



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

كلية التكنولوجيا

مذكرة التخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

ميدان : العلوم والتكنولوجيا

شعبة: هندسة الطرائق

تخصص: هندسة كيميائية

من إعداد الطلبة:

1- بحير الربيع

2- مهدي طه

3- ثابت سمية

الموضوع

Elaboration d'un Composité à base de PVC/Ag nanoparticules pour la detection des gaz

نوقشت في: 2025/09/24

أمام لجنة المناقشة:

جامعة الوادي

رئيسا

أستاذ محاضر (أ)

د. خالد بلال

جامعة الوادي

مناقش

أستاذ محاضر (ب)

د. بن عمارة حسن

جامعة الوادي

مشرفا

أستاذ محاضر (أ)

د. موسى بوضياف

الموسم الجامعي: 2025/2024

ملخص:

تعتبر البوليمرات مواد متطورة شائعة الاستخدام، توجد تقريباً في كل مادة نستخدمها، وقد ازدادت أهميتها بشكل واضح بفضل تطبيقاتها في مختلف مجالات الصناعة، حيث يهدف هذا العمل إلى تطوير مركب بولي فينيل كلوريد (PVC) المدعم بجسيمات الفضة النانوية (Ag) للكشف عن الغازات. يُعد بولي فينيل كلوريد مادة بلاستيكية تتميز بتنوع خصائصها وتعدد استخداماتها، إلا أن أداءه في بعض التطبيقات يحتاج إلى تحسين.

تم تحضير عينات عن طريق إدخال تراكيز وزنية مختلفة (2.5%، 5.0%، 7.5%، 10.0%) من جسيمات الفضة النانوية داخل مصفوفة (PVC) باستخدام طريقة الصب البسيطة بالمحلول في درجة حرارة الغرفة. تمر العملية بمرحلتين رئيسيتين: تطعيم أغشية (PVC) بأيونات (Ag^{+2})، ثم اختزالها للحصول على جسيمات الفضة النانوية في البوليمر.

تم توصيف العينات باستخدام تقنيات تحليل متطورة منها: المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لتحليل البنية السطحية، وحيود الأشعة السينية (XRD) للكشف عن الأطوار البلورية، والتحليل الطيفي (UV-Vis) للتحقق من وجود جسيمات (Ag) داخل (PVC)، بالإضافة إلى (FTIR) لدراسة التغيرات في التركيب الكيميائي. وقد ساهمت جسيمات الفضة النانوية في تحسين خصائص الـ (PVC) بعد إضافتها للنظام.

أظهرت نتائج التوصيف مدى تأثيرها الإيجابي على البنية السطحية والتركيب الكيميائي، مع خفض الشفافية وتغير اللون، مما ساهم في رفع حساسيته تجاه الغازات المستهدفة التي تم الكشف عنها بأجهزة استشعار مثل الأمونيا (NH_3)، وأول أكسيد الكربون (CO)، والميثان (CH_4).

أكدت النتائج فعالية استراتيجية تدعيم البوليمرات بجسيمات الفضة النانوية في تطوير مستشعرات عالية الأداء، مما يفتح آفاقاً جديدة لاستخدام هذه المواد.

الكلمات المفتاحية: المواد البوليمرية، بولي فينيل كلوريد، جسيمات الفضة النانوية، المستشعرات الغازية.

Abstract:

Polymers are advanced and widely used materials found in almost every substance we use. Their importance has grown significantly due to their applications in various industrial fields. This work aims to develop a polyvinyl chloride (PVC) composite reinforced with silver nanoparticles (Ag) for gas sensing. Polyvinyl chloride is a plastic material known for its diverse properties and numerous applications, but its performance in some applications needs improvement.

Samples were prepared by incorporating different weight concentrations (2.5%, 5.0%, 7.5%, 10.0%) of silver nanoparticles into a PVC matrix using a simple solution casting method at room temperature. The process involves two main stages: doping the PVC membranes with Ag^{+2} ions, followed by their reduction to obtain silver nanoparticles within the polymer.

The samples were characterized using advanced analytical techniques including: Scanning Electron Microscopy (SEM) to analyze the surface morphology, X-Ray Diffraction (XRD) to detect crystalline phases, UV-Vis Spectroscopy to confirm the presence of Ag nanoparticles within the PVC, in addition to FTIR to study the changes in chemical composition. The silver nanoparticles contributed to improving the properties of the PVC after their addition to the system.

The characterization results showed their positive effect on the surface morphology and chemical composition, with a decrease in transparency and a change in color, which contributed to increasing their sensitivity to the targeted gases detected by sensors, such as ammonia (NH_3), carbon monoxide (CO), and methane (CH_4).

The results confirmed the effectiveness of the strategy of reinforcing polymers with silver nanoparticles to develop high-performance sensors, which opens new horizons for the use of these materials.

Keywords: Polymeric materials, Polyvinyl chloride, Silver nanoparticles, Gas sensors.



الإهداء

الحمد لله أولاً وأخيراً، ظاهراً وباطناً، الذي بنعمته تتم الصالحات، وبتوفيقه أنجزتُ هذا العمل.

إلى نبع العطفِ والحنان، إلى مصدرِ الحبِّ والإلهام، إلى مَنْ أفنتُ عمرَها في تربيّتي وتشجيعي، إلى صاحبةِ الفضلِ الكبير - بعد الله عزّ وجلّ - فيما أنا عليه اليوم، إلى أُمي الغالية، حبيبتي وقُدوتي، أهدي ثمرةَ جهدي، راجيةً من الله أن يجزيك عني خير الجزاء ويحفظك لي نوراً لا ينطفئ.

إلى أبي رمز العطاء والتضحية، إلى مَنْ غرس في نفسي قيمَ الدين والأخلاق، وسقى أيامي بالصبرِ والدعاء... شكراً من القلب.

إلى إخوتي الذين كانوا سنداً وعاوناً في كل خطوة، أهدىكم هذا العمل تقديراً لكل لحظة قربٍ، وكل كلمة دعمٍ، وكل دعاء صادق.

إلى صديقتي العزيزات، رفيقاتِ الدرب ومصدرِ البهجة، أهدىكنّ هذا الجهد عرفاناً بقلوبكن البيضاء، وبالأوقات التي خففتن فيها عني ثقل الأيام.

إلى كل طالب علمٍ يسعى، وإلى كل مَنْ أحبّني بصدقٍ دون انتظارٍ مقابل...

هذا الإهداء لكم، فقد كان وجودكم سبباً بعد الله في متابعة الطريق بثبات.

سمية ثابت





الإهداء

إلى روح أبي الغالي، طيب الله ثراه وجعل الجنة مأواه.
إلى أمي الحنون، نبض قلبي وسندي في الحياة.
إلى إخوتي الأعزاء، زينة عمري ورفاق دربي.
إلى أصدقائي وزملائي وكل من مدّ لي يد العون وسانديني في إنجاز هذه المذكرة.
أهدي هذا العمل المتواضع عربون وفاء وتقدير.

بحير الربيع





الإهداء

الحمد لله وكفى والصلاة على الحبيب المصطفى وأهله ومن وفي أما
بعد:

الحمد لله الذي وفقنا لتثمين هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية
بمذكرتنا هذه ثمرة الجهد والنجاح
بفضله تعالى مهداة إلى الوالدين الكريمين حفظهما الله وأدامها نوراً
لدربي.

إلى كل العائلة الكريمة التي ساندتني من إخوة وأخوات.

طه مهدية



شكراً وإلغرافاف

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، وبتوفيقه أتممنا هذا العمل العلمي المتواضع، بعد رحلة من الاجتهاد والتحديات.

نتوجه بجزيل الشكر والتقدير إلى المشرف د. موسى بوضيف، الذي واكبنا خلال إعداد هذه المذكرة، وقدم لنا التوجيهات العلمية والملاحظات القيمة التي أسهمت بشكل كبير في إنجاز هذا العمل.

وإلى د. همامي هادية، التي قدّمت لنا نصائح وإرشادات قيّمة، وكان لها دور مشكور من خلال الححص والدعم المعنوي.

وإلى كل أستاذ من أساتذتنا الكرام، ممن لم يبخلوا علينا بكلمة، أو توجيه، أو نصيحة، فلکم منا خالص الشكر والتقدير على دعمكم وتشجيعكم المستمر.

نشكر كذلك السادة أعضاء لجنة المناقشة الأفاضل على تخصيص جزء من وقتهم الثمين لمناقشة هذا العمل، وملاحظاتهم التي نعزبها ونعتبرها إضافة علمية قيمة.

ولا يفوتنا أن نعبر عن خالص شكرنا وامتناننا لعائلاتنا الكريمة، على دعمهم المتواصل، ومساندتهم لنا معنويًا طيلة فترة الدراسة والبحث.

الصفحة	العنوان
	الفصل الأول: بولي فينيل كلوريد
7	الشكل (1.I): تحويل كلوريد الفينيل إلى بولي فينيل كلوريد (PVC)
8	الشكل (2.I): بنية وطاقة تفكك الرابطة لبولي فينيل كلوريد
12	الشكل (3.I): مزيج كلوريد الفينيل/بولي كلوريد الفينيل (VC/PVC) كدالة لدرجة الحرارة
13	الشكل (4.I): تجسيم البوليمر الناتج من بلمرة التعليق الجذرية (radical suspension polymerization).
16	الشكل (5.I): التشتتية (Polydispersity) مقابل رقم K لـ PVC المُبلر
17	الشكل (6.I): متوسط قطر الجسيمات مقابل سرعة التحريك أثناء بلمرة التعليق لـ VC
17	الشكل (7.I): بولي فينيل كلوريد (PVC) مُبلر بالتعليق. A:150x، B:375x، C:750x، D:1500x.
18	الشكل (8.I): غشاء (جلد) يحيط بجسيم PVC. 480x.
18	الشكل (9.I): مسامية PVC المُبلر بالتعليق مقابل درجة حرارة البلمرة (التحويل ثابت عند 70%)
19	الشكل (10.I): المسامية مقابل تحويل المونومر
22	الشكل (11.I): حيث A: الموصلية الحرارية لـ PVC الخالي من الملدنات مقابل درجة الحرارة و B: معامل التمدد الحراري مقابل درجة الحرارة
22	الشكل (12.I): حيث A: إنثالي انصهار البلورات الأولية والثانوية مقابل درجة حرارة المعالجة و B: درجة حرارة الانتقال الزجاجي للـ PVC المحتوي على تراكيز مختلفة من الملدن
24	الشكل (13.I): طول موجة الضوء الممتص في المنطقة المرئية مقابل عدد الروابط المزدوجة المترافقة في البوليين
26	الشكل (14.I): حيث A: قوة الشد مقابل تركيز DOP، و B: الاستطالة مقابل تركيز DOP، و C: قوة التمزق مقابل محتوى DOP
26	الشكل (15.I): حيث A: قوة شد بلاسييتوسول PVC:ملدن بوليمري (أديلين-150) = 100:60 عند درجات حرارة معالجة مختلفة (10 دقائق)، و B: قوة الشد مقابل زمن المعالجة لبلاسييتوسول (PVC:DOP = 100:70) عند 180 درجة مئوية

27	الشكل (16.I): قوة اللحم مقابل درجة حرارة الأداة (الوقت = دقيقة)
30	الشكل (17.I): مخطط تحميل العينة
31	الشكل (18.I): تركيب جهاز تدهور PVC: 1 وعاء التدهور، 2 كتلة تسخين نحاسية، 3 كتلة زجاجية، 4 غاز حامل/غاز تدفئة، 5 منظم درجة الحرارة، 6 ميزان حرارة، 7 مسبار التوصيل، 8 ثرموكبل، 9 طلاء PTFE، 10 مقياس حرارة، 11 عداد غاز، 12 غاز حامل أسطواني، 13 دوار
31	الشكل (19.I): جهاز قياس تدهور PVC: 1 وعاء التدهور، 2 فرن، 3 مزدوجات حرارية، 4 تنظيم درجة الحرارة، 5 مسجل درجة الحرارة، 6 وعاء التوصيلية، 7 مسبار التوصيلية، 8 مستشعر درجة حرارة منظم الحرارة، 9 مقياس التوصيلية، 10 مسجل التوصيلية، 11 أسطوانة غاز حامل، 12 مقياس الدوران
32	الشكل (20.I): متروهم 895
33	الشكل (21.I): جهاز ثبات اللون ونزع كلوريد الهيدروجين بالحرارة
33	الشكل (22.I): جهاز ثبات اللون ونزع كلوريد الهيدروجين الكهربائي
38	الشكل (23.I): أنابيب وتوصيلات PVC
39	الشكل (24.I): منزل حديث على الطراز التودربي (Tudor Revival house)، مزود بمزاريب (gutters) وأنابيب تصريف (downpipes) من مادة البولي فينيل كلوريد، وواجهة (fascia)، وتقليد زخرفي "نصف خشبي" (half-timbering)، ونوافذ (windows)، وأبواب
الفصل الثامن: نانو جسيمات الفضة	
50	الشكل (1.II): جسيمات الفضة النانوية (Silver Nanoparticles)
50	الشكل (2.II): شكل توضيحي لجسيمات الفضة النانوية (Silver Nanoparticles).
51	الشكل (3.II): تخليق جسيمات الفضة النانوية: نهج تنازلي ونهج تصاعدي.
56	الشكل (4.II): جسيمات النانو الفضية المصنعة عند درجات حرارة مختلفة.
59	الشكل (5.II): مخطط تخطيطي لتخليق جسيمات النانو الفضية باستخدام البكتيريا
61	الشكل (6.II): مخطط تخطيطي لتخليق جسيمات النانو الفضية باستخدام الفطريات
63	الشكل (7.II): الطرق البيولوجية لجزيئات الفضة النانوية.
63	الشكل (8.II): خصائص نانو جسيمات الفضة (AgNPs).
65	الشكل (9.II): طرق تخليق نانو جسيمات الفضة.

66	الشكل (10.II): تقنيات التحليل والتوصيف
69	الشكل (11.II): بعض تطبيقات نانو جسيمات الفضة
الفصل الثالث: تهجين بين بوليمر الفضة النانوية	
87	الشكل (1.III): تقنيات التحليل والتوصيف المستخدمة.
88	الشكل (2.III): صور الميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM) لسطح الأغشية تحت تكبير 10,000 مرة: (a) بولي فينيل كلوريد، (b) المركز بـ 1% فضة، (c) المركز بـ 2% فضة، (d) المركز بـ 4% فضة، (e) المركز بـ 8% فضة
89	الشكل (3.III): أطياف UV-vis لأغشية PVC/فضة ^[8]
91	الشكل (4.III): أطياف FTIR لكل من: (a) أغشية PVC/فضة، (b) نترات الفضة (AgNO ₃).
92	الشكل (5.III): نمط XRD لـ: (a) AgNO ₃ ، (b) PVC/Ag1% ، PVC/Ag2% (c) PVC/Ag4%، (d) PVC/Ag8% (e)
93	الشكل (6.III): التحليل الحراري الوزني لأغشية PVC/فضة

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان
	الفصل الأول: بولي فينيل كلوريد
9	الجدول (1.I): نقل سلسلة في البلمرة الجدرية ل VC(50°C)
10	الجدول (2.I): مقارنة طرق البلمرة الجدرية ل VC
11	الجدول (3.I): مقارنة تفاعلية بلمرة الجدر ل VC ومونومرات الفينيل الأخرى
15	الجدول (4.I): نطاق الوزن الجزيئي لبولي فينيل كلوريد
20	الجدول (5.I): بعض تقديرات البلورة
21	الجدول (6.I): الخواص الحرارية لبولي فينيل كلوريد
23	الجدول (7.I): الخواص الكهربائية لبولي فينيل كلوريد غير المملدن
25	الجدول (8.I): الخواص الميكانيكية لبولي فينيل كلوريد (pvc)
28	الجدول (9.I): خصائص أخرى لبولي فينيل كلوريد (pvc)
30	الجدول (10.I): زيادة درجة حرارة العينة أثناء قياس تدهور 0.2 غرام من PVC المسحوق في غاز حامل تدفق 330 مم ³ /دقيقة
39	الجدول (11.I): بعض خصائص العزل الحراري لمواد مقطعية مختارة.

الرمز	المعنى
AA	الامتصاص الذري
Ag	الفضة
AgNO ₃	نترات الفضة
AgNPs	جسيمات الفضة النانوية
CaCO ₃	كربونات الكالسيوم
CO ₂	ثاني أكسيد الكربون
CPE	بولي إيثيلين مكلور
EA	إيثيل أكريلات
EDX	تحليل تشتت الطاقة للأشعة السينية
ESR	رنين دوران الإلكترون
FRX/EDX	تحليل الأشعة السينية الفلورية/تشتت الطاقة للأشعة السينية
FTIR	تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء
GC-MS	كروماتوجرافيا الغاز - مطياف الكتلة
HCl	حمض الهيدروكلوريك
HPLC	كروماتوجرافيا السائل عالية الأداء
MS	مطياف الكتلة
Na	الصوديوم
NIR	الأشعة تحت الحمراء القريبة
NMR	الرنين المغناطيسي النووي
P	بوليمر
PAE	التأثير الكهروحراري الضوئي
PE	بولي إيثيلين
PP	بولي بروبيلين
pPVC	بولي فينيل كلورايد مُلْدَن
PTFE	بولي تترافلورو إيثيلين
PVAc	بولي فينيل أسيتات
PVC	بولي فينيل كلورايد

بولي فينيل كلورايد مدعم بجسيمات الفضة النانوية	PVC/AgNPs
تشتت الأشعة السينية بزوايا صغيرة	SAXS
المجهر الإلكتروني الماسح	SEM
مطياف الكتلة الأيوني الثانوي	SIMS
بولي فينيل كلورايد مدعم بجسيمات نانوية من الفضة	SNC-PVC
ظاهرة الرنين السطحي للبلازمون	SPR
التحليل الحراري الوزني - مطياف الكتلة	TG-MS
التحليل الحراري الوزني	TGA
رباعي هيدرو فوران	THF
مطياف الكتلة الأيوني الثانوي ذو زمن الطيران	TOF-SIMS
بولي فينيل كلورايد غير ملدن	uPVC
الأشعة فوق البنفسجية	UV
أسيئات الفينيل	VAc
كلوريد الفينيل	VC
التحليل الضوئي الإلكتروني بالأشعة السينية	XPS
حيود الأشعة السينية	XRD
الأشعة السينية	X-ray

المقام
العامه

البوليمرات هي جزيئات طويلة السلسلة، مكونة من وحدات متكررة ضمن هيكلها وهي ناتجة عن بلمرة وحدات أحادية، تمتلك هذه المواد خصائص فريدة من بينها يتصرف بعضها كمطاط بفضل قدرتها الممتازة على الانحناء، وخفة وزنها، وذاكرتها الشكلية، علاوة على ذلك، فإن خصائصها الكيميائية والنيوية والكهربائية تجعلها مرشحة واعدة لاستخدامها كمواد استشعار، حيث تُستخدم هذه المستشعرات القائمة على البوليمرات على نطاق واسع في مراقبة البيئة وفي قطاع الصحة العامة نظراً لصغر حجمها وسرعة اكتشافها وحساسيتها العالية وملاءمتها للظروف الجوية وغيرها من المميزات^[1] وانطلاقاً من هذه الأهمية المتزايدة للبوليمرات، فإن من بين أكثرها حضوراً في الاستخدام الصناعي واليومي نجد بولي فينيل كلوريد (PVC)، الذي حاز مكانة مميزة بفضل مزيجه الفريد من الخصائص.

أصبح البولي فينيل كلوريد (PVC)^[2] من أهم البوليمرات المستخدمة باعتباره مادة لدنة حرارية يتم تصنيعها عن طريق بلمرة كلوريد الفينيل كالتعليق أو المستحلب أو السائبة، وهي واحدة من البوليمرات التي يتم إنتاجها على نطاق واسع في جميع أنحاء العالم، يمتاز بخصائص متفوقة مثل المتانة الممتازة، وسهولة تشكيله، إضافة إلى القدرة على تحمل التكاليف والصيانة المنخفضة، ومقاومة التآكل، هذه الخصائص جعلته مناسباً ليستخدم في العديد من التطبيقات الصناعية كالبناء، والعزل الكهربائي/الإلكتروني، والتغليف، والرعاية الصحية، إلا أن استخدامه في بعض المجالات يواجه بعض التحديات كالأثار البيئية وضعف قابلية التحلل الحيوي بالإضافة إلى بعض التطبيقات المتطورة مثل استشعار الغازات، مما يستدعي تطويره بطرق مختلفة لتحسين خصائصه، ومن بين أبرز طرق تطوير مادة بولي فينيل كلوريد، يبرز تدعيمها بجسيمات الفضة النانوية لما تمنحه من خصائص جديدة ومميزة.

اكتسبت جسيمات الفضة النانوية اهتماماً كبيراً في الآونة الأخيرة لكونها مواد نانوية مرغوبة للغاية في الدراسات العلمية وذلك بفضل خصائصها الاستثنائية كعوامل فعالة مضادة للبكتيريا وقدرتها على استهداف مجموعة واسعة من مسببات الأمراض، تُعرف جسيمات الفضة النانوية بأنها مواد صغيرة يتراوح حجمها بين 1 و100 نانومتر، تتميز بخصائص فيزيائية وكيميائية وكذلك خصائص بصرية متميزة مثل رنين البلازمون السطحي الموضعي، بالإضافة إلى الجوانب البيولوجية، فقد اتسع نطاق تطبيقاتها ليشمل مجالات متنوعة لا سيما في مجالات الاستشعار البيولوجي والتصوير، كما أن باستطاعتها التحكم في شحنتها السطحية وتعديلها باستخدام مواد متوافقة حيوياً، وبفضل ثباتها

الاستثنائي وتفاعلها الكيميائي الضئيل تُعد مناسبة للغاية لمجموعة متنوعة من التطبيقات، وبالنظر إلى هذه الخصائص التي تتميز بها نانو جسيمات الفضة^[3]، فقد اتجهت العديد من الدراسات إلى استغلالها في تحسين أداء المواد البوليمرية ومن بينها مركب بولي فينيل كلوريد، الذي يجعله بحاجة إلى تطوير عبر تدعيمه بجسيمات الفضة النانوية فرغم تعدد استخداماته إلا أنه محدود في استجابته لبعض التغيرات الفيزيائية والكيميائية .

إن تعزيز هياكل النانو المعدنية النبيلة يمكن أن يُحسن من الخصائص العيانية للبوليمر^[4]، وبالفعل كان هناك تحسن كبير في تركيب المركبات النانوية في مصفوفة البوليمر، بما في ذلك التغير الملحوظ في الخصائص الفيزيائية والكيميائية وكذلك الخصائص البصرية والتحفيزية والإلكترونية من خلال تعزيز المواد النانوية في الجزء الأكبر من مصفوفة البوليمر .

المراجع

- [1] M. W. Alam, S. Islam Bhat, H. S. Al Qahtani, M. Aamir, M. N. Amin, M. Farhan, *et al.*, "Recent progress, challenges, and trends in polymer-based sensors: a review," *Polymers*, vol. 14, p. 2164, 2022.
- [2] J. I. Mnyango and S. P. Hlangothi, "Polyvinyl chloride applications along with methods for managing its end-of-life items: A review," *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, p. 14777606241308652, 2024.
- [3] H. Duman, F. Eker, E. Akdaşı, A. M. Witkowska, M. Bechelany, and S. Karav, "Silver nanoparticles: A comprehensive review of synthesis methods and chemical and physical properties," *Nanomaterials*, vol. 14, p. 1527, 2024.
- [4] G. Shimoga, E.-J. Shin, and S.-Y. Kim, "Silver nanoparticles incorporated PVC films: evaluation of structural, thermal, dielectric and catalytic properties," *Polímeros*, vol. 29, p. e2019032, 2019.

الفصل الأول : بولج

فنبيل جلوريا

تعرض بولي فينيل كلوريد لهجوم مكثف وعدائي لسنوات عديدة، ويعود ذلك أساساً إلى ارتباطه بكيمياء الكلور، وقد جادل البعض بأنه بسبب هذا الارتباط فإنه غير مستدام بطبيعته مع أن الكثير من هذه الحجج كانت مدفوعة بالعاطفة بدلاً من أن تستند إلى التدقيق العلمي، ومع ذلك فإن وجود الكلور يضيف على بولي فينيل كلوريد مجموعة من الميزات التقنية الفريدة التي تميزه عن باقي البوليمرات الأخرى، مما جعل هذا التفرد بوليمراً مثيراً للاهتمام

وبناءً على ما تقدم سنتناول في هذا الفصل بعمق جوانب بولي فينيل كلوريد من خصائص وتطبيقات ومدى أهميته في حياتنا المعاصرة.

1.1. لمحة تاريخية

من المقبول عموماً أن عام 1912 هو العام الذي تم فيه اكتشاف البولي فينيل كلوريد (Polyvinyl Chloride)، وفي الواقع في نفس العام أبلغ كلاته (Klatte)^[1] عن عملية إنتاج له، ومع ذلك كان البولي فينيل كلوريد في الواقع قيد الاستخدام قبل أكثر من قرن من ذلك في عام 1795، وأعد أربعة هولنديين يدعون ديمن (Dieman)، تروتسويك (Trotswyck)، بوندت (Bondt)، ولورفيرينبرغ (Laurverenburgh) مادة سميت باسمهم "زيت الكيميائيين الهولنديين" وهي ثنائي كلورو الإيثان (dichloroethane).

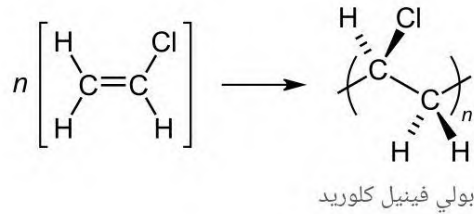
أصبحت طبيعة هذه المادة موضوع نقاش كيميائي: هل هي مزيج بسيط من أجزاء متساوية من الكلور والإيثان، أم أنها مركب أكثر تعقيداً؟ بدأ العديد من الكيميائيين العمل على هذه المسألة، وفي عام 1835 أنتج هنري رينيو (Henri Regnault)^[1] غازاً يحترق بلهب أصفر مع هالة خضراء يُفترض أنه كلوريد الفينيل (vinyl chloride) المادة الأساسية لصنع البولي فينيل كلوريد، وكان اهتمام رينيو (Regnault) بهذه المواد أكاديمياً بحثاً، وأجرى تجارب أخرى باستخدام نظائر البروم (bromine analogues) واليود (iodine analogues)^[2].

ومع ذلك، بدأ تاريخ البولي فينيل كلوريد قبل أكثر من قرن من ذلك، ففي عام 1860 لاحظ هوفمان (Hofmann) أن بروميد الفينيل (vinyl-bromide) وهو سائل عديم اللون تحول إلى كتلة بيضاء شبيهة بالخزف، وكانت هذه العملية لغزاً بالنسبة له، وقد أشار إليها بـ "تحول (metamorphosis)" في عام 1872 أصبح باومان (Baumann) الذي قام بتفصيل هذه النتائج، وأول من صنع بولي فينيل كلوريد (polyvinyl chloride) وهو راسب أبيض حليبي تم الحصول عليه عن طريق وضع أنابيب

مملوءة بـ كلوريد الفينيل (vinyl chloride) تحت أشعة الشمس المباشرة مثل الكيميائيين الآخرين في ذلك الوقت، لم يبدِ باومان (Baumann) أي اهتمام بتطبيق المادة الجديدة^[3]

2.I. تعريف البولي فينيل كلوريد (Definition of Polyvinyl Chloride)

البولي فينيل كلوريد (PVC)، ويُشار إليه أيضاً باسم راتنج PVC أو بوليمر PVC، وهو خليط متجانس من بوليمر كلوريد الفينيل ومجموعة متنوعة من المواد المضافة، ويُعد PVC أحد أكثر المواد البلاستيكية انتشاراً وقيمة في الصناعة الكيميائية، ويتم تصنيعه من مونومر كلوريد الفينيل^[4] الأساسي. يمكن أن يتواجد PVC في شكلين: ملدن (pPVC)، حيث يكون مرناً وليناً بفضل الملدنات، أو غير ملدن (uPVC)، حيث يكون صلباً ويفتقر إلى الملدنات الكافية للتأثير على صلابته، ومع ذلك يُعد هذا البوليمر حساساً للضوء والحرارة، مما يسبب تحلله وتغيرات كبيرة في بنيته نتيجة إزالة كلوريد الهيدروجين (HCl)، فهو يعتبر مركب هام جداً في الصناعة.



الشكل (1.I): تحويل كلوريد الفينيل إلى بولي فينيل كلوريد (PVC)

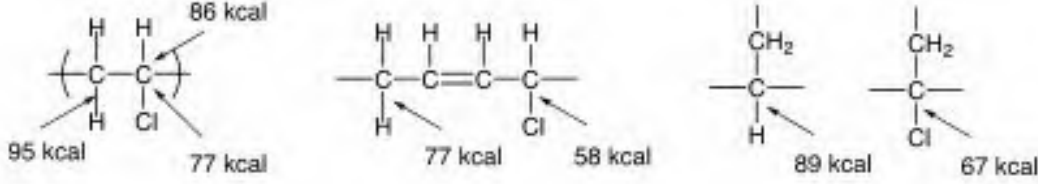
3.I. طرق التصنيع البولي فينيل كلوريد

1.3.I. تفاعل بلمرة جذرية (Radical Polymerization Reactivity)

من المهم معرفة قابلية بلمرة كلوريد الفينيل (VC) لتصنيع بولي كلوريد الفينيل (PVC) ويُصنف كلوريد الفينيل (VC) ضمن المونومرات الفينيلية (non-conjugated) التي تسحب الإلكترونات بشكل ضعيف وغير مترافق^[5].

يترتب على ذلك أن الجذور الحرة المنتشرة لكلوريد الفينيل (VC) تميل إلى إحداث تفاعلات نقل السلسلة إلى جميع المواد الموجودة في نظام البلمرة، ونتيجة لذلك تؤدي البلمرة الجذرية لكلوريد الفينيل (VC) إلى تكوين وحدات غير طبيعية.

كما أن طاقة تفكك الرابطة لذرة الكلور (Chlorine atom) المرتبطة بالكربون الثالثي (Tertiary carbon) والكلور (Chlorine) في الموضع الأليلي (Allylic position) الملوثة تكون ضعيفة كما هو موضح في الشكل (2.I) [6]



الشكل (2.I): بنية وطاقة تفكك الرابطة لبولي فينيل كلوريد [7]

2.3.I. طرق البلمرة الجذرية لـ VC

تُستخدم عدة طرق تجارية لتصنيع راتنج الـ PVC: بلمرة التعليق (Suspension Polymerization) هي الطريقة الأكثر شيوعاً وتُستخدم كل من البلمرة الكتلية (Bulk Polymerization) وبلمرة المستحلب (Emulsion Polymerization) بدرجة أقل، بينما تُعد بلمرة المحلول (Solution Polymerization) نادرة الاستخدام في الإنتاج التجاري للـ PVC.

في البلمرة الجذرية (Radical Polymerization) لـ كلوريد الفينيل (Vinyl Chloride - VC)، يمتلك المونومر نفسه ثابت نقل سلسلة، وهذا يؤدي إلى حد أعلى للوزن الجزيئي (molecular weight) للبوليمرات الناتجة ($P_n < 2000$)، ويعد الربط المتشابك الجزئي (Partially Crosslinking) طريقة مفيدة لتصنيع بولي كلوريد الفينيل (PVC) ذي الوزن الجزيئي العالي، كما هو موضح في الجدول (1.I)، كمعدلات للتحكم في الوزن الجزيئي [5].

الجدول (1.I): نقل سلسلة في البلمرة الجذرية ل $^{17}\text{VC}(50^\circ\text{C})$

المادة	$C_5 \times 10^4$	المادة	$C_5 \times 10^4$
كلوريد البيوتين	7.4	بوتيل أدهيد	350
كلوريد الأيزوبروبيل	7.0	رباعي هيدرو الفوران	24
1,2-ثنائي كلورو الايثان	4.5	أسيئات البيوتيل	8.4
2,4-ثنائي كلورو البنتان	5.0	رباعي كلورو الميثان	386
2,4,6-ثلاثي كلورو الهبتان	5.0	رباعي برومو الميثان	47000
كلورو البنزين	7.4	ثنائي ميثيل الأنيلين	2700
أستيو أدهيد	110	كلوريد الفينيل	12.3

في البلمرة الجذرية لـ كلوريد الفينيل (VC) بذلت العديد من المحاولات لتحسين الاستقرار الحراري (thermal stability)، وتتشكل التفرعات الطويلة عن طريق سحب الهيدروجين (hydrogen) من مجموعة الميثين (methine group) في السلسلة الرئيسية للبوليمر، ويفضل حدوث ذلك في المراحل النهائية من البلمرة^[8]، ويمكن منع ذلك عن طريق إجراء البلمرة بوجود مركب يحتوي على هيدروجين (hydrogen) نشط مثل حلقي الهكسين (Cyclohexene)^[7]

ويوضح الجدول (2.I) مقارنة بين طرق البلمرة الجذرية (radical polymerization) المختلفة لـ كلوريد الفينيل (VC)، وعلى الرغم من أن البلمرة الكتلية (Bulk Polymerization) تبدو أبسط طريقة لتحضير بولي كلوريد الفينيل (PVC) إلا أن بلمرة التعليق (Suspension Polymerization) تُستخدم بشكل تفضيلي صناعياً لتجنب خطر الانفجار المرتبط بالعملية الكتلية^[9]

الجدول (2.I): مقارنة طرق البلمرة الجذرية ل VC^[7]

طريقة البلمرة				العامل
معلق	مستحلب	محلول	حجم	
قابل للذوبان في VC	غير قابل للذوبان في VC	قابل للذوبان في VC	قابل للذوبان في VC	ذوبان البادئ
ماء، عامل التشتيت	ماء، مستحلب	مذيب	لا شيء	المادة المضافة
ضروري	ضروري	غير ضروري	غير ضروري	التحريك
سهل	سهل	ممکن	صعب	التحكم في درجة الحرارة
إزالة عامل التشتيت	إزالة المستحلب	إزالة المذيب	استعادة VC	عزل PVC
20-300	0.1	<0.1	60-300	حجم جسيمات PVC (ميكرو متر)

1.2.3.I. البلمرة في المحلول (Solution polymerization)

تتم بلمرة المحلول (Solution polymerization) لـ كلوريد الفينيل (VC) بشكل متجانس عندما يكون البوليمر قابلاً للذوبان في هذه الحالة، ويمكن تطبيق معادلة السرعة المعتادة للبلمرة الجذرية (radical polymerizations) لمونومرات الفينيل (vinyl monomers)

إن ثابت نقل السلسلة (chain transfer constant - C_m) لـ كلوريد الفينيل (VC)، وثابت معدل الانتشار (propagation rate constant - k_p)، وثابت إنهاء السلسلة (chain termination constant - k_t) هي أكبر من تلك الموجودة في مونومرات الفينيل النموذجية مثل الستايرين (Styrene) (- St) كما هو موضح في الجدول (3.I)، وإن الوزن الجزيئي (molecular weight) لـ بولي كلوريد الفينيل (PVC) المتكون له حد أقصى في بلمرة المحلول بسبب القيمة الكبيرة لـ C_m .

