الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي
كلية العلوم الدقيقة
قسم الكيمياء

رقم الترتيب: .....

رقم التسلسلي: .....

مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء

تخصص: كيمياء عضوية

من إعداد الطالبتين :

قعيد جهاد-واكواك إيناس

تحت عنوان:

" تطبيقات البلمرة الضوئية على نفايات البوليمرات المعاد تدويرها"

Applications de la photopolymérisation sur les déchets de polymères recyclé

نوقشت يوم :21/ 05 / 2026 أمام اللجنة المكونة من :

دهامشية محمد	أ. التعليم العالي	جامعة الشهيد حمه لخضر-بالوادي	رئيسا
محلو احمد	أ. التعليم العالي	جامعة الشهيد حمه لخضر-بالوادي	مناقشا
بعيو سمير	أ. التعليم العالي	جامعة الشهيد حمه لخضر-بالوادي	مؤطرا

السنة الجامعية: 2026/2025

بسم الله الرحمن الرحيم

الإهداء

الحمد لله الذي سخر لنا هذا وأعاننا على إنجاز هذا العمل المتواضع الذي أهديه

إلى قدوتي الأولى، ونبراسي الذي ينير دربي، إلى من أعطاني ولا يزال يعطيني بلا حدود ..أبي الغالي، أدامه الله ذخراً لي وتاجاً فوق رأسي.

إلى التي رآني قلبها قبل عينيها، وحضنتني أحشاؤها قبل يديها، إلى الظل الذي آوي إليه كل حين ..أمي الحبيبة، حفظها الله وأطال في عمرها.

إلى رفاق البيت والروح ..إلى إخوتي وأخواتي، الذين كانوا لي خير معين ومحفز، وإلى كل فرد في عائلتي الكبيرة ممن آمن بقدراتي وشجعني على المواصلة.

إلى من جمعني بهم القدر فكانوا خير صحبة صديقاتي اللواتي ضاقت السطور عن ذكرهنّ فوسعهم قلبي.

إلى رفيقة دربي في هذا العمل . . إيناس، شريكتي في الجهد والتعب والنجاح.

إلى مؤطري الفاضل، الذي كان خير عون لي في مساري البحثي، فكلمات الشكر لا تفيك حقك، شكراً لك على عطائك اللامحدود وتوجيهاتك القيمة.

إلى ورثة الأنبياء، إلى كل من تعلمت على يده حرفاً فكان نوراً يبدد الظلام ويضيء سبيلي، إلى جميع أساتذتي الكرام لكم مني كل التبجيل.

إلى كل من وسعهم قلبي ولم تسعهم الكلمات .

جهاد

الإهداء

الحمد لله الذي سخر لنا هذا وأعاننا على إنجاز هذا العمل المتواضع الذي أهديه

إلى قدوتي الأولى، ونبراسي الذي ينير دربي، إلى من أعطاني ولا يزال يعطيني بلا حدود ..أبي الغالي، أدامه الله ذخراً لي وتاجاً فوق رأسي.

إلى التي رآني قلبها قبل عينيها، وحضنتني أحشاؤها قبل يديها، إلى الظل الذي آوي إليه كل حين ..أمي الحبيبة، حفظها الله وأطال في عمرها.

إلى رفاق البيت والروح ..إلى إخوتي وأخواتي، الذين كانوا لي خير معين ومحفز، وإلى كل فرد في عائلتي الكبيرة ممن آمن بقدراتي وشجعني على المواصلة.

إلى من جمعني بهم القدر فكانوا خير صحبة صديقاتي اللواتي ضاقت السطور عن ذكرهنّ فوسعهم قلبي.

إلى رفيقة دربي في هذا العمل . .جهاد ، شريكتي في الجهد والتعب والنجاح.

إلى مؤطري الفاضل، الذي كان خير عون لي في مساري البحثي، فكلمات الشكر لا تفيك حقك، شكراً لك على عطائك اللامحدود وتوجيهاتك القيمة.

إلى ورثة الأنبياء، إلى كل من تعلمت على يده حرفاً فكان نوراً يبدد الظلام ويضيء سبيلي، إلى جميع أساتذتي الكرام لكم مني كل التبجيل.

إلى كل من وسعهم قلبي ولم تسعهم الكلمات .

إيناس

شكر وعرفان

"لَئِن شَكَرْتُمْ لَأَزِيدَنَّكُمْ"

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، وبفضله وتوفيقه تبلغ الغايات، والصلاة والسلام على معلم البشرية وهادي الأمة، سيدنا محمد وعلى آله وصحبه أجمعين.

نتقدم بجزيل الشكر و امتناء إلى كل من أنار لناطريق العلم، وساندندنا طوال مسيرتينا الدراسية والبحثية، ونخص بالذكر:

إلى أستاذينا المشرف والمؤطر:

الأستاذ الفاضل الدكتور بعيو سمير ، الذي غمرنا بفيض علمه الواسع، ولم يبخل علينا يوماً بالنصح والتوجيه. لقد كان لتوجيهاته السديدة، وصبره الجميل، وتشجيعه المستمر الأثر الأكبر في إتمام هذا العمل وإخراجه إلى النور. فله منا كل التقدير والاحترام والدعاء بجميل الجزاء.

إلى رئيس لجنة المناقشة:

الأستاذ الفاضل الدكتور دهامشية محمد، لتفضله برئاسة لجنة مناقشة هذا البحث، وإدارته لجلسة العلم هذه بكل حكمة واقتدار، مما يضفي على هذا العمل قيمة علمية أكاديمية نعتز بها.

إلى أستاذي المناقش:

الأستاذ الفاضل الدكتور محلو احمد، لتفضله بقبول مناقشة هذه الرسالة وقراءة فصولها. إننا ممتنين جداً لما سيقدمه من ملاحظات قيمة، وتقويمات سديدة، وقراءة فاحصة ستسهم بلا شك في تقويم هذا البحث وإثراء محتواه ولا يفوتنا أن نعبر عن إمتناننا لـ مخبريات قسم الكيمياء ، اللواتي لم يدخرن جهدا في تقديم العون .العلمي والدعم طيلة فترة إنجاز هذا العمل ، جزاهن الله عنا خير الجزاء .

وفي الختام نسال الله عزوجل ان يتقبل منا هذا العمل وان يوفق الجميع لما يحبه ويرضاه. جهاد + إيناس

الملخص :

تندرج هذه الدراسة في إطار تثمين النفايات وتحضير مواد حيوية مبتكرة ذات قيمة مضافة في مجال ترميم الأسنان. يهدف هذا العمل تجريبياً إلى تحضير وتقييم خصائص كمبوزيت سني **(Composite Dental)** محضر بتقنية البلمرة الضوئية لغرض بهدف محاكاة لون وشكل وبنية السن الطبيعية. يتكون المركب من شق عضوي يضم المونوميرات **Bis-GMA** و **TEGDMA** وبادئ ضوئي **Camphorquinone/DMAEMA**. هذا الشق العضوي مدعم بشق غير عضوي وهو الهيدروكسي اباتيت **HAp** مادة حيوية مستخرجة من نفايات عظام البقر المطعمة بأكسيد السيريوم **CeO_2** وأكسيد اللانثانوم **La_2O_3** تمت متابعة كفاءة عملية البلمرة الضوئية وحساب درجة البلمرة **(DC%)** باستخدام تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء **(FTIR/ATR).** أظهرت النتائج انخفاضاً تدريجياً في درجة البلمرة مع زيادة نسبة الحشو مقارنة بالعينة المرجعية غير المحشوة التي بلغت نسبة بلمرتها **94%. 60** ومع ذلك، حققت الحشوات المطعمة بـ **CeO_2** نتائج بلمرة أفضل بكثير مقارنة بـ **La_2O_3**.

من جهة أخرى، أظهرت نتائج قياسات الامتصاصية **(Wsp)** والذوبانية **(Wsl)** في وسط مائي يحاكي بيئة الفم تفوقاً موازياً للكمبوزيت السني المدعم بالحشوات **HAp- CeO_2** في مقاومة التحلل المائي. كما لوحظ أيضاً وجود ارتباط عكسي بين درجة البلمرة وكل من الامتصاصية والذوبانية؛ حيث كلما ارتفعت **(DC%)** انخفضت كل من **Wsp** و **Wsl** نتيجة تشكل شبكة بوليمرية أكثر كثافة تقلل من الفراغات الداخلية وتحد من نفاذ جزيئات الماء داخل المادة.

الكلمات المفتاحية : Composite Dental، بلمرة ضوئية، نفايات عظام البقر،الامتصاصية، الذوبانية.

Abstract:

This study falls within the framework of waste recovery and the preparation of innovative bioactive materials with added value in the field of dental restoration. This work aims experimentally to prepare and evaluate the properties of a **dental composite** prepared by the photopolymerization technique to approximate, as closely as possible, the color, shape, and structure of the natural tooth. The compound consists of an organic phase containing the monomers **Bis-GMA** and **TEGDMA** and a photoinitiator **Camphorquinone/DMAEMA.** This organic phase is reinforced with an inorganic phase, which is hydroxyapatite (**HAp)**, a bioactive material extracted from bovine bone waste doped with cerium oxide **(CeO_2)** and lanthanum oxide (**La_2O_3)**. The efficiency of the photopolymerization process was monitored and the degree of conversion **(DC%)** was calculated using **FTIR/ATR** spectroscopy. The results showed a gradual decrease in the degree of conversion with the increase in filler content compared to the unfilled reference sample, which reached a polymerization rate of **60.94%.** Nevertheless, fillers doped with **CeO_2** achieved significantly better polymerization results compared to **La_2O_3.**

On the other hand, the results of water sorption **(Wsp**) and solubility **(Wsl)** measurements in an aqueous medium simulating the oral environment showed a parallel superiority of the dental composite reinforced with **HAp-CeO_2** fillers in resistance to hydrolytic degradation. An inverse correlation was also observed between the degree of conversion and both sorption and solubility; as **DC%** increased, both **Wsp** and **Wsl** decreased due to the formation of a denser polymer network that reduces internal voids and limits the penetration of water molecules into the material.

Keywords: Dental composite, photopolymerization, bovine bone waste, water sorption, solubility.

Résumé :

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la valorisation des déchets et de la préparation de matériaux bioactifs innovants à valeur ajoutée dans le domaine de la restauration dentaire. Ce travail vise expérimentalement à préparer et à évaluer les propriétés d'un **composite dentaire** préparé par la technique de photopolymérisation afin de se rapprocher, autant que possible, de la couleur, de la forme et de la structure de la dent naturelle. Le composé est constitué d'une phase organique contenant les monomères **Bis-GMA** et **TEGDMA** et un photo-initiateur **Camphorquinone/DMAEMA**. Cette phase organique est renforcée par une phase inorganique qui est l'hydroxyapatite **(HAp)**, un matériau bioactif extrait de déchets d'os bovins dopés à l'oxyde de cérium **(CeO_2)** et à l'oxyde de lanthane **(La_2O_3)**. L'efficacité du processus de photopolymérisation a été suivie et le degré de conversion **(DC%)** a été calculé par spectroscopie **FTIR/ATR**. Les résultats ont montré une diminution progressive du degré de conversion avec l'augmentation du taux de charge par rapport à l'échantillon de référence non chargé dont le taux de polymérisation a atteint **60.94%**. Néanmoins, les charges dopées au **CeO_2** ont obtenu des résultats de polymérisation nettement meilleurs que celles dopées au **La_2O_3**.

D'autre part, les résultats des mesures de sorption d'eau **(Wsp)** et de solubilité **(Wsl)** dans un milieu aqueux simulant l'environnement buccal ont montré une supériorité parallèle du composite dentaire renforcé par les charges **HAp-CeO_2** dans la résistance à la dégradation hydrolytique. Une corrélation inverse a également été observée entre le degré de conversion et à la fois la sorption et la solubilité ; lorsque le DC% augmentait, la Wsp et la Wsl diminuaient en raison de la formation d'un réseau polymère plus dense qui réduit les vides internes et limite la pénétration des molécules d'eau dans le matériau.

Résumé

Mots-clés : Composite dentaire, photopolymérisation, déchets d'os bovins, sorption d'eau, solubilité.

قائمة الجدوال

الفصل الأول

الجدول1.I :الاختلافات الرئيسة بين البلمرة الجذرية والكاتيونية..... 8

الجدول2.I :يمثل المونيمرات الشائعة والاكثر استخداما.....10

الفصل الثاني

الجدول II. 1 :البنية الكيميائية لBis-GMAوTEGDMA 33

الجدول II. 2 :: يمثل البنية الكميائيةلDMAEMA وCamphorquinone.....34

الجدول II. 3: تأثير سمك العينة على درجة البلمرة.....41

الجدول4.II:نتائج امتصاصية وذوبانية الماء لراتنجBis-GMA/TEGDMAالمحشو بنسب مختلفة من HAp/La_2O_3وHAp/CeO_2.....43

جدول5.II :الامتصاصية والذوبانية لتركيبةالكومبوزيت السنيالمكون من 60% حشوة 40% راتنج-Bis GMA/TEGDMA 45

قائمة الأشكال

الفصل الأول

الشكلI.1تمثيل تخطيطي لعملية البلمرة الضوئية.....3

الشكلI.2 تفاعