeric materials. Indeed, the addition of a small amount of nano-charge makes it possible to improve their mechanical (Okada,1995; Reynaud et al., 2001; Yang 2004), thermal (Gilman, 1999; Wang et al.,2004, electrical (Wan, 1998; Zheng et al., 2002)or magnetic (Barnakov et al.,2004; Wan et

The polymerizable groups allow the product to be used as a cross-linking component, in radiation-curing coatings, where it also acts as a thinner. The product can be polymerized by the usual bulk, solution, suspension and emulsion techniques. When the stabilizer is removed of before, it is generally unnecessary as its effect can be counteracted by an excess of initiator.

Bulk polymerization is one of the most efficient processes for the production of inorganic-organic nanocomposites. In this case, the preparation of these materials consists of the bulk polymerization of a monomer by the radical way in the presence of nano-sized mineral particles. The properties of the new material depend strongly on the interfacial interactions between the two phases brought into contact in the synthesis domain. A great deal of work has been carried out on bulk polymerization in the presence of particles of very varied natures.

The first objective of this work is therefore to carry out a physicochemical and mineralogical characterization of this clay in order to optimize the process of organophilization of

Characterization

FT-IR spectrums were obtained by Nicolet Avatar 330FT-IR Fourier Transform Interferometer over a range of 400 to 4000 cm⁻¹ with a resolution of 2cm⁻¹. X-ray diffraction analysis were obtained using X-ray diffractometer (PW-1710, Philips) with a Cu-K α (λ = 1.54 Å) in the 2 θ between (range:3–65°). Cross-linked (TPGDA/MMt-M⁺) nanocomposites images were observed by scanning electron microscope SEM, type (Japanese Neoscope JCM-5000). Thermals analysis ATG was carried out by "SETARAM Labsys" type device. The curves are recorded between 25 and 900°C, with a rate of 10°C/min.

3. RESULTS AND DISCUSSION

X-ray diffraction analysis

X-ray analysis of the treated montmorillonite, cross-linked (TPGDA)/MMt-Li⁺, cross-linked (TPGDA)/MMt-Na⁺ and cross-linked (TPGD)/MMt-K⁺ are presented in the Fig.2 (a, b, c and d) respectively.

A mass of 30g of the fine bentonite powder was mixed with 1 liter of distilled water and 30 ml of hydrogen peroxide. The heterogeneous mixture was stirred for 2 hours at room temperature and then centrifuged for 20 minutes at 6000 rpm. The montmorillonite then was dried at 80°C for overnight. Then 10g of crude clay was mixed with (500ml, 1N) of MCl (M = Li, Na, K), the suspension was stirred for 4 hours, then centrifuged for 15 minutes at 9000 rpm. This operation is repeated three times. The cationic exchanged montmorillonite was dried at 80°C (Haouzi, 2004).

Synthesis of cross-linked (Tripropylene glycol diacrylate)/Montmorillonite nanocomposites

A mass of 5.21g of TPGDA was mixed with 0.5g of montmorillonite in a round bottom flask. The mixture was heated at 80°C with continued stirring about 120h. After 5 days the initiator potassium peroxydisulfate was added, the mixture is heated at 80°C for 3 hours under reflux. Finally, the nanocomposite was then dried under vacuum.

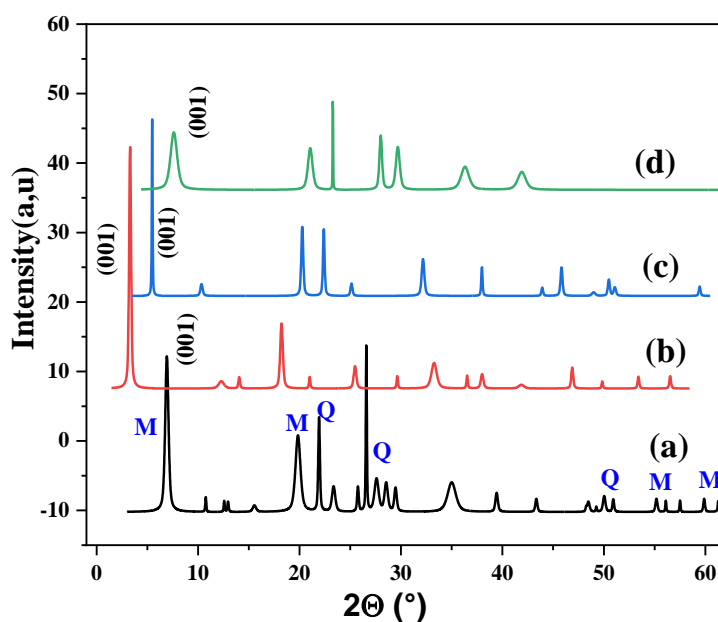


Fig. 2 X-ray diffractograms of: (a) MMT-Na⁺, (b) cross-linked (TPGDA)/MMt-Li⁺ nanocomposite, (c) cross-linked (TPGDA)/MMt-Na⁺ nanocomposite and (d) cross-linked (TPGDA)/MMt-K⁺ nanocomposite. (M) refers to montmorillonite; (Q) refers to quartz.

Firstly, the analysis clearly shows that the cross-linked (TPGDA) was interposed between the montmorillonite-M⁺ layers by forming nanocomposite materials. There is a big difference between the spacing of nanocomposites cross-linked (TPGDA)/MMt-Li⁺, cross-linked (TPGDA)/MMt-Na⁺ and cross-linked

(TPGDA)/MMt-K⁺. The Fig.3 is used to calculate the value of the basic spacing d₀₀₁ in the sample nanocomposites. The values obtained are ordered as follows:

d₀₀₁(cross-linked(TPGDA)/MMt-Li⁺)>d₀₀₁(cross-linked(TPGDA)/MMt-Na⁺)>d₀₀₁(cross-linked (TPGDA)/MMt-K⁺).

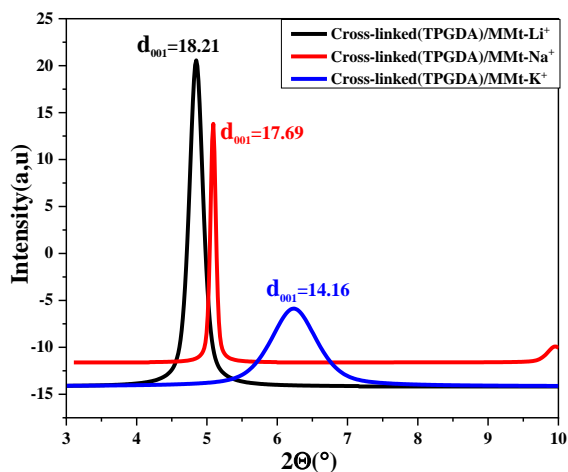


Fig. 3 Comparison of the positions of (001) reflection peaks of cross-linked (TPGDA)/MMt-M⁺ nanocompositesamples

Small cations (Li⁺ and Na⁺ for alkaline compensating cations) can easily be inserted into the hexagonal cavity, while the K⁺cation follow the inhibitory potential (Berend,1991). Table (1) summarizes the offset of the difference of the base spacing (d₀₀₁).

1407

Table 1. Interlayer distance for cross-linked (TPGDA)/MMt-M⁺ nanocomposite and ionic radius of the cations.

Sample	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
d ₀₀₁ (Å) cross-linked(TPGDA)/MMt-M ⁺	18.08	17.69	14.16
Ionic radius (Å)	0.6	0.95	1.33

of the Si-O-Si bond(dos Santos et al.,2015). In addition, the division of the OH group between the atoms Fe, Al and Mg in the octahedral position can shift the vibrations Al-OH towards the low frequencies around 815and 915 cm⁻¹. 914.2 cm⁻¹ corresponds to Al-Al-OH (Sposito et al., 1983). 848.6 cm⁻¹ corresponds to Al-Mg-OH (dos Santos et al., 2015). The weak band 796 cm⁻¹ is attributed to the vibrations of quartz. The bands 514, 465 and 425 cm⁻¹arecorresponded of Si-O-Al deformation vibration (Wu et al., 2009). We also note on the FT-IR spectra of cross-linked

FTIR analysis

The FT-IR spectra of MMt-Na⁺, cross-linked (TPGDA)/MMt-Li⁺, cross-linked (TPGDA)/MMt-Na⁺ andcross-linked (TPGDA)/MMt-K⁺ are represented in Fig.4 (a, b, c and d) respectively. The band located at 3640 cm⁻¹corresponds to OH stretching Al-OH. The band located at 3450 cm⁻¹characterizes the deformation vibrations of H₂O (Madejová, 2003). As well as the band of 1640 cm⁻¹is attributed to the vibrations of O-H of the adsorbed water. The intense band centered at 1050 cm⁻¹ corresponds to the valence vibrations



2014). The absorption band at approximately 1715cm⁻¹ reflected the stretching vibration of the C=O group and the absence of the characteristic band of the CH₂=C bond, which confirms the radical polymerization of TPGDA.

(TPGDA)/MMt-Li⁺nanocomposite, cross-linked (TPGDA)/MMt-Na⁺ nanocomposite and cross-linked (TPGDA)/MMt-K⁺. The bands around 2974 and 2863cm⁻¹ have been allocated to the asymmetric stretch and symmetrical stretch vibrations of the -CH₂ group of TPGDA (Wu et al.,

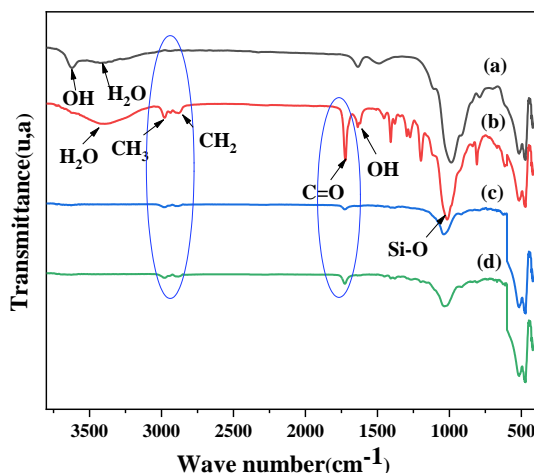


Fig. 4 FTIR spectra of : (a) MMt-Na⁺, (b) cross-linked (TPGDA)/MMt-Li⁺ nanocomposite, (c) cross-linked (TPGDA)/MMt-Na⁺ nanocomposite and (d) cross-linked (TPGDA)/MMt-K⁺ nanocomposite.

montmorillonite. The speed of this transformation reaches its peak at 122°C. Stages 2: loss in weight of 1% and the speed of transformation gets to its peak at 475°C. Stages 3: loss in weight of 5%. The speed of transformation reaches its peak at 649°C (Yılmaz et al., 2013). This is the result of the removal of hydroxyl from the structure of the montmorillonite.

Thermal analysis of cross-linked (TPGDA)/MMt-M⁺ nanocomposites

The DTG-TGA curves of the montmorillonite purified are shown in (Fig.5). For the weight loss curve and the differentiation of proportional weight variation, we noticed three stages of the weight loss process:-Stage 1: weight loss of 9% due to the elimination of the water of salvation (Bujdák et al., 1994), without modification of the crystal structure of the

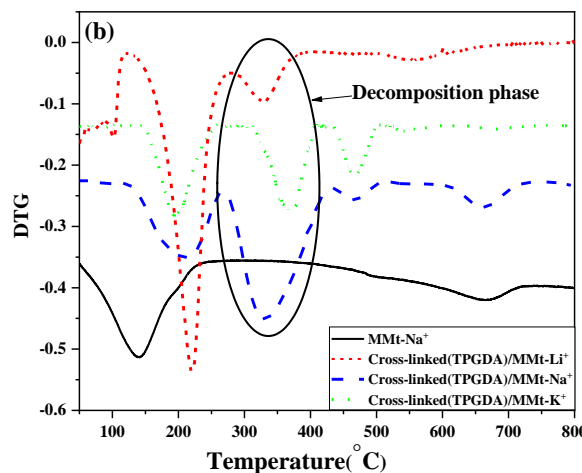
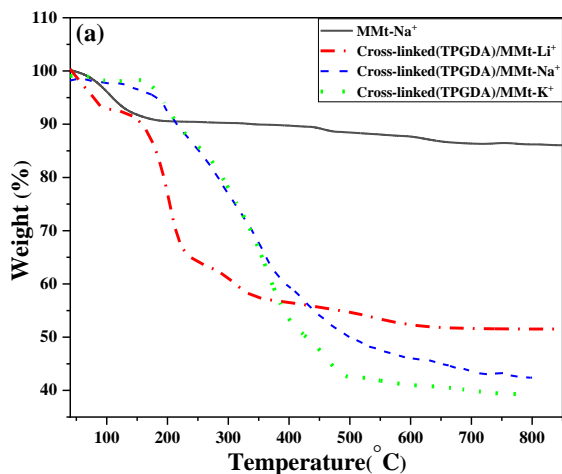


Fig. 5(a) TG curves of MMT-purified and cross-linked (TPGDA)/MMt-M⁺nanocomposite and **(b)** DTG curves of MMT-purified and cross-linked (TPGDA)/MMt-M⁺nanocomposite .

The TGA-DTG spectra of cross-linked (TPGDA)/MMt-Li⁺, cross-linked (TPGDA)/MMt-Na⁺ and cross-linked (TPGDA)/MMt-K⁺ nanocomposites are presented in the (Fig. 5). The TGA curves showed the thermal stability of all nanocomposite materials and this before 200°C. The total weight loss during the thermogravimetric analysis of the nanocomposites presents several zones: the first zone of 129°C to 280°C corresponds to the evaporation of water. A second zone of weight loss between (280-440°C) due to the decomposition of cross-linked (TPGDA) inside the inter-foliar space of montmorillonite. An inflection is also observed in the region of the temperature range (500-900°C) due to the destruction and recrystallization of the silicate network. These zones are associated with three thermal phenomena observed according to the DTG curves, the endothermic phenomena from (190 to 280°C), between (450-600°C) correspond to the dehydration and dehydroxylation of montmorillonite and (300-450°C) correspond to the oxidation of organic matter. The ranges of the weight loss regions and the corresponding peak temperatures are given in table (2).

Table 2. TG/DTG Analysis of montmorillonite purified and the nanocomposite samples

Data	MMt-purified	cross-linked (TPGDA)/MMt-Li ⁺	cross-linked (TPGDA)/MMt-Na ⁺	Crosslinked (TPGDA)/MMt-K ⁺
Temp. interval and (peak temp.) (IC), I. Region Weight loss (%), I. Region	100–280 (122) 9	200–280 (220) 33.04	200–280 (214) 16.68	190–280 (192) 14.34
Temp. interval and (peak temp.) (IC), II. Region Weight loss (%), II. Region	400–560 (475) 1	280-400 (328) 8.71	280-400 (335) 25.42	280-400 (368) 33.1
Temp. interval and (peak temp.) (IC), III. Region Weight loss (%), III. Region	560–720 (649) 5	400-550 (549) 5.85	400-550 (470) 7.21	400-500 (467) 9.44

1409



Temp. interval and (peak temp.) (iC), IV. Region Weight loss (%), IV. Region			630–700 (667) 5.77	600–700 (679) 3.03
---	--	--	--------------------------	--------------------------

This can be linked to thermodynamic parameters (ΔH , ΔG) that are calculated using TGA data, with positive values indicating that the process is non-spontaneous. To determine the kinetics parameters, a modified version of the Coats and Redfern model described in Equation (1) was utilized.

$$\log \left[\frac{-\log(1-\alpha)}{T^2} \right] = \log \frac{AR}{\beta E_a} \left[1 - \frac{2RT}{E_a} \right] - \frac{E_a}{2.303RT} \dots\dots\dots(1)$$

Where A is pre-exponential factor, β is heating rate (10 C/min), R is general gas constant ($8.3143 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), E_a is activation energy and T is temperature (K). By constructing graphs of $\ln[\ln(1-x)]$ versus $1000/T$ for decomposition phase, as shown in (Fig.6), the activation energy values were determined. Subsequently, additional parameters were calculated using fundamental thermodynamic equations, similar to the approach employed in previous papers (Al-Bayatyet al, 2020; Moussout et al, 2018).

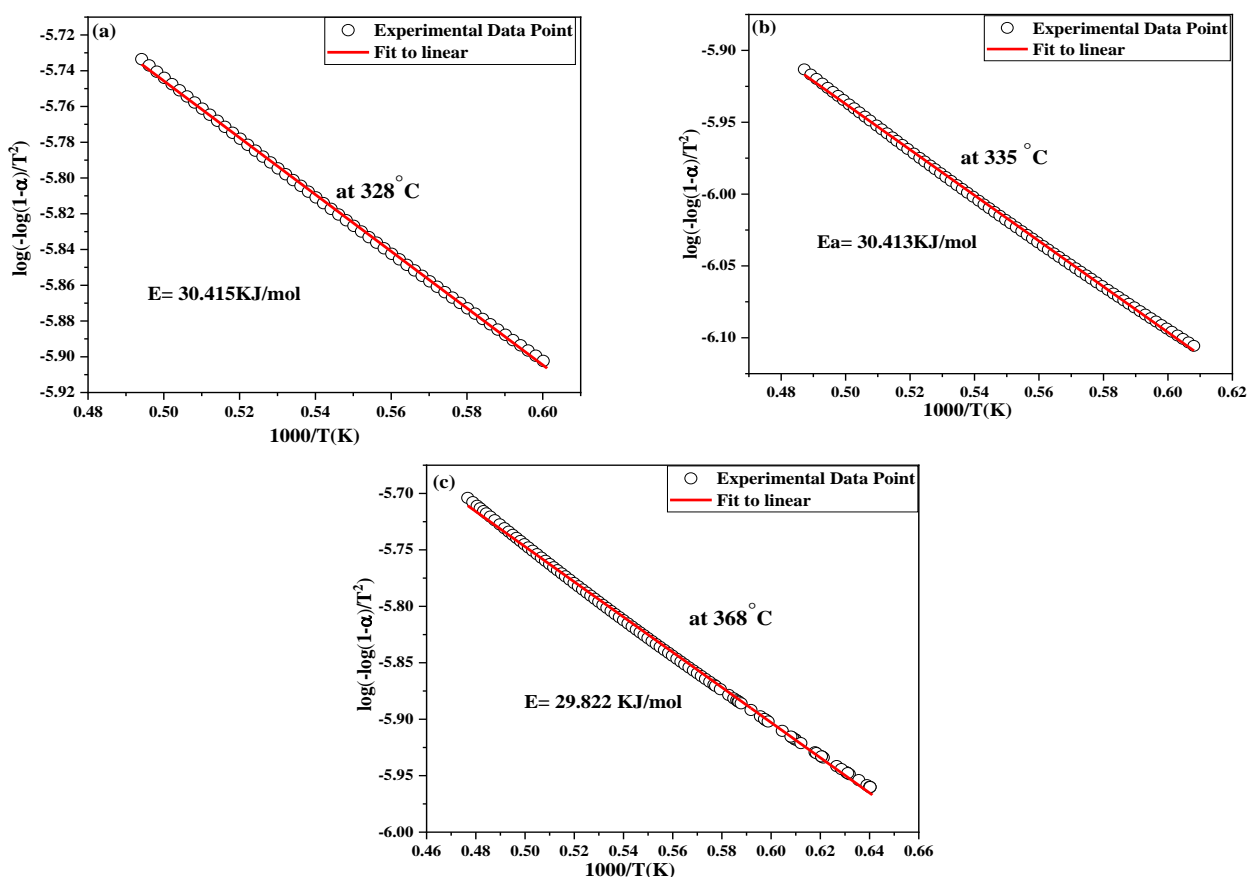


Fig. 6. Plot of $[\log(-\log(1-\alpha)/T^2)]$ vs $1000/T$ of Decomposition phase: (a) cross-linked (TPGDA)/MMt-Li⁺ nanocomposite, (b) cross-linked (TPGDA)/MMt-Na⁺ nanocomposite and (c) cross-linked (TPGDA)/MMt-K⁺ nanocomposite.

The resulting values for each phase, presented in (Table 3), demonstrated those decomposition phases are characterized by a non-spontaneous nature.

Table 3. Kinetic and thermodynamic parameters of decomposition phase during thermogravimetric analysis of uncalcined cross-linked (TPGDA)/MMt-M⁺ nanocomposite.

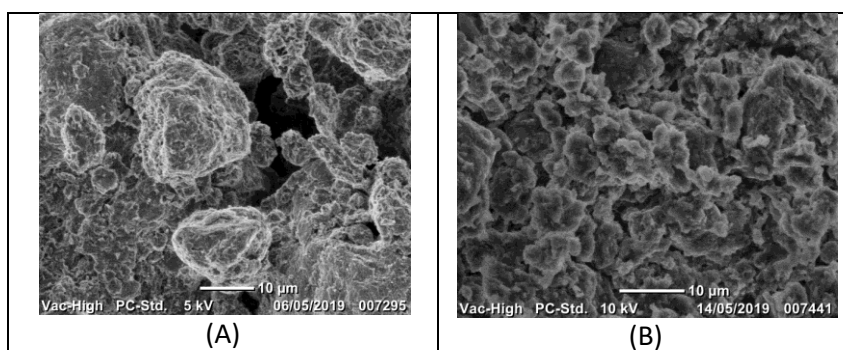
cross linked (TPGDA)/MMt-M ⁺ nanocomposite	Temp (K)	Ea (kJmol ⁻¹)	ΔH (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔS (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (Jmol ⁻¹)
Li ⁺	601	30.415374	-4966.48	-310.953	181916.2
Na ⁺	608	30.419202	-5024.67	-318.782	188795.2
K ⁺	641	29.822034	-5299.64	-321.717	200921.3

montmorillonite is activated by K⁺ cation (Fig.6d), for this compound some unaggregated particles can be seen, their sizes are less than 1 μm. Moreover, the XRD analysis proves the insertion of cations and TPGDA in the inter-foliar space, the SEM images prove also their adsorption on the montmorillonite external surfaces which conclude that the mixing of the montmorillonite, cations and TPGDA is controlled by the insertion in the inter-foliar space and adsorption.

SEM analysis

The SEM images of the synthesized nanocomposites are illustrated in (Fig.7), all images prove the granular form of the montmorillonite, with a strong tendency for aggregation, the aggregation is well seen on the (Fig.6a), clusters larger than 10 μm without uniform shape are observed, the aggregation is decreased when the cations and TPGDA are added, the weak one is observed when the

1411



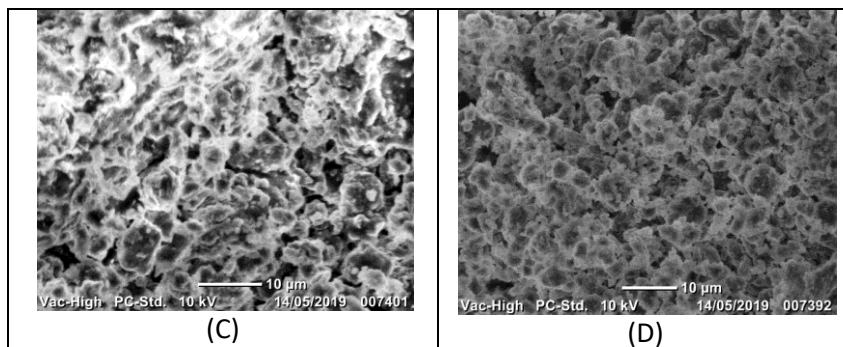


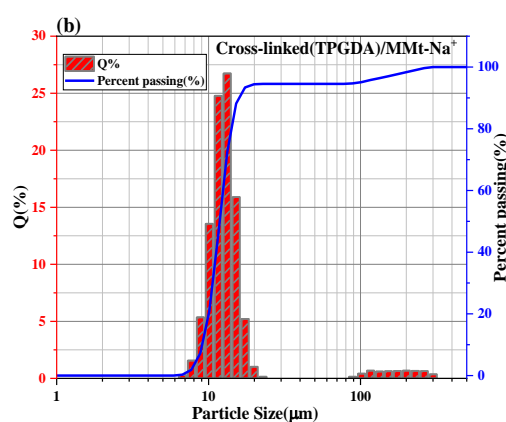
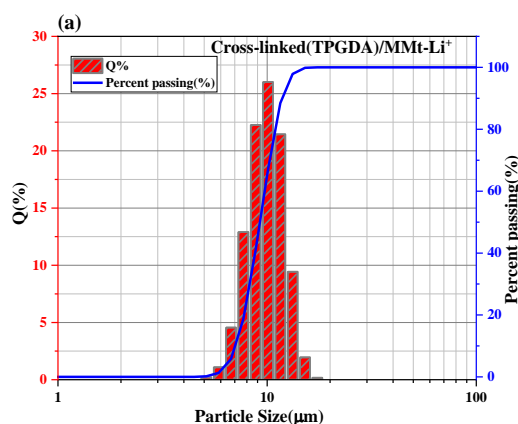
Fig. 7 SEM images of (A) MMt-purified, (B) cross-linked (TPGDA)/MMt-Li⁺ nanocomposite, (C) cross-linked (TPGDA)/MMt-Na⁺ nanocomposite and (D) cross-linked (TPGDA)/MMt-K⁺ nanocomposite.

11.82 of the cross-linked (TPGDA)/MMt-Na⁺ nanocomposite. While the particle size dispersion of cross-linked (TPGDA)/MMt-Li⁺ nanocomposite indicates the presence of a group of particles smaller between 7 and 12 microns. The highest dispersion was (~90%) by particles of 11.82 μm. Less dispersion (~10%) involving particles of 7.02 μm. The particles have arithmetic mean diameter, the median particle size of 9.35, 9.23 respectively. The biggest particle size in the case of the composite may be attributed to the formation of intercalation. However, the possibility of clay particles being aggregated to a bigger size and the clay encapsulating these polymer particles cannot also be ignored.

Particle Size Analysis

Fig.8(a, b, c) shows the particle size distribution of cross-linked (TPGDA)/MMt-Li⁺ nanocomposite, cross-linked (TPGDA)/MMt-Na⁺ nanocomposite and cross linked (TPGDA)/MMt-K⁺ nanocomposite. The particle-sizedispersion of cross linked (TPGDA)/MMt-Na⁺ and cross-linked (TPGDA)/MMt-K⁺ nanocomposite indicates the existence of particles assortment of sizes interchanging between 9 and 16 μm. The highest dispersion (~90%) is produced by particles of 15.91 μm. This population complements through a lesser collection (~10 %) which involves particles of 9.06 μm. The particles has arithmetic mean diameter, the median particle size of ~19.22, 11.64 respectively of the cross-linked (TPGDA)/MMt-K⁺ nanocomposite and 20.35,

1412



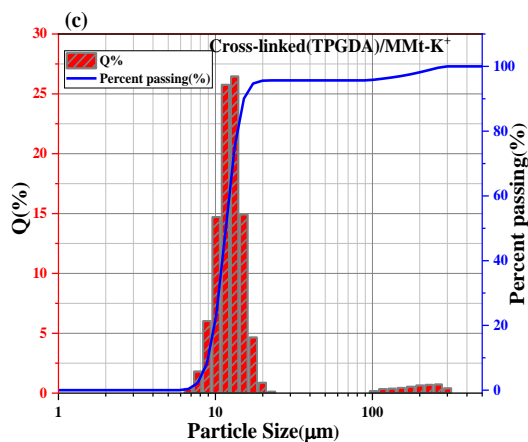


Fig. 8 Particle size distribution of the: (a) cross-linked (TPGDA)/MMt-Li⁺ nanocomposite, (b) cross-linked (TPGDA)/MMt-Na⁺ nanocomposite and (c) cross-linked (TPGDA)/MMt-K⁺ nanocomposite.

ACKNOWLEDGMENT

The samples were meticulously prepared in the physics laboratory located at MabroukiNouari in DjebelMessaad, M'sila, Algeria. The measurements of XRD were conducted with invaluable assistance from FoudilSahnoune, who is affiliated with the Physics Laboratory in the Department of Physics at the Faculty of Science, University of M'sila, Algeria. Additionally, the implementation of TGA, SEM and FT-IR was made possible thanks to the expertise of HakimaAit Youssef from the Emerging Materials Unit at the University of Setif, Setif, Algeria. The authors would like to express their utmost gratitude to the reviewers for their invaluable comments and suggestions, which greatly enhanced the quality of this work.

Conflict of Interest and Authorship Conformation Form

- All authors have participated in (a) conception and design, or analysis and interpretation of the data; (b) drafting the article or revising it critically for important intellectual content; and (c) approval of the final version.
- This manuscript has not been submitted to, nor is under review at, another journal or other publishing venue.

4. CONCLUSION

In view of all these results, The XRD analysis allowed us to really confirm the intercalation of the montmorillonite layers by (TPGDA) with the displacement of the main line of the d₀₀₁ plane towards the small Bragg angles. Values are ordered as follows:

$$d_{001}(\text{cross-linked(TPGDA)/MMt-Li}^+) > d_{001}(\text{cross-linked(TPGDA)/MMt-Na}^+) > d_{001}(\text{cross-linked(TPGDA)/MMt-K}^+).$$

FTIR shows, in fact, the appearance of new absorption bands in the sheets of montmorillonite attributed to the molecules of the surfactant used and the decrease in the amount of water. Observation by SEM on the samples allows us to conclude more precisely on their structure and on their homogeneity. The change in particle shape due to the effect of the clay organophilization. The pictures obtained are in good agreement with the results from X-ray diffraction. The thermal analysis confirms that the intercalation takes place by the presence of new peaks attributed to the TPGDA to the different cations of the surfactants. It is noted that the modification of the homoionic-montmorillonite tends to limit the presence of water and that the modification conditions cause variations in the amount of water in the montmorillonite. The thermal stability of cross-linked (TPGDA)/MMt-M⁺ nanocomposite is greater than that of montmorillonite purified.

ABS/montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science*, 25(1-2), 49-55.

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2003.08.003>

Wan, M., & Li, J. (1998). Synthesis and electrical-magnetic properties of polyaniline composites. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 36(15), 2799-2805.

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19981115\)36:15<2799::AID-POLA17>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19981115)36:15<2799::AID-POLA17>3.0.CO;2-1)

Zheng, W., Wong, S. C., & Sue, H. J. (2002). Transport behavior of PMMA/expanded graphite nanocomposites. *Polymer*, 43(25), 6767-6773.

[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00599-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00599-2)

Barnakov, Y. A., Scott, B. L., Golub, V., Kelly, L., Reddy, V., & Stokes, K. L. (2004). Spectral dependence of Faraday rotation in magnetite-polymer nanocomposites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(5), 1005-1010.

<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.10.070>

Wan, M., & Fan, J. (1998). Synthesis and ferromagnetic properties of composites of a water soluble polyaniline copolymer containing iron oxide. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 36(15), 2749-2755.

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19981115\)36:15<2749::AID-POLA11>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19981115)36:15<2749::AID-POLA11>3.0.CO;2-O)

Madejová, J., Arvaiová, B., & Komadel, P. (1999). FTIR spectroscopic characterization of thermally treated Cu²⁺, Cd²⁺, and Li⁺ montmorillonites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 55(12), 2467-2476.

[https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(99\)00039-6](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(99)00039-6)

Tyagi, B., Chudasama, C. D., & Jasra, R. V. (2006). Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64(2), 273-

[278. https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.07.018](https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.07.018)

Kubranová, M., Jóna, E., Rudinská, E., Nemceková, K., Ondrušová, D., & Pajtášová, M. (2003). Thermal properties of Co-, Ni- and Cu-exchanged montmorillonite with 3-hydroxypyridine.

Journal of thermal analysis and calorimetry, 74(1), 251-

[257. https://doi.org/10.1023/A:1026350424642](https://doi.org/10.1023/A:1026350424642)

- The authors have no affiliation with any organization with a direct or indirect financial interest in the subject matter discussed in the manuscript

REFERENCES

Picard, E., Vermogen, A., Gérard, J. F., & Espuche, E. (2007). Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending: Influence of the clay content and dispersion state: Consequences on modelling. *Journal of Membrane Science*, 292(1-2), 133-144.

<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.01.030>

Ogasawara, T., Ishida, Y., Ishikawa, T., Aoki, T., & Ogura, T. (2006). Helium gas permeability of montmorillonite/epoxy nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(12), 2236-2240.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.02.015>

Sheldon, R. P. (1982). Composite polymeric materials.

Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials science and engineering: R: Reports*, 28(1-2), 1-63.

[https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00012-7)

Okada, A., & Usuki, A. (1995). The chemistry of polymer-clay hybrids. *Materials Science and Engineering: C*, 3(2), 109-115.

[https://doi.org/10.1016/0928-4931\(95\)00110-7](https://doi.org/10.1016/0928-4931(95)00110-7)

Reynaud, E., Jouen, T., Gauthier, C., Vigier, G., & Varlet, J. (2001). Nanofillers in polymeric matrix: a study on silica reinforced PA6. *Polymer*, 42(21), 8759-8768.

[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00446-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00446-3)

Yang, F., & Nelson, G. L. (2004). PMMA/silica nanocomposite studies: synthesis and properties. *Journal of applied polymer science*, 91(6), 3844-3850.

<https://doi.org/10.1002/app.13573>

Gilman, J. W. (1999). Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied clay science*, 15(1-2), 31-49.

[https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00019-8](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00019-8)

Wang, S., Hu, Y., Zong, R., Tang, Y., Chen, Z., & Fan, W. (2004). Preparation and characterization of flame retardant

830. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.022>

Wu, L., Yang, C., Mei, L., Qin, F., Liao, L., & Lv, G. (2014). Microstructure of different chain length ionic liquids intercalated into montmorillonite: a molecular dynamics study. *Applied clay science*, 99, 266-274.

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.07.004>

Bujdák, J., & Slosiariková, H. (1994). Dehydration and dehydroxylation of reduced charge montmorillonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 41(4), 825-

831. <https://doi.org/10.1007/bf02547162>

Yılmaz, M. S., Kalpaklı, Y., & Pişkin, S. (2013). Thermal behavior and dehydroxylation kinetics of naturally occurring sepiolite and bentonite. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 114(3), 1191-1199.

<https://doi.org/10.1007/s10973-013-3152-x>

Al-Bayaty, S. A., Al-Uqaily, R. A., & Jubier, N. J. (2020). Using the Coats-Redfern method during thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry analysis of the thermal stability of epoxy and epoxy/silica nanoparticle nanocomposites. *Journal of Southwest Jiaotong University*, 55(4).

<https://doi.org/10.35741/issn.0258-2724.55.4.2>

Moussout, H., Ahlafi, H., Aazza, M., & Sekkate, C. (2018). Kinetic and mechanism studies of the isothermal degradation of local chitin, chitosan and its biocomposite bentonite/chitosan. *Cellulose*, 25, 5593-5609. <https://doi.org/10.13171/mjc.2.3.2013.22.01.20>

Z. Radojevic, A. Mitrovic, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 1691–1695.

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.152>

Haouzi, A., Kharroubi, M., Belarbi, H., Devautour-Vinot, S., Henn, F., & Giuntini, J. C. (2004). Activation energy for dc conductivity in dehydrated alkali metal-exchanged montmorillonites: experimental results and model. *Applied clay science*, 27(1-2), 67-74. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2003.12.024>

Berend, I. (1991). Les mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95 (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).

Madejová, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational spectroscopy*, 31(1), 1-10.

[https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6)

dos Santos, V. C. G., Grassi, M. T., & Abate, G. (2015). Sorption of Hg (II) by modified K10 montmorillonite: influence of pH, ionic strength and the treatment with different cations. *Geoderma*, 237, 129-136.

<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.08.018>

Sposito, G., Prost, R., & Gaultier, J. P. (1983). Infrared spectroscopic study of adsorbed water on reduced-charge Na/Li-montmorillonites. *Clays and clay minerals*, 31(1), 9-16. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1983.0310102>

Wu, P., Wu, W., Li, S., Xing, N., Zhu, N., Li, P., & Dang, Z. (2009). Removal of Cd²⁺ from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 824-

1415



Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abou-BekrBelkaïd de Tlemcen

Faculté des Sciences

Département de Physique



جامعة أبو بكر بلقايد

UNIVERSITÉ DE TLEMCEEN

ATTESTATION DE PARTICIPATION

Le président du comité scientifique de la Conférence Internationale sur les Matériaux Polymères et leurs Composites (*CMPC'17*)

tenue du 25 au 27 Avril 2017 atteste que :

Mr. Yazid DEROUICHE

A participé à cette rencontre en présentant une communication Poster intitulée :

COMPARATIVE STUDY OF PHYSICAL PROPERTIES OF THE POLYPROPYLENEGLYCOLDIACRYLATE (PPGDA) AND PPGDA/CLAY SYSTEMS

Auteurs : Ahmed BENAMOR, Mohammed BOUCHAKOUR, Salah-Eddine RAHMANI, Salim TRIAA, Yazid DEROUICHE, Mohamed KHAROUBI, Frédéric DUBOIS, Kaolian KOYNOV, Ulrich MASCHKE

Le Président de la Conférence
Pour le Comité Scientifique
Professeur *Abdelaziz BERRAYAH*

Bene

4707-B

COMPARATIVE STUDY OF PHYSICAL PROPERTIES OF THE POLYPROPYLENEGLYCOLDIACRYLATE (PPGDA) AND PPGDA/CLAY SYSTEMS

Ahmed BENAMOR³, Mohammed BOUCHAKOUR², Salah-Eddine RAHMANI²,
Salim TRIAA³, Yazid DEROUICHE², Mohamed KHAROUBI²,
Frédéric DUBOIS⁵, Kaolian KOYNOV⁴, Ulrich MASCHKE¹

¹Unité Matériaux et Transformations (UMET) – CNRS UMR 8207 – Bâtiment C6 -
Université Lille 1 – Sciences et Technologies, 59655 Villeneuve d’Ascq Cedex.

²Département de Physique, Faculté des Sciences Exactes et Informatique, Université
Ziane Achour, 17000 Djelfa, Algérie.

³Laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux - BP 32, el Alia 1611 USTHB – Bab
Ezzouar, Alger.

⁴Max-Planck-Institute for Polymer Research, Physics Department, Postfach 3148,
55021 Mainz, Germany.

⁵UDSMM-LEMCEL, Université du Littoral – Côte d’Opale, 62228 Calais, France

Abstract:

A comparative study of the conductivity before and after UV polymerization was performed on three difunctional monomers polypropyleneglycoldiacrylates (PPGDA). The monomers were distinguished only by their molecular weights between the two reactive chain ends, giving the formation of chemically cross-linked polymer networks with varying distances between two cross-linking points. A dielectric study of the three monomers and polymers was performed using two impedance benches covering a wide frequency range of 0.1Hz to 10⁶Hz. The chain length of the monomeric species was determined by ¹H-NMR measurements, giving molecular weights M_n of 348 g/mol for TPGDA, 516 g/mol for PPGDA540 and 870 g/mol for PPGDA900.

The temperature-dependent conductivity originating from a thermally activated process is often described by a simple Arrhenius expression. However, this expression provides a poor description of the data for organic liquid and amorphous polymer. Here, we write the temperature dependence of the conductivity as an Arrhenius expression and show that the experimentally observed non-Arrhenius behavior is due to the temperature dependence of the dielectric constant contained in the exponential prefactor.

Scaling the experimentally measured conductivities to conductivities at a chosen reference temperature leads to a “compensated” Arrhenius equation that provides an excellent

description of temperature-dependent conductivities. Experiments for PPGDA-polymer suggested that the electrical conduction can be described by Vogel-Tamman-Fulcher (VFT) plots. VFT parameters and activation energies were evaluated by a least square method. Values of parameters are calculated and discussed. In the second part of this work we present the results obtained by infrared spectroscopy (FTIR) and X-Rays for mixtures PPGDA/Montmorillonite-Clay.

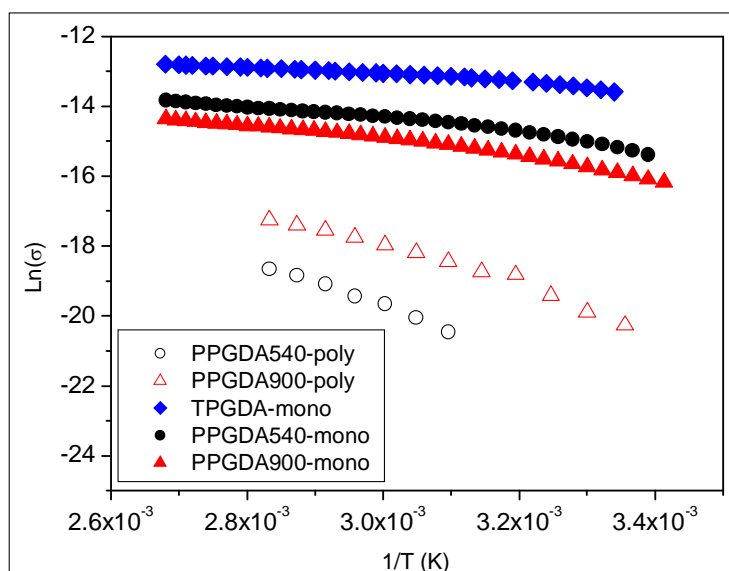


Fig.1: Temperature dependence of the conductivity of acrylic monomers and corresponding polymers

Keywords: Polymer, PPGDA, Clay, Dielectric spectroscopy, Infra-red, X-rays, Conductivity.

References:

- [1] Vogel, H. (1922). Phys. Z., 22, 645.
- [2] Fulcher, G. S., (1925). J. Am. Chem. Soc., 8, 339.
- [3] Tamman, G., Hesse, W., & Anorg, Z., (1926). Allg. Chem., 156, 245.
- [4] Petrowsky, M., Frech, R., (2009). J. Phys. Chem. B, 113, 16118.
- [5] Petrowsky, M., Frech, R., (2010). Electrochimica Acta 55 1285.
- [6] Derouiche, Y., Dubois, F., Douali, R., Legrand, C., & Maschke, U. (2011). Mol. Cryst. Liq. Cryst., 541, 201.
- [7] Derouiche, Y., Koyonv, K., Dubois, F., Douali, R., Legrand, C., & Maschke, U. (2012). Mol. Cryst. Liq. Cryst., 561, 124.
- [8] Dubois, F., Derouiche, Y., Leblond, J-M., Maschke, U., Douali, R. (2015) Phys. Rev. E, Vol. 92, 032601.