الجدول (3.I): مقارنة تفاعلية بلمرة الجذور ل VC و مونومرات الفينيل الأخرى^[7]

مونومر		التفاعلية		
مونومر متوافق	مونومر غير متوافق			
/	37	826	1420	التفاعلية تجاه جذر الميثيل (65°C)
/	(0.23)	(1.0)	(1.8)	التفاعلية تجاه جذر الفينيل (60°C)
/	0.04	1.9	0.22	التفاعلية تجاه جذر البنزويلوكسي (75°C)
/	(0.009)	(1.0)	(0.058)	التفاعلية تجاه جذر t-بيوتوكسي (30°C)
6200	1100	106	273	ثابت معدل الانتشار (25°C)
1100	80	50.4	24.4	ثابت معدل الإنهاء 10 ⁻⁶ (25°C)
1.2(25°C)	3.3	176	340	ثابت معدل جذر البوليستريل (60°C)
/	208.9	1.25	5.25	ثابت نقل السلسلة إلى التروين (60°C)10 ⁵
123	19.1	7.9	1.8	ثابت نقل السلسلة إلى المونومر (60°C)10 ⁵

2.2.3.I. البلمرة الكتلية (Bulk polymerization)

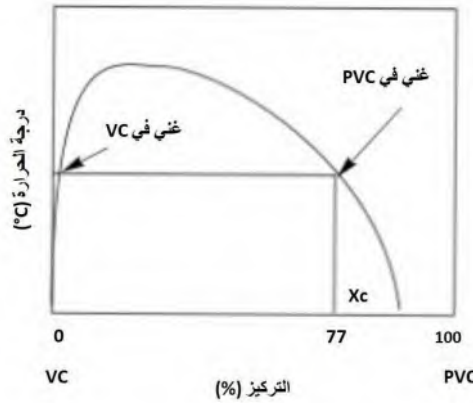
بلمرة الكتلة (Bulk polymerization) لـ كلوريد الفينيل (VC) هي عملية بسيطة لإنتاج بولي كلوريد الفينيل (PVC)، لكن الـ PVC المتكون غير قابل للذوبان في طور الـ VC في هذه العملية، ويبدأ الترسيب عند تحول 0.1%، وبعد ذلك تستمر البلمرة بشكل غير متجانس في كل من طور المونومر والبوليمر، وفي المرحلة الأولية يظل معدل البلمرة ثابتاً، ويصبح التحكم بالانتشار في عمليات الإنهاء والانتشار (النمو) سائداً في المرحلة النهائية من البلمرة، وعندما تكون درجة حرارة التفاعل أقل من درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg) لـ PVC الناتج، ويصبح انتشار المونومر إلى الجذر الحر النامي بطيئاً للغاية، ويكون للتحول حد أعلى، ومن الجدير بالذكر أن عملية انتشار السلاسل النامية والبلمرة متعددة الأطوار تلعب أدواراً مهمة في تحديد معدل إضافة المونومر إلى الجذور الحرة النامية^[7].

من الضروري توضيح تكوين كل من طور المونومر والبوليمر، ويمكن تصوير نموذج ثنائي الطور لمزيج VC/PVC كدالة لدرجة حرارة التفاعل في الشكل (3.I).

النظام يمكن تقسيم بلمرة الكتلة إلى ثلاث مراحل: في المرحلة الأولى (التحول: 0-0.1%)، تستمر البلمرة بشكل متجانس، وفي المرحلة الثانية (التحول: 0.1-77%)، وتستمر البلمرة بواسطة VC الحر في النظام، وفي المرحلة الثالثة (التحول: <77%)، تستمر البلمرة مع VC في جسيمات البوليمر المنفخة، ووفقاً لهذا النموذج تم اقتراح المعادلة التالية لبلمرة الكتلة لـ VC:

$$(1.I) \quad \frac{dx}{dt} = \left(\frac{K_p^2}{K_t}\right)^{\frac{1}{2}} (fk_d [I]^{\frac{1}{2}} e^{-kdt} \left[\frac{1}{1-Bx}\right] \left[1 + \frac{[p+(1-x_c)-1]}{x_c}\right] x$$

حيث يشير الحد $(1 - Bx)$ إلى معامل تغير الحجم مع التحويل، وتم تطبيق هذه المعادلة على البلمرة الفعلية لـ VC المبدوءة بـ AIBN، وتم الإبلاغ مؤخراً عن النموذج ثنائي الطور لكل من بلمرة الكتلة وبلمرة التعليق [13، 14]، وفي هذه المرحلة يحدث التفاعل في بيئة متجانسة وأكثر لزوجة.

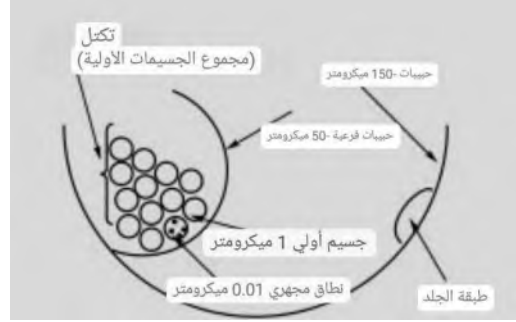


الشكل (3.I): مزيج كلوريد الفينيل/بولي كلوريد الفينيل (VC/PVC) كدالة لدرجة الحرارة [17].

3.2.3.I. بلمرة التعليق (Suspension Polymerization)

تُعد بلمرة التعليق (Suspension polymerization) العملية المستخدمة عادةً في الإنتاج الصناعي لـ بولي فينيل كلوريد (PVC). يسير تفاعل البلمرة بشكل غير متجانس، وتتشابه حركيته مع ما يلاحظ في حالة بلمرة الكتلة [15] (Bulk polymerization)، وفي بلمرة التعليق لـ كلوريد الفينيل (VC)، يلعب كل من التحريك وحالة النظام دوراً مهماً في تحديد شكل (مورفولوجيا) البوليمرات الناتجة كما هي موضحه في شكل (4.I) وصفاً تخطيطياً لجسيم PVC المتكون خلال بلمرة التعليق لـ كلوريد الفينيل

(VC) يتكون هذا الجسم بالخطوات التالية^[16]: عند بدء بلمرة كلوريد الفينيل (VC)، تتكون جذور حرة جزيئية ملفوفة (coiled macroradicals) لتشكل نطاقات دقيقة غير مستقرة لتكوين جسيمات أولية ويحدث هذا عند تحول يتراوح من 1-2%، ومع تقدم البلمرة، ينمو الجسم ليشكل حبيبات، مروراً بمرحلة الجسم الأولي.



الشكل (4.I): تجسيم البوليمر الناتج من بلمرة التعليق الجذرية (radical suspension polymerization).^[7]

وقد تمت دراسة تأثير بعض ظروف البلمرة على جزيئات PVC المنتجة عن طريق البلمرة المعلقة على نطاق مختبري^[17]، وطريقة إضافة البادئ لها تأثير كبير على انتظام جزيئات PVC، وتم الكشف عن عمليات اندماج القطرات في بلمرة كلوريد الفينيل المعلقة لتوضيح تأثير شدة الاضطراب، ووقت التحريك، ونوع وتركيز عامل التعليق مثل أسيتات البولي فينيل المتحللة جزئياً (PVAc) على معدل اندماج قطرات كلوريد الفينيل في تشتت سائل-سائل مهيج^[18]

4.2.3.I. البلمرة المستحلبة (Emulsion Polymerization)

تختلف بلمرة كلوريد الفينيل (VC) المستحلبة اختلافاً كبيراً عن بلمرة الكتلة والبلمرة المعلقة، وفي البلمرة المستحلبة لكلوريد الفينيل، ويكون تركيز الجذور الحرة في المذيلة (micelle) أقل من واحد، ويميل تفاعل انتقال السلسلة إلى المونومر إلى تقليل تركيز الجذور الحرة المتنامية في المذيلة، ومع أخذ هذا في الاعتبار، واقترح أوغليستاد وآخرون^[19] معادلة المعدل التالية لبلمرة كلوريد الفينيل المستحلبة:

$$(2.I) \quad R_p = \left(\frac{K_p^2}{K_t} \right)^{1/2} [M_p] [f K_d [I]_0 e^{-K_d t}]^{1/2} \left(\frac{N_0}{K_{dis}^2} \right)$$

حيث $[M]_p$ هو تركيز المونومر في جزيئات البوليمر، و N هو عدد جزيئات البوليمر لكل لتر، و k_{dis} هو ثابت معدل تفاعل عدم التناسب (disproportionation) للجذور الحرة المتنامية في بلمرة كلوريد الفينيل، وقد تم تأكيد هذه المعادلة من خلال توافقها مع النتائج التجريبية^[20]

من الجدير بالذكر أن الوزن الجزيئي لمادة PVC الناتجة عن البلمرة المستحلبة مشابه لذلك الناتج عن بلمرة الكتلة أو البلمرة المعلقة،

تُعد البلمرة المستحلبة المحفزة بالبذور (Seeded emulsion polymerization) إحدى الطرق المعروفة لإنتاج الجسيمات، وقد تم تطبيق هذه الطريقة على بلمرة كلوريد الفينيل، وتم تحقيق استقرار غروي مُحسَّن لمادة اللاتكس البوليمرية عن طريق إضافة مستحلب إلى البلمرة المستحلبة المحفزة بالبذور، وكما تم استخدام البلمرة المحفزة بالبذور لتحسين الخواص الحرارية لمادة PVC تم استخدام بوليمر مشترك يتكون من VC و VAc كبذرة، وتم تصنيع جزيئات بوليمرية ذات هيكل "لب-قشرة" (core-shell)، وأظهرت استقراراً حرارياً محسناً مقارنةً بـ PVC العادي^[21]

تُحدد العوامل الرئيسية في بلمرة المستحلب البذرية على النحو التالي: الحد الأدنى لمساحة سطح جسيمات البوليمر والتركيز الحرج الأقصى للبادئ لكل وحدة سطح من جسيم البوليمر، ويجب أن يكون حجم البوليمر لكل جذر حر متتام داخل الجسيم لمدة ثانية واحدة، وتم التأكيد على أهمية التحكم الدقيق في جسيمات البوليمر أثناء بلمرة المستحلب البذرية لـ VC^[22]

4.I. خصائص بولي فينيل كلوريد

1.4.I. الخصائص الفيزيائية والكيميائية (Physical and chemical properties)

يُعد البولي فينيل كلوريد (PVC) بوليمراً بلاستيكياً حيويًا، ويُعرف بامتلاكه مزيجاً فريداً من الخصائص الفيزيائية والكيميائية، وفيزيائياً يتميز بمتانته، وعزل كهربائي ممتاز، ومقاومته للماء والتآكل، مع إمكانية تحويله من صلب إلى مرن، أما كيميائياً، يُظهر الـ PVC مقاومة عالية للأحماض والقواعد والزيوت، بالإضافة إلى مقاومته الطبيعية للهب، مما يجعله مثالياً للعديد من التطبيقات الصناعية والاستهلاكية^[24]

1.1.4. I. الوزن الجزيئي (molecular weight)

يوفر **الجدول (4.I)** مقارنة بين نطاقات الوزن الجزيئي لدرجات كلوريد البولي فينيل كلوريد التجارية التي تم الحصول عليها بطرق مختلفة للبلمرة.

الجدول (4.I): نطاق الوزن الجزيئي لبولي فينيل كلوريد^[24]

نوع PVC				الخاصية
معلق	مستحلب	معلق دقيق	الكتلة	
50-99	59-86	60-90	58-60	رقم K
0.52-1.97	0.73-1.54	0.76-1.67	0.70-0.75	اللزوجة الكامنة
1.60-4.43	1.89-3.40	1.92-3.70	1.85-1.92	اللزوجة النسبية
420-4000	690-2700	700-3100	670-740	درجة البلمرة
40-200	60-155	65-170	59-67	متوسط الوزن الجزيئي 10^3

يعتمد توزيع الوزن الجزيئي للبولي فينيل كلوريد (PVC) على درجة حرارة البلمرة؛ فزيادة الحرارة تؤدي إلى تحول نحو أوزان جزيئية أقل وزيادة في نسبة البوليمرات ذات الوزن المنخفض، ويظهر **الشكل (5.I)** أن "التشتت (polydispersity)" يزداد مع ارتفاع الوزن الجزيئي، ويبدو أن طريقة البلمرة لا تؤثر بشكل كبير على هذا الاتجاه، رغم أن البيانات لكل طريقة تشكل علاقات منفصلة.

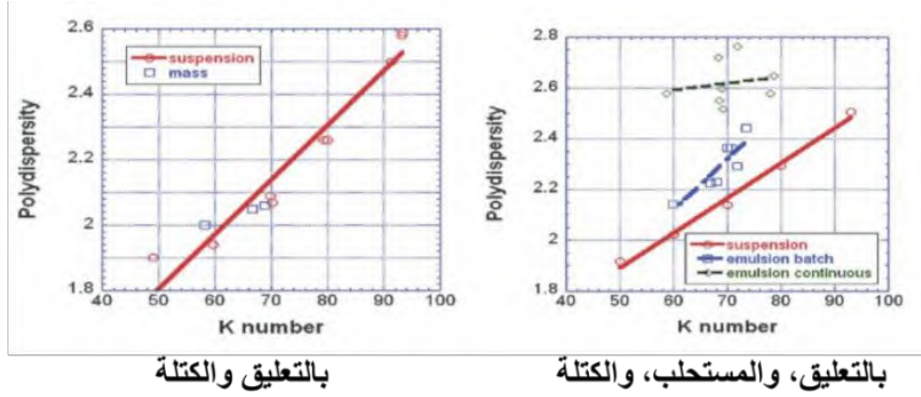
- توزيع الوزن الجزيئي للـPVC

يُخفف الجزء ذو الوزن الجزيئي الأعلى من تركيزات الإجهاد في المصهور، مما يسهل التوصيل المنتظم للمصهور إلى القالب ويساعد على تعزيز زيادة معدلات الإنتاج^[25].

يوضح **الشكل (5.I)** الاختلافات في توزيع الوزن الجزيئي للـPVC المحضر بطريقة التعليق والكتلة. يتميز PVC المستحلب (Emulsion PVC) بتشتت جزيئي (polydispersity) أكبر بكثير من PVC المعلق، ويزداد هذا الاختلاف مع البلمرة المستمرة مقارنة بالبلمرة على دفعات، ويعزى

الاختلاف بين بلمرة التعليق والمستحلب إلى الاختلافات في ظروف المعالجة بالإضافة إلى بعض تأثير عوامل الاستحلاب^[26].

يؤثر التحكم في درجة الحرارة أثناء البلمرة على توزيع الوزن الجزيئي نظراً لأن البلمرة عند درجة حرارة ثابتة (isothermal polymerization) تعطي توزيعاً ضيقاً نسبياً للوزن الجزيئي^[27].

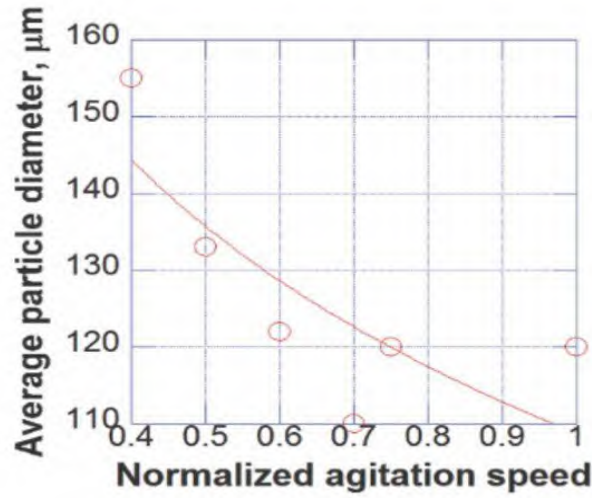


الشكل (5.I): التشتمية (Polydispersity) مقابل رقم K لـ PVC المُبلَمَر^[24]

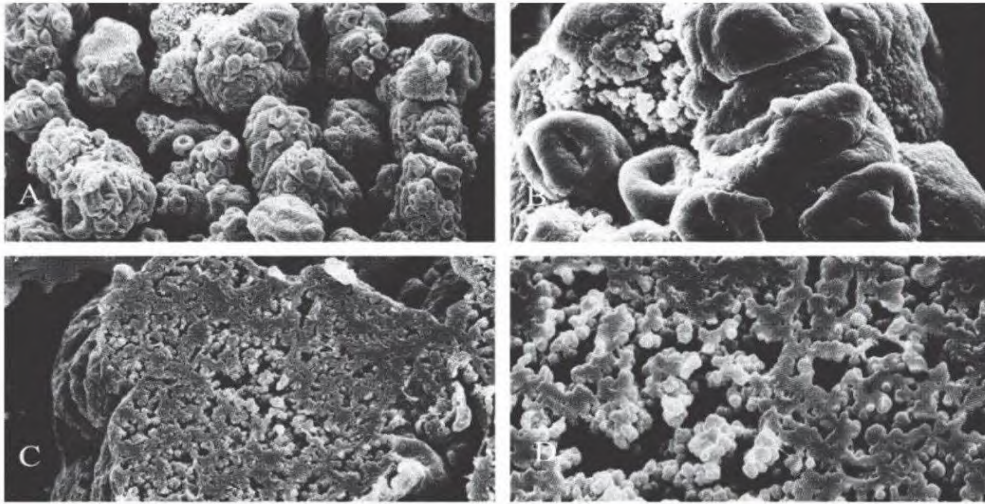
2.1.4.I. حجم الجسيمات وشكلها (particle size and shape)

"بولي فينيل كلوريد (PVC) مادة خام معقدة، وجميع خصائصه تحدد تطبيقاته المختلفة، ولكن مورفولوجيته (شكله وبنيته) هي على الأرجح الأكثر تأثيراً على اختيار درجة PVC لمهمة معينة مقارنة بجميع المعاملات الأخرى مجتمعة، ويوضح الشكل (6.I) أن حجم حبيبات بولي فينيل كلوريد (PVC) المُبلَمَر بالتعليق، ويُظهر الشكلان (7.I) و(8.I) صوراً مجهرية للبولي فينيل كلوريد (PVC) المُبلَمَر بالتعليق، ويكشف الشكل (7.I) عن ميزات مورفولوجية مع زيادة التكبير، حيث تُظهر الصورة المجهرية A أن بولي فينيل كلوريد (PVC) المُبلَمَر بالتعليق يتكون من حبيبات، وتُظهر الصورة المجهرية B أن الحبيبات غير كروية وتختلف في الحجم وتعقيد الأشكال، كما يتضح من الشكل (8.I)، وتُظهر الصور المجهرية C و D المقطع العرضي للحبيبات، والذي يكشف أن الحبيبة تتكون أيضاً من أشكال أخرى تسمى التكتلات (agglomerates)، وتُظهر الصور المجهرية C و D أيضاً أن حبيبة بولي فينيل كلوريد (PVC) المُبلَمَر بالتعليق ليست صلبة تماماً ولكن تحتوي على فراغات (مسام)، والتي قد تتحد مع بعضها البعض لتكوين بنية داخلية معقدة، ومن الواضح جداً من هذه الصور أن بولي فينيل كلوريد (PVC) المُبلَمَر بالتعليق مُهيكل جيداً لاحتواء السوائل، مما يجعله مناسباً لتحضير الخلطات الجافة "الجاهزة" مثل الخلطات الجافة الشائعة الاستخدام، وبسبب هذه البنية المسامية يتم امتصاص السوائل، ومن الجدير

بالذكر أيضاً أن مورفولوجيا الحبيبات ليست مناسبة لمعالجة بولي فينيل كلوريد (PVC) المعلق في شكل معجون، لأن الجسيمات تسبب الكثير من الاحتكاك (friction)، مما يعيق تدفق المعجون.

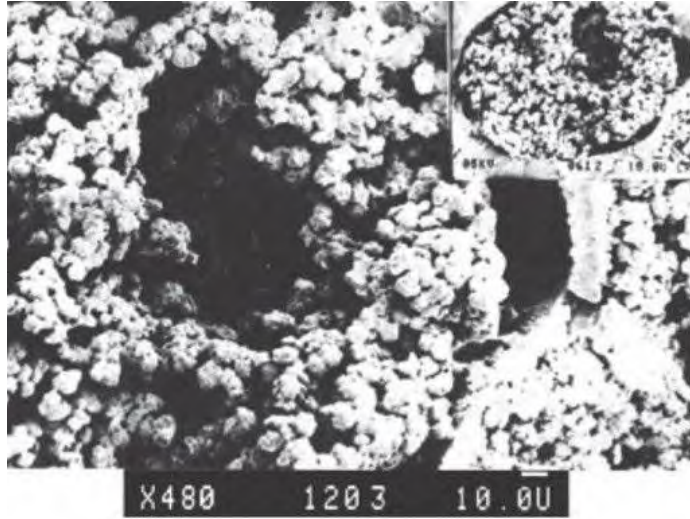


الشكل (6.I): متوسط قطر الجسيمات مقابل سرعة التحريك أثناء بلمرة التعليق لـ VC^[24].



الشكل (7.I): بولي فينيل كلوريد (PVC) مُبلمَر بالتعليق. A:150x، B:375x، C:750x،

D:1500x^[24]

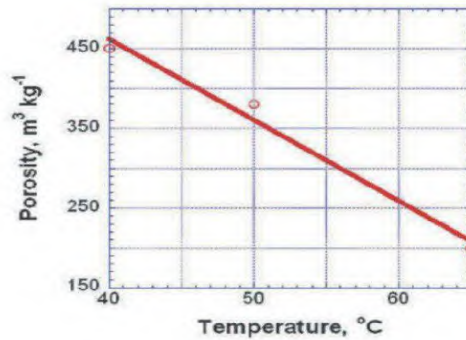


الشكل (8.I): غشاء (جلد) يحيط بجسيم PVC. 480x [24].

3.1.4.I. المسامية (Porosity)

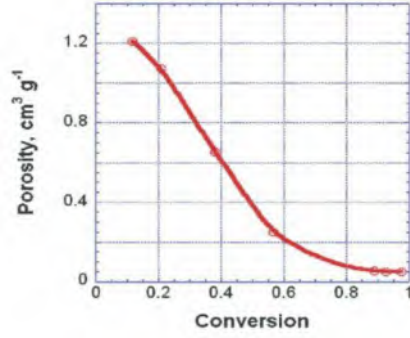
تؤثر ظروف بلمرة المعلق (Suspension Polymerization) بشكل كبير على مسامية البوليمر (Polymer)

يتم التحكم في المسامية من خلال درجة حرارة البلمرة الموضح في الشكل (9.I) وتحويل المونومر (Monomer Conversion) الموضح في الشكل (10.I)، ومع زيادة درجة حرارة البلمرة، تزداد مسامية البوليمر النهائي الموضح في الشكل (9.I) [31] ويؤدي زيادة تحويل المونومر إلى انخفاض مسامية البوليمر الموضح في الشكل (10.I).



الشكل (9.I): مسامية PVC المُبلَمَر بالتعليق مقابل درجة حرارة البلمرة (التحويل ثابت عند

70%) [24].



الشكل (10.I): المسامية مقابل تحويل المونومر [24].

4.1.4.I. الكثافة (Density)

الكثافة النوعية لـ (Polyvinyl Chloride) في درجة حرارة الغرفة قريبة من 1.4 g/cm^3 مقارنة بالبوليمرات السلعية الأخرى مثل البولي إيثيلين (Polyethylene - PE) والبولي بروبيلين (Polypropylene - PP) فإنها تتمتع بكثافة عالية جداً لنفس حجم المنتج، ويجب استخدام حوالي 60% أكثر من PVC مقارنة بالبولي إيثيلين أو البولي بروبيلين، الكثافة العالية جداً لـ PVC هي على الأرجح الأهم.

تعتبر الكثافة الحجمية (Bulk Density) لـ PVC، التي تتراوح عادة بين 0.3 و 0.8 g/cm^3 ، عاملاً مهماً في تحديد حجم المعدات اللازمة للإنتاج، وتمثل الكثافة الحجمية أيضاً تحدياً بسبب الحاجة إلى إزالة الوزن الزائد أثناء الإنتاج، ووجود الأكسجين الذي يقلل من استقرار البوليمر بتكوين منتجات الأكسدة الحرارية.

5.1.4.I. النقاء (Purity)

يتحدد نقاء PVC بثلاثة عوامل رئيسية: نقاء المواد الخام (المونومر Monomer - والمبادئات - Initiators)، وتركيز الأكسجين (Oxygen)، وطريقة البلمرة (Polymerization) المونومر والمبادئات المستخدمة عادةً ما تكون ذات نقاء عالٍ، مما يساهم في نقاء راتنج PVC (PVC Resin) وجود الأكسجين أثناء البلمرة يمكن أن يقلل من ثبات PVC، لكن التحكم في الأكسجين يقلل من هذا التلوث.

بشكل عام، يعتبر PVC بوليمراً نقياً نسبياً للمنتجات التجارية، وتدخل معظم الشوائب الإضافية خلال مرحلة الخلط مع الإضافات (Additives).

6.1.4.I. الهيكل البلوري، والبلورية، والتشكيل المورفولوجي

بولي فينيل كلوريد (PVC) هو مادة شبه بلورية تحتوي على بنية بلورية صغيرة، وغير متطورة بشكل جيد

تعد درجة الحرارة والتوجه هي أهم العوامل المؤثرة على التبلور الثانوي وبالتالي فإن العمليات الحرارية (التسخين والتبريد) أثناء البلمرة، والتخزين، وعملية معالجة PVC تؤثر على بنية PVC البلورية الناتجة.

وجود البلورات مهم لأداء المنتج لأنه يقوي المادة (material) ويحسن خصائصها اللدنة إنه بالتالي أساسي للإشارة إلى أن الآلية الخاصة بانصهار الـ PVC تسمح بتحسين ملحوظ لبلوريتها وتعديلها أثناء التبريد. يؤدي انصهار الـ PVC إلى تحسين قابلية معالجة الـ PVC (يخفض اللزوجة ويحسن التدفق)، واستعادة بلورية البولييمرات على تبريد القالب مما يحسن خصائص الأداء، وتعديل الـ PVC، ويعتمد التبلور (crystallization) على المحتوى الحراري للانصهار الأولي والثانوي للبلورات، ويقدر تبلور (crystallization) الـ PVC بأنه يتراوح في نطاق واسع، كما يتضح من الجدول (5.I).

الجدول (5.I): بعض تقديرات البلورة^[24]

نطاق البلورة %
0.5-5.7
4
7
5-10
5-20

تعتبر عملية البلمرة (Polymerization) هي العامل الرئيسي المؤثر على تبلور الـ PVC، وتؤدي زيادة التبلور إلى زيادة استقرار البوليمر (Polymer) في درجة حرارة المعالجة^[33]، ولا يؤثر اللدونة بشكل كبير على التبلور^[34]

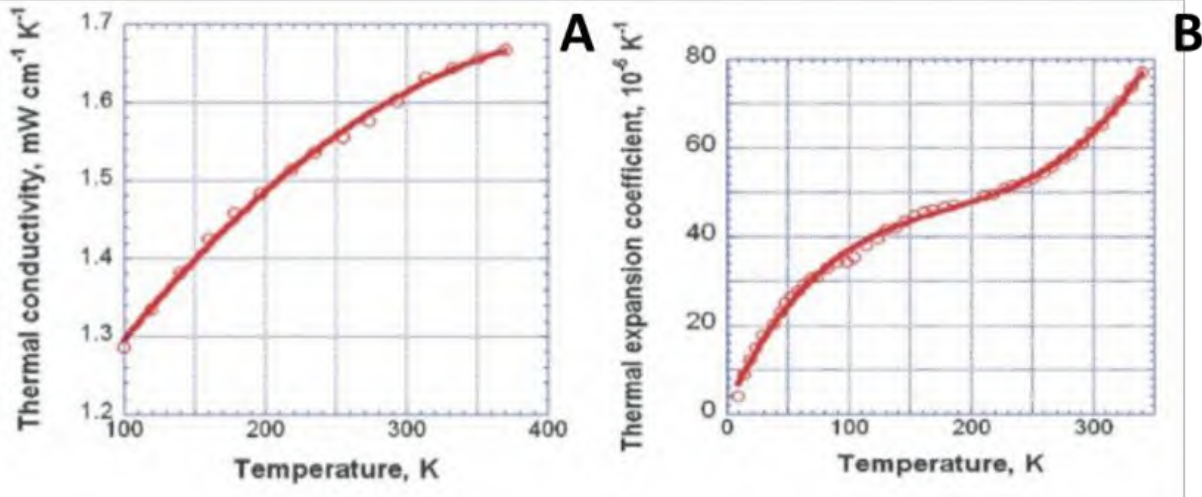
2.4.I. الخصائص الحرارية (Thermal properties)

يعتبر الاستقرار الحراري أهم خاصية لتقنية ومنتجات PVC لتقديم معلومات شاملة حول هذا الموضوع، ويوفر **الجدول (6.I)** بيانات عن القيم المقاسة لبعض هذه الخصائص.

الجدول (6.I): الخواص الحرارية لبولي فينيل كلوريد [24]

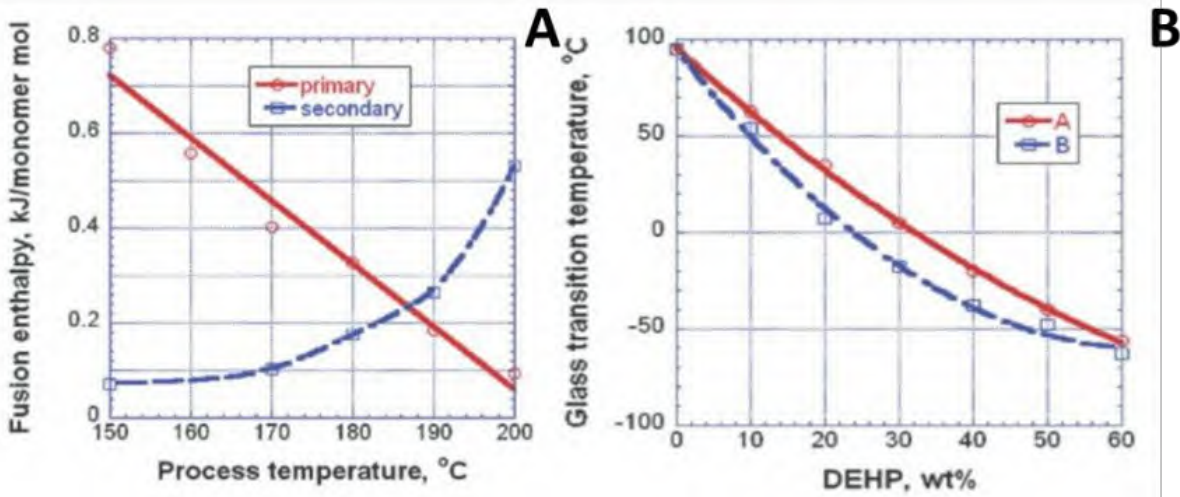
القيمة	الوحدة	الخاصية
0.192 0.146-0.209 0.200 0.160	$Wm^{-1}K^{-1}$	الموصلية الحرارية عند 20 درجة مئوية
2.8-5.6	$10^{-5}K^{-1}$	معامل التمدد الحراري
150 160	$^{\circ}C$	درجة حرارة الانصهار
285	$^{\circ}C$	نقطة الانصهار البلورية
73-74	$^{\circ}C$	درجة حرارة الانحراف عند 1.82MPa
89.4	$^{\circ}C$	نقطة تليين فيكات
0.89 1.19	$10^{-3} cm^2 s^{-1}$	الانتشار الحراري عند 20 درجة مئوية
0.97	$JK^{-1}g^{-1}$	السعة الحرارية
80.4 85 80-107 78-95	$^{\circ}C$	درجة حرارة انتقال الزجاج

ودرجة حرارة الانتقال الزجاجي (Glass Transition Temperature) مقابل تركيز الملدنات (Plasticizer) (Concentration) (المبين في الشكل (11.I)، والموصلية الحرارية (Thermal Conductivity) مقابل تركيز الجرافيت) (Graphite Concentration) الموضحة في الشكل (12.I)



الشكل (11.I): حيث A: الموصلية الحرارية لـ PVC الخالي من الملدنات مقابل درجة الحرارة.

و B: معامل التمدد الحراري مقابل درجة الحرارة^[24]



الشكل (12.I): حيث A: إنثالبي انصهار البلورات الأولية والثانوية مقابل درجة حرارة المعالجة

و B: درجة حرارة الانتقال الزجاجي للـ PVC المحتوي على تراكيز مختلفة من الملدن^[24].

3.4.I. الخصائص الكهربائية (Electrical properties)

على الرغم من أن كلوريد البوليفينيل (PVC) لا يُعرف في المقام الأول بخصائصه الكهربائية، إلا أن مقاومته الممتازة للتيار الكهربائي تجعله مادة عزل لا غنى عنها في العديد من التطبيقات، مثل تغليف الأسلاك والكابلات الكهربائية، ويعرض **الجدول (7.I)** بيانات حول الخصائص الكهربائية لكلوريد البوليفينيل غير الملدن.

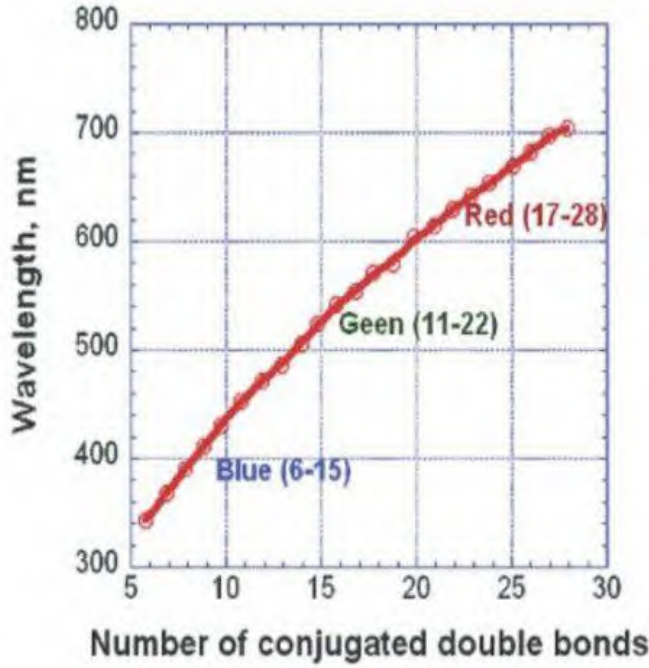
الجدول (7.I): الخواص الكهربائية لبولي فينيل كلوريد غير الملدن [24].

الخاصية	الوحدة	القيمة
المقاومة الحجمية	Ohm cm	10^{12} الى 10^{13}
ثابت العزل الكهربائي عند 25°C و 60Hz	/	3.5
عامل فقدان العزل الكهربائي عند 25°C و 60Hz	10^{-2}	11
المتانة العازلة	Vmil^{-1}	350-500
عامل التبدد عند 1KH	/	0.009-0.017
مقاومة القوس الكهربائي	S	60-80

4.4.I الخصائص البصرية والطيفية (Optical and spectral properties)

يعد تغير اللون أحد الموضوعات الرئيسية في تدهور واستقرار كلوريد البوليفينيل (PVC) ، ولن يتم تكرار هذا الموضوع هنا، ويُلخص **الشكل (13.I)** تأثير تكوين الروابط المزدوجة المترافقة على تغيرات اللون، وإذا تشكلت أكثر من 8 روابط مزدوجة مترافقة في كلوريد البوليفينيل (PVC) ، فإنه يبدأ في امتصاص الضوء في المنطقة المرئية.

تسمح نتائج قياسات الانكسار المزدوج الذاتي بتقدير صلابة مقطع عند 90 درجة مئوية.



الشكل (13.I): طول موجة الضوء الممتص في المنطقة المرئية مقابل عدد الروابط المزدوجة المترافقة في البوليين [24].

العلاقة بين الانكسار المزدوج (Birefringence) ودالة التوجه (Orientation Function) لا تعتمد على درجة الحرارة.

كثيراً ما تُستخدم التغيرات في اللمعان (Gloss) لمراقبة تدهور السطح (Surface Degradation) بسبب التعرض للأشعة فوق البنفسجية (UV Radiation).

تم استخدام العديد من الطرق الطيفية (Spectroscopic Methods)، مثل الامتصاص الذري (AA)، ورنين دوران الإلكترون (ESR)، وتحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR)، والليزر،

5.4.I الخصائص الميكانيكية (Mechanical properties)

يتميز كلوريد البولي فينيل (PVC) بمجموعة واسعة من الخصائص الميكانيكية التي تتراوح من الصلابة والقوة إلى المرونة، وذلك بفضل إمكانية تعديل تركيبته بإضافة الملدنات والمواد المضافة الأخرى، مما يجعله مناسباً لتطبيقات عديدة ومتنوعة.

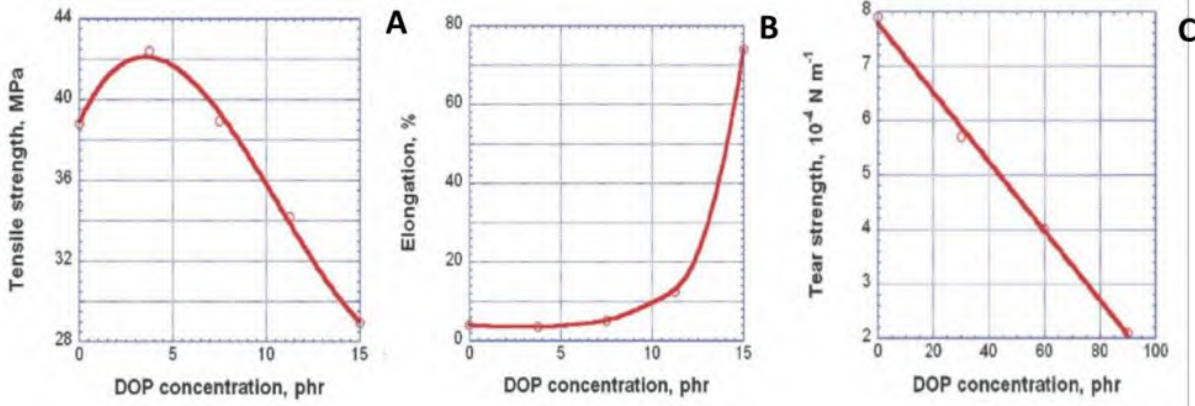
ويقدم **الجدول (8.I)** بيانات حول الأداء الميكانيكي لمنتجات الـ PVC، ويحتوي على مجموعة من الخصائص الموجودة في البيانات المنشورة، مما يعني أن بعض الخصائص الأكثر تطرفاً يمكن الحصول

عليها من الـ PVC، ولكن لم تُدرج هنا في الأدبيات المتاحة، حيث توضح المعلومات في الجدول (8.I) بيانات عن الـ PVC الصلب، وشبه الصلب، والـ PVC المرن لإظهار نطاق الخصائص التي يمكن الحصول عليها.

الجدول (8.I): الخواص الميكانيكية لبولي فينيل كلوريد (PVC)^[24]

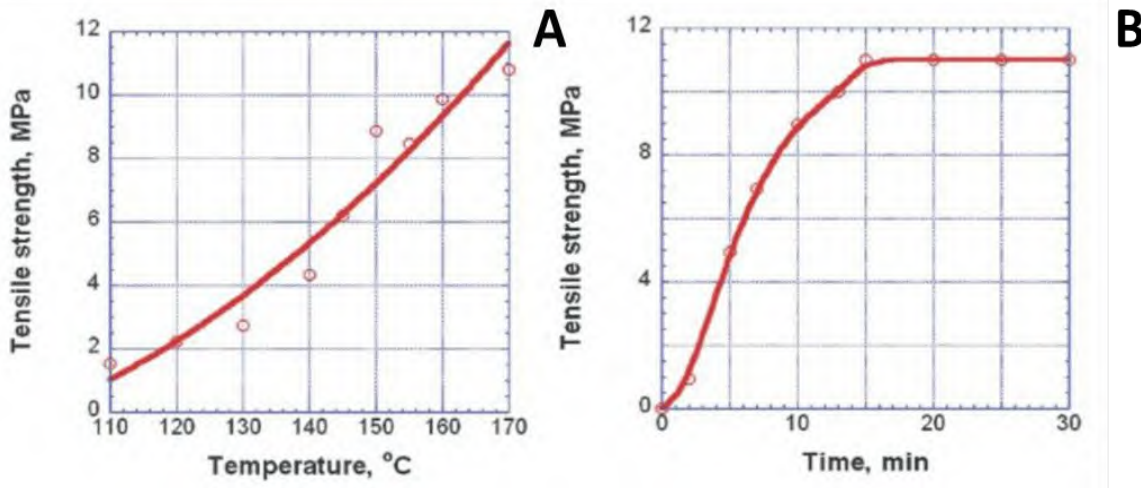
الخاصية	طريقة الاختبار	الوحدة	القيمة
قوة الشد	ASTM D638	MPa	7.1-63.2
قوة اللحام	ASTM D630	MPa	8.8-60.5
معامل الشد	ASTM D630	MPa	2.43-4.00
معامل 100%	ASTM D630	MPa	7.5-8.6
الاستطالة	ASTM D630	%	3.3-430
مقاومة الخضوع	ASTM D630	MPa	39.2-88.3
معامل يونغ	ASTM D630	MPa	931-1177
معامل الانثناء	ASTM D790	GPa	2.58-3.31
قوة الانثناء	ASTM D790	MPa	67-107
قوة التمزق	ASTM D638	MPa	2.1-7.9

إن تلدن الـ PVC له تأثير معاكس، مما يعني أن قوة الشد، والمعاملات، وصلابة الصدمات تقل مع زيادة تركيز الملدنات، بينما تزداد الاستطالة، يظهر الشكل (14.I) بيانات تجريبية لقوة الشد، والاستطالة، وقوة التمزق، والتي تتوافق مع السلوك النموذجي للـ PVC وينجم الانخفاض الأولي الطفيف في قوة الشد عن تلدن مضاد، يليه انخفاض رتيب في قوة الشد عند زيادة تركيز DOP

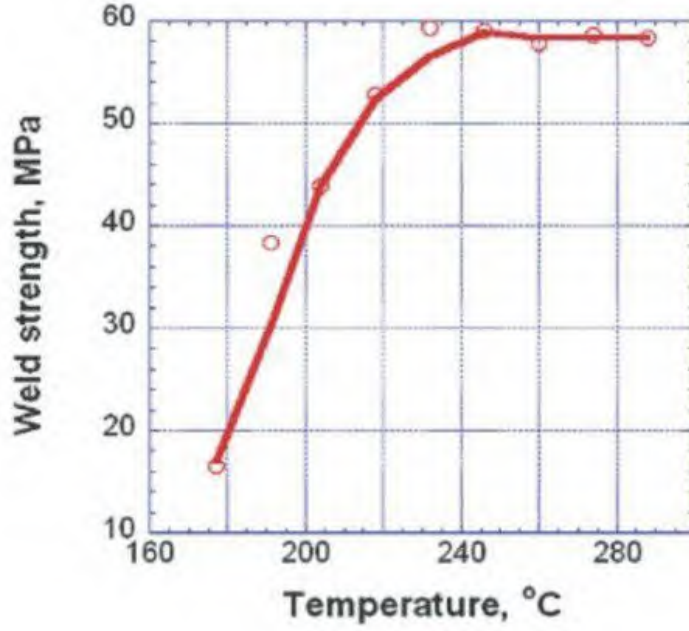


الشكل (14.I): حيث A: قوة الشد مقابل تركيز DOP، و B: الاستطالة مقابل تركيز DOP، و C: قوة التمزق مقابل محتوى DOP [24].

يؤثر تأثير خصائص المعالجة، مثل درجة الحرارة والزمن، على الخصائص الميكانيكية للبوليمر، كما هو موضح في **الشكل (15.I)**، ويمكن أن تؤدي درجة الحرارة المنخفضة جداً أو المرتفعة جداً أو زمن المعالجة الطويل جداً إلى تدهور المادة مما يقلل من الأداء ويظهر **الشكل (16.I)** أن ظروف اللحام المختارة بشكل صحيح يمكن أن تعطي قوة لحام تقارب (96% من قوة الشد) لقوة المادة التي يتم لحامها.



الشكل (15.I): حيث A: قوة شد بلاستيوسول PVC:ملدن بوليمري (أدلين-150) = 100:60 عند درجات حرارة معالجة مختلفة (10 دقائق)، و B: قوة الشد مقابل زمن المعالجة لبلاستيوسول PVC (PVC:DOP = 100:70) عند 180 درجة مئوية [24].



الشكل (16.I): قوة اللحام مقابل درجة حرارة الأداة (الوقت = دقيقة)^[24]

يمكن تحسين الخصائص الميكانيكية للـ PVC بوسائل مختلفة، مثل إضافة مواد مألئة مقوية أو تحسين واجهة الربط. بين المواد المألئة والراتنجات عن طريق تطبيق عوامل تعزيز الالتصاق أو التشابك.

6.4.I. خصائص أخرى لبولي فينيل كلوريد (Other properties of PVC)

يمتلك كلوريد البولي فينيل (PVC) سمات إضافية مميزة تتعلق ببنية الداخلية وتفاعله مع العوامل البيئية، مما يعزز من فهمنا الشامل لسلوكه وأدائه

يقدم الجدول (9.I) بيانات حول بعض الخصائص الأخرى التي لم تُدرج في الأقسام السابقة.

الجدول (9.I): خصائص أخرى لبولي فينيل كلوريد (pvc)^[24]

الخاصية	الوحدة	القيمة
تعدد التشتت		1.15-4.08
التجاري (نموذجي)	/	2-2.7
المعاد تدويره		3.6-4.8
التكتيك (نموذجي) سنديوتاتيك prr		27.6-44.0
متساوي التكتيك Pmm	%	4.8-21.8
غير متجانس التكتيك prm+pmr		30.5-52.0
معامل الانكسار	/	1.54-1.55

5.I طرق التحليل الكميائية والفيزيائية لبولي فينيل كلوريد (PVC)

1.5.I الطرق التحليلية

1.1.5.I الطرق التحليلية وثبات الحرارة في PVC

يعتمد اختيار العينة على طريقة تحضير البوليمر (Polymer Synthesis Method) وتحضيرها، وتُفضل المنتجات الصناعية (Industrial Products) لدراسات التطبيقات العملية، مع الانتباه لتأثير الإضافات وتوزيع الأوزان الجزيئية (Molecular Weights)، ويمكن تنقية البوليمر (Polymer Purification) بالاستخلاص بسوكسلت (Soxhlet Extraction) أو بالترشيح الفائق (Ultrafiltration)، وتجزئة البوليمر (Fractionation) تُتيح الحصول على عينات بنطاقات ضيقة من الوزن الجزيئي.

تشمل طرق تحضير العينة الشائعة الفيلم المصبوب (Cast Film)، محلول البوليمر (Polymer Solution)، ومسحوق البوليمر (Polymer Powder)، ويُفضل الصب من محلول رباعي هيدروفوران (Tetrahydrofuran) للحصول على شفافية عالية، مع الحذر من بقايا المذيبات (Solvent Residues) التي قد تؤثر على التدهور الضوئي (Photodegradation).

بالنسبة لمسحوق PVC، يُعد حجم الحبوب (Grain Size) عاملاً مهماً في دراسات التدهور الحراري (Thermal Degradation Studies)، وتُستخدم طرق الإنتاج الصناعي مثل عجن الفيلم (Film Kneading) والبتق (Extrusion) لتحضير التركيبات، مع ضرورة التحكم الدقيق في درجة المعالجة (Processing Degree) ومعدل القص (Shear Rate) لضمان التجانس، وعند دمج الإضافات

(Additives)، يُعد تجانس المكونات وتوزيعها الجيد أمراً حيوياً، ويُشدد على أهمية توفير معلومات كاملة عن تحضير العينة في الأوراق البحثية (Research Papers).

حركية نزع كلوريد الهيدروجين (Dehydrochlorination Kinetics) وظروف التدهور الحراري (Thermal Degradation Conditions)

قياسات التدهور الحراري (Thermal Degradation)، خصوصاً نزع كلوريد الهيدروجين (HCl) من PVC، هي الأداة الأهم لتقييم الثبات الحراري (Thermal Stability)، وتُعد طريقة قياس التوصيل الكهربائي (Electrical Conductivity) هي الأحدث والأكثر شيوعاً، بينما الطرق القديمة مثل اختبار ورقة الكونغو الحمراء (Congo red paper test) لم تُستخدم بكثرة، ولا يُفضل قياس الضغط أو الغازات المنبعثة بالمطياف الكتلي (Mass Spectrometer) بسبب تداخل HCl وتأثيره التحفيزي (Catalytic Effect)، وطرق مثل التحليل الحراري الوزني (Thermogravimetric Analysis) قد تتأثر بوجود HCl أو الرطوبة.

تُراقب عملية نزع HCl غالباً عبر قياس الجهد (Potentiometric Measurement) أو قياس الموصلية (Conductometric Measurement)، التي توفر حساسية عالية (Detection Limits) تصل إلى 10^{-6} % من HCl، ويُشدد على أهمية تصميم الجهاز (Apparatus Design) وكمية العينة (Sample Quantity) لدقة القياسات.

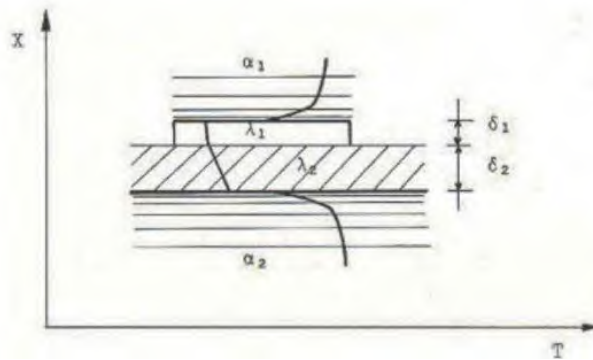
يُعد التوازن الحراري (Thermal Equilibrium) (الظروف المتساوية الحرارة - Isothermal Conditions) ضرورياً، حيث أن بقاء HCl يؤدي إلى تدهور غير متحكم فيه (Uncontrolled Degradation)، ويُفضل استخدام مفاعلات مطلية بـ PTFE (PTFE-coated reactors) لتجنب تفاعلات غير مرغوبة، وحجم الوعاء وتدفق الغاز الحامل (Carrier Gas Flow) مهمان لخفض تأثير HCl التحفيزي، ويُوصى بتبادل غاز حامل فعال (5-20 حجم تبادل/دقيقة)، وقد قدم فيلمازال (Vilmazal) طريقة لحساب عامل التصحيح (Correction Factor) للظروف غير المتساوية الحرارة (Non-isothermal Conditions)، مع بيانات حول زيادة درجة حرارة (Temperature Increase) العينة أثناء التدهور في الجدول (10.I).

الجدول (10.I): زيادة درجة حرارة العينة أثناء قياس تدهور 0.2 غرام من PVC المسحوق في غاز حامل تدفق 330 مم³/دقيقة^[35].

t, min	T, K
0	293.0
1	373.0
2	405.0
3	428.0
4	443.6
5	448.0
6	450.4
7	451.5
8	452.4
9	452.6
10	453.0
12	453.1
14	453.0

2.1.5.I. الظروف الحرارية (Thermal Conditions) وتصميم الجهاز (Apparatus Design) في قياس تدهور PVC

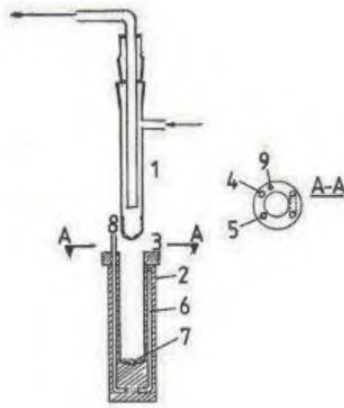
يُظهر تحليل البيانات أن تحقيق ظروف متساوية الحرارة (Isothermal Conditions) لعينات البولي فينيل كلوريد (PVC) قد يستغرق حوالي 8 دقائق، وخلال هذه الفترة يمكن أن يحدث تدهور (Degradation) كبير للعينة، يُعادل تشكيل رابطة مزدوجة (Double Bond) واحدة لكل وحدة مونومر (Monomer Unit)، ويُعرض الشكل (17.I) مخطط تسخين العينة (Sample heating diagram).



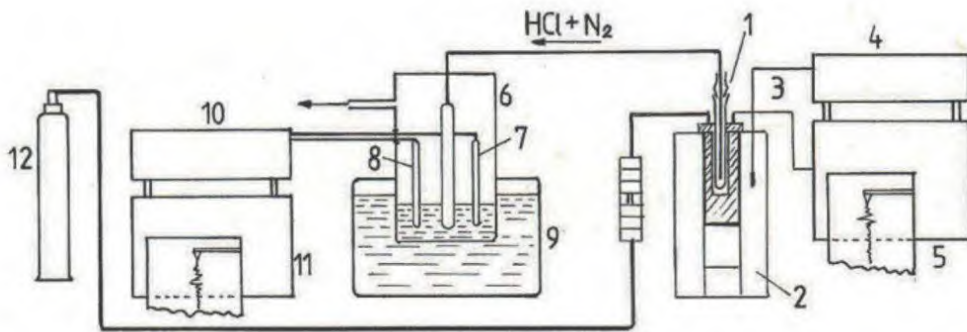
الشكل (17.I): مخطط تحميل العينة^[35].

يُعد تصميم وعاء التفاعل (Reaction Vessel) حاسماً لضمان التساوي الحراري، ويتم تسخين العينة من الأعلى والأسفل، وتتأثر عملية تبادل الحرارة (Heat Exchange) بمعاملات الحمل الحراري (α_1) (Heat Transfer Coefficients)، وموصلية العينة (λ_1) (Sample Conductivity)، لتحقيق ظروف متساوية الحرارة، يجب زيادة α_1 و α_2 وتقليل سماكة الطبقات (Layer Thickness) (δ_1)، بينما لا يمكن تحسين موصلية PVC (λ_1) (PVC Conductivity)، ويمكن تحسين موصلية مادة الوعاء (λ_2) (Vessel Material Conductivity) باختيار المواد المناسبة، ويُعطى معامل انتقال

الحرارة الكلي (α) (Overall Heat Transfer Coefficient) كدالة لمعدل تدفق التفاعل (Reaction) (Flow Rate) (w)، والأبعاد الخطية لوعاء التفاعل (Linear Dimensions of Reaction Vessel) (d)، لزوجة السائل (Liquid Viscosity) (L)، الحرارة المحددة للمائع (Specific Heat of Fluid) (c)، والتوصيلية الحرارية للسائل (Thermal Conductivity of Fluid) (η)، يجب التحكم في قيم المتغيرات لزيادة w و λ و c و η ، لتحسين تبادل الحرارة، ويمكن وضع طبقة رقيقة من زيت السيليكون (Silicone Oil) داخل الكتلة النحاسية للتسخين (Heating Copper Block)، ويوضح الشكل (18.I) تركيب وعاء التدهور، ويشير النص إلى أن العنصر الموضح في الشكل (19.I) يمثل جزءاً من مجموعة القياس الموضحة في الشكل (18.I)



الشكل (18.I): تركيب جهاز تدهور PVC: 1 وعاء التدهور، 2 كتلة تسخين نحاسية، 3 كتلة زجاجية، 4 غاز حامل/غاز تدفئة، 5 منظم درجة الحرارة، 6 ميزان حرارة، 7 مسبار التوصيل، 8 ثرموكبل، 9 طلاء PTFE، 10 مقياس حرارة، 11 عداد غاز، 12 غاز حامل أسطواني، 13 دوار [35].



الشكل (19.I): جهاز قياس تدهور PVC: 1 وعاء التدهور، 2 فرن، 3 مزدوجات حرارية، 4 تنظيم درجة الحرارة، 5 مسجل درجة الحرارة، 6 وعاء التوصيلية، 7 مسبار التوصيلية، 8 مستشعر درجة حرارة منظم الحرارة، 9 مقياس التوصيلية، 10 مسجل التوصيلية، 11 أسطوانة غاز حامل، 12 مقياس الدوران [35].

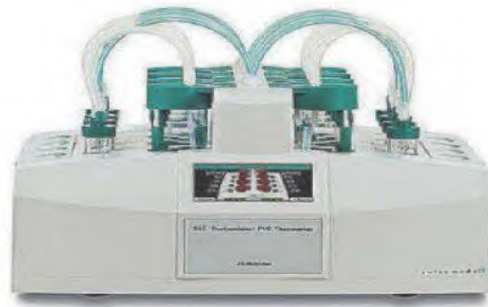
لضمان دقة القياسات الحرارية، ويجب استخدام ماء مقطر (Distilled Water) عالي الجودة في قياسات التوصيل (Conductivity Measurements)، بحيث تكون موصليته المتبقية (Residual Conductivity) أقل من 0.5 ميكروسيمنز (μS) بعد التشبع بغاز خامل (Inert Gas)، ويتطلب الأمر تحضير منحنى قياسي (Standard Curve) دقيق لـ HCl من 30 نقطة تخفيف على الأقل مع تقريب إحصائي (Statistical Approximation)، من الضروري تقليل وقت تحميل العينة (Sample Loading Time) وألا يتجاوز خطأ وزن العينة (Sample Weight Error 0.02%)، ويجب أن تكون جميع الأدوات الزجاجية (Glassware) والأنابيب (Tubing) مصنوعة من مادة خاملة (Inert Material)، وتنظيفها وتجفيفها جيداً بعد كل قياس، ويفضل نقل الغاز الحامل (Carrier Gas) عبر النظام بالضغط الزائد (Overpressure) لتجنب تشبع الماء بثاني أكسيد الكربون (Carbon Dioxide).

3.1.5.I. قياس الثبات الحراري لـ PVC وتصميم الجهاز والتغيرات البصرية

للحصول على بيانات موثوقة في قياسات التدهور الحراري (Thermal Degradation) لـ PVC، تُعد عدة عوامل حاسمة، وتشمل هذه العوامل تثبيت درجة حرارة الماء (Thermostating of water) والتعويض الحراري التلقائي (Automatic thermal compensation)، ويجب إعداد منحنى قياسي (Standard curve) دقيق لـ HCl من 30 نقطة تخفيف على الأقل مع تقريب إحصائي (Statistical approximation)، ومن الضروري تقليل وقت تحميل العينة (Sample loading time) وعدم تجاوز خطأ وزن العينة (Sample weighing error 0.02%)، ويجب أن تكون جميع الأدوات الزجاجية (Glassware) والأنابيب (Tubing) مصنوعة من مادة خاملة (Inert material) ونظيفة وجافة بعد كل قياس، ويفضل نقل الغاز الحامل (Carrier gas) عبر النظام بالضغط الزائد (Overpressure) لتجنب تشبع الماء بثاني أكسيد الكربون (Carbon dioxide) الذي يؤثر على قياس التوصيل (Conductivity measurement).

قدمت شركة متروهام (Metrohm) جهازاً آلياً والذي يتضمن العديد من الملاحظات التصميمية

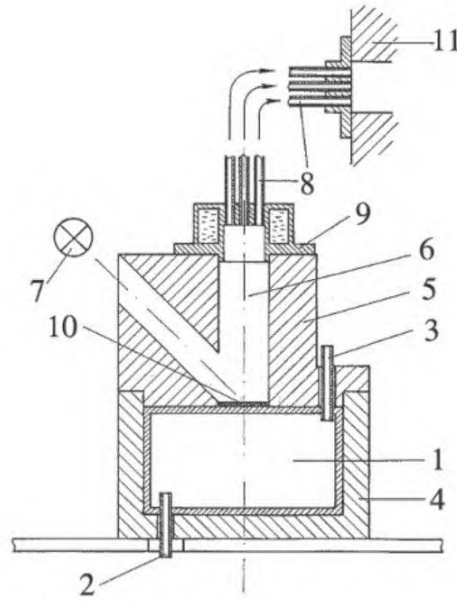
المذكورة أعلاه الموضح في الشكل (20.I)، وهذا الجهاز مُتحكم فيه بواسطة الحاسوب (PC-controlled) ويسمح باختبار PVC وفقاً للطرق الموحدة [36]



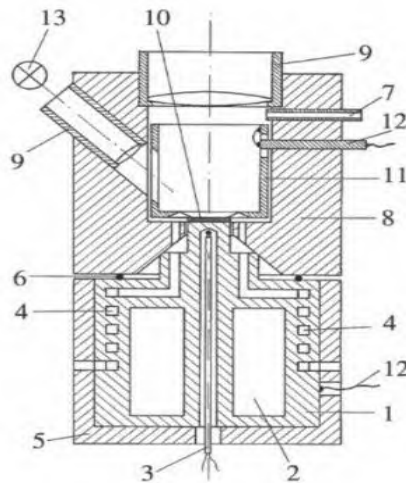
الشكل (20.I): متروهم 895 [35].

تُعد دراسات التدهور الحراري (Thermal degradation studies) لـ PVC شائعة بالاعتماد على قياس HCl المتطاير وتغير لون العينة (Sample color change)، على الرغم من أن كمية HCl المتطايرة هي الطريقة الأكثر استخداماً في الصناعة والبحث، إلا أنها لا تقيس العوامل الأساسية للحفاظ على خصائص البوليمر

في دراسات تثبيت PVC الحراري (Thermal stabilization)، يُعتبر احتفاظ اللون (Color retention) العامل الأهم للتحكم في ثبات تركيبة المثبت (Stabilizer formulation)، لفهم آلية عمل المثبتات، من الضروري معرفة نتائج كلا الاختبارين، ويفضل أن تتم القياسات في وقت واحد لنفس العينة.



الشكل (21.I): جهاز ثبات اللون ونزع كلوريد الهيدروجين بالحرارة^[35].



الشكل (22.I): جهاز ثبات اللون ونزع كلوريد الهيدروجين الكهربائي^[35].

جهاز قياس ثبات اللون ونزع كلوريد الهيدروجين المُسخَّن بالزيت الموضح في الشكل (21.I) يتكون هذا الجهاز من: (1) حجرة تسخين (heating chamber)، (2) مدخل زيت (oil inlet)، (3)

مخرج زيت (oil outlet)، (4) غطاء عازل سفلي (bottom insulating cover)، (5) غطاء عازل علوي (upper insulating cover) يحتوي على (6) مسار ضوئي (light pathway)، (7) مصباح هالوجين (halogen lamp) مع دائرة تثبيت تيار، ومجموعة من (8) الألياف الضوئية (set of light pipes) مثبتة في (9) حامل مبرد بالماء (water-cooled mounting) لحمايتها، ويتم توجيه الضوء المشتت على (10) العينة (sample) إلى (11) مطياف (AA spectrophotometer) لقياس الانعكاسية (reflectance) عند 500 نانومتر وتسجيلها.

أما جهاز القياس الموضح في الشكل (22.I) فهو يتألف من: (1) كتلة معدنية (metal block) تضم (2) عنصر تسخين (heating element)، و (3) مزدوج حراري (thermocouple) لقياس وتنظيم درجة الحرارة، و (4) قناة تسخين الغاز الحامل (carrier gas heating channel)، و (5) غلاف عازل سفلي (lower insulating case)، و (6) حشية محكمة الغاز (gas-tight gasket) للحفاظ على الغلاف الجوي (atmosphere) وقياس HCl، و (7) مخرج عينة الغاز الحامل (carrier gas sample outlet)، و (8) غلاف عازل علوي (upper insulating case) يضم مسار الضوء وجزءاً من (9) النظام البصري (optical system)، ويتم توجيه إشارة الضوء من (13) المصباح (lamp) إلى مقياس أحادي اللون (monochromator) ثم إلى كاشف (detector)، ويعبر عن لون العينة (sample) بقيم CIE-tristimulus، ويقاس HCl المتطاير بواسطة موصلية الماء (conductivity of water)، وقد تم استخدام المعدات الموضحة في الشكلين لدراسة أداء حوالي 150 مثبتاً حرارياً^[37].

2.5.I. الطرق الطيفية (Spectral methods)

1.2.5.I. مطيافية الكتلة (MS)

تُستخدم مطيافية الكتلة بشكل عام في التحليل الروتيني للمواد البلاستيكية المُلدنة^[38]، وهي تقنية تحليلية مهمة تُستخدم ككاشف للكشف عن الكتلة [TG-MS]، وهي الطريقة الأكثر شيوعاً المستخدمة لمقارنة منتجات التحلل المتطايرة من البولي فينيل كلوريد (ما بعد الكلورة) الذي يحتوي على مستويات منخفضة من البنزين والتولوين، وتُستخدم [TG-MS] في دراسات الثبات الحراري لخليط [PVC/PANI]

يتم تحديد المركبات المفصولة بواسطة كروماتوغرافيا الغاز بتقنية مطيافية الكتلة [MS] في الجهاز الهجين [GC-MS]^[39]

2.2.5.I. مطيافية موسباور (Mössbauer)

تم استخدام مطيافية موسباور في دراسات التحلل الحراري للمُلدنات القائمة على القصدير، ومن الممكن متابعة عملية التثبيت باستخدام مثبتات القصدير^[40]، وتم العثور على أن التحول الأيزومري لمركب الأورجانوتين الكلوري يتوافق مع حموضة لويس

3.2.5.I الأشعة تحت الحمراء القريبة (NEAR-INFRARED, NIR)

تُعد مطيافية الأشعة تحت الحمراء القريبة (NIR) أداة ممتازة لمراقبة الجودة الكمية لمنتجات [PVC]، وتُستخدم هذه التقنية لتحديد اللون وتتبع النتائج، حيث يمكنها تقييم خصائص اللون التي تم قياسها بواسطة البوليينات، وفي صناعة الأدوية، يمكن أن تؤثر الملدنات على لون وشكل المنتج، وتساعد [NIR] في تحديد نوع وتركيز الملدن الذي يؤثر على السيولة، كما يمكنها تقييم الخصائص المورفولوجية للمواد المعلقة في [PVC] التي تؤثر على كفاءة التلدين.

يُعد FT-NIR مفيداً جداً في فصل البلاستيك الملونة، والذي يمكن تفضيله على خليط مختلط من الأصباغ، وتصنيف نفايات البلاستيك السوداء لا يزال يمثل تحدياً كبيراً لأنه لا يعكس إشارات كافية بسبب امتصاص الضوء [35].

4.2.5.I الرنين المغناطيسي النووي (NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE, NMR)

الاستخدامات التاريخية لـ NMR في PVC: تركزت على دراسة الروابط الطويلة، ومنتجات التحلل الضوئي، وتفاعلات المجموعة النهائية في البوليمر، بالإضافة إلى تحديد الفينول غير المدمج في السلسلة البوليمرية [41].

تقنيات محددة لـ NMR: مثل H-NMR1 لدراسة التكوين، ومطيافية أحادية الديوتيريوم لـ C13 لتحديد مواقع الذرات الأصلية وبنية السلسلة البوليمرية [42].

5.2.5.I مطيافية انبعاث البلازما المقترنة بالحث (INDUCTIVELY COUPLED PLASMA EMISSION SPECTROSCOPY)

يُعد تحضير العينات لتحليل الشوائب أحد المشاكل الرئيسية [43]، واستُخدمت طريقة الاحتراق المجهرى المدمجة بالموجات الدقيقة لتحضير عينات PVC حيث تم تحديد المعادن (مثل Ba, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V و Zn) بشكل كمي باستخدام مطياف بصري مقترن بالحث، وتم تحقيق دقة استرجاع تزيد عن 94%، ويمكن تحليل ثماني عينات في 25 دقيقة.

6.2.5.I مطيافية كتل أيونات الثانوية (TIME-OF-FLIGHT SECONDARY ION MASS SPECTROMETRY, TOF-SIMS)

تُستخدم TOF-SIMS بشكل متكرر في دراسات PVC، وفي غالبية الحالات تُحدد مورفولوجيا السطح للبوليمرات أو الخلائط [44]، وتُستخدم TOF-SIMS للمساعدة في تحديد تفاعلات الواجهة للبوليمر، وجودة اللحام،

بالإضافة إلى ذلك تُستخدم مطيافية كتلة الأيونات الثانوية، في PVC في دراسات تحديد المعادن الكيميائية التي يُعد SIMS حساساً جداً لها [45].

7.2.5.I تحليل الأشعة السينية (X-ray analysis)**1.7.2.5.I تحليل الأشعة السينية بزوايا صغيرة SAXS**

نظراً لأن PVC هو بوليمر شبه بلوري ذو بلورية منخفضة، فمن الصعب دراسته بواسطة تحليل الأشعة السينية، لذلك لا تُنشر سوى تقارير قليلة حول بلورية PVC، وقُدِّر حجم البلورات بـ 6.5 نانومتر^[46] متميزة ببعدها واحد وغير منتظمة في المستوى الاستوائي، ووصفت البنية الفوقية بأنها ليفية أو خيطية الشكل^[47]، واستُخدمت المذبيبات أيضاً لتقييم تأثير درجة حرارة التجميد على البنية المجهرية للـ PVC

يمكن أن تُخلط مركبات البولي كابرولاكتون (Poly(ϵ -caprolactone)) والبولي لاكتيد مع بعضها البعض، وتُظهر درجات حرارة انتقال زجاجي مختلفة، مما يؤدي إلى بنية ثلاثية الأبعاد^[48] تُعد مورفولوجيا المسام حرجة بالنسبة لأداء البطارية الأولى، خاصة مع كفاءة كولومبية لصبغة الحبر المدمجة في زجاجات الحبر^[49] إلى مستوى معين دون انحراف.

2.7.2.5.I تحليل الأشعة السينية بزوايا واسعة، WAXS أو WAXD

يمكن تحديد البلورية بواسطة WAXS، ويعتمد حساب قيم البلورية على منحنيات WAXD وفقاً لثلاثة شروط: يجب أن تكون العينة ذات توجيه صفري، يجب أن يكون المكون غير البلوري من منطقة WAXD معروفاً، ويجب أن يمثل المكون البلوري عدد وحدات الخلية غير المطابقة، ويمثل الوجود المحتمل لمنطقة شبه مورفولوجية وسطية تعقيداً إضافياً^[50]، وتحتوي وثائق بحث سابقة على ملاحظات قيمة تتعلق بأن البلورية في PVC تتراوح من 5 إلى 10%^[51].

يؤكد تفسير أنماط WAXS لـ PVC أن PVC يحتوي على طور بلوري متعامد يتكون من ثلاثيات سنيوتاكتيك في تركيب متعرج مستوي^[52]

5.3.I الطرق الكروماتوجرافية (CHROMATOGRAPHIC METHODS)**1.5.3.I كروماتوجرافيا الغازية (Gas chromatography)**

استُخدمت الكروماتوجرافيا الغازية (Gas chromatography) بشكل متكرر في دراسات PVC ولكن نادراً ما كانت تُستخدم بمفردها. تشمل التطبيقات التالية التي تم استكشافها^[35]:

- انبعاث الهيدروكربونات العطرية والكلورية من المواد المتحللة حرارياً.
- تطور ثاني أكسيد الكربون من التحلل الضوئي لـ PVC في وجود TiO_2
- HCl من PVC المتحلل حرارياً.
- استُخدمت كروماتوجرافيا الغاز المعكوسة أيضاً لدراسة:
- التفاعل بين البوليمر والحشوة.
- توافق الملدنات.

وفي جميع الطرق الأخرى استُخدمت الطرق المتصلة التي استُخدمت فيها الكروماتوجرافيا الغازية (GC) في فصل المركبات في مخاليط مختلفة، واستُخدمت GC للأغراض التالية:

- التحلل الحراري-GC (التحلل الحراري عند 500 درجة مئوية) لدراسة التركيبات المتطايرة^[53].
- التحلل الحراري-GC-MS - تُستخدم الغازات من التحلل الحراري لأغراض عديدة، مثل.
- الأنواع المتطايرة المتكونة أثناء التحلل بالأشعة فوق البنفسجية.
- كلوريد الفينيل في الماء من أنابيب المياه^[54]
- المواد المضافة في حشوات أغطية الجرار.
- الدياليل-تين من النيذ عن طريق استخلاص طور صلب-كروماتوجرافيا غازية مجهرية-MS.
- المدنات في دراسات البوليمرات الدقيقة لـ PVC التي اقترنت بالكروماتوجرافيا الغازية ومطيافية الكتلة^[55]
- كروماتوجرافيا الغاز ثنائية الأبعاد.

2.5.3.I كروماتوجرافيا السائل (LIQUID CHROMATOGRAPHY)

تُستخدم كروماتوجرافيا السائل عالية الأداء (High-pressure liquid chromatography, HPLC) بشكل شائع في تقييم المركبات عالية الوزن الجزيئي، والمضافات في PVC. تشمل التطبيقات التالية:

- تسرب المدنات من وحدات الغسيل الكلوي.
- هجرة المدنات من منتجات PVC التي يتم تقييمها بواسطة المتطوعين^[56].
- تحديد الأيونات المتكونة خلال تحلل PVC
- استخدمت كروماتوجرافيا السائل عالية الأداء ذات الطور العكسي (reverse-phase HPLC) لتحديد قابلية ذوبان المدنات في الماء^[53].

تغيرات الكتلة الجزيئية لـ PVC مع وبدون مثبت (ثاليميدو فينيل يوريا المشتق)^[57]

6.I تطبيقات بولي فينيل كلوريد (Polyvinyl Chloride Applications)

يُعد البولي فينيل كلوريد أحد أكثر اللدائن الاصطناعية (synthetic plastics) استخداماً على نطاق واسع في العالم، وذلك بفضل خصائصه المتعددة التي تشمل المتانة (durability)، ومقاومة الماء وهذه المزايا جعلت منه مادة أساسية لا غنى عنها في العديد من الصناعات، حيث تتراوح استخداماته من المنتجات اليومية إلى التطبيقات الصناعية المعقدة، ونستعرض فيما يلي أبرز وأهم مجالات تطبيق هذه المادة المتنوعة^[58]:

1.6.I البناء (construction):

على الصعيد العالمي، يُستخدم حالياً أكثر من 50% من البولي فينيل كلوريد المعالج (processed PVC) في قطاع الإنشاءات (construction)، وذلك في منتجات متنوعة مثل الأنابيب (pipes)، والأسلاك (wires)، والأرضيات (flooring)، كمادة بناء، يوفر PVC مزايا عديدة منها الاقتصاد (economy)، وسهولة التركيب مقارنة بمواد البناء التقليدية الأخرى^[59]

1.1.6.I. أنابيب البولي فينيل كلوريد (PVC Pipes)

بسبب مقاومة البولي فينيل كلوريد (PVC) الفطرية للماء (water resistance)، يُستخدم في صنع معاطف المطر (raincoats) وستائر الدش (shower curtains)، وبطبيعة الحال، بشكل خاص في أنابيب المياه (water pipes)، ويُستخدم PVC على نطاق واسع في أنابيب إمدادات المياه البلدية وما إلى ذلك، و يعود ذلك إلى أن خصائصه الميكانيكية

تحتوي أنظمة السباكة المنزلية على أنواع مختلفة من مواد الأنابيب لاستخدامات متنوعة، مثل إمدادات المياه المنزلية، وتصريف النفايات، وهكذا يُفضل استخدام PVC كبلستيك صلب (rigid plastic) في خطوط صرف النفايات الصحية، وأنابيب التهوية (vent pipes)، ويمكن قطع أنبوب PVC الصلب بسهولة (بواسطة منشار حديدي - hacksaw أو قاطع أنابيب - pipe cutter) وتركيبه، وكثيراً ما يُستخدم لإصلاح أقسام من أنابيب صرف الحديد الزهر القديمة المكسورة، ويمكن ربط أقسامه ميكانيكياً (باستخدام وصلات ضغط بلاستيكية -سهولة الإزالة لاحقاً) أو بشكل دائم (باستخدام المذيب الكيميائي الخاص - chemical solvent) الموضح في الشكل (23.I)



الشكل (23.I): أنابيب وتوصيلات PVC [58]

يُتوقع أن تستمر أنابيب PVC لفترة طويلة بشكل ملحوظ في الظروف العادية، مما يقلل من تكاليف الصيانة (maintenance costs) والتأثير البيئي (environmental impact) [58]

2.1.6.I. مقاطع كلوريد متعدد الفايينيل (PVC profiles)

سبب المستوى العالي من أداء المنتج وتُستخدم مقاطع كلوريد متعدد الفايينيل غير الملدن (uPVC profiles) في إطارات النوافذ والأبواب، والبيوت الزجاجية الملحقة بالمنازل (conservatories)، وغيرها.

يقدم كلوريد متعدد الفايينيل لجميع هذه التطبيقات بديلاً خفيف الوزن (lightweight)، لا يحتاج إلى صيانة (maintenance-free)، وفعالاً من حيث التكلفة (cost-effective)، ومتوفرًا بمجموعة من



الشكل (24.I): منزل حديث على الطراز التودربي (Tudor Revival house)، مزود بمزاريب (gutters)

وأنابيب تصريف (downpipes) من مادة البولي فينيل كلوريد، وواجهة (fascia)، وتقليد زخرفي "نصف خشبي" (half-timbering)، ونوافذ (windows)، وأبواب^[58]

بالإضافة إلى خصائص العزل الحراري (thermal insulation) والصوتي الفعالة (acoustic insulation)، وبحيث حل بالفعل محل المواد التقليدية (traditional materials) مثل الخشب، والفولاذ (steel)، والألمنيوم (aluminium) التي كانت مستخدمة لفترة طويلة.

من المتوقع أن تدوم مقاطع نوافذ كلوريد متعدد الفايثيل لأكثر من 40 عاماً في الظروف العادية، مما يقلل بشكل ملحوظ من تكاليف الصيانة (maintenance costs)، كما يتبين من كما هو مبين في **الجدول (11.I)**، فإن كلوريد متعدد الفايثيل غير الملدن يمتلك أقل قيم لمعامل التوصيل الحراري (k) (وبالتالي أعلى قيم للمقاومة الحرارية R)، مما يعني أنه عازل حراري (thermal insulator) أكثر فعالية بكثير من الألمنيوم، والفولاذ، والخشب.

الجدول (11.I): بعض خصائص العزل الحراري لمواد مقطعية مختارة.^[58]

المادة	قيمة الموصلية (K)	القيم العازلة (R)
UPVC	0.21 (كمراجع عازل مثالي، لوح عزل رغوة البولي يوريثان، (K=0.17)	4.80
خشب (جاف)	0.33	30.03
ألومنيوم (6061)	1160.00	0.00086
ألومنيوم (5052)	960.00	0.00104

3.1.6.I. أرضيات وبلاط البولي فينيل كلوريد (PVC floors and tiles)

أرضيات وبلاط (PVC flooring and tiles) تحظى بشعبية كبيرة للاستخدامات السكنية (residential uses) في أماكن مثل المرائب (garages) وأي مكان يحتاج إلى أرضية متينة (durable flooring)، ويمكنها تحمل الظروف البيئية القاسية (harsh environmental conditions) والأحمال

الثقيلة (heavy loads)، وتوفر هذه الأرضيات حلولاً مقاومة للماء (waterproof) وعازلة للصوت (sound insulating)، وتُعد خياراً طبيعياً للمباني ذات المساحات الكبيرة حيث المتانة والصيانة المنخفضة (low maintenance) أمران حيويان، وتوفر أرضيات الفينيل حلولاً فعالة من حيث التكلفة (cost-effective) للمناطق التي تحتوي على معدات كهربائية وحاسوبية حساسة بفضل درجاتها "المضادة للكهرباء الساكنة" (anti-static grades)،

4.1.6.I ألواح التغطية الجانبية من PVC (PVC Siding)

ألواح التغطية الجانبية من (PVC Siding) هي كسوة بلاستيكية (plastic cladding) للمنزل تُستخدم للحماية من العوامل الجوية (weather protection) والعزل (insulation) والديكور الخارجي (exterior decoration)، ومنذ أواخر الخمسينات، أصبحت ألواح PVC التغطية الجانبية الأكثر شيوعاً في البناء السكني (residential construction) بالولايات المتحدة وكندا، كبديل للمواد التقليدية (traditional materials) مثل الخشب والألمنيوم

5.16.I بطانات بولي فينيل كلوريد (PVC liners)

تستفيد بطانات البولي فينيل كلوريد (PVC liners) من مزيج خصائصها الكيميائية والفيزيائية الجيدة (good chemical and physical properties)، بالإضافة إلى سهولة لحامها بالحرارة (heat welding)، وهناك العديد من تطبيقات بطانات PVC. تُستخدم الأغشية الجيولوجية (Geo-membranes) على نطاق واسع في تطبيقات مثل بطانات مدافن النفايات (landfill liners)، وغيرها الكثير.

ذُفقت ثبت أن أنظمة بطانات الـ PVC المرنة (flexible PVC liner systems) المستخدمة لعزل خزانات مياه الشرب (drinking water reservoirs) في المدن تزيد من عمر هذه الخزانات بشكل كبير^[60]

تُعد الأقمشة الجيولوجية (Geo-fabrics) أنظمة مرتبطة بالأقمشة المنفذة (permeable fabrics)، والتي عند استخدامها في التربة (soil)، تتمتع بالقدرة على الفصل (separation) أو الترشيح.

2.6.I الطلاء والأقمشة الصناعية (Coating and Industrial Fabrics)

يُشكل PVC مادة رئيسية في إنتاج المواد المطلية (Coated Materials) التي تعتمد على الأقمشة المنسوجة، وأثبتت هذه المواد فعاليتها وملاءمتها لمجموعة واسعة من الأقمشة الصناعية، حيث تمنحها خصائص المتانة، المرونة، ومقاومة الماء^[61].

- الأغطية المشمعية (Tarpaulins)
- المظلات/الخيمات الشمسية (Awnings)
- مواد الخيام (Tentage)
- مجاري التهوية (Ventilation Ducting)

3.6.I. التعبئة والتغليف الغذائي (Food Packaging)

يُعتبر البولي فينيل كلوريد (PVC) أحد المواد اللدائن الحرارية الرئيسية (Major Thermoplastic Materials) واسعة الاستخدام في تعبئة المواد الغذائية (Food Packaging) عبر أوروبا الغربية (Western Europe) وفي جميع أنحاء العالم، وتُستخدم أربعة أنواع أساسية لتغليف مجموعة واسعة من الأغذية^[62]:

- الزجاجات (Bottles): تُستخدم لتعبئة حوالي 12 ألف طن من المشروبات مثل عصائر الفاكهة، وزيوت الطهي، والمياه المعدنية.
- الرقائق الصلبة المشكلة بالحرارة (Rigid Thermoformed Foil): تُستخدم لحوالي 12 ألف طن من الحلويات، البسكويت، الكعك، ومنتجات الألبان.
- الغلاف اللاصق (Cling Film): يُستخدم لحوالي 10 آلاف طن من اللحوم الطازجة، الدواجن، الفاكهة، الخضروات، والجبن.
- أغطية الأوعية (Cap Sealing): تُستخدم لحوالي 3 آلاف طن من المشروبات الغازية والمربيات.

4.6.I. الطب والرعاية الصحية (Medicine and Healthcare)

البولي فينيل كلوريد (PVC) الملدن يُعد مادة أساسية ورائدة في قطاع الرعاية الصحية (Healthcare) العالمي، حيث يشكل ما يقرب من 25% من إجمالي المواد البوليمرية المستخدمة في الأجهزة الطبية^[63] (Medical Devices)، ويستخدم PVC المرن على نطاق واسع في تصنيع أكياس تخزين الدم (Blood Bags) ومكوناته، ومجموعات تجاوز القلب والرئة (Heart-Lung Bypass Sets)، أنابيب القصبة الهوائية (Endotracheal Tubes)، مجموعات توصيل المحاليل الوريدية (Intravenous Solution Dispensing Sets)، أنابيب الدم، وأكياس البول،

5.6.I. تطبيقات هندسية وبيئية (Engineering and Environmental Applications)

يُستخدم PVC في مشاريع البنية التحتية الكبرى والطول البيئية المتخصصة بفضل مزيج خصائصه الكيميائية والفيزيائية الجيدة، بالإضافة إلى سهولة لحامه بالحرارة (heat welding) أو بالترددات اللاسلكية (Radio Frequency - RF)^[60].

- الأغشية الجيولوجية (Geo-membranes): تُستخدم على نطاق واسع في تطبيقات مثل بطانات مدافن النفايات (landfill liners)، وبطانات احتواء النفايات الثانوية (secondary containment liners)، وبطانات البرك (pond liners) للمركبات الخطرة وغير الخطرة على حد سواء، وبطانات البحيرات الاصطناعية (artificial lake liners)، وغيرها الكثير.
- الأقمشة الجيولوجية (Geo-fabrics) أو المنسوجات الأرضية (geotextiles): تُعد أنظمة مرتبطة بالأقمشة المنفذة (permeable fabrics)، والتي عند استخدامها في التربة (soil)،

تتمتع بالقدرة على الفصل (separation)، الترشيح (filtration)، التعزيز (reinforcement)، الحماية (protection)، أو الصرف (drainage). كما ثبت أن أنظمة بطانات الـ PVC المرنة (flexible PVC liner systems) تُعد حلاً فعالاً لعزل خزانات مياه الشرب (drinking water reservoirs) في المدن، مما يساهم بشكل كبير في زيادة عمر هذه الخزانات.

6.6.6.I استخدامات متنوعة أخرى (Other Diverse Applications)

1.6.6.I عزل أسلاك وكابلات البولي فينيل كلوريد (PVC Insulation, Wires and Cables) يُستخدم الـ pPVC (البولي فينيل كلوريد الملدن) بشكل شائع وواسع الانتشار كمادة عازلة (insulating material) لـ الأسلاك والكابلات الكهربائية (electrical wires and cables)، وتُعد هذه التطبيقات حيوية لتوفير العزل الكهربائي (electrical insulation) اللازم لضمان السلامة ومنع التسرب الحالي [58].

2.6.6.I التطبيقات المنزلية والتجارية (Home and commercial applications)

يدخل الـ PVC في صناعات متعددة داخل المنازل (homes) وفي القطاع التجاري، ويشمل ذلك صناعة الستائر (curtains)، بالإضافة إلى السجاد المدعوم بالفينيل (vinyl-backed carpeting) الذي يعزز من مقاومته للماء، وكما يُستخدم الـ PVC في تصنيع الأسوار (fencing) الخارجية لمقاومته العالية للعوامل الجوية.

3.6.6.I الملحقات الإلكترونية (Electronic Accessories)

يُستخدم الـ PVC كمركب أساسي في تصنيع الملحقات أو الأغشية الإلكترونية المحمولة، ومن خلال عمليات دمج محددة، يمكن لـ PVC أن يكتسب خصائص فريدة مثل "التنظيف بالامتصاص" (absorptive cleaning)، التي تُمكنه من امتصاص جزيئات الغبار (dust particles) والبكتيريا (bacteria)، مما يعزز من نظافة وأمان هذه الملحقات.

المراجع

- K. Mulder and M. Knot, "PVC plastic: a history of systems development and entrenchment," *Technology in Society*, vol. 23, pp. 265-286, 2001 [1]
- M. Kaufman, *The History of PVC: The Chemical and Industrial Production of Polyvinyl Chloride*: Maclaren, 196 [2]
- Y. Furukawa, *Staudinger, carothers, and the emergence of macromolecular chemistry*: The University of Oklahoma, 1983 [3]
- W. Titow, "Cellular PVC Materials and Products," in *PVC Technology*, ed: [4]
.Springer, 1984, pp. 1067-1102
- C. M. Abreu, A. C. Fonseca, N. M. Rocha, J. T. Guthrie, A. C. Serra, and J. [5]
F. Coelho, "Reversible deactivation radical polymerization of vinyl chloride," in *Reversible Deactivation Radical Polymerization: Mechanisms and Synthetic Methodologies*, ed: ACS Publications, 2018, pp. 227-261
- N. S. Isaacs, "Physical organic chemistry," (*No Title*), 1995 [6]
- K. Endo, "Synthesis and structure of poly (vinyl chloride)," *Progress in [7]
Polymer science*, vol. 27, pp. 2021-2054, 2002
- J. Purmova, K. F. Pauwels, W. Van Zoelen, E. J. Vorenkamp, A. J. [8]
Schouten, and M. L. Coote, "New insight into the formation of structural defects in poly (vinyl chloride)," *Macromolecules*, vol. 38, pp. 6352-6366, 2005
- T. Xie, A. Hamielec, P. Wood, and D. Woods, "Suspension, bulk, and [9]
emulsion polymerization of vinyl chloride—Mechanism, kinetics, and reactor modelling," *Journal of Vinyl Technology*, vol. 13, pp. 2-25, 1991
- A. Crosato-Arnaldi, P. Gasparini, and G. Talamini, "The bulk and [10]
suspension polymerization of vinyl chloride," *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 117, pp. 140-152, 1968
- J. Ugelstad, H. Fløgstad, T. Hertzberg, and E. Sund, "On the bulk [11]
polymerization of vinyl chloride," *Die Makromolekulare Chemie*: vol. 164, pp. 171-181, 1973 *Macromolecular Chemistry and Physics*
- A. Hamielec, R. Gomez-Vaillard, and F. Marten, "Diffusion-controlled free [12]
radical polymerization. effect on polymerization rate and molecular properties of polyvinyl chloride," *Journal of Macromolecular Science—* vol. 17, pp. 1005-1020, 1982 *Chemistry*
- G. Talamini, A. Visentini, and J. Kerr, "Bulk and suspension polymerization [13]
of vinyl chloride: the two-phase model," *Polymer*, vol. 39, pp. 1879-1891, 1998
- G. Talamini, J. Kerr, and A. Visentini, "Bulk and suspension polymerisation [14]
of vinyl chloride at high conversion," *Polymer*, vol. 39, pp. 4379-4384, 1998
- N. G. Gaylord and M. Nagler, "Suspension polymerization of vinyl chloride [15]
with peroxyester-stannous chloride catalyst system," *Polymer Bulletin*, vol. 8, pp. 395-399, 1982

- M. Ravey, "JA Waterman, LM Shorr, and M. Kramer," *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, vol. 12, p. 2821, 1974 [16]
- M. Zerfa and B. Brooks, "Experimental investigation of vinyl chloride drop behavior during suspension polymerization," *Journal of applied polymer science*, vol. 65, pp. 127-134, 1997 [17]
- C. Kiparissides, G. Daskalakis, D. Achilias, and E. Sidiropoulou, "Dynamic simulation of industrial poly (vinyl chloride) batch suspension polymerization reactors," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 36, pp. 1253-1267, 1997 [18]
- J. Ugelstad, P. Mork, P. Dahl, and P. Rangnes, "A kinetic investigation of the emulsion polymerization of vinyl chloride," in *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 1969, pp. 49-68 [19]
- E. Peggion, F. Testa, and G. Talamini, "A kinetic study on the emulsion polymerization of vinyl chloride," *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 71, pp. 173-183, 1964 [20]
- S. Omi, E. Shiiyama, K. I. Sakurai, H. Yoshimoto, M. Iso, A. Nakano, *et al.*, "Modification of polyvinyl chloride-vinyl acetate latex by seed emulsion polymerization of acrylic monomers," *Polymer international*, vol. 30, pp. 271-279, 1993 [21]
- and M. Morbidelli, S. Forcolin, A. Marconi, A. Ghielmi, A. Butté, G. Storti "Coagulation phenomena in emulsion polymerisation of vinyl chloride," *Plastics, rubber and composites*, vol. 28, pp. 109-115, 1999 [22]
- B. Sæthre and M. Gilbert, "Peroxide crosslinking of plasticized poly (vinyl chloride)," *Polymer*, vol. 37, pp. 3379-3386, 1996 [23]
- G. Wypych, *PVC formulary*: Elsevier, 2025 [24]
- J. Chen, Z. Liu, X. Nie, Y. Zhou, J. Jiang, and R. E. Murray, "Plasticizers derived from cardanol: synthesis and plasticization properties for polyvinyl chloride (PVC)," *Journal of Polymer Research*, vol. 25, pp. 1-14, 2018 [25]
- S. V. Levchik and E. D. Weil, "Overview of the recent literature on flame retardancy and smoke suppression in PVC," *Polymers for advanced technologies*, vol. 16, pp. 707-716, 2005 [26]
- M. Edraki, M. Sheydaei, E. Alinia-Ahandani, and E. Nezhadghaffar-Borhani, "Polyvinyl chloride: chemical modification and investigation of structural and thermal properties," *Journal of Sulfur Chemistry*, vol. 42, pp. 397-409, 2021 [27]
- H. E. Wiebking, "The performance of ultrafine talc in rigid PVC," *Journal of Vinyl and Additive Technology*, vol. 2, pp. 187-189, 1996 [28]
- F. Yang and V. Hlavacek, "Improvement of PVC wearability by addition of additives," *Powder technology*, vol. 103, pp. 182-188, 1999 [29]
- S. Mansour, B. Iskander, and L. Nasrat, "Effect of various temperature environments on the performance of PVC/ATH composites as insulating material," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 45, pp. 857-863, 2006 [30]

- Tian, "Flame retardant property of Sb₂O₃/SnO₂ and their synergism in flexible PVC," *Journal of fire sciences*, vol. 24, pp. 195-210, 2006 [31]
- G. Wypych, *Handbook of UV degradation and stabilization*: ChemTec Publishing, 2020 [32]
- C. Chen, R. Wesson, J. Collier, and Y. Lo, "Studies of rigid poly (vinyl chloride)(PVC) compounds. IV. Fusion characteristics and morphology analyses," *Journal of applied polymer science*, vol. 58, pp. 1107-1115, 1995 [33]
- for rigid PVC L. J. Effler and M. T. Berard, "Enhanced impact modifier formulations," *Journal of Vinyl and Additive Technology*, vol. 9, pp. 19-25, 2003 [34]
- .G. Wypych, *PVC degradation and stabilization*: Elsevier, 2025 [35]
- R. Font, A. Gálvez, J. Moltó, A. Fullana, and I. Aracil, "Formation of compounds in the combustion of PVC with iron polychlorinated nanoparticles," *Chemosphere*, vol. 78, pp. 152-159, 2010 [36]
- N. Yagoubi, A. Baillet, B. Legendre, A. Rabaron, and D. Ferrier, "β-radiation effects on PVC materials: Methodology for studying chemical modifications," *Journal of applied polymer science*, vol. 54, pp. 1043-1048, 1994 [37]
- R. Sanderson, D. Schneider, and I. Schreuder, "Synthesis and evaluation of dialkyl furan-2, 5-dicarboxylates as plasticizers for PVC," *Journal of applied polymer science*, vol. 5, pp. 1785-1793, 1994 [38]
- W. Barendswaard, J. Moonen, and M. Neilen, "Analysis of polymer stabilizers by means of solid state NMR: some case studies," *Analytica chimica acta*, vol. 283, pp. 1007-1024, 1993 [39]
- thermal stabilisation of PVC by J. W. Burley, "Mechanistic aspects of the organotin compounds," *Applied organometallic chemistry*, vol. 1, pp. 95-113, 1987 [40]
- W. Starnes Jr, "Mechanistic aspects of the degradation and stabilization of poly (vinyl chloride)," *Developments in polymer degradation*, vol. 3, pp. 135, 1981 [41]
- W. Starnes, F. Schilling, I. Plitz, R. Cais, and F. Bovey, "Detailed microstructure and concentration of the chlorinated n-butyl branches in poly (vinyl chloride)," *Polymer Bulletin*, vol. 4, pp. 555-562, 1981 [42]
- L. S. Pereira, M. F. Pedrotti, T. M. Miceli, J. S. Pereira, and E. M. Flores, "Determination of elemental impurities in poly (vinyl chloride) by inductively coupled plasma optical emission spectrometry," *Talanta*, vol. 152, pp. 371-377, 2016 [43]
- J. E. Weier, "The influence of acrylic impact modifiers on the weld strength of extruded rigid PVC," *Journal of Vinyl and Additive Technology*, vol. 3, pp. 21-27, 1997 [44]
- A. Van den Berg, P. D. Van der Wal, M. Skowronska-Ptasinska, E. J. Bergveld, "Nature of anionic sites in PVC," *Polymer*, vol. 34, pp. 100-105, 1993 [45]
- Sudholter, D. N. Reinhoudt, and P

- plasticized poly (vinyl chloride) membranes," *Analytical chemistry*, vol. 59, pp. 2827-2829, 1987
- H. Utschick, M. Ritz, H.-J. Mallon, M. Arnold, W. Ludwig, A. Kettrup, *et al.*, "Investigations on the thermal degradation of post-chlorinated polyvinyl chloride," *Thermochimica acta*, vol. 234, pp. 139-151, 1994
- A. Ferrero and E. Ferracini, "X-ray study of microstructure of slightly plasticized poly-(vinylchloride)(PVC)," *Colloid and Polymer Science*, vol. 265, pp. 498-505, 1987
- W. Liu, R. Zhang, M. Huang, X. Dong, W. Xu, N. Ray, *et al.*, "Design and structural study of a triple-shape memory PCL/PVC blend," *Polymer*, vol. 104, pp. 115-122, 2016
- A. Tyagi, P. Verma, and S. Puravankara, "Effect of pore morphology on the enhanced potassium storage in hard carbon derived from polyvinyl chloride for K-ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 464, p. 142903, 2023
- S. J. Guerrero, H. Veloso, and E. Randon, "On the analysis of wide-angle X-ray diffraction curves of poly (vinyl chloride) samples," *Polymer*, vol. 31, pp. 1615-1622, 1990
- B. Diego, L. David, E. Girard-Reydet, J. M. Lucas, and O. Denizart, "Multiscale morphology and thermo-mechanical history of poly (vinyl chloride)(PVC)," *Polymer international*, vol. 53, pp. 515-522, 2004
- K. Pielichowski and B. Świerz-Motysia, "Influence of polyesterurethane plasticizer on the kinetics of poly (vinyl chloride) decomposition process," *Journal of thermal analysis and calorimetry*, vol. 83, pp. 207-212, 2006
- P. Carty, D. Price, and G. John Milnes, "Chlorinated poly (vinyl chloride) and plasticized chlorinated poly (vinyl chloride)—thermal decomposition studies," *Journal of Vinyl and Additive Technology*, vol. 8, pp. 227-237, 2002
- M. Beardsley and C. D. Adams, "Modeling and control of vinyl chloride in drinking water distribution systems," *Journal of Environmental Engineering*, vol. 129, pp. 844-851, 2003
- X. Chen, Y. Xie, J. Wang, Z. Shi, J. Zhang, H. Wei, *et al.*, "Presence of different microplastics promotes greenhouse gas emissions and alters the microbial community composition of farmland soil," *Science of the Total Environment*, vol. 879, p. 162967, 2023
- M. I. Tavares, E. E. Monteiro, R. K. Harris, and A. M. Kenwright, "NMR study of plasticized PVC," *European polymer journal*, vol. 30, pp. 1089-1095, 1994
- I. Jakubowicz and K. Möller, "An FTIR, impact strength and thermal analysis investigation of a PVC window frame naturally aged for 20 years," *Polymer degradation and stability*, vol. 36, pp. 111-120, 1992
- G. Akovali, "Plastic materials: polyvinyl chloride (PVC)," in *Toxicity of building materials*, ed: Elsevier, 2012, pp. 23-53
- J. Thornton, "Environmental impacts of polyvinyl chloride (PVC) building materials," *Washington, DC: Healthy Building Network*, 2002

- F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, and A. Fucic, *Toxicity of building materials*: [60]
Elsevier, 2012
- E. Mattinson, "The coating of fabrics with PVC," *Journal of the Textile* [61]
.P698, 1960-690 *Institute Proceedings*, vol. 51, pp. P
- S. Gad, M. Mohamed, M. E. El-Zalaki, and S. Z. Mohasseb, "Effect of [62]
processing on phosphorus and phytic acid contents of some Egyptian
.varieties of legumes," *Food Chemistry*, vol. 8, pp. 11-19, 1982
- C. Blass, C. Jones, and J. Courtney, "Biomaterials for blood tubing: the [63]
application of plasticised poly (vinyl chloride)," vol. 15, ed: SAGE
.Publications Sage UK: London, England, 1992, pp. 200-203
- R. J. Jaeger and R. J. Rubin, "Plasticizers from plastic devices: extraction, [64]
metabolism, and accumulation by biological systems," *Science*, vol. 170,
.pp. 460-462, 1970
- J. A. Thomas, M. J. Thomas, and S. D. Gangolli, "Biological effects of di- [65]
(2-ethylhexyl) phthalate and other phthalic acid esters," *CRC critical*
.reviews in toxicology, vol. 13, pp. 283-317, 1984
- R. Ahmed, S. Price, P. Grasso, and R. Hinton, "Hepatic nuclear and [66]
cytoplasmic effects following intermittent feeding of rats with di (2-
ethylhexyl) phthalate," *Food and chemical toxicology*, vol. 28, pp. 427-434,
.9901

الفصل الثاني : نون

حسابات الفضة

تمهيد

لطالما عُرِفَت الفضة بخصائصها الفريدة، والتي تراوحت استخداماتها من العملات والمجوهرات إلى التطبيقات الطبية على مر العصور ولكن عندما يتم تصغير الفضة إلى مقياس النانو، أي بمئات آلاف المرات أصغر من شعرة الإنسان، فإنها تكتسب خصائص استثنائية لم تكن موجودة في شكلها الأكبر، وهذه الجسيمات النانوية الفضية (Ag NPs) تُعد ثورة في علم المواد، فهي تجمع بين التاريخ العريق للفضة والمستقبل الواعد لتقنية النانو، وهذا التمهيد سيأخذنا في رحلة سريعة لاستكشاف هذه المادة المذهلة، من طريقة تحضيرها إلى خصائصها غير العادية، مروراً ببعض تطبيقاتها المتنوعة التي تُحدث فرقاً في حياتنا اليومية.

1.II. لمحة تاريخية

الفضة النانوية (Nanosilver) ليس بالشيء الجديد، ففي وقت مبكر يعود إلى عام 1889، وذكر ليا (Lea)^[1] أول عملية تحضير لغروي الفضة المستقر بالسترات (citrate)، وعلى الرغم من أنه لم يتم تسجيله رسمياً أو تحت مسمى "نانو" إلا أن الأدبيات تظهر أن غرويات الفضة (silver colloids) قد استخدمت في المجال الطبي لأكثر من 100 عام منذ عام 1897 تحت اسم "كولارجول" (Collargol)، وقد تم تسجيل أول منتج فضي مبيد للجراثيم باسم "ألجيدين" (Algaedyn) في عام 1954 في الولايات المتحدة، ولا يزال يُستخدم في المطهرات (disinfectants) اليوم، وخلال العقدين الماضيين فتح تقدم تكنولوجيا النانو (nanotechnology) آفاقاً جديدة لجسيمات الفضة النانوية (AgNPs)، فلكونها في بُعد النانو، وتُظهر جسيمات الفضة النانوية العديد من الخصائص الفريدة مقارنة بالمعدن في حالته الكتلية، مما أثار اهتماماً كبيراً في تطوير تطبيقات جديدة.

2.II. تعريف جسيمات الفضة النانوية (AgNPs)

بشكل عام، جسيمات الفضة النانوية (AgNPs) هي جسيمات فضية يتراوح حجمها بين 1 و100 نانومتر، وتمتلك خصائص فريدة مثل الخصائص الكهربائية والبصرية والمغناطيسية، مما يمنحها نطاقاً واسعاً من التطبيقات^[2]، وتعتبر الكيمياء الخضراء (Green Chemistry) نهجاً مشجعاً يستخدم بشكل أساسي الفضة النانوية (Silver Nanoparticles) جنباً إلى جنب مع الجزيئات الحيوية الطبيعية مثل السكريات المتعددة (Polysaccharides) وكاشف تولنز (Tollens' Reagent)، مما يتغلب على عيوب الطرق التقليدية وينتج جسيمات فضة نانوية صديقة للبيئة وغير سامة وفعالة من حيث التكلفة، وتعرف

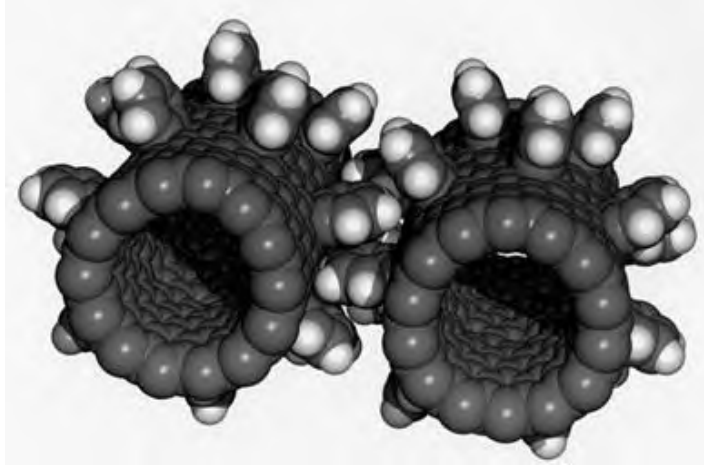
الفضة أيضاً بأنها "قليلة الديناميكية" (oligodynamic) بسبب قدرتها على قتل البكتيريا بتركيزات قليلة جداً، ولهذا السبب فقد استخدمت على نطاق واسع في المنتجات الطبية^[3].



الشكل (1.11): جسيمات الفضة النانوية (Silver Nanoparticles).

3.11. التركيب الكيميائي

تتكوّن نانو جسيمات الفضة (AgNPs) أساساً من نواة معدنية من الفضة (Ag°) وهي التي تُشكّل البنية الكيميائية الأساسية للمركب، وغالباً ما تُحيط بهذه النواة طبقة خارجية تُعرف باسم الطبقة الطلائية أو الغلاف (Capping Layer)، وتكون مسؤولة عن التحكم في نمو الجسيمات، ومنع تكتلها، وكذلك ضبط تفاعلاتها البيولوجية.



الشكل (2.11): شكل توضيحي لجسيمات الفضة النانوية (Silver Nanoparticles).

1.3.11. النواة

تتكوّن النواة من فضة معدنية نقية (Ag°)، وقد تتعرض أسطحها الخارجية لعمليات أكسدة جزئية تؤدي إلى تكون أنواع مختلفة من أكاسيد الفضة، وذلك حسب ظروف التحضير واختلاف البيئة الكيميائية المحيطة^[4].

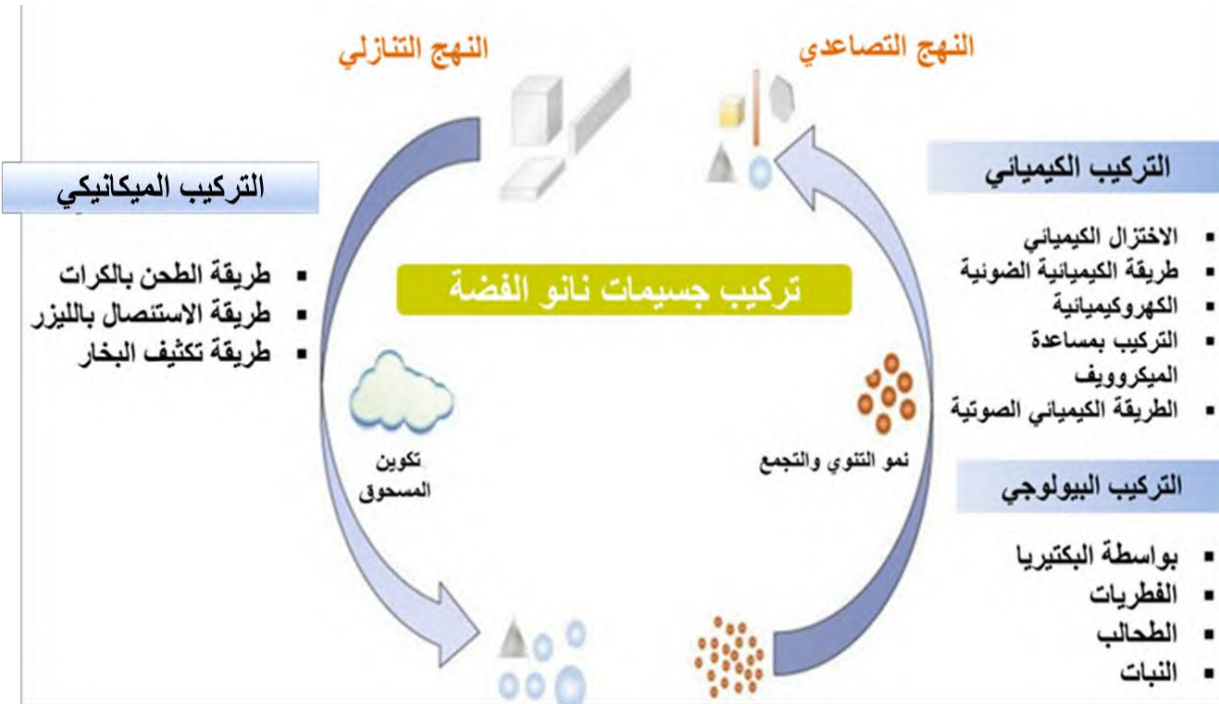
2.3.II. الطبقة الطلائية (Capping Layer)

تُحدد هذه الطبقة كيمياء سطح الجسيم النانوي، وتؤثر بشدة على استقراره، وقابليته للتشتت، وفعاليتها البيولوجية، ومن أكثر المواد الطلائية شيوعاً:

- بولي فينيل بايروليديون (Polyvinylpyrrolidone – PVP): يُستخدم لتثبيت الجسيمات عبر حواجز ستيرية (Steric Barriers)، ويقلل من سُميّتها البيولوجية (Biological Toxicity) [5].
- سترات الصوديوم (Trisodium Citrate): يعمل كمخترل ومثبت، ويُستخدم بشكل شائع في التحضيرات الكيميائية الرطبة لضبط الحجم والتوزيع [6].
- مستخلصات نباتية (Phytochemicals): تُستخدم في التحضير الأخضر (Green Synthesis)، وتوفر عوامل مختزلة وطلائية طبيعية مثل الفلافونويدات (Flavonoids) والبوليفينولات (Polyphenols) مما يُحسّن التوافق الحيوي للجسيمات [7].

4.II. تحضير جسيمات نانو فضة

تمت من خلال عدة طرق نذكر منها:



الشكل (3.II): تحضير جسيمات الفضة النانوية: نهج تنازلي ونهج تصاعدي.

II.1.4. الطريقة الميكانيكية:

يمكن للطريقة الفيزيائية إنتاج جسيمات نانوية بسرعة وبتوزيع حجم منتظم ونقاء عال، ويتم تصنيع الجسيمات النانوية^[8] عن طريق الرش (Sputtering) والتبخير (Evaporation) تعتبر عمليتين في الترسيب الفيزيائي للبخار يشير الرش إلى قصف مادة طلاء مستهدفة بشحنة كهربائية عالية الطاقة لذرة أو جزيء يمكن ترسيبه على الركيزة، وبينما يشير التبخير إلى تسخين مادة الطلاء إلى نقطة الغليان في بيئة فراغ والتبخير، وترتفع المادة المتبخرة في غرفة الفراغ وتتكثف على الركيزة، وعلى الرغم من أن التحضير الفيزيائي يمكن أن ينتج جسيمات الفضة النانوية على نطاق واسع، إلا أن هذه الجسيمات قد تتكثف وتشكل جسيمات كبيرة الحجم مما سيؤثر على التطبيقات اللاحقة، ولتجنب إعادة تكثف جسيمات الفضة النانوية يتم استخدام بعض المثبتات للحصول على غرويات مستقرة (Stable colloids) من جسيمات الفضة النانوية.

II.1.1.4. طريقة الطحن الكروي

تعتمد تقنية الطحن الكروي الميكانيكية على وضع كرات طحن ومواد معدنية بنسبة كتلة محددة بالإضافة إلى غاز (gas) في وعاء يدور بسرعة عالية، بينما يلعب وقت الطحن وسرعة الدوران والوسط الجوي أثناء عملية الطحن الكروي أدواراً أساسية في مورفولوجيا (morphology) المواد المعدنية، ويرتبط وقت الطحن المناسب ارتباطاً وثيقاً بإنتاج جزيئات ذات حجم مرضٍ، وكلما كان حجم الجزيئات أصغر زادت طاقة السطح، وبالتالي تفضل الجزيئات التكتل (agglomeration)، وتؤثر درجة حرارة المسحوق في عملية الطحن الكروي على الانتشار وطور الجسيمات النانوية بشكل عام تميل درجة الحرارة الأعلى للمسحوق إلى تحضير مركبات بين فلزية (intermetallic compounds)، بينما تميل درجة الحرارة المنخفضة إلى الحصول على أطوار غير متبلورة ونانوية بلورية^[9].

II.2.1.4. طريقة التفريغ بالقوس الكهربائي

يتكون جهاز التفريغ بالقوس الكهربائي (Electric Arc Discharge device) من مصدر طاقة تيار مستمر موصول بين قضيبين من الفضة (Silver) مغمورين في سائل عازلة^[10]، وخلال عملية التفريغ بالقوس الكهربائي يتآكل قطب الفضة في الوسط العازل، كما يتبخر سطح قطب الفضة بسبب ارتفاع درجة الحرارة بالقرب من القطب، بعد ذلك يتكثف بخار الفضة ليتحول إلى جسيمات فضة نانوية

(AgNPs) ويبقى معلقاً في السائل العازل، ويتميز هذا الجهاز بقدرته على إنتاج جسيمات فضة نانوية نقية باستخدام جهاز بسيط ومنخفض التكلفة.

3.1.4.II. طريقة الاستئصال بالليزر

تشير طريقة الاستئصال بالليزر (Laser Ablation method) إلى استخدام ليزر نبضي (pulsed laser) لتسخين كتلة معدنية مستهدفة مغمورة في الماء أو مذيب عضوي بشكل فوري لتكوين سحابة بلازما (plasma cloud)، يلي ذلك عملية تنوي (nucleation) وتكوين لجزيئات معدنية أثناء تبريد سحابة البلازما، وينتج عن ذلك في النهاية تجمعات نانوية، وخلال عملية الاستئصال بالليزر، ويمكن للجسيمات النانوية امتصاص الفوتونات (photon absorption) عبر مسارات متعددة، تشمل إثارة البلازمون (plasmon excitation) والانتقالات بين النطاقات، وامتصاص الفوتونات المتعددة، والتي ترتبط ارتباطاً وثيقاً بوقت النبضة، والطول الموجي لليزر، وكثافة طاقة الليزر وقد تؤثر هذه العوامل، بالإضافة إلى نوع الوسط المائي، على خصائص الجسيمات النانوية، كما أن ظروف التحضير المختلفة، مثل كثافة طاقة الليزر والطول الموجي للنبضة بالإضافة إلى نوع المذيب، قد تؤثر على حجم الجسيمات النانوية، ويمكن أن يؤدي إضافة مثبتات عضوية مثل بروميد سيتيل ثلاثي ميثيل الأمونيوم (Cetyltrimethylammonium Bromide) وبولي فينيل بيروليديون (Polyvinylpyrrolidone) إلى تعزيز قابلية تشتت جسيمات الفضة النانوية^[11]، ومع ذلك فإنه يصعب على طريقة الاستئصال بالليزر التحكم في توزيع حجم الجسيمات النانوية.

4.1.4.II. طريقة الترسيب الفيزيائي للبخار

تنقسم العمليات الأساسية والأكثر شيوعاً في الترسيب الفيزيائي للبخار (Physical Vapor Deposition) إلى فئتين عامتين: التبخير بالقوس (Arc Evaporation) والرش (Sputtering)^[12] يشير الأول إلى استخدام مصدر قوس كاثودي (cathodic arc source) في غرفة مفرغة، أو غازات واقية للحصول على بخار معدني وترسيبه على مادة طلاء مستهدفة لتكوين طلاء رقيق وملصق من معدن نقي أو سبيكة، وخلال هذه العملية يولد بخار معدني عالي التأين بلازما^[13]، أما الثاني فيشير إلى استخدام شحنة كهربائية عالية الطاقة لقصف مادة الطلاء المستهدفة، وترسيب المعدن على الركيزة وفي هذه العملية، تصطدم الأيونات (Ions) والذرات النشطة بالذرات وتطردها ميكانيكياً من المادة المستهدفة،

يمكن لطريقة الترسيب الفيزيائي للبخار الحصول على جسيمات فضة نانوية نقية وقابلة للتشتيت ذات حجم جسيمات صغير، ولكنها تتطلب أجهزة معقدة وطاقة خارجية.

II.2.4. الطريقة الكيميائية

تُعد الطريقة الكيميائية حالياً الأكثر شيوعاً لتحضير جسيمات الفضة النانوية (AgNPs) تتضمن العملية الارجاع أيونات الفضة (Ag^+)، والتي يتم توفيرها من خلال طليعة ملح الفضة (silver salt precursor) إلى فضة معدنية (AgNPs) عبر نقل الإلكترونات تحت ظروف معينة بشكل عام، ويمكن تعزيز التحضير الكيميائي بواسطة عوامل الارجاع مثل بوروهيدريد الصوديوم ($NaBH_4$)^[14] وسترات الصوديوم (TSC)، ويمكن دمج الطريقة الكيميائية مع مصادر طاقة خارجية لتحضير جسيمات الفضة النانوية، مثل الطرق الكيميائية الضوئية (photochemical)، والكيميائية الكهربائية (electrochemical)، والمساعدة بالميكروويف، والكيميائية الصوتية (sonochemical)

من بين هذه الطرق يمكن تقسيم عملية توليد جسيمات الفضة النانوية إلى جزأين: النواة والنمو، ويرتفع تركيز المونومر (monomer concentration) في المحلول بسرعة فوق المستوى الحرج للإشباع الفائق، مما يؤدي إلى تكوين نواة انفجاري (burst nucleation) والترسيب (precipitation)^[15]، ويؤدي ترسيب المونومر إلى تكوين النواة، وتعزز عملية النواة المتكررة الولادة المستمرة لبذور جديدة ومع تكوين البذور (new seeds)، ينخفض تركيز المونومر إلى ما دون المستوى الحرج للإشباع الفائق بعد النواة، يؤدي التزايد المستمر في إضافة المونومر إلى نمو النوى وتكوين جسيمات نانوية ذات حجم أكبر.

خلال عملية التحضير تُستخدم عادةً مثبتات (stabilizers) مثل بولي فينيل بيروليديون PVP و CTAB سيثيل ثلاثي ميثيل الأمونيوم بروميد لتثبيت وتفريق جسيمات الفضة النانوية AgNPs، وعلى الرغم من أن الطريقة الكيميائية لإنتاج جسيمات الفضة النانوية تعتبر طريقة موثوقة وعالية الإنتاجية وموفرة للوقت وقابلة للتحكم، إلا أنه يجب ملاحظة أن المواد الكيميائية المستخدمة في هذه الطريقة قد تسبب تلوثاً بيئياً.

II.1.2.4. طريقة الارجاع الكيميائي لتحضير جسيمات الفضة النانوية (AgNPs)

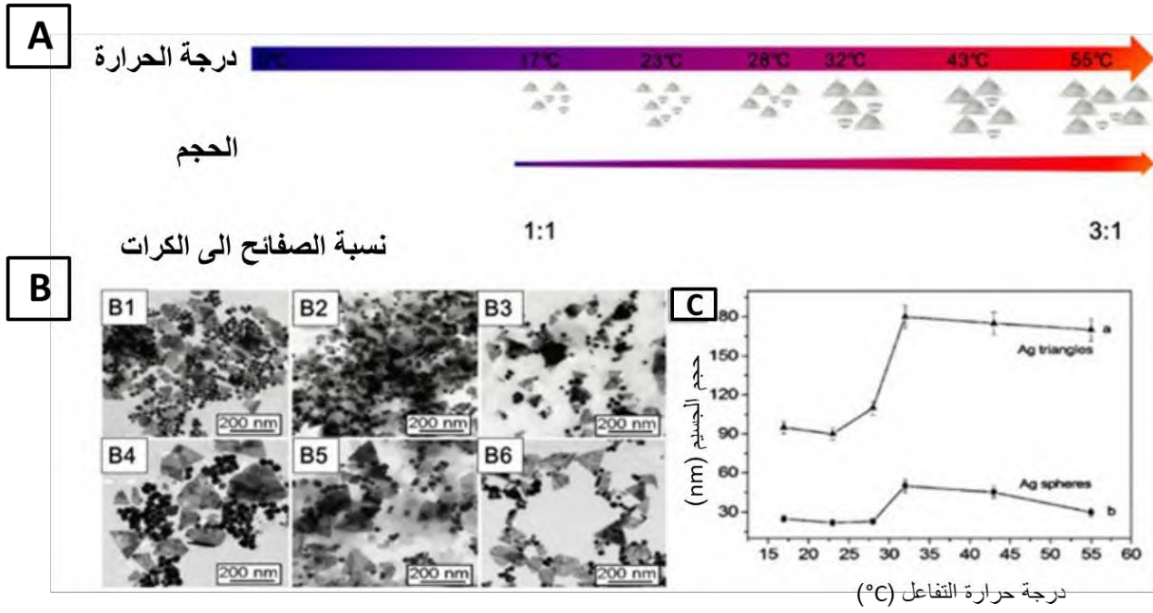
تُعد طريقة الارجاع الكيميائي (Chemical Reduction) وسيلة موثوقة لتحضير جسيمات الفضة النانوية (AgNPs) الغروانية (colloidal) في المحاليل العضوية (organic solutions) أو الماء،

وتسمح هذه الطريقة بالحصول على جسيمات فضة نانوية بأشكال مرغوبة، مثل الكرات النانوية (nanospheres)، الموشورات النانوية (nanoprisms)، الصفائح النانوية (nanoplates)، الأسلاك النانوية، المكعبات النانوية، والقضبان النانوية.

تتكون طريقة الالارجاع الكيميائي من ثلاث مكونات رئيسية:

- **المادة الأولية الملحية (salt precursor):** يمكن الارجاع المواد الأولية الفضية بفعالية إلى جسيمات فضة نانوية بوجود مثبت، وتشمل بعض المواد الأولية الفضية البديلة التي توفر مونومرات للتحويل (nucleation) بشكل مستمر: نترات الفضة، أمونيا الفضة (أي كاشف تولنز)^[16]، كبريتات الفضة، وكلورات الفضة
- **عامل الالارجاع (reducing agent):** يمكن أن تؤثر عوامل الالارجاع المستخدمة بشكل متكرر على نمو النوى (nuclei)، وتشمل هذه العوامل: بوروهيدريد الصوديوم (NaBH_4)، الهيدرازين، N, N-ثنائي ميثيل فورماميد (N, N-Dimethylformamide)، حمض الأسكوربيك (Ascorbic Acid)، الإيثيلين جليكول (Ethylene Glycol)، السكريات المتعددة، والفورمالديهايد (Formaldehyde).
- **المُثبت (stabilizer):** وجود المثبت ضروري للتحكم في نمو الجسيمات ومنع التكتل.

يمكن أن تؤثر أنواع ونسب المواد الأولية وعوامل الالارجاع، بالإضافة إلى درجة حرارة المحلول ودرجة الحموضة (pH)، على خصائص جسيمات الفضة النانوية^[17]، ويمكن التحكم في عملية تحول النوى والنمو اللاحق للجسيمات في عملية الالارجاع الكيميائي عن طريق تغيير المكونات وتعديل معايير التفاعل.



الشكل (4.11): جسيمات النانو الفضية المصنعة عند درجات حرارة مختلفة.

2.2.4.II الطريقة الكيميائية الضوئية (Photochemical Method)

تشير الطريقة الكيميائية الضوئية إلى عملية الارجاع المواد الأولية إلى جسيمات الفضة النانوية (AgNPs) تحت تأثير الإضاءة، وفي هذه الطريقة تُنتج المواد الأولية الفضية والمحلل الموجود في المنطقة المضيفة جذوراً حرة مرجعة وأيونات مُمَاهة (hydrated electrons)، والتي بدورها تختزل أيونات الفضة (Ag^+) إلى ذرات فضة (Ag^0) في الموقع مباشرةً [18].

تشمل مصادر الضوء المستخدمة في الطريقة الكيميائية الضوئية:

- الضوء فوق البنفسجية (UV light): وهو الأكثر شيوعاً.
- ضوء الشمس.
- ضوء الليزر.

يمكن أن تؤثر مصدر الضوء، شدته، طول الموجة، ووقت الإشعاع على عملية تحضير جسيمات الفضة النانوية، على سبيل المثال قد يؤدي إطالة وقت الإشعاع وزيادة شدته أثناء التحضير الكيميائي الضوئي إلى تعزيز الارجاع أيونات الفضة (Ag^+)

تتميز الطريقة الكيميائية الضوئية بميزة فريدة وهي تحضير جسيمات نانوية عالية التشتمت في الموقع ضمن المنطقة المضاءة (illuminated region)، لذلك يمكن الحصول على جسيمات الفضة النانوية

بهذه الطريقة على أسطح مختلفة من المواد التي تتعرض للإضاءة، مثل: الأغشية البوليمرية (Polymeric films)، الزجاج، الخلايا.

تتطلب الطريقة الكيميائية الضوئية عادةً معدات بسيطة نسبياً ويمكن إجراؤها في درجة حرارة الغرفة دون الحاجة إلى عوامل الارجاع ضارة أو قوية، ويمكن إنهاء أو إضعاف التفاعلات ببساطة عن طريق إيقاف الإضاءة.

3.2.4.II الطريقة الكهروكيميائية (Electrochemical Method)

تعتمد الطريقة الكهروكيميائية على تكوين جهد كهربائي في المحلول الإلكتروليتي (electrolytic solution) للارجاع أيونات الفضة (Ag^+) إلى ذرات فضة (Ag^0)، خلال هذه العملية، يحدث تنوي ونمو الجسيمات النانوية الفضية (AgNPs) بشكل شبه متزامن تحت تأثير مجال كهربائي خارجي.

يمكن لهذه الطريقة تصنيع جسيمات فضة نانوية بأحجام مختلفة عن طريق تعديل كثافة التيار، بالإضافة إلى ذلك، وتلعب أنواع الأقطاب الكهربائية، والمحاليل الإلكتروليتية (electrolytic solution)، والمذيبات دوراً حيوياً في التحكم بحجم الجسيمات النانوية الفضية المصنعة، لإنتاج المزيد من الجسيمات النانوية الفضية ذات الحجم الأصغر^[19]، يجب زيادة تركيز المادة الأولية، وتعزيز شدة التيار، وإطالة زمن التنفيذ.

لضمان الحصول على جسيمات فضة نانوية مشتملة ومستقرة، ويمكن إضافة مثبتات وعوامل تغطية اختيارية تعمل هذه المواد على تكوين عائق فراغي يمنع تكثف الجسيمات النانوية الفضية.

4.2.4.II طريقة بمساعدة الميكروويف

تعد الطريقة بمساعدة الميكروويف أسلوباً فعالاً لتسخين سلائف الفضة (silver precursors) بسرعة باستخدام إشعاع الميكروويف (microwave irradiation)، مما يحفز تكوين جسيمات نانوية (AgNPs) في الموقع^[20]، تتأثر عملية تصنيع هذه الجسيمات بعدة عوامل، مثل تركيز السلائف (precursor concentration)، ونوع المثبت، وقوة ووقت إشعاع الميكروويف، بالإضافة إلى الثابت العازل، ومعامل الانكسار للوسط، وكيرالية العوامل المختزلة (chirality of reducing agents)، يُفضل استخدام الماء والكحول كأوساط في هذه العملية نظراً لخسائرهما العازلة العالية، حيث تحاول الجزيئات القطبية (polar molecules) مثل الماء إعادة توجيه نفسها في المجال الكهربائي للميكروويف

(microwave electric field)، مما يؤدي إلى فقدان الطاقة على شكل حرارة ويساهم في الإرجاع أيونات الفضة، تتميز هذه الطريقة بكفاءة عالية في تحويل الطاقة، وتوفير الوقت، ونظافة، وسهولة في الاستخدام، والأهم من ذلك قدرتها على إنتاج كميات كبيرة من جسيمات الفضة النانوية عالية التشتت.

3.4.II. الطريقة البيولوجية

شهدت العقود الأخيرة تطوراً في العديد من طرق التصنيع البيولوجي للجسيمات النانوية الفضية (AgNPs) بوساطة الكائنات الحية الدقيقة (Microorganisms) والنباتات، وتستطيع الكائنات الحية الدقيقة تطوير جينات (genes) لتحمل المعادن وقدرة على التركيز الحيوي للمعادن للبقاء على قيد الحياة في بيئات غنية بالفضة [21]، تتضمن هذه الآليات التطورية التكيفية تغيير وتقليل سمية المعدن، مما يؤدي إلى تكوين AgNPs يمكن اعتبار "AgNPs منتجاً ثانوياً" لآلية مقاومة الكائنات الحية الدقيقة ضد أيونات الفضة الحرة (Ag^+)

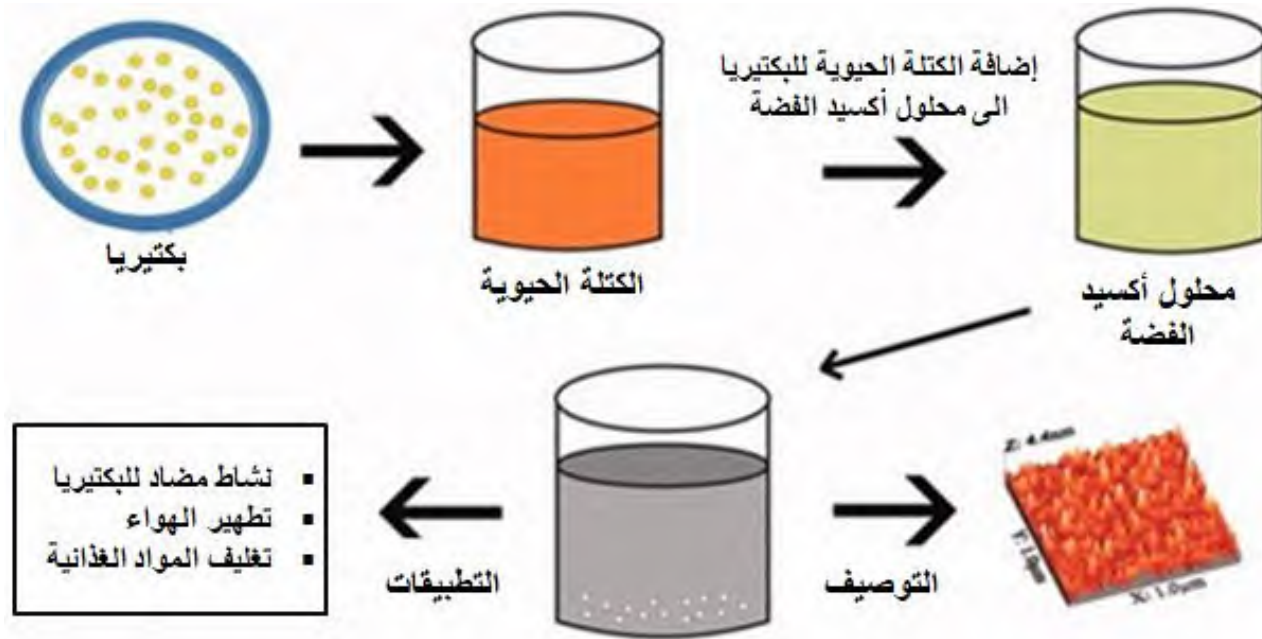
أما التحضير بوساطة النباتات فيمكنه الإرجاع أيونات الفضة (Ag^+) إلى فضة متعادلة (Ag^0) باستخدام مجموعات وظيفية مثل (O-H) و (=C-H) الموجودة في المكونات العضوية ومشتقاتها الموجودة في مستخلص أجزاء النبات [22]، وتشمل أجزاء النباتات الشائعة الاستخدام اللحاء، القشرة، الكالس (callus)، الأوراق، الزهور، الفاكهة، السيقان، البذور، والريزومات (rhizomes) في عملية التحضير الحيوي، وتعمل مكونات بيولوجية متنوعة كعوامل الإرجاع، ويمكن تنفيذ الطريقة البيولوجية في درجة حرارة وضغط عاديين وتجنب استخدام إضافات سامة أو خطيرة .

1.3.4.II. التحضير بوساطة البكتيريا

تساهم قدرة البكتيريا (Bacteria) على البقاء في بيئة غنية بالفضة في تراكم AgNPs، اعتماداً على موقع توزيع الجسيمات النانوية يمكن تصنيع AgNPs داخل الخلايا أو خارجها باستخدام الكتلة الحيوية (biomass)، والمادة الطافية (supernatant)، والمستخلصات الخالية من الخلايا، والمكونات المشتقة من البكتيريا من بين هاتين الطريقتين، تُعد الطريقة خارج الخلية أفضل من الطريقة داخل الخلية نظراً لسهولة استعادة AgNPs

تختلف قدرات وآليات السلالات المستخدمة في التحضير الحيوي لـ AgNPs عن بعضها البعض بسبب المواد العضوية (organic substances)، ويمكن استخدام مواد عضوية مختلفة في البكتيريا كعوامل الإرجاع، مثل عديد السكريات الخارجية (exopolysaccharides)، والبيبتيديات (peptides)،

ومختزلات، وعوامل مساعدة، وسيتوكرومات من النوع C (C-type cytochromes)، وجينات مقاومة الفضة، من بين هذه، شاركت العديد من الإنزيمات (enzymes) في تحضير AgNPs، مثل الأرجاع النترات ولاكتات ديهيدروجيناز (lactate dehydrogenase)، وقد تلتصق الببتيدات التي تحتوي على أحماض أمينية خاصة، مثل (methionine)، والسيستين (cysteine)، والليسين (lysine)، والأرجينين (arginine)، على سطح النواة وتعمل كعوامل الأرجاع، وقد حظي الأرجاع النترات، وهو نوع من الإنزيمات المعتمدة على NADH، باهتمام أكبر في التحضير البكتيري لـ AgNPs، يمكن للأرجاع النترات المشاركة في سلسلة نقل الإلكترون، وبالتالي يخلق بيئة الأرجاعية مصغرة عن طريق نقل ذرات الهيدروجين، ويكتسب الإنزيم الإلكترونات من NADH، ويؤكسده إلى NAD^+ ، ويخضع للأكسدة لتقليل أيونات الفضة إلى AgNPs، ويمكن لبعض المواد العضوية أيضاً أن تعمل كمثبتات وعوامل تغطية لـ AgNPs لمنع تكثف الجسيمات، ولا تزال آليات التحضير البكتيري لـ AgNPs بحاجة إلى مزيد من الاستكشاف.



الشكل (5.11): مخطط تخطيطي لتحضير جسيمات النانو الفضية باستخدام البكتيريا^[23].

2.3.4.II. التحضير بواسطة الفطريات

يُعد التحضير بواسطة الفطريات للجسيمات النانوية الفضية (AgNPs) طريقة فعالة ومباشرة، ووفقاً لموقع الجسيمات النانوية يمكن للتحضير بواسطة الفطريات الحصول على AgNPs داخل وخارج الخلايا باستخدام الغزل الفطري (mycelia) والرشاحة الخالية من الخلايا الفطرية (fungal cell-free).

(filtrate) على التوالي وبالمقارنة مع التحضير داخل الخلايا، ويُفضل التحضير الخارجي لـ AgNPs باستخدام الفطريات نظراً لمزايا الجمع والمعالجة اللاحقة الملائمة.

يتم اختيار العديد من الفطريات للتحضير الحيوي (biosynthesis) لـ AgNPs نظراً لقدراتها الفريدة على التركيز الحيوي للمعادن، والتسامح العالي في البيئة الغنية بالمعادن، والنمو السريع للميسيليوم (rapid mycelial growth)، وإفراز الإنزيمات خارج الخلية المختلفة، والجدوى الاقتصادية، ومن هذه الفطريات *Fusarium oxysporum*، و *Trichoderma harzianum*، و *Penicillium polonicum*، و *Phomopsis liquidambaris*، ومع ذلك، يُعرف بعض الفطريات، مثل *F.oxysporum*، بأنها قد تكون مسببة للأمراض، مما قد يؤدي إلى مخاطر صحية في التطبيقات اللاحقة في حين يمكن تنقية AgNPs المُخلَّقة بالطريقة خارج الخلية باستخدام المستخلص الفطري عن طريق الغسل أو ترسيب المكونات الفطرية غير الضرورية.

تلعب المكونات العضوية المختلفة للفطريات دوراً مهماً في تحضير AgNPs، مثل الأراجاع النترات المعتمد على النترات، والزيلانيز (xylanas)، والنافثوكينونات (naphthoquinones) والأنتراكينونات (anthraquinones)، ومشتقات الكينين من الأخيرين (quinone derivatives)، حيث تشارك في الأراجاع سلائف الفضة، بالإضافة إلى ذلك يمكن استخدام بعض البروتينات التي تفرزها الفطريات كعوامل تغطية لتشكيل AgNPs ذات شكل متحكم به وقد تؤثر ظروف الحضانة المختلفة على خصائص AgNPs، مثل أنواع مصادر الكربون والنيتروجين (carbon and nitrogen)، ودرجة الحرارة ومصدر الضوء.



الشكل (6.II): مخطط تخطيطي لتحضير جسيمات النانو الفضية باستخدام الفطريات [23].

3.3.4.II. التحضير بواسطة الطحالب

تحتوي الطحالب (Algae) على مجموعة متنوعة من المواد العضوية النشطة بيولوجياً (biologically active organic substances)، مثل الكربوهيدرات (carbohydrates)، والسكريات المتعددة، والإنزيمات (enzymes)، والبروتينات (proteins)، والفيتامينات (vitamins)، والأصبغ (pigments)، والمستقلبات الثانوية (secondary metabolites)، تجعل هذه المركبات العضوية الوفيرة الطحالب مرشحاً مثالياً للتحضير الحيوي للجسيمات النانوية الفضية (AgNPs) وقد تُستخدم هذه المواد العضوية النشطة كعوامل الارجاع لتشكيل AgNPs ذات أحجام وأشكال متحكم بها، بما في ذلك الكرات (spheres)، والمثلثات (triangles)، والمكعبات (cubes)، والقضبان (rods)، والأسلاك (wires)، والسداسيات (hexagons)، والخماسيات (pentagons)، والأسلاك.

من الضروري تحديد وتحديد العوامل المحددة المشاركة في التحضير بواسطة الطحالب لـ AgNPs، بما في ذلك نسبة سلائف الفضة (silver precursor ratio) إلى مستخلص الطحالب، ودرجة حموضة الخليط (pH of the mixture)، ووقت الحضانة (incubation time) ودرجة الحرارة، في الختام يوفر التحضير الحيوي (biosynthesis) لـ AgNPs باستخدام مستخلص الطحالب (algae extract) طريقة سهلة ومستدامة وصديقة للبيئة، ويمكن اعتبار الطحالب المختلفة كمرشحات في

التحضير الحيوي لـ AgNPs نظراً لخصائصها الفريدة المتمثلة في النمو السريع، والقدرة العالية على تراكم المعادن، والمحتوى العضوي الوفير.

II.4.3.4. التحضير بواسطة النباتات

لقد حظي التحضير بواسطة النباتات للجسيمات النانوية الفضية (AgNPs) باهتمام كبير في السنوات الأخيرة كنهج واعد، وتشارك المستخلصات من أجزاء مختلفة من النباتات، بما في ذلك اللحاء (bark)، والقشرة (peel)، والكالس (callus)، والأوراق (leaves)، والزهور (flowers)، والفواكه (fruits)، والسيقان (stems)، والبذور (seeds)، والريزومات (rhizomes)، في التحضير الحيوي (biosynthesis) لـ AgNPs بأحجام وأشكال متنوعة، وتحتوي هذه المستخلصات من أجزاء النبات المختلفة على مكونات عضوية (organic components) مثل الإنزيمات (enzymes)، والكحولات (alcohols)، والفلافونويدات (flavonoids)، والقلويدات (alkaloids)، والكينونات (quinones)، والزيوت (oils)، والتربينويدات (terpenoids)، والمركبات الفينولية (phenolic compounds) وهناك مجموعات وظيفية مختلفة في هذه المكونات العضوية، مثل الهيدروكسيل (hydroxyl)، والكاربونيل (carbonyl)، والأميدوجين (amido-gene)، والتي قد تساهم في الإرجاع أيونات الفضة (Ag^+) إلى فضة متعادلة (Ag^0)

يمكن التحكم في التحضير بواسطة النباتات لـ AgNPs بواسطة مجموعة متنوعة من ظروف التفاعل، بالإضافة إلى ذلك تُظهر الأجزاء المختلفة من النباتات قدرات متنوعة في تحضير AgNPs، وتحتاج آليات التحضير بواسطة النباتات لـ AgNPs إلى مزيد من الاستكشاف، يُعد التحضير بواسطة النباتات لـ AgNPs باستخدام المستخلصات النباتية طريقة واعدة نظراً لسهولة توفرها، وعدم سميتها، وبساطتها، وفعاليتها من حيث التكلفة، وقدرتها العالية على الإرجاع.



الشكل (II.7): الطرق البيولوجية لجزيئات الفضة النانوية.

5.II. خصائص نانو جسيمات الفضة (Silver Nanoparticles – AgNPs)

نانو جسيمات الفضة تُظهر مجموعة معقدة من الخصائص التي تجعلها ذات أهمية كبيرة في التطبيقات الحيوية، والطبية، والصناعية، وفيما يلي تفصيل لأهم هذه الخصائص:



الشكل (II.8): خصائص نانو جسيمات الفضة (AgNPs).

1.5.II. الخصائص الفيزيائية

من أبرز الخصائص الفيزيائية نجد الحجم والشكل ومساحة السطح، فقد أظهرت الدراسات أن الجسيمات الأصغر حجماً تمتلك مساحة سطح أكبر، ومما يعزز من تفاعلاتها البيولوجية وقدرتها المضادة

للميكروبات^[24, 25]، وقد تم استخدام جسيمات بأحجام متنوعة تتراوح من 9 إلى 89 نانومتر، وبأشكال مختلفة مثل الكروية (Spherical) والمثلثة (Triangular) والسداسية (Hexagonal)، حيث تبين أن الشكل يؤثر مباشرة على الفعالية الحيوية، وإذ أن الجسيمات المثلثة ذات الأسطح البلورية (111) أظهرت أعلى فعالية مضادة للبكتيريا^[26] مقارنة بالأسطح الكروية (100) التي كانت أقل فعالية^[27]

2.5.II. الخصائص الكيميائية

تشمل الخصائص الكيميائية ظاهرة الرنين البلازموني السطحي (Surface Plasmon Resonance – SPR)، حيث يتغير الطول الموجي حسب حجم وشكل الجسيمات، فقد وجد أن جسيمات بحجم 7 نانومتر تمتلك SPR عند 400 نانومتر، بينما يرتفع إلى 490 نانومتر للجسيمات الأكبر^[28, 29]، وكما يُعتبر الرنين البلازموني الموضعي (Localized Surface Plasmon Resonance – LSPR) من الخصائص الهامة التي تستغل في التطبيقات البيولوجية والكيميائية والطيفية^[30]

3.5.II. الخصائص البيولوجية (Biological Properties)

أظهرت جسيمات الفضة النانوية فعالية عالية كمضاد لا لبكتيريا (Antibacterial)، والفطريات (Antifungal)، والفيروسات (Antiviral)، بالإضافة إلى قدرتها على تسريع شفاء الجروح (Wound Healing) وتنشيط نمو الخلايا السرطانية (Cancer Cells)^[31, 32]، ويعود ذلك إلى تفاعل الجسيمات مع أغشية الخلايا من خلال شحناتها الكهربائية، حيث يحدث تجاذب كهروستاتيكي (Electrostatic Attraction) بين أيونات الفضة الموجبة وغشاء الخلية السالب، مما يؤدي إلى التصاق الجسيمات بالغشاء أو اختراقها^[33, 34]

4.5.II. الخصائص الكهربائية (Electrical Properties)

أظهرت هذه الجسيمات توصيلاً كهربائياً (Electrical Conductivity) متغيراً حسب الحجم، بالإضافة إلى وجود علاقة خطية بين درجة الحرارة (Temperature) والمقاومة السطحية (Surface Resistivity)، وكذلك بين الحجم ودرجة ديبي (Debye Temperature)^[35]

5.5.II. الخصائص الحرارية (Thermal Properties)

يتراوح مدى الانصهار (Melting Range) للجسيمات بين 4 و50 نانومتر، وقد تم التركيز على دراسة هذه الخصائص خصوصاً للجسيمات ذات الحجم الصغير من 3 إلى 6 نانومتر^[35]



الشكل (10.II): تقنيات التحليل والتوصيف.

1.6.II. لمطيافية فوق البنفسجية والمرئية (UV-Visible)

تعد المطيافية فوق البنفسجية والمرئية (UV-vis) تقنية مفيدة وموثوقة للغاية في التوصيف الأولي للجسيمات النانوية المخلّقة (Silver Nanoparticles, AgNPs)، كما تُستخدم أيضاً لمراقبة عملية التحضير واستقرار جسيمات الفضة النانوية (AgNPs) [38] وتتميز AgNPs بخصائص بصرية فريدة تجعلها تتفاعل بقوة مع أطوال موجية معينة من الضوء، بالإضافة إلى ذلك فإن UV-vis سريعة، وسهلة، وبسيطة، وحساسة، وانتقائية لأنواع مختلفة من الجسيمات النانوية (Nanoparticles)، ولا تتطلب وقتاً طويلاً للقياس، كما لا تحتاج إلى معايرة لتوصيف المعلقات الغروانية (Colloidal Suspensions)

في AgNPs، تكون فرقتا التوصيل والتكافؤ (Conduction Band & Valence Band) قريبتين جداً، مما يسمح للإلكترونات الحرة بالحركة، وهذه الإلكترونات مسؤولة عن نطاق امتصاص رنين البلازمون السطحي (Surface Plasmon Resonance, SPR) الذي يحدث نتيجة اهتزاز جماعي للإلكترونات الجسيمات الفضية بتوافق مع الموجة الضوئية [39, 40] ويعتمد امتصاص AgNPs على حجم الجسيم، والوسط العازل، والبيئة الكيميائية المحيطة، وقد تم توثيق ملاحظة هذه القمة المرتبطة بالبلازمون السطحي في جسيمات معدنية (Metal Nanoparticles) بأحجام تتراوح بين 2 و 100 نانومتر [41]

كما لوحظ أن AgNPs المحضرة بطرق حيوية تحافظ على الاستقرار لأكثر من 12 شهراً مع بقاء

قمة SPR في نفس الطول الموجي باستخدام UV-vis

2.6.II. حيود الأشعة السينية (X-ray Diffraction)

تُعد حيود الأشعة السينية (XRD) تقنية تحليلية شائعة تُستخدم لتحليل البنى الجزيئية والبلورية، وتحديد المواد نوعياً، وتحليل الأنواع الكيميائية كميًا، وقياس درجة التبلور، واستبدالات النظائر، وأحجام الجسيمات [42]، وغيرها، وعند انعكاس أشعة X على بلورة ما، تنتج أنماط حيود تعكس الخصائص الفيزيائية-الكيميائية للبنية البلورية، لذا يمكن لـ XRD تحليل البنى البلورية لمواد متعددة مثل: المحفزات غير العضوية، المواد فائقة التوصيل، الجزيئات الحيوية، الزجاج، البوليمرات، وتُقارن أنماط الحيود بقاعدة بيانات اللجنة المشتركة لحيود المساحيق (JCPDS) لتحديد المواد، ومعرفة نقائها أو احتوائها على شوائب، وتُستخدم XRD لتحديد الطبيعة البلورية على المقياس الذري، وتُعد تقنية غير مدمرة لتوصيف المواد البلورية العضوية وغير العضوية [43]، كما تُستخدم لتحديد الأطوار البلورية وعيوب البنية البلورية، وامتدت حديثاً لتشمل المواد النانوية، وتستند على قانون براج (Bragg's Law)، وتعتمد على تبعثر مرن واسع الزاوية لأشعة X، ومن عيوبها: صعوبة تكوين البلورات، والحصول على معلومات من شكل واحد فقط، وانخفاض كثافة الأشعة المنعكسة مقارنةً بالحيود الإلكتروني [44]

3.6.II. تشتت الضوء الديناميكي (Dynamic Light Scattering)

يُعد DLS من التقنيات المهمة لتوصيف الخصائص الفيزيائية والكيميائية للجسيمات النانوية المُحضرة، وخصوصاً لتحليل الأنشطة الحيوية (Biological Activities)، ويقاس DLS توزيع حجم الجسيمات في نطاق من 1 إلى أقل من ميكرون [45]، بالاعتماد على تفاعل الضوء مع الجسيمات، وخصوصاً تبعثر رايلي (Rayleigh Scattering) والضوء المتناثر يُحلل كميًا لاستخلاص الحجم الهيدروديناميكي (Hydrodynamic Diameter) للجسيمات، وعادةً ما يكون الحجم الناتج عن DLS أكبر من نتائج المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) بسبب تأثير حركة براونية، وتقنية غير مدمرة، وتُستخدم لتحديد حجم الجسيمات وتوزيعها في السوائل المائية والفيزيولوجية (Aqueous and Physiological Solutions)، ولكنها تخضع لقيود مرتبطة بخصائص العينة [46]

4.6.II. مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (Fourier Transform Infrared)

تمتاز FTIR بالدقة، وإمكانية التكرار، ونسبة إشارة إلى ضجيج جيدة، ويمكن بواسطتها رصد تغييرات امتصاص طفيفة جداً ($\sim 10^{-3}$)، وتُستخدم لفحص ما إذا كانت الجزيئات الحيوية متورطة في تحضير الجسيمات النانوية [47]، وكما تُستخدم لتأكيد وجود جزيئات وظيفية مرتبطة بجسيمات مثل الفضة،

أنابيب الكربون النانوية، الغرافين، والذهب، والنسخة المتقدمة منها، ATR-FTIR (Attenuated Total Reflection FTIR)، تسمح بتحليل سطح البوليمر بسهولة ودون الحاجة لتحضير معقد للعينة^[48]

5.6.II. مطيافية الإلكترون بالأشعة السينية (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

تُستخدم XPS، أو ما يُعرف أيضاً بـ التحليل الطيفي الإلكتروني للتحليل الكيميائي (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)، لتحديد الصيغ التجريبية وتحليل الأسطح^[49]، وتعتمد على قياس الطاقة الحركية للإلكترونات المنبعثة بعد تشعيع العينة بالأشعة السينية، وتُستخدم لتحديد روابط مثل C=O، C-O، P=S، وغيرها^[50]

6.6.II. المجهر الإلكتروني الماسح (Scanning Electron Microscopy)

يُعد SEM من الأدوات الأساسية لتحليل السطح والشكل وتوزيع الحجم للجسيمات النانوية باستخدام حزمة إلكترونات عالية الطاقة^[51]، ويمكن دمجه مع تقنية EDX لتحليل التركيب الكيميائي وشكل مسحوق الفضة، ومن عيوبه: عدم القدرة على تحليل البنية الداخلية، لكنه يوفر معلومات قيمة عن النقاء والتكتل.

7.6.II. المجهر الإلكتروني النافذ (Transmission Electron Microscopy)

يُستخدم TEM على نطاق واسع لتوصيف الجسيمات النانوية، ويتميز بـ دقة مكانية عالية وقدرة على إجراء قياسات تحليلية إضافية مقارنةً بـ SEM^[52]، ومن عيوبه: الحاجة إلى فراغ عالي، وضرورة تحضير عينة رقيقة، وهو ما يتطلب وقتاً وجهداً.

8.6.II. مجهر القوة الذرية (Atomic Force Microscopy)

يُستخدم AFM لتحليل التشتت والتكتل والحجم والشكل للجسيمات النانوية، ويمكن أن يعمل بثلاث أنماط: التلامسي (Contact Mode)، وغير التلامسي (Non-contact Mode)، والتلامسي المتقطع (Intermittent Mode)، ويتميز بأنه لا يحتاج إلى أسطح موصلة، ويمكن استخدامه في السوائل المائية، ومن عيوبه: تضخيم الأبعاد الجانبية للعينة بسبب حجم المجس^[53]

9.6.II. رنين البلازمون السطحي المحلي (Localized Surface Plasmon Resonance)

LSPR هو اهتزاز جماعي متماسك لإلكترونات التوصيل في الجسيمات المعدنية نتيجة لتعرضها للضوء، ويتأثر بعوامل مثل: الخصائص الإلكترونية، والحجم والشكل، ودرجة الحرارة، والوسط العازل،

وتُستخدم تغيّرات تردد LSPR للكشف عن التفاعلات الجزيئية السطحية، وهي تقنية أساسية في الكشف الحيوي والكيميائي بفضل حساسيتها العالية وانخفاض تكاليف الأجهزة، وكما يمكن استخدامها لتحليل الترابط الجزيئي في الزمن الحقيقي، وتقدم حساسية أعلى عند استخدام جسيمات مفردة مقارنةً بـ المصفوفات النانوية^[54].

7.II. تطبيقات

1.7.II. التطبيقات الطبية الحيوية

تُستخدم الجسيمات النانوية الفضية (Ag NPs) في العديد من المجالات بسبب خصائصها الفيزيائية، والاستخدام الرئيسي للخصائص الطبية والحافظة للفضة هو عزل الأوعية ضد العدوى البكتيرية والحفاظ على المياه والسوائل الأخرى قابلة لإعادة الاستخدام.



الشكل (11.II): بعض تطبيقات نانو جسيمات الفضة

1.1.7. II. المطهرات

تُظهر الجسيمات النانوية الفضية (Ag NPs) خصائص قوية مضادة للبكتيريا، وهي مفيدة جداً أيضاً في فك تشفير الحمض النووي (DNA) وتعتمد خصائص Ag NPs المضادة للبكتيريا بشكل كبير على الشكل والحجم^[26]، وتظهر Ag NPs نشاطاً مضاداً للبكتيريا ضد الإشريكية القولونية (E. coli)،

والسالمونيلا التيفية (*Salmonella typhi*)، والمكورات العنقودية الذهبية (*S.aureus*)، والمبيضات البيضاء (*Candida albicans*) عند تصنيعها بواسطة فطر (*Cryphonectria sp*) وقد أثبتت Ag NPs أيضاً فعاليتها في مقاومة المبيضات البيضاء [55]

تُعد Ag NPs استثنائية في مقاومة فيروس نقص المناعة البشرية (HIV) وفيروس التهاب الكبد B (HBV) وقد أظهرت الأبحاث أن Ag NPs تظهر سمية أقل لعلاج كوفيد-19 [56]، ويرجع ذلك إلى أن Ag NPs تلتصق بالبروتينات السكرية الشوكية للفيروسات، مما يمنع التصاق الفيروسات بالخلايا [57]

وقد أفادت التقارير بأن Ag NPs المنتجة من النبات الطبي الأزدرخت الهندي (*Azadirachta indica*) توفر حماية ممتازة للقلب في الفئران.

أفادت كارين إم. سوتو (Karyn M. Soto) وزملاؤها بتركيب Ag NPs باستخدام مستخلصات مجففة بالتجميد من نفايات العنب والبرتقال كعوامل الأرجاع ومثبتة، أظهرت Ag NPs المنتجة من كلا المستخلصين حداً أدنى من التباين في تثبيط نمو *L. monocytogenes*، بقطر تثبيط بلغ 13.5 ملم عند 100 (µg/mL) ومع ذلك أظهرت Ag NPs المشتقة من مستخلص العنب فقط نشاطاً مضاداً للبكتيريا يعتمد على الجرعة ضد *E. coli* O157، بمتوسط كثافة بصرية (OD) نهائي قدره 0.42 عند 100(µL).

II.2.1.7. أنظمة توصيل الأدوية

يمكن استخدام في مستحضرات التجميل الواقية من الشمس، وكما أنها توفر تأثيرات مفيدة في شفاء الحروق، وأجهزة الأسنان، وتزيين الأجسام المصنوعة من الفولاذ المقاوم للصدأ [58]، ويتراوح حجم Ag NPs المستخدمة في توصيل الأدوية حوالي 10-1000 نانومتر، ونظراً لحجمها الأصغر ومساحة سطحها الأكبر فإنها توفر فوائد ممتازة، توفر الروبوتات النانوية (nanorobots) تحسينات مقارنةً بطرق إعطاء الأدوية التقليدية، مثل الأيض الأسرع (faster metabolism)، والعمر الافتراضي الأطول في البلازما (longer plasma half-life)، وإدارة الأدوية المستهدفة بواسطة البطانة (endothelium-mediated targeted drug delivery) لمواقع الأورام.

II.3.1.7. التصوير والتشخيص

تم إنتاج الجسيمات النانوية (NPs) على نطاق واسع لتعزيز تقنيات التصوير (imaging techniques)، تُستخدم الجسيمات النانوية الفضية (Ag NPs) في تشخيص الخلايا السرطانية وتدميرها من خلال العلاج الحراري الضوئي (photothermal therapy) [59]، وتم اعتماد طرق مختلفة لتحديد الأرجينين (Arginine) باستخدام Ag NPs وقد أفادت دراسة حديثة باستخدام مستشعر بصري (optical sensor) لقياس النيوكليوسيدات (nucleosides) في بول الإنسان باستخدام Ag NPs في العلاج الإشعاعي (radiotherapy)، تزيد Ag NPs من احتمالية تدمير الخلايا السرطانية، وقد أفاد أبهيرامي سانتوش (Abhirami Santhosh) وآخرون بالخصائص المضادة للبكتيريا لـ Ag NPs المصنعة باستخدام قشور البصل بطريقة صديقة للبيئة، علاوة على ذلك بذلت جهود لإنشاء مستشعرات حيوية قادرة على اكتشاف الزئبق (Mercury)، وهو معدن خطير في الطور السائل.

2.7.II. الحفز والاستشعار

تُقدم الجسيمات النانوية الفضية (Ag NPs) العديد من تطبيقات التحفيز، تُستخدم Ag NPs على نطاق واسع في مجموعة متنوعة من المستشعرات، كما أنها توفر تطبيقات محتملة في الإلكترونيات المطبوعة (printed electronics) من خلال تكوين الأحبار (ink formation).

1.2.7.II. المحولات الحفازة

تم تحديد القدرة التحفيزية للجسيمات النانوية الفضية (Ag NPs) أيضاً عن طريق تقليل الأصباغ (dye reduction) باستخدام كرات السيليكا (silica spheres)، وفي غياب Ag NPs لم يلاحظ أي تقليل للأصباغ تُستخدم Ag NPs في المواد النسيجية من قبل قطاعات الملابس والأحذية [60]، وبالنسبة للإضاءة الكيميائية (chemiluminescence) تتصرف Ag NPs كعامل حافز قوي مقارنة بمستحلبات الذهب والبلاتين (gold and platinum emulsions).

2.2.7.II. المستشعرات الكيميائية

أثبتت التقنيات اللونية المكونة (Colorimetric techniques) من الجسيمات النانوية الفضية (Ag NPs)، والجسيمات النانوية الذهبية (Au NPs) أنها دقيقة وفعالة للغاية في التحقيقات البيئية، خاصة عند استخدامها في تحليل الأيونات المعدنية والجزيئات الحيوية، وقد أفادت التقارير بأن Ag NPs توفر تطبيقات في استشعار أيونات الرصاص (Pb^{II})، تليها تفاعلات مع الديثيزون (dithizone)، ويتم إنشاء Ag NPs بواسطة أوراق نبات *Aconitum violaceum* لاستخدامها في تشكيل مستشعرات لونية

للرصاص (colorimetric lead sensors) لاستكشاف شوائب الماء، وتم استخدام Ag NPs^[61] يعتبر بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) مركباً كيميائياً ضاراً، وتستخدم Ag NPs كمستشعرات للكشف عن حتى الكميات الصغيرة من H_2O_2 ، وكذلك للكشف عن الملوثات المعدنية الثقيلة.

3.2.7.II. المعالجة البيئية

تتمتع الجسيمات النانوية الفضية (Ag NPs) بتطبيقات متنوعة في البيئة، مثل تنقية الهواء، التربة، ومياه الشرب، وكذلك لمعالجة النفايات البيولوجية^[62]، وتقلل Ag NPs والمواد المدمجة معها من المواد الملونة أو تقضي عليها، وهذا مفيد جداً لتقليل الملوثات البيئية.

تستخدم Ag NPs أيضاً بكثرة في الزراعة حيث تؤثر على البكتيريا (bacteria) في التربة^[63]، وتتميز الأغشية المدمجة بـ Ag NPs المصنوعة من المواد النانوية المركبة بقدرة قوية، على إزالة سمية الأملاح (salt detoxification).

3.7.II. الإلكترونيات والبصريات الإلكترونية

تنتشر منهجيات البصريات الإلكترونية (Optoelectronic methodologies)، مثل الثنائيات العضوية الباعثة للضوء (OLEDs) والثنائيات الباعثة للضوء البوليميرية (PLEDs)، وهي مدمجة في حياتنا اليومية، لها مجموعة متنوعة من المزايا، خاصة في الاتصالات عبر الألياف الضوئية (fiber optic communications)، والمحولات الضوئية (photoconverters)، وأتمته الأجهزة (device automation)، وفي مؤسسات البحث العلمي^[64].

1.3.7.II. الأحبار الموصلية

يُعد تطوير المواد العضوية وغير العضوية القابلة للطباعة، مثل المواد العازلة، والموصلية، وشبه الموصلية، المحفز الأساسي للإلكترونيات المطبوعة المرنة (Flexible Printed Electronics) ونظراً لمقاومتها الفائقة للأكسدة والموصلية الكهربائية العالية، وتستخدم الجسيمات النانوية الفضية (Ag NPs) على نطاق واسع في الأحبار الموصلية عالية الكفاءة (high-efficiency conductive inks) مقارنة بالمواد الموصلية الأخرى.

تتأثر موصلية الإلكترونيات المطبوعة القائمة على Ag NPs بقابلية التعبئة وعملية التليد (sintering process)، وتعتمد قابلية التعبئة على شكل وحجم الجسيمات النانوية^[65]، وتعتمد الخصائص

الكهربائية لفيلم Ag NPs المطبوع (printed Ag NPs film) بشكل كبير على حجم وشكل الجسيمات النانوية، ويؤثر توزيع حجم Ag NPs بشكل كبير على تلييد ومقاومة التصميمات المطبوعة، وبشكل عام تُستخدم Ag NPs كروية الشكل بأقطار تتراوح من 5 إلى 100 نانومتر في الأحبار.

تم تلييد (sintering) حبر نافث للحبر (inkjet ink) مصنوع من Ag NPs غروانية كروية الشكل (spherical colloidal Ag NPs) بقطر 5-7 نانومتر موزعة بنسبة 10% وزناً في ألفا-تيربينول (terpineol- α) عند 300 درجة مئوية على لوح تسخين لتوليد خطوط موصلة بسمك (80 μm)، مما يشير إلى مقاومة قدرها^[66] $3(\mu\Omega.\text{Cm})$

تم تطوير أول معجون نانو-فضي فعال خالٍ من الرصاص (effective lead-free nano-silver paste) كبديل لحام الرصاص (lead solder alternative)، واقتُرح استبدال اللحام الغني بالرصاص ذو درجة الحرارة العالية (high-temperature lead-rich solder) المستخدم في الإلكترونيات بهذا المعجون الفضي الخالي من الرصاص (lead-free silver paste)، وقد استخدمت هذه المعاجين لربط قواعد النحاس (copper bases) ورقائق ثنائيات السيليكون (silicon diode chips) عند 350 درجة مئوية في بيئة نيتروجين (nitrogen environment) دون الحاجة إلى ضغط إضافي^[67] (additional pressure).

تم تصنيع Ag NPs كروية الشكل بقطر حوالي 8.5 نانومتر لصياغة معجون (Ag NPs Paste) وقد تم تحليل الخصائص المرنة لعينات وصلات النحاس إلى النحاس (Copper-to-Copper) المصنوعة عن طريق تلييد معجون Ag NPs عند درجة حرارة منخفضة، ولوحظ أن Ag NPs يمكن أن توفر بديلاً محتملاً خالٍ من الرصاص (Lead-free) لتجميع رقائق النحاس كبيرة الحجم ($\leq \text{mm}^2$) (10) في الأجهزة الإلكترونية التي تعمل في درجات حرارة عالية^[68].

لإنتاج شاشات رقمية متحركة (Dynamic Digital Displays) من خلال الطباعة باستخدام طابعات نفث الحبر (Inkjet Printing)، وهناك حاجة ماسة لأحبار متوافقة، ولذلك تُستخدم Ag NPs على نطاق واسع في الأجهزة الإلكترونية بسبب توحيدها وصغر حجمها^[69]، ويقلل بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) على السطح الخارجي لـ Ag NPs في محاولة لدمج موصلية الأحبار، مما يوفر تطبيقات قوية في الطباعة بنفث الحبر (Inkjet Printing).

وقد أفادت التقارير أن أحبار G/Ag NPs المركبة القائمة على الماء هي الأكثر فعالية في الإلكترونيات المطبوعة المرنة (Flexible Printed Electronics)، تُستخدم الأحبار الموصلة القائمة على Ag NPs على الأقمشة^[70]

تُستخدم النانو-سليولوز (Nanocellulose) في صياغة أحبار مائية مع Ag NPs تستخدم هذه الأحبار الموصلة (Conductive Inks) تطبيقات في الطباعة بالشاشة الحريرية (Screen Printing) وباستخدام الطباعة بالشاشة الحريرية، وتم تصنيع هوائيات NFC مطبوعة وتركيبها على رقيقة ورقية (Klabin) مغلقة بالنانو-سليولوز (Nanocellulose)، مما أدى إلى هوائيات NFC وظيفية^[71].

لتحقيق إلكترونيات (Electronics) مطبوعة صديقة للبيئة، يتم صياغة أحبار موصلة مستقرة قائمة على الماء من Ag NPs بطريقة الالارجاع الكيميائي (Chemical Reduction)، والتي يمكن تطبيقها على الطباعة بنفث الحبر^[72]، ويُستخدم البولي إيثيلين جلايكول (Polyethylene Glycol, PEG) والإيثيلين جلايكول (Ethylene Glycol, EG) كمخترلات في صياغة حبر Ag NPs الموصل مع OP-10 كمشتت، وتظهر Ag NPs كفاءة تشتت عالية بحجم 40nm ومقاومة تبلغ حوالي $3-10 \times 5.1 \Omega.cm$ لهذه الأحبار استخدامات في الطباعة بنفث الحبر (Inkjet Printing) وفي الأقطاب الكهربائية المرنة (Flexible Electrodes) تستخدم أحبار الفضة المطبوعة (Printed Silver Inks) لتوليد مستشعرات حيوية مرنة (Flexible Biosensors) تسرع من تحديد الحليب الخالي من المضادات الحيوية بدون ملصقات باستخدام الطباعة بنفث الحبر.

II.3.7.2. أغشية شفافة موصلة (Transparent Conductive Films, TCFs)

في السابق، كان أكسيد الإنديوم والقصدير (Indium Tin Oxide, ITO) هو المادة المستخدمة كغشاء موصل شفاف (Transparent Conductive Film)، ولكن بسبب عيوبه المتعددة، وتم تطوير بدائل كثيرة تُستخدم في الأجهزة الباعثة للضوء (Light-emitting Devices)، ولوحات اللمس (Touch Panels)، والخلايا الشمسية (Solar Cells)، والشاشات (Displays)، وتعد ألواح الجسيمات النانوية الفضية (Ag NPs) المتقبة مادة بديلة قابلة للتطبيق لإنتاج أغشية شفافة موصلة عالية الأداء^[65]، وتتميز أغشية TCFs القائمة على شبكة Ag NPs بأداء ممتاز من حيث الموصلية الكهربائية (Electrical Conductivity)، والصلابة (Mechanical Robustness)، والشفافية (Transparency)، مما يجعلها تُستخدم على نطاق واسع في الأجهزة الكهروضوئية

(Optoelectronic Devices)، توفر مركبات Ag-rGO تطبيقات قوية لإنتاج أغشية موصلة شفافة، وتقدم عدداً كبيراً من الفوائد في الإلكترونيات (Electronics) بسبب استقرارها الفائق، وتُظهر الأغشية الشفافة الموصلة المرنة (FTCF) المصنوعة باستخدام حبر الأسلاك النانوية الفضية (Silver Nanowires Ink, Ag NWs) إمكانات قوية كموصلات كهربائية (Electrical Conductors) وتوفر خصائص بصرية عالية، وتُستخدم في مجموعة متنوعة من تطبيقات الأغشية الموصلة الشفافة (TCFs Applications)، مثل لوحات اللمس (Touch Panels) والخلايا الشمسية والعديد من التطبيقات الأخرى [64].

3.3.7.II أجهزة البلازمونيك (Plasmonic Devices)

تُستخدم الجسيمات النانوية الفضية (Ag NPs) كركائز للأقطاب الكهربائية (Electrode Substrates) لتطوير المستشعرات الحيوية (Biosensors) ذات الخصائص الكهروكيميائية (Electrochemical Properties)، وتتميز Ag NPs بفعالية عالية في تقليل تكلفة المستشعرات الحيوية، وذلك بفضل موصليتها العالية، ورنين البلازمون السطحي المحلي (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)، وحساسيتها مقارنةً بالجسيمات النانوية المعدنية الأخرى [65].

تُعزز Ag NPs البلازمونية مكعبة الشكل (Plasmonic Cubic-shaped Silver Nanoparticles, Ag NPs) من امتصاص الضوء في أجهزة (Personal Communication Services) خدمات الاتصالات الشخصية، وتُظهر الكرات النانوية الفضية (Ag nanospheres) تعزيزاً أقل في امتصاص الضوء مقارنةً بـ Ag NPs مكعبة الشكل (Cubic-shaped Ag NPs) من نفس الحجم، وبالتالي توفر Ag NPs متباينة الخواص تعزيزاً عالياً للامتصاص مع أداء جيد في أجهزة PCS [73-75]، وتُظهر Ag NPs الشبيهة بالزهور (Flower-like Ag NPs) حساسية عالية تجاه صبغة الرودامين (Rhodamine) G 6 عند استخدامها كركائز (Surface-Enhanced Raman Scattering Substrates, SERS)، ولتصنيع المستشعرات الحيوية (SERS).LSPR

مراجع

- [1] S.-j. Yu, Y.-g. Yin, and J.-f. Liu, "Silver nanoparticles in the environment," *Environmental Science: Processes & Impacts*, vol. 15, no. 1, pp. 78-92, 2013.
- [2] T. Klaus, R. Joerger, E. Olsson, and C.-G. Granqvist, "Silver-based crystalline nanoparticles, microbially fabricated," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 96, no. 24, pp. 13611-13614, 1999.
- [3] T. Pradeep, "Noble metal nanoparticles for water purification: a critical review," *Thin solid films*, vol. 517, no. 24, pp. 6441-6478, 2009.
- [4] P. V. Kumar, S. Pammi, P. Kollu, K. Satyanarayana, and U. Shameem, "Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Boerhaavia diffusa* plant extract and their anti bacterial activity," *Industrial Crops and Products*, vol. 52, pp. 562-566, 2014.
- [5] M. J. Hajipour *et al.*, "Antibacterial properties of nanoparticles," *Trends in biotechnology*, vol. 30, no. 10, pp. 499-511, 2012.
- [6] P. Lee and D. Meisel, "Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 86, no. 17, pp. 3391-3395, 1982.
- [7] J. Y. Song and B. S. Kim, "Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts," *Bioprocess and biosystems engineering*, vol. 32, pp. 79-84, 2009.
- [8] V. Amendola and M. Meneghetti, "Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles," *Physical chemistry .chemical physics*, vol. 11, no. 20, pp. 3805-3821, 2009.
- [9] T. P. Yadav, R. M. Yadav, and D. P. Singh, "Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites," *Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 2, no. 3, pp. 22-48, 2012.
- [10] D.-C. Tien, K.-H. Tseng, C.-Y. Liao, J.-C. Huang, and T.-T. Tsung, "Discovery of ionic silver in silver nanoparticle suspension fabricated by arc discharge method," *Journal of alloys and compounds*, vol. 463, no. 1-2, pp. 408-411, 2008.
- [11] P. Díaz-Núñez *et al.*, "Effect of organic stabilizers on silver nanoparticles fabricated by femtosecond pulsed laser ablation," *Applied Sciences*, vol. 7, no. 8, p. 793, 2017.
- [12] S. Shang and W. Zeng, "Conductive nanofibres and nanocoatings for smart textiles," in *Multidisciplinary know-how for smart-textiles developers*: Elsevier, 2013, pp. 92-128.
- [13] H. E. Hamzah, and M. T. M. Tofr, "Review of .A. M. A. Mubarak, E physical vapour deposition (PVD) techniques for hard coating," *Jurnal Mekanikal*, 2005.
- [14] S. Iravani, H. Korbekandi, S. V. Mirmohammadi, and B. Zolfaghari, "Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological

- methods," *Research in pharmaceutical sciences*, vol. 9, no. 6, pp. 385-406, 2014.
- E. C. Vreeland *et al.*, "Enhanced nanoparticle size control by extending LaMer's mechanism," *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 17, pp. 6059-56066, 2015.
- R. Dondi, W. Su, G. A. Griffith, G. Clark, and G. A. Burley, "Highly Size- and Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles via a Templated Tollens Reaction," *Small*, vol. 8, no. 5, pp. 770-776, 2012.
- Bong, "Influence of precursor concentration and temperature on the formation of nanosilver in chemical reduction method," *Sains Malaysiana*, vol. 47, no. 1, pp. 157-168, 2018.
- M. Zaarour *et al.*, "Photochemical preparation of silver nanoparticles supported on zeolite crystals," *Langmuir*, vol. 30, no. 21, pp. 6250-6256, 2014.
- Ž. Jovanović, J. Stojkovska, B. Obradović, and V. Mišković-Stanković, "Alginate hydrogel microbeads incorporated with Ag nanoparticles obtained by electrochemical method," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 133, no. 1, pp. 182-189, 2012.
- S. Horikoshi and N. Serpone, *Microwaves in nanoparticle synthesis: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2013.
- S. Eckhardt, P. S. Brunetto, J. Gagnon, M. Priebe, B. Giese, and K. M. Fromm, "Nanobio silver: its interactions with peptides and bacteria, and its uses in medicine," *Chemical reviews*, vol. 113, no. 7, pp. 4708-4754, 2013.
- M. Rengasamy, K. Anbalagan, S. Kodhaiyolii, and V. Pugalenti, "Castor leaf mediated synthesis of iron nanoparticles for evaluating catalytic effects in transesterification of castor oil," *RSC advances*, vol. 6, no. 11, pp. 9261-9269, 2016.
- M. Rafique, I. Sadaf, M. S. Rafique, and M. B. Tahir, "A review on green nanoparticles and their applications," *Artificial cells, synthesis of silver nanomedicine, and biotechnology*, vol. 45, no. 7, pp. 1272-1291, 2017.
- V. Mikrovalov, "Microwave-assisted non-aqueous synthesis of ZnO nanoparticles," *Mater Tehnol*, vol. 45, no. 3, pp. 173-177, 2011.
- A. Srivastava, A. Kulkarni, P. Harpale, and R. Zunjarrao, "Plant mediated synthesis of silver nanoparticles using a bryophyte: *Fissidens minutus* and its anti-microbial activity," *International Journal of Engineering Science and Technology*, vol. 3, no. 12, 2011.
- J. R. Morones *et al.*, "The bactericidal effect of silver nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 10, p. 2346, 2005.
- M. A. Raza, Z. Kanwal, A. Rauf, A. N. Sabri, S. Riaz, and S. Naseem, "Size- and shape-dependent antibacterial studies of silver nanoparticles synthesized by wet chemical routes," *Nanomaterials*, vol. 6, no. 4, p. 74, 2016.
- K. M. Abou El-Nour, A. a. Eftaiha, A. Al-Warthan, and R. A. Ammar, "Synthesis and applications of silver nanoparticles," *Arabian journal of chemistry*, vol. 3, no. 3, pp. 135-140, 2010.

- E. Abbasi *et al.*, "Silver nanoparticles: synthesis methods, bio-applications and properties," *Critical reviews in microbiology*, vol. 42, no. 2, pp. 173-180, 2016 [29]
- S. Dadfarnia, M. R. Moghadam, and M. J. Khodaveisi, A. M. H. Shabani [30]
R. Hormozi-Nezhad, "Simultaneous determination of protocatechuic aldehyde and protocatechuic acid using the localized surface plasmon resonance peak of silver nanoparticles and chemometric methods," *Química Nova*, vol. 38, pp. 896-901, 2015 [38]
- F. J. Osonga *et al.*, "Size and shape-dependent antimicrobial activities of silver and gold nanoparticles: A model study as potential fungicides," *Molecules*, vol. 25, no. 11, p. 2682, 2020 [31]
- S. Ahmad *et al.*, "Green nanotechnology: A review on green synthesis of silver nanoparticles—An ecofriendly approach," *International journal of nanomedicine*, pp. 5087-5107, 2019 [32]
- O. Choi, C.-P. Yu, G. E. Fernández, and Z. Hu, "Interactions of nanosilver with *Escherichia coli* cells in planktonic and biofilm cultures," *Water research*, vol. 44, no. 20, pp. 6095-6103, 2010 [33]
- S. Pal, Y. K. Tak, and J. M. Song, "Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*," *Applied and environmental microbiology*, vol. 73, no. 6, pp. 1712-1720, 2007 [34]
- A. Syafiuddin, Salmiati, M. R. Salim, A. Beng Hong Kueh, T. Hadibarata, and H. Nur, "A review of silver nanoparticles: research trends, global consumption, synthesis, properties, and future challenges," *Journal of the Chinese Chemical Society*, vol. 64, no. 7, pp. 732-756, 2017 [35]
- H. M. Ibrahim, "Green synthesis and characterization of silver nanoparticles antimicrobial activity against using banana peel extract and their representative microorganisms," *Journal of radiation research and applied sciences*, vol. 8, no. 3, pp. 265-275, 2015 [36]
- A. Baran *et al.*, "Ecofriendly/rapid synthesis of silver nanoparticles using artichoke (*Cynara scolymus* L.) and evaluation of extract of waste parts of their cytotoxic and antibacterial activities," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2021, no. 1, p. 2270472, 2021 [37]
- M. Sastry, V. Patil, and S. Sainkar, "Electrostatically controlled diffusion of acid derivatized silver colloidal particles in thermally carboxylic evaporated fatty amine films," *the journal of physical chemistry B*, vol. 102, no. 8, pp. 1404-1410, 1998 [38]
- R. Das, S. Nath, D. Chakdar, G. Gope, and R. Bhattacharjee, "Preparation of silver nanoparticles and their characterization," *J Nanotechnol*, vol. 5, no. 5, pp. 1-6, 2009 [39]
- A. Taleb, C. Petit, and M. Pileni, "Optical properties of self-assembled 2D and 3D superlattices of silver nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 1, no. 12, pp. 2214-2220, 1998 [40]
- A. Henglein, "Physicochemical properties of small metal particles in solution:" microelectrode" reactions, chemisorption, composite metal [41]

- particles, and the atom-to-metal transition," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, no. 21, pp. 5457-5471, 1993 [42]
- D. Singh, D. Pandey, R. Yadav, and D. Singh, "A study of ZnO nanoparticles and ZnO-EG nanofluid," *Journal of Experimental Nanoscience*, vol. 8, no. 5, pp. 731-741, 2013
- Current applications of x-ray powder " 'R. Das, E. Ali, and S. B. Abd Hamid [43] diffraction-A review," *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 38, no. 2, 2014
- H. N. Chapman *et al.*, "Femtosecond X-ray protein nanocrystallography," [44] *Nature*, vol. 470, no. 7332, pp. 73-77, 2011
- Patri, M. A. Dobrovolskaia, S. T. Stern, and S. E. McNeil, "Preclinical .A. K [45] characterization of engineered nanoparticles intended for cancer therapeutics," in *Nanotechnology for cancer therapy*: CRC Press, 2006, pp. 105-137
- methods to determine particle size and H. Lange, "Comparative test of [46] particle size distribution in the submicron range," *Particle & particle systems characterization*, vol. 12, no. 3, pp. 148-157, 1995
- S. Gurunathan, J. W. Han, D.-N. Kwon, and J.-H. Kim, "Enhanced [47] and anti-biofilm activities of silver nanoparticles against antibacterial Gram-negative and Gram-positive bacteria," *Nanoscale research letters*, vol. 9, pp. 1-17, 2014
- .C. Press, "Boca Raton, FL, USA, 2018," *Google Scholar*, pp. 191-196, 2016 [48]
- A. Manna, T. Imae, K. Aoi, M. Okada, and T. Yogo, "Synthesis of [49] dendrimer-passivated noble metal nanoparticles in a polar medium: comparison of size between silver and gold particles," *Chemistry of materials*, vol. 13, no. 5, pp. 1674-1681, 2001
- Gupta, S. Agrawal, and S. Sureka, "Spectroscopic .S. P. Gautam, A. K [50] characterization of dendrimers," *Int J Pharm Pharm Sci*, vol. 4, no. 2, pp. 77-80, 2012
- B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, and J. E. Lemons, "Biomaterials [51] in medicine," 2004 science: an introduction to materials
- J. B. Hall, M. A. Dobrovolskaia, A. K. Patri, and S. E. McNeil, [52] "Characterization of nanoparticles for therapeutics," *Nanomedicine*, vol. 2, no. 6, pp. 789-803, 2007
- M. Hassellöv, K. Tiede, A. B. Boxall, S. P. Tear, J. Lewis, H. David, and [53] "Detection and characterization of engineered nanoparticles in food and the environment," *Food additives and contaminants*, vol. 25, no. 7, pp. 795-821, 2008
- C. Sönnichsen, B. M. Reinhard, J. Liphardt, and A. P. Alivisatos, "A [54] molecular ruler based on plasmon coupling of single gold and silver nanoparticles," *Nature biotechnology*, vol. 23, no. 6, pp. 741-745, 2005
- A. Panáček *et al.*, "Antifungal activity of silver nanoparticles against [55] .pp. 6333-6340, 2009 'Candida spp," *Biomaterials*, vol. 30, no. 31

- S. Sarkar, "Silver Nanoparticles with Bronchodilators Through Nebulisation to Treat COVID 19 Patients," *Journal of Current Medical Research and Opinion*, vol. 3, no. 04, pp. 449–450-449–450, 2020 [56]
- A. Salleh *et al.*, "The potential of silver nanoparticles for antiviral and antibacterial applications: A mechanism of action," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 8, p. 1566, 2020 [57]
- N. Durán, P. D. Marcato, G. I. De Souza, O. L. Alves, and E. Esposito, "Antibacterial effect of silver nanoparticles produced by fungal process on textile fabrics and their effluent treatment," *Journal of biomedical nanotechnology*, vol. 3, no. 2, pp. 203-208, 2007 [58]
- C. Loo, A. Lowery, N. Halas, J. West, and R. Drezek, "Immunotargeted nanoshells for integrated cancer imaging and therapy," *Nano letters*, vol. 5, no. 4, pp. 709-711, 2005 [59]
- Z.-J. Jiang, C.-Y. Liu, and L.-W. Sun, "Catalytic properties of silver nanoparticles supported on silica spheres," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 5, pp. 1730-1735, 2005 [60]
- P. Proposito, L. Burratti, and I. Venditti, "Silver nanoparticles as colorimetric sensors for water pollutants," *Chemosensors*, vol. 8, no. 2, p. 26, 2020 [61]
- K. Sharma, G. Singh, M. Kumar, and V. Bhalla, "Silver nanoparticles: facile synthesis and their catalytic application for the degradation of dyes," *RSC Advances*, vol. 5, no. 33, pp. 25781-25788, 2015 [62]
- T. Murata, M. Kanao-Koshikawa, and T. Takamatsu, "Effects of Pb, Cu, Sb, In and Ag contamination on the proliferation of soil bacterial colonies, soil dehydrogenase activity, and phospholipid fatty acid profiles of soil microbial communities," *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 164, pp. 103-118, 2005 [63]
- X. Wu, Z. Zhou, Y. Wang, and J. Li, "Syntheses of silver nanowires ink and printable flexible transparent conductive film: A review," *Coatings*, vol. 10, no. 9, p. 865, 2020 [64]
- L. Mo *et al.*, "Silver nanoparticles based ink with moderate sintering in flexible and printed electronics," *International journal of molecular sciences*, vol. 20, no. 9, p. 2124, 2019 [65]
- S. B. Fuller, E. J. Wilhelm, and J. M. Jacobson, "Ink-jet printed nanoparticle microelectromechanical systems," *Journal of Microelectromechanical systems*, vol. 11, no. 1, pp. 54-60, 2002 [66]
- M. Maruyama, R. Matsubayashi, H. Iwakuro, S. Isoda, and T. Komatsu, "Silver nanosintering: a lead-free alternative to soldering," *Applied Physics A*, vol. 93, pp. 467-470, 2008 [67]
- Z. Pešina, V. Vykoukal, M. Palcut, and J. Sopoušek, "Shear strength of copper joints prepared by low temperature sintering of silver nanoparticles," *Electronic Materials Letters*, vol. 10, pp. 293-298, 2014 [68]
- J. Natsuki, T. Natsuki, and Y. Hashimoto, "A review of silver nanoparticles: synthesis methods, properties and applications," *Int. J. Mater. Sci. Appl*, vol. 4, no. 5, pp. 325-332, 2015 [69]

- A. Boumeghane, A. Nadi, A. Dahrouch, A. Stambouli, O. Cherkaoui, and M. Tahiri, "Investigation of silver conductive ink printable on textiles for wearable electronics applications: effect of silver concentration and polymer matrix," *Fibers and Polymers*, vol. 24, no. 8, pp. 2977-2993, 2023 [70]
- S. Martinez-Crespiera *et al.*, "Use of nanocellulose to produce water-based conductive inks with Ag NPs for printed electronics," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 23, no. 6, p. 2946, 2022 [71]
- N. Ibrahim, S. A. Zubir, A. Abd Manaf, and M. Mustapha, "Stability and conductivity of water-based colloidal silver nanoparticles conductive inks for sustainable printed electronics," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 153, p. 105202, 2023 [72]
- K. Leonard, Y. Takahashi, J. You, H. Yonemura, J. Kurawaki, and S. Yamada, "Organic bulk heterojunction photovoltaic devices incorporating 2D arrays of cuboidal silver nanoparticles: Enhanced performance," *Chemical Physics Letters*, vol. 584, pp. 130-134, 2013 [73]
- D. H. Wang *et al.*, "Enhanced light harvesting in bulk heterojunction photovoltaic devices with shape-controlled Ag nanomaterials: Ag nanoparticles versus Ag nanoplates," *Rsc Advances*, vol. 2, no. 18, pp. 7268-7272, 2012 [74]
- V. Jankovic *et al.*, "Active layer-incorporated, spectrally tuned Au/SiO₂ core/shell nanorod-based light trapping for organic photovoltaics," *ACS nano*, vol. 7, no. 5, pp. 3815-3822, 2013 [75]

الفصل الثالث :
الثلث

الجزء الثاني
بين بوليمر

الفصل الثاني :
النانونية

تمهيد

شهد العقدان الأخيران تطوراً كبيراً في مجال علوم المواد، حيث أصبحت المواد المتقدمة، وخاصةً المواد الهجينة والنانو-مركبات، في صميم الابتكارات التكنولوجية، وتهدف هذه المواد إلى دمج خصائص فريدة من مكونات مختلفة لتحقيق أداء متفوق، وفي هذا السياق تكتسب المركبات البوليمرية المعززة بالجسيمات النانوية أهمية خاصة، نظراً لقدرتها على الجمع بين مرونة وخصائص البوليمرات مع الوظائف المحددة للجسيمات النانوية، بحيث يركز هذا الفصل على مفهوم المواد الهجينة، ويستعرض طرق تحضير مركبات البولي فينيل كلوريد (PVC) مع جسيمات الفضة النانوية (AgNPs)، ويناقش التأثيرات الناتجة على خصائص PVC، إضافةً إلى طرق التحليل والتطبيقات المحتملة، مع تركيز خاص على تطبيقات استشعار الغاز.

1.III. لمحة تاريخية

تعد المواد الهجينة فئة أساسية من المواد التي استخدمها البشر لأكثر من مليوني عام في تطبيقات متعددة، ففي العصر الحجري طوّر الإنسان مواد هجينة لإنتاج الأسلحة بهدف الحماية والصيد^[1]، ومع تقدم التكنولوجيا بمرور الزمن تطورت المواد الهجينة لتصبح أكثر تعقيداً في تصاميمها وأشكالها، واليوم توسع نطاق تطبيقها ليشمل مجالات أحدث مثل صناعة الطائرات، فعلى سبيل المثال تُصنع المواد الهجينة المستخدمة في الطائرات من طبقات مثل "ميتال-زجاج-إيبوكسي بريبريج" (metal-glass-epoxy prepreg) التي تنتج عن دمج مادتين أو أكثر، وهذه المواد تتميز بخصائص فائقة مقارنة بالمواد التقليدية كالألومنيوم، مثل خفة الوزن، التكلفة المنخفضة، خصائص التأثير العالية، والمقاومة الكيميائية^[2].

2.III. تعريف المواد الهجينة (Hybrid Materials)

تُعرف المواد الهجينة (Hybrid Materials) بأنها أنظمة مادية تتكوّن من دمج مادتين أو أكثر من طبيعة كيميائية أو بنيوية مختلفة، وغالباً ما تجمع بين مكون عضوي (organic) وآخر غير عضوي (inorganic)، وضمن تركيب واحد متجانس أو غير متجانس على المستوى النانوي أو المجهري^[3]، وتُعرف هذه المواد بقدرتها على توليد خصائص جديدة ومحسّنة نتيجة التآزر بين مكوناتها، حيث لا يمكن لأي من المكونات أن يُظهر هذه الخصائص بمفرده^[4].

يُتيح هذا النوع من المواد الجمع بين المرونة، وسهولة المعالجة، والخواص الوظيفية للمكونات العضوية، والصلابة، والاستقرار الحراري، أو النشاط التحفيزي للمكونات غير العضوية^[5].

بناءً على طبيعة التفاعل بين المكونات يمكن تصنيف المواد الهجينة إلى نوعين رئيسيين:

- النوع الأول (Class I): حيث تكون المكونات مترابطة بقوى فيزيائية.
- النوع الثاني (Class II): حيث تتكون روابط تساهمية أو أيونية بين المكونات المختلفة.

وتجد هذه المواد تطبيقات واسعة في مجالات مثل الأغشية النانوية (nanomembranes)، والتحفيز غير المتجانس (heterogeneous catalysis)، وتخزين الطاقة، وأجهزة الاستشعار (sensors)، والهندسة الطبية الحيوية (biomedical engineering)، نظراً لإمكانية ضبط خواصها البنيوية والفيزيائية حسب الحاجة^[5].

3.III. دمج جسيمات النانو الفضية على أغشية البولي فينيل كلوريد

تم دمج غشاء ترشيح دقيق من البولي فينيل كلوريد (PVC) بنجاح مع جسيمات الفضة النانوية (AgNPs) باستخدام طريقة الارجاع الموضعي لأيونات الفضة، واستخدم مستخلص القرنفل العطري (clove extract) كعامل مختزل ومثبت بدأت العملية بغمر غشاء PVC في 7.5 مل من محلول نترات الفضة (AgNO₃) بتركيز 0.003 مول لمدة 30 دقيقة، مع التأكيد على تحضين خليط التفاعل في الظلام لتجنب التنشيط الضوئي للنترات تحت الظروف الساكنة، وبالتوازي تم تحضير خليط منفصل في كأس بسعة 100 مل يحتوي على 1 مل من مستخلص القرنفل و 41.5 مل من الماء منزوع الأيونات (deionized water)، حيث تم تحريكه لمدة 30 دقيقة، وبعد ذلك أُضيف كل من محلول نترات الفضة والغشاء المغمور إلى خليط المستخلص، بعد إضافة الخليط التفاعلي، استمر في التحريك لمدة 20 دقيقة عند درجة حرارة 70 درجة مئوية، وأخيراً تم إبقاء الغشاء في ظروف التفاعل لمدة 24 ساعة مع التحريك المستمر لضمان دمج فعال ومستقر للجسيمات النانوية^[6].

4.III. طرق تحضير مركبات البولي فينيل كلوريد مع جسيمات الفضة النانوية

تم تحضير أغشية كلوريد البولي فينيل المطعمة بجسيمات الفضة (SNC-PVC) باستخدام طريقة الصب البسيطة بالمحلول (solution casting method) في درجة حرارة الغرفة (22°C)، وقد

شمل التحضير مرحلتين رئيسيتين: تطعيم أغشية PVC بأيونات الفضة (Ag^{+2}) ثم ارجاعها للحصول على جسيمات الفضة النانوية داخل البوليمر^[7].

III. 1.4. المرحلة الأولى:

تم تحضير محاليل نترات الفضة ($AgNO_3$, silver nitrate) بتركيز وزنية مختلفة (2.5%، 5.0%، 7.5%، و10.0%) وذلك بإذابة الكميات المناسبة من $AgNO_3$ في ماء مقطر بارد (cold distilled water)، حيث تراوحت كمية الماء بين 400 إلى 800 ميكرو لتر لكل تركيز.

بشكل متوازٍ، تم إذابة 1 غرام من كلوريد البولي فينيل (polyvinyl chloride, PVC) في 20 مل من رباعي هيدرو الفوران (tetrahydrofuran, THF) مع التحريك عند درجة حرارة الغرفة للحصول على محلول متجانس، بعد ذلك أُضيفت كمية محددة من محلول نترات الفضة إلى كل محلول بوليمري على حدة.

على سبيل المثال، لتحضير عينة Ag-PVC-2.5، تم إذابة 25 ملغ من نترات الفضة في 500 ميكرو لتر من الماء، ثم أُضيفت هذه المحلول إلى 1 غرام من PVC مذاب في 25 مل من THF

تم تحريك المحاليل الناتجة لمدة 10 ساعات عند درجة حرارة الغرفة، ثم صبّت على صفائح زجاجية (glass plates) باستخدام سكين الصبّ (casting knife) لتشكيل أغشية رقيقة (thin films) ووتركت الأغشية لتجف في درجة حرارة الغرفة لمدة 72 ساعة، ثم جُفّت تحت التفريغ (vacuum) في فرن عند 50 °C لمدة 10 ساعات، وبعد الجفاف الكامل، تم فصل الأغشية عن الصفائح الزجاجية. (films were peeled off).

تمت مراعاة النسب الستوكيومترية لنترات الفضة إلى PVC على النحو التالي: 0.0%، 2.5%، 5.0%، 7.5%، و10.0% وزنياً. وسُمّيت العينات الناتجة وفقاً للتركيز بـ:

عينة مرجعية بدون فضة (PVC – without silver)

Ag-PVC-2.5 -

Ag-PVC-5.0 -

Ag-PVC-7.5 -

Ag-PVC-10.0 -

تم قياس سُمك الأغشية في عدة نقاط باستخدام جهاز قياس السُمك الدقيق بدقة ± 2 ميكرومتر، واحتسب المتوسط للحصول على القيمة النهائية للسُمك، والتي بلغت حوالي ± 350 ميكرومتر.

III.2.4. المرحلة الثانية:

تم تقطيع أغشية Ag-PVC المحضرة إلى قطع بأبعاد $250\text{mm} \times 250\text{mm}$ ، ثم غُمرت كل قطعة في 50 مل من محلول ثلاثي سترات الصوديوم (trisodium citrate solution, 1 mM) لمدة 30 دقيقة تحت تحريك لطيف، ويعمل هذا المحلول كعامل ارجاع لأيونات الفضة إلى جسيمات نانوية معدنية.

بعد انتهاء عملية الارجاع، تم غسل الأغشية المركبة الناتجة (composite films) عدة مرات باستخدام الماء المقطر، ثم تم تنشيفها بلطف باستخدام ورق ماص (tissue paper) وأجري لها تجفيف نهائي تحت التفريغ عند 50°C لمدة 10 ساعات.

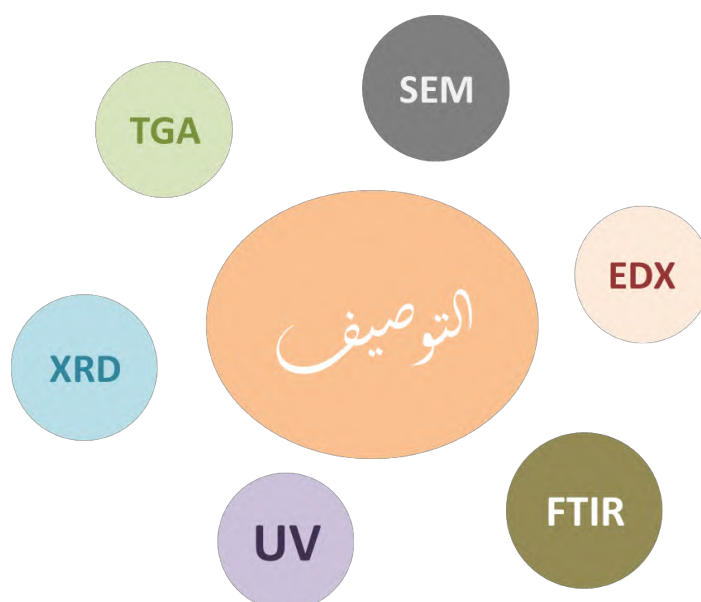
سُميت الأغشية المركبة النهائية على النحو التالي:

- SNC-PVC-2.5 -
- SNC-PVC-5.0 -
- SNC-PVC-7.5 -
- SNC-PVC-10.0 -

وذلك بحسب تركيز نترات الفضة الأولي المستخدم في كل عينة.

III.5. تقنيات التحليل والتوصيف

تم استخدام عدة تقنيات تحليل وتوصيف لدراسة تأثير جسيمات الفضة النانوية على أغشية PVC، من حيث البنية السطحية، التركيب الكيميائي، والخصائص البصرية والحرارية، ونذكر منها ما يلي [8]:

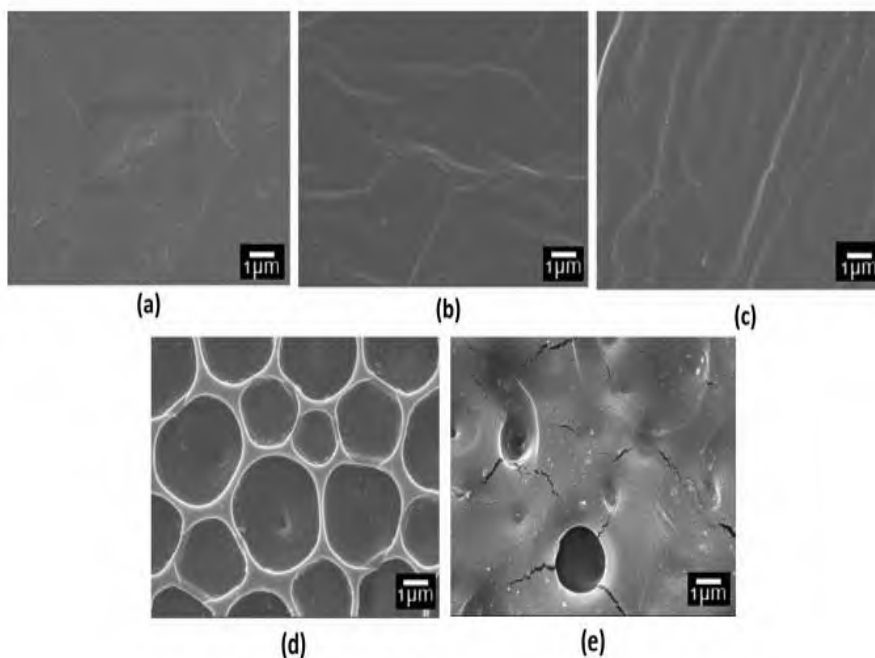


الشكل (1.III): تقنيات التحليل والتوصيف المستخدمة.

1.5.III. المورفولوجيا السطحية باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

تم تحليل البنية السطحية لأغشية PVC المحتوية على جسيمات الفضة النانوية (AgNPs) باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (Scanning Electron Microscope) عند تكبير قدره $10.000\times$ ، كما هو موضح في الشكل (2.III). وأظهر الغشاء المرجع PVC سطحاً أملساً ومتجانساً وشفافاً، متوافقاً مع نتائج فورالوسو وآخرون (Foralosso et al)^[9] أما الأغشية ذات التركيزات المنخفضة من الفضة (1.0% و 2.0%) الموضحة على (b و c) التوالي في الشكل (2.III) فقد حافظت على بنية مشابهة، مع ظهور بعض اللاتجانس السطحي الطفيف.

عند دمج 4.0% من AgNPs الموضح في (d) في الشكل (2.III)، تم رصد بنية تتكون من جسيمات محدبة ومتراصة بأقطار تتراوح من 1.8 إلى 3.5 ميكرومتر، ومع ارتفاع تركيز الفضة إلى 8.0%، ظهرت تشققات وعيوب بنيوية الموضحة في (e) في الشكل (2.III)، مما يدل على حساسية البنية السطحية لتراكيز الجسيمات النانوية، وقد سجلت بنى مشابهة في دراسة أخرى عند دمج جسيمات كربونات الكالسيوم في PVC^[10]



الشكل (2.5.III): صور الميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM) لسطح الأغشية تحت تكبير 10,000 مرة: (a) بولي فينيل كلوريد، (b) المركز بـ 1% فضة، (c) المركز بـ 2% فضة، (d) المركز بـ 4% فضة، (e) المركز بـ 8% فضة [8].

2.5.III. التحليل العنصري باستخدام EDX

تم استخدام تحليل الطاقة المشتتة للأشعة السينية (Energy Dispersive X-ray) لتحديد العناصر الكيميائية الموجودة على سطح الأغشية. أظهرت النتائج وجود عناصر مثل الكلور (Cl) الصوديوم (Na) والفضة (Ag) والكبريت (S) وغيرها، وكانت نسبة الكلور $(88.6 \pm 0.2\%)$ هي الأعلى، نظراً لكونه مكوناً رئيسياً في مصفوفة PVC يليه الصوديوم $(10.4 \pm 0.1\%)$ القادم من عامل الارجاع ثلاثي سترات الصوديوم (Trisodium Citrate)

أما محتوى الفضة، فقد ازداد مع ارتفاع تركيز نترات الفضة الأولى كما يلي:

PVCAg1%:	$0.07 \pm 0.01\%$	-
PVCAg2%:	$0.08 \pm 0.02\%$	-
PVCAg4%:	$0.46 \pm 0.02\%$	-
PVCAg8%:	$0.80 \pm 0.10\%$	-

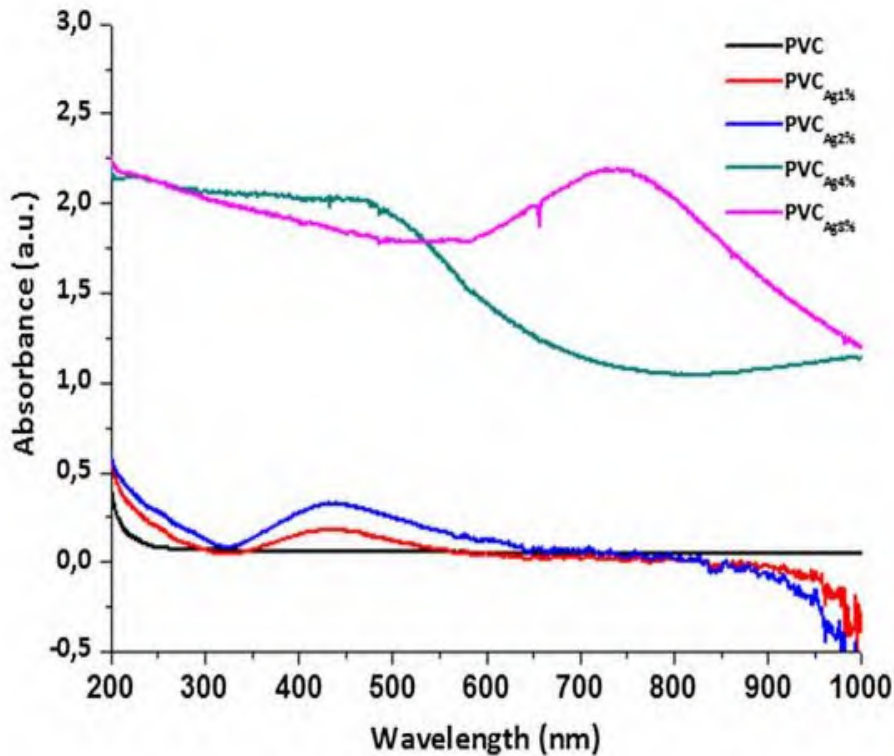
وتؤكد هذه النتائج العلاقة بين شدة الخطوط الطيفية وتركيز العنصر، كما أشار إليه

(Dimitrijević et al) [11]

3.5.III. التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis)

أُجريت تحاليل Ultraviolet-Visible Spectroscopy للتحقق من تكون جسيمات الفضة النانوية داخل أغشية PVC كما هي موضحة في الشكل (3.III)، حيث تُعتبر حزمة البلازمون السطحي (Surface Plasmon Resonance, SPR) دليلاً على وجود AgNPs، وأظهرت العينات PVCAg1% و PVCAg2% قمم امتصاص عند 430 نانومتر، ما يشير إلى وجود جسيمات نانوية كروية [12]

أما PVCAg4%، فقد أظهرت قمة عند 475 نانومتر، بينما عينة PVCAg8% عرضت حزمة واسعة وانزياحاً طيفياً حتى 735 نانومتر، بسبب التكتلات وزيادة حجم الجسيمات، وهي نتائج مشابهة لتلك التي سجلها سولومون وآخرون (Solomon et al) [13] و بيلاي وكامات (Pillai & Kamat) [14] وتُظهر الدراسات أن موقع وشكل حزمة SPR يتأثر بشكل الجسيمات، وحجمها، وتوزيعها، ووسطها الحاضن [15، 16]



الشكل (3.III): أطياف UV-vis لأغشية PVC/فضة [8]

4.5.III. التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)

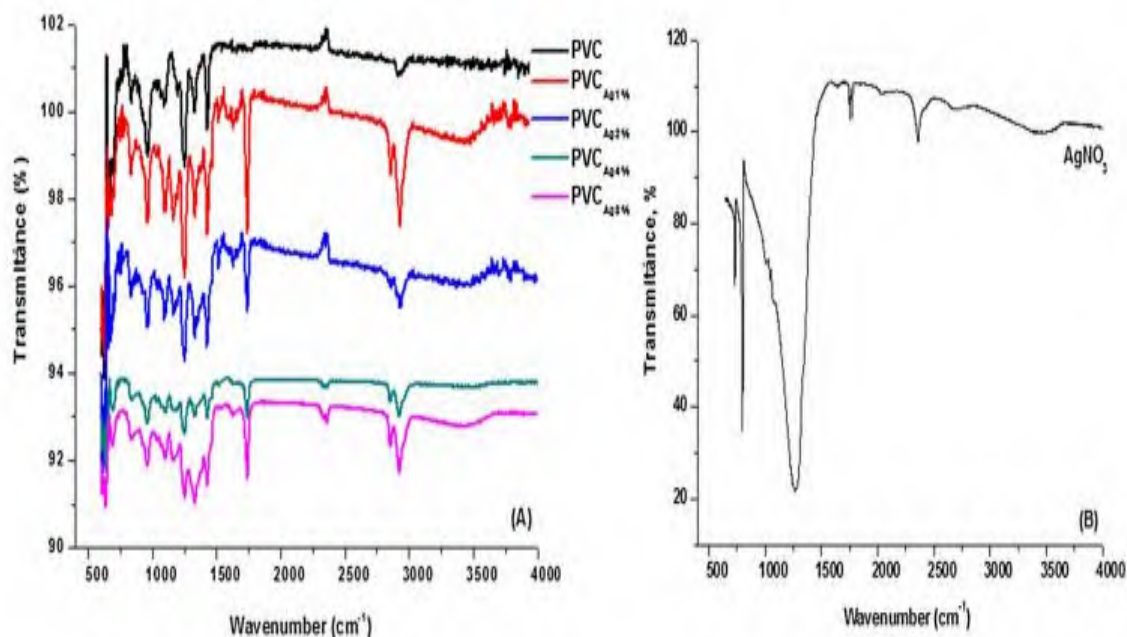
تُظهر أطياف Fourier Transform Infrared Spectroscopy لكل من غشاء PVC، وبنترات الفضة، وغشاء PVC المركز بجسيمات الفضة النانوية (AgNPs) في الشكل (4.III)، وأظهر طيف PVC قمماً مميزة عند:

- 1245 cm^{-1} : انحناء زاوي لرابطة $\text{CH}_2\text{-Cl}$
- 1430 cm^{-1} : اهتزاز زاوي في المستوى لرابطة C-H
- 2914 cm^{-1} : استطالة لرابطة C-H في مجموعة الألكيل [17]

أما طيف AgNO_3 فقد أظهر أربع قمم عند: 1765 ، 1265 ، 798 ، و 2354 cm^{-1} ، وهو ما يعكس التركيب الجزيئي لبنترات الفضة.

أظهرت أطياف FTIR الخاصة بأغشية PVC/AgNPs تغييرات ملحوظة مقارنة بغشاء الـ PVC النقي، مع زيادة تركيز جسيمات الفضة النانوية، لوحظ انخفاض في شدة الحزم عند 1245 و 1430 cm^{-1} ، وهما مرتبطتان بانحناء روابط $\text{CH}_2\text{-Cl}$ واهتزاز C-H على التوالي، وكما حدث انزياح في الحزمة عند 2914 cm^{-1} إلى 2923 cm^{-1} بالإضافة إلى ظهور حزمة جديدة عند 2848 cm^{-1} ، والتي تُعزى إلى التداخل بين AgNPs ومصفوفة PVC

أما أطياف AgNO_3 فقد فقدت حزمها المميزة عند 789 cm^{-1} ، 1265 cm^{-1} ، و 2354 cm^{-1} ، كما تحولت الحزمة عند 1765 cm^{-1} إلى 1732 cm^{-1} بعد إدماجها في PVC، وتدعم هذه التغييرات وجود تأثيرات واضحة بين جسيمات الفضة النانوية ومصفوفة الـ PVC



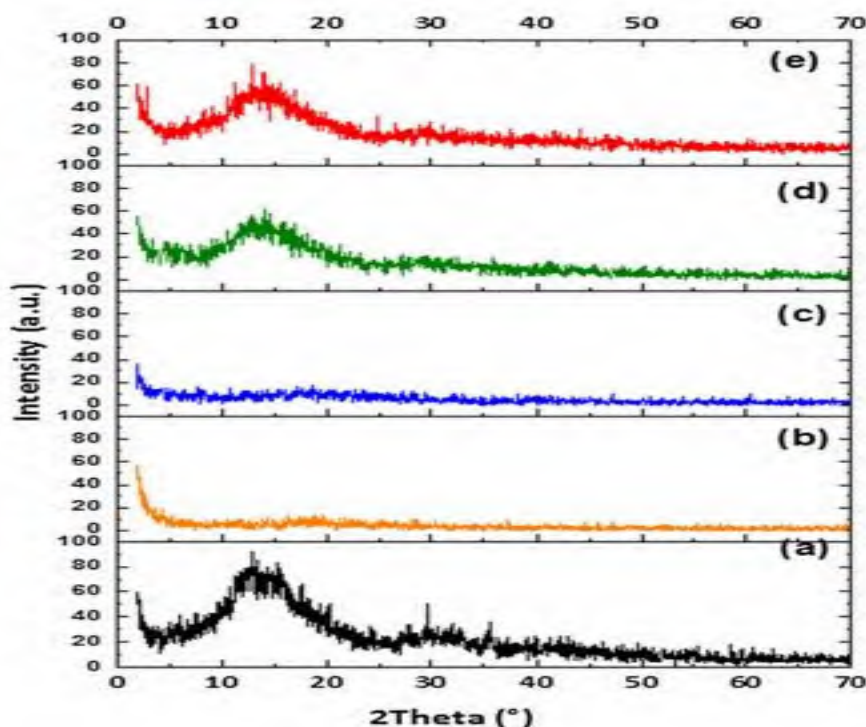
الشكل (4.III): أطياف FTIR لكل من: (a) أغشية PVC/فضة، (b) نترات الفضة (AgNO₃) [8].

5.5.III. حيود الأشعة السينية (XRD)

تُعد تقنية حيود الأشعة السينية (X-ray Diffraction) من الأساليب التحليلية الشائعة المستخدمة للكشف عن الأطوار البلورية في مختلف أنواع الأغشية [11] كما هو موضح في الشكل (5.III)، تم إجراء تحليل XRD على نترات الفضة (AgNO₃) وأغشية PVC المطعمة بجسيمات الفضة.

أظهر طيف نترات الفضة في (a) الموضحة في الشكل (5.III) قمماً ذات شدة عالية عند الزوايا $2\theta \approx 13.48^\circ$ و 30.11° ، مما يعكس الطور البلوري للنترات، وبالمثل ظهرت هذه القمم أيضاً في الأغشية ذات التركيز العالي من الفضة، مثل (d) PVCAg4% في الشكل (5.III) و PVCAg8% في (e)، مما يدل بوضوح على وجود طور بلوري للفضة (Ag crystalline phase) داخل هذه الأغشية.

في المقابل، فإن الأغشية ذات التركيزات المنخفضة من الفضة مثل PVCAg1% و PVCAg2% في الأشكال b و c على التوالي لم تُظهر أي قمم واضحة ذات دلالة بلورية، حيث لوحظت مستويات شدة منخفضة للغاية في هذه العينات، وقد يُعزى هذا إلى تركيز جسيمات الفضة النانوية (AgNPs) المنخفض جداً ليتم رصده بجهاز XRD، أو إلى انخفاض شديد في حجم هذه الجسيمات بما يجعلها تحت حد الكشف الخاص بالتقنية [11].



الشكل (5.3): نمط XRD لـ AgNO₃ (a)، PVC/Ag1% (b)، PVC/Ag2% (c)، PVC/Ag4% (d)، PVC/Ag8% (e)^[8]

6.5.III. التحليل الحراري الوزني (TGA)

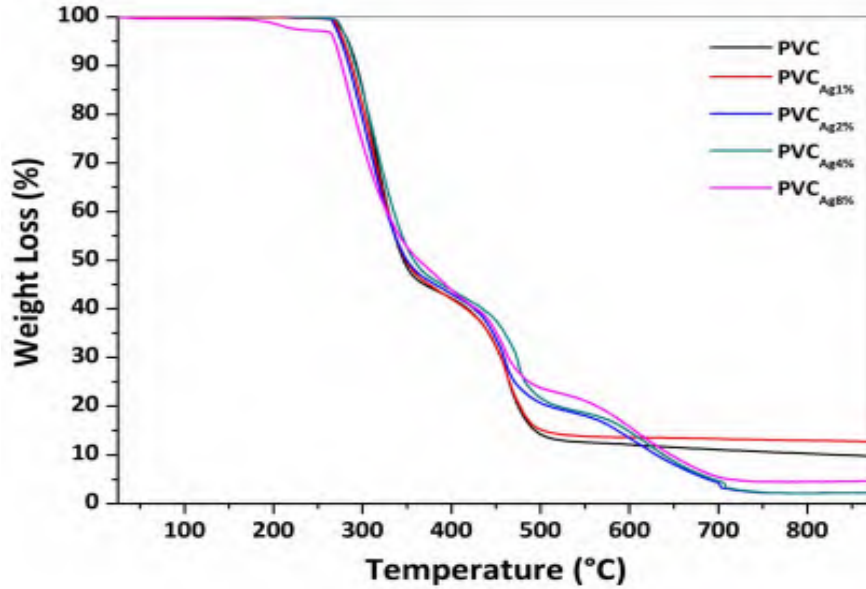
تم دراسة الخصائص الحرارية لأغشية PVC و PVC/AgNPs باستخدام تقنية التحليل الحراري الوزني (Thermogravimetric Analysis)، كما هو موضح في الشكل (6.3)، وأظهر غشاء PVC النقي نمط تحلل حراري على مرحلتين، حيث بدأت المرحلة الأولى عند حوالي 253°C، وانتهت عند 364°C بفقدان كتلة قدره 51%، ويعزى هذا الانخفاض إلى إزالة HCl من سلسلة البوليمر (عملية dehydrohalogenation).

أما المرحلة الثانية فقد تمت بين 364°C و 486°C، بنسبة فقدان كتلة 30% تقريباً، نتيجة لتكاثف الروابط غير المشبعة وتفتت الروابط (C=C، C-C، C-H، C-Cl) وكانت الكتلة المتبقية حوالي 15% عند درجة حرارة 487°C، مما يدل على الاستقرار الحراري للغشاء.

لم تُسجل تغييرات ملحوظة في عينة PVC/Ag1% مقارنة بـ PVC النقي، وبالمقابل الأغشية التي احتوت على تركيزات أعلى من الفضة (2.0%، 4.0%، 8.0%) أظهرت ثلاث مراحل للتحلل الحراري:

- المرحتان الأوليان مشابهتان لـPVC، بفقدان كتلة إجمالي يقارب 74%
- المرحلة الثالثة تمتد من 470°C إلى 690°C، وتُظهر فقدان إضافي قدره 20%

يشير هذا إلى أن إدماج AgNPs ساهم في رفع درجة تحلل الأغشية وزيادة استقرارها الحراري، وهي نتيجة تتماشى مع نتائج [18]، وعند إدماج كربونات الكالسيوم (CaCO_3) في مصفوفة PVC.



الشكل (6.III): التحليل الحراري الوزني لأغشية PVC/فضة [18]

6.III. تأثير إضافة نانو جسيمات الفضة على خصائص بولي فينيل كلوريد

أثرت جسيمات الفضة النانوية على خصائص PVC بشكل واضح، كما أظهرت نتائج التوصيف

1.6.III. التأثير على البنية السطحية عن طريق SEM

أظهرت الصور المجهرية للأغشية أن إدخال AgNPs يؤثر بشكل واضح على سطح PVC عند التراكيز المنخفضة (1% و 2%)، بقيت البنية مشابهة للفيلم النقي، لكن مع بعض التعرجات السطحية، بينما عند 4% و 8%، أصبحت البنية أكثر خشونة وظهرت تشققات وفشل هيكلي، مما يشير إلى أن AgNPs تحدث عدم تجانس وتغيرات ميكانيكية في البنية السطحية للفيلم [9، 10]

III.6.2. التأثير على التركيب العنصري السطحي عن طريق EDX/FRX

ساهمت AgNPs في ظهور عنصر الفضة على سطح الأغشية بنسب متزايدة مع التركيز، كما ظهر تباين في نسب العناصر الأخرى (Na، Cl، Cu، Ca...) هذا يدل على أن إدماج AgNPs يتم بنجاح ضمن مصفوفة PVC ويُعدل من تركيبه السطحي الكيميائي [11]

III.6.3. التأثير على اللون والشفافية

تسببت AgNPs في خفض شفافية الأغشية وتغيير لونها، خصوصاً عند التراكيز العالية (4% و8%)، مما يؤكد تغير الخواص البصرية للفيلم بفعل امتصاص الضوء وتشتته من قبل الجسيمات المعدنية [19].

III.6.4. التأثير على الخواص البصرية عن طريق UV-Vis

ظهرت نطاقات امتصاص عند 430-475 نانومتر نتيجة تكون جسيمات فضة كروية، ومع زيادة التركيز إلى 8%، واتسع النطاق وامتد إلى 735 نانومتر، ما يدل على تكثف الجسيمات وزيادة حجمها، هذا يعكس تأثير AgNPs على امتصاص الضوء وتعديل السلوك البصري للـ PVC [14]

III.6.5. التأثير على التركيب الكيميائي عن طريق FTIR

أدى دمج AgNPs إلى انخفاض في شدة بعض النطاقات المميزة لـ PVC، وظهور نطاقات جديدة، بالإضافة إلى إزاحة في مواقع النطاقات، مما يشير إلى حدوث تفاعل كيميائي بين AgNPs ومجموعات السلسلة الجزيئية لـ PVC [17].

III.6.6. التأثير على البنية البلورية عن طريق XRD

بيّنت نتائج XRD تغيير في أنماط الحيود وظهور قمم جديدة عند التراكيز العالية من AgNPs، مما يدل على تشكل أطوار بلورية مرتبطة بالفضة داخل مصفوفة PVC، وهو ما يؤكد التأثير البنوي للجسيمات النانوية على التنظيم البلوري للفيلم [11].

III.7.6. التأثير على الاستقرار الحراري عن طريق TGA

أظهرت الأغشية المحضرة بـ AgNPs عند تراكيز 2% فأكثر، ثلاث مراحل للتحلل الحراري بدل مرحلتين، وارتفاع في درجة التحلل القسوى، ويشير ذلك إلى أن AgNPs تعزز من مقاومة PVC للحرارة، مما يحسن الاستقرار الحراري للغشاء [18]

يُظهر دمج جسيمات الفضة النانوية تأثيراً شاملاً على خصائص PVC، يشمل تغيير البنية السطحية، وتعديل التركيب الكيميائي والبصري، وزيادة الاستقرار الحراري، مع احتمال تحسين أو تغيير أداء المادة حسب التطبيق المقصود.

III.7. التطبيقات

تُستخدم المركبات الهجينة المكونة من بولي فينيل كلوريد (PVC) وجسيمات الفضة النانوية (AgNPs) في العديد من التطبيقات الواعدة، والخصائص المضادة للميكروبات للفضة النانوية تجعل هذا المركب مثالياً في مجالات متنوعة، حيث نذكر منها:

III.1.7. الكشف عن غاز كبريتيد الهيدروجين (H₂S)

تم تصنيع أفلام هجينة من PVC/Ag بنسبة 7% AgNPs باستخدام طريقة phase-inversion، وظهرت بقع سوداء عند تعرضها لـ 50 ppm من H₂S في 10 دقائق، ثم عاد لون الفيلم للمعدني بعد 20 دقيقة من التهوية [20].

- آلية العمل: يتفاعل H₂S مع نانو الفضة على السطح، مسبباً التلون.
- مزايا: تقنية بسيطة ورخيصة، مناسبة لأجهزة محمولة للكشف النوعي.

III.2.7. تطبيقات الأغلفة المضادة للميكروبات وتغليف الأغذية:

تتطلب الأطعمة الجاهزة للاستخدام خطوة التبريد لضمان جودتها والحفاظ على مكوناتها الغذائية، تعتمد مدة صلاحية اللحوم ومشتقاتها بشكل كبير على جودة المواد الخام، وتقييم التأثير المضاد للميكروبات لتغليف البولي فينيل كلورايد (PVC) النانوي المعزز بجزيئات الفضة النانوية (AgNPs) على لحم البقر المفروم، أثناء التخزين في درجة حرارة الثلاجة (+4 درجات مئوية)، بعد 7 أيام من الدراسة، تشير النتائج إلى وجود تأثير مثبت لتغليف AgNPs على نمو الميكروبات، وعلى وجه الخصوص، كانت هذه التأثيرات المثبطة أفضل ضد نمو بكتيريا الإشريكية القولونية (E. coli) مقارنة

بنمو بكتيريا المكورات العنقودية الذهبية (S)، (aureus)، لقد تباطأ نمو البكتيريا بشكل كبير، مما أدى إلى زيادة مدة صلاحية اللحم المفروم الذي عادة ما يفسد بعد يومين من التخزين في عبوات الطعام العادية

III. 3.7. التطبيقات الطبية والبيئية

تتبع أهمية استخدام بولي فينيل كلوريد (PVC) وجسيمات الفضة النانوية (AgNPs) من الخصائص المتميزة التي يقدمها كل منهما عند دمجهما في مركب هجين، يُعد PVC أحد أكثر البوليمرات استخداماً نظراً لوفرة توفره، تكلفته المنخفضة، خواصه الميكانيكية الجيدة، إضافة إلى ثباته الحراري والكيميائي وسهولة معالجته^[21]، هذه الميزات تجعل منه قاعدة مناسبة لتطوير مواد هجينة متقدمة

أما جسيمات الفضة النانوية (AgNPs)، فهي معروفة بخصائصها الفريدة، لاسيما النشاط المضاد للبكتيريا واسع الطيف، إضافة إلى خواصها البصرية والكهربائية والتحفيزية المميزة، مما يجعلها مرشحة واعدة في التطبيقات الطبية والبيئية^[22]

وبالتالي، فإن دمج PVC مع AgNPs يؤدي إلى تطوير مادة هجينة تجمع بين الثبات الميكانيكي والحراري للـ PVC والنشاط المضاد للبكتيريا والخصائص التحفيزية للـ AgNPs، هذا التكامل يعزز من القيمة التطبيقية للمركب، خاصة في مجالات الأغشية الطبية، أنظمة تنقية المياه، المواد المضادة للميكروبات، والأنشطة الضوئية التحفيزية^[21]

III. 4.7. طبية

تتمثل أهمية استخدام بولي فينيل كلوريد (Polyvinyl chloride, PVC) في كونه بوليمر واسع الاستعمال يتميز بتكلفته المنخفضة، توافريته العالية، وخصائصه الميكانيكية والحرارية الجيدة، حيث يساهم في تحسين متانة الأغشية واستقرارها الكيميائي مما يجعلها مناسبة للتطبيقات الطبية والبيئية، أما جسيمات الفضة النانوية (Silver nanoparticles, AgNPs) فهي معروفة بفعاليتها المضادة للبكتيريا واسعة الطيف، إذ تعمل على تثبيط نمو العديد من السلالات البكتيرية الضارة، إضافة إلى دورها في تحسين البنية المورفولوجية للغشاء وتعزيز مساميته ومعدل نفاذية الماء، فضلاً عن مساهمتها في رفع القوة الميكانيكية بفضل تفاعلها مع سلاسل البوليمر، وعليه فإن الجمع بين PVC و AgNPs يمنح الأغشية خواصاً متكاملة تجمع بين الدعامة الميكانيكية والاستقرار من جهة، والخصائص الوظيفية الحيوية مثل النشاط المضاد للبكتيريا والقدرة التحفيزية من جهة أخرى^[23]، وهو ما يعزز من جدوى هذه المواد في التطبيقات الطبية كأجهزة الغسيل الكلوي وتقنيات الترشيح والتنقية

III 5.7. التطبيقات البيئية

تتبع أهمية استخدام بولي فينيل كلوريد (PVC) وجسيمات الفضة النانوية (AgNPs) في هذه الدراسة من الخصائص الفريدة التي يجمعها المركب الهجين، حيث يوفر الـ PVC مصفوفة بوليمرية مستقرة وملائمة لدمج الجسيمات النانوية بفضل متانته الكيميائية والميكانيكية، في حين تمنح جسيمات الفضة النانوية خصائص بلازمونية مميزة (SPR) تسهم في الكشف الحساس والدقيق عن الملوثات، هذا الدمج أتاح تطوير مادة هجينة ذات قدرة عالية على رصد أيونات الكاديوم (Cd(II) في عينات المياه، مما يعكس أهميتها في التطبيقات البيئية المتعلقة بمراقبة جودة المياه ومعالجة الملوثات، بالإضافة إلى إمكانية توظيفها في التطبيقات التحليلية والطبية المرتبطة بالكشف عن المعادن الثقيلة السامة^[24]

III 6.7. معالجة المياه

- تتمثل أهمية استخدام بولي فينيل كلوريد (PVC) وجسيمات الفضة النانوية (AgNPs) في هذه الدراسة في الدور التكميلي الذي يقدمه كل منهما داخل غشاء الألياف النانوية PVC@Ag/TiO₂، حيث يوفر الـ PVC مصفوفة بوليمرية مستقرة ومرنة تسهل تشكيل الأغشية وتوزيع الجسيمات النانوية بشكل متجانس، مما يمنح المادة الهجينة قابلية للتطبيق الصناعي والبيئي، في المقابل، تسهم جسيمات الفضة النانوية في تعزيز انتقال الشحنات وفصل الإلكترون-الفجوة، إضافة إلى تقليص الفجوة الطاقية (Energy Band Gap) لمادة TiO₂، أي تقليل فرق الطاقة بين مستوى التكافؤ ومستوى التوصيل، مما يمكنها من امتصاص الضوء المرئي بدلاً من الاكتفاء بالضوء فوق البنفسجي فقط، وبذلك يبرز هذا الدمج أهميته في التطبيقات البيئية، خاصة في معالجة المياه الملوثة بالصبغات والملوثات العضوية تحت الضوء المرئي، مما يجعله نظاماً واعداً لمعالجة النفايات السائلة الصناعية بفعالية عالية^[25]

- تبرز أهمية استخدام مركب PVC@Ag النانوي في هذه الدراسة من خلال دوره الفعال في الكشف عن أيونات الكاديوم (Cd²⁺) في عينات المياه، حيث ساهم دمج جسيمات الفضة النانوية داخل مصفوفة بولي فينيل كلوريد (PVC) في تحسين الخصائص التركيبية والبصرية للمركب، هذا الدمج مكّن من الحصول على توزيع متجانس للجسيمات النانوية، وتعزيز خصائص الرنين البلازموني السطحي (SPR)، مما أتاح الكشف الحساس والدقيق عن أيونات الكاديوم، إضافة إلى ذلك، أدى التأثير على فجوة الطاقة البصرية (Optical Band Gap) إلى توسيع مجال امتصاص الضوء، وهو

ما يجعل هذا النظام النانوي واعدًا في تطبيقات معالجة المياه، خصوصاً في رصد وإزالة الملوثات السامة من النفايات السائلة الصناعية ومصادر المياه المختلفة^[26]

III. 7.7. التطبيقات الطبية الحيوية

نظراً للزيادة المستمرة في حالات العدوى المكتسبة داخل المستشفيات، خاصة تلك الناتجة عن الاستخدام الطويل للأجهزة الطبية المزروعة، برزت الحاجة إلى تطوير مواد مبتكرة تتمتع بخواص مضادة للميكروبات، أصبح من الضروري ابتكار مواد تتمتع بخواص مضادة للميكروبات وتوافق حيوي عالٍ، ويُعدّ بولي فينيل كلوريد (PVC) من أكثر البوليمرات استخداماً في صناعة الأجهزة الطبية نظراً لتوفره، ومرونته، وقابليته للتشكيل، غير أن مشكلته تكمن في محدودية مقاومته لنمو البكتيريا، لذلك يُقترح إدماج جسيمات الفضة النانوية (AgNPs) داخل مصفوفة الـ PVC من أجل تحسين خصائصه السطحية والميكانيكية، ومنحه قدرة فعّالة على تثبيط نمو الكائنات الدقيقة

هذا التطوير من شأنه أن يفتح المجال لاستخدام مركبات PVC/AgNPs في تصنيع أجهزة طبية أكثر أماناً، حيث يمكن أن يساهم في تقليل معدلات العدوى المستشفوية، تسريع شفاء المرضى، وخفض التكاليف الصحية الناتجة عن العلاجات الإضافية، إضافةً إلى ذلك، فإن تعزيز التوافق الحيوي لهذه المواد يجعلها مرشحة قوية للاستخدام السريري في المستقبل، مع إمكانية توسيع نطاق تطبيقها ليشمل مجالات طبية أخرى تتطلب مزيجاً من المرونة الميكانيكية والخواص المضادة للميكروبات^[27].

خاتمة الفصل

تناول هذا الفصل دراسة مادة هجينة مكونة من بولي فينيل كلوريد (PVC) مدعّمة بجسيمات الفضة النانوية، مع التطرق إلى طريقة تحضيرها ودراسة تأثير الجسيمات النانوية على خصائص الغشاء، وأظهرت النتائج أن إدماج AgNPs يحسّن بعض الخصائص الفيزيائية والبصرية والحرارية، ويساهم في تطوير أغشية ذات أداء وظيفي أفضل، كما تم عرض تطبيقات هذه المواد في استشعار الغازات، مما يؤكد أهميتها في المجالات البيئية والصناعية.

مراجع

- M. Aksit and V. Altstädt, "Hybrid materials-historical perspective and .current trends," 2020 [1]
- R. Wanhill, "GLARE®: A versatile fibre metal laminate (FML) concept," [2]
Aerospace Materials and Material Technologies: Volume 1: Aerospace
.2016 ,307-91*Materials*, pp. 2
- C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, and M. Popall, "Applications of hybrid [3]
organic–inorganic nanocomposites," *Journal of materials chemistry*, vol.
.15, pp. 3559-3592, 2005
- G. KICKELBICK, *Hybrid materials: synthesis, characterization, and* [4]
applications vol. 498: Wiley-vch Weinheim, 2007
- C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry* [5]
of sol-gel processing: Academic press, 2013
- A. N. Al-Himeiri and A. H. Al-Fatlawi, "Preparation of PVC membrane [6]
coated with silver nanoparticles (AgNP): characterization, filtration
".performances, silver elusion
- G. Shimoga, E.-J. Shin, and S.-Y. Kim, "Silver nanoparticles incorporated [7]
PVC films: evaluation of structural, thermal, dielectric and catalytic
".properties," *Polímeros*, vol. 29, p. e2019032, 2019
- L. R. Braga, E. T. Rangel, P. A. Z. Suarez, and F. Machado, "Simple [8]
synthesis of active films based on PVC incorporated with silver
nanoparticles: Evaluation of the thermal, structural and antimicrobial
".properties," *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 15, pp. 122-129, 2018
- F. B. Foralosso, N. Fronza, J. H. Z. dos Santos, L. B. Capeletti, and M. G. [9]
N. Quadri, "The use of duo-functional PVC film for conservation of
minimally processed apples," *Food and bioprocess technology*, vol. 7, pp.
.1483-1495, 2014
- L. Zhao, Y. Zhang, Y. Miao, and L. Nie, "Controlled synthesis, [10]
characterization and application of hydrophobic calcium carbonate
".nanoparticles in PVC," *Powder technology*, vol. 288, pp. 184-190, 2016
- R. Dimitrijević, O. Cvetković, Z. Miodragović, M. Simić, D. Manojlović, [11]
and V. Jović, "SEM/EDX and XRD characterization of silver
nanocrystalline thin film prepared from organometallic solution
precursor," *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy*, vol. 49, pp.
.91-95, 2013
- S. McClary, "Introduction: On Bodies, Affects and Cultural Identities in the [12]
Seventeenth Century," *Structures of Feeling in Seventeenth-Century*
Cultural Expression, pp. 3-18, 2013
- L. Mulfinger, S. D. Solomon, M. Bahadory, A. V. Jeyarajasingam, S. A. [13]
Rutkowsky, and C. Boritz, "Synthesis and study of silver nanoparticles,"
Journal of chemical education, vol. 84, p. 322, 2007

- Z. S. Pillai and P. V. Kamat, "What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method?," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 945-951, 2004 [14]
- A. Stepanov, "Optical properties of metal nanoparticles synthesized in a polymer by ion implantation: a review," *Technical Physics*, vol. 49, pp. 143-153, 2004 [15]
- Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, and S. E. Skrabalak, "Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics?," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, pp. 60-103, 2009 [16]
- M. Beltrán, J. Garcia, and A. Marcilla, "Infrared spectral changes in PVC and plasticized PVC during gelation and fusion," *European polymer journal*, vol. 33, pp. 453-462, 1997 [17]
- H. Zhu, X. Jiang, J. Yan, Y. Chi, and K. Cen, "TG-FTIR analysis of PVC thermal degradation and HCl removal," *Journal of analytical and applied pyrolysis*, vol. 82, pp. 1-9, 2008 [18]
- L. Braga, E. Rangel, P. Suarez, and F. Machado, "Simple synthesis of active films based on PVC incorporated with silver nanoparticles: Evaluation of the thermal, structural and antimicrobial properties, Food Packag. Shelf Life 15 (2018) 122–129," ed [19]
- R. Chen, H. R. Morris, and P. M. Whitmore, "Fast detection of hydrogen sulfide gas in the ppmv range with silver nanoparticle films at ambient conditions," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 186, pp. 431-438, 2013 [20]
- M. Maruthapandi, A. Saravanan, J. H. Luong, and A. Gedanken, "Antimicrobial properties of the polyaniline composites against *Pseudomonas aeruginosa* and *Klebsiella pneumoniae*," *Journal of Functional Biomaterials*, vol. 11, p. 59, 2020 [21]
- M. Rai, A. Yadav, and A. Gade, "Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials," *Biotechnology advances*, vol. 27, pp. 76-83, 2009 [22]
- M. Nawaz, S. T. Hussain, M. Saeed, S. t. Muntaha, A. Shahzad, M. T. Asif, *et al.*, "Synthesis of Polyvinylidene Fluoride/Polyvinyl Chloride/Silver Oxide-Based Nanocomposite Membranes and Evaluation for Its Application in Dialysis," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 36, p. e70216, 2025 [23]
- Ebnalwaled, G. G. Mohamed, and M. Hafez, "Evaluation of PVC@ Silver nanocomposite as sensor for low limit detection of cadmium ion by surface plasmon resonance based method," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 34, pp. 4-229, 2024, 4243 [24]
- A. Zulfi, S. Hartati, S. Nur'aini, A. Noviyanto, and M. Nasir, "Electrospun nanofibers from waste polyvinyl chloride loaded silver and titanium dioxide for water treatment applications," *ACS omega*, vol. 8, pp. 23622-23632, 2023 [25]

- S. S. A. Ali, K. Ebnalwaled, G. G. Mohamed, and M. Hafez, "Evaluation of [26]
PVC@ Silver nanocomposite as sensor for low limit detection of
.Cadmium by SPR based method," *Available at SSRN 4674357*, 2024
- I. M. Deleanu, E. Grosu, A. Ficai, L. M. Ditu, L. Motelica, O.-C. Oprea, *et* [27]
al., "New Antimicrobial Materials Based on Plasticized Polyvinyl
Chloride for Urinary Catheters: Preparation and Testing," *Polymers*, vol.
.16, p. 3028, 2024

الحائمه الحائمه
الحائمه الحائمه

الخاتمة العامة

من خلال هذا العمل تبيّن أن جسيمات الفضة النانوية لعبت دوراً هاماً في تحسين وتغيير خصائص بولي فينيل كلوريد (PVC) وذلك بدمجها داخل مصفوفة البوليمر، حيث قمنا بتحضير عينات من PVC مدعمة بجسيمات الفضة النانوية بنسب مختلفة تراوحت بين (2.5% إلى 10.0%)، وتمت دراستها باستخدام عدة تقنيات تحليلية نذكر منها: المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)، وحيود الأشعة السينية (XRD)، والتحليل الحراري الوزني (TGA)

أظهرت النتائج أن إضافة جسيمات الفضة النانوية أثرت بوضوح على البنية السطحية، حيث أصبحت أكثر خشونة عند تراكيز 4% و8%، كما ظهر تأثيرها على التركيب السطحي وعلى اللون والشفافية، خاصة عند نفس التراكيز، مما يؤكد حدوث تغيير في الخواص البصرية، بالإضافة إلى ذلك، لوحظ تأثيرها على التركيب الكيميائي من خلال انخفاض شدة بعض النطاقات المميزة لـ PVC وظهور نطاقات جديدة، كما أثرت جسيمات الفضة النانوية على البنية البلورية، حيث تسببت في تغيير أنماط الحيود وظهور قمم جديدة عند التراكيز العالية، أيضاً ساهمت في تحسين الاستقرار الحراري للـ PVC

وتؤكد هذه النتائج إمكانية توظيف مركّب PVC/AgNPs في مجال أجهزة الاستشعار الغازية، وذلك للكشف بفعالية وباستخدام تقنيات بسيطة عن غازات مختلفة مثل الأمونيا (NH₃) عند درجة حرارة الغرفة، وغاز كبريتيد الهيدروجين (H₂S)، وغاز الميثان (CH₄)، وأول أكسيد الكربون (CO) وفي الأخير، يمكن القول إن هذا العمل يشكل خطوة أولية واعدة لفتح آفاق جديدة نحو تطوير مواد بوليمرية نانوية عالية الكفاءة، قادرة على تلبية متطلبات التطبيقات العملية في مجال الاستشعار الغازي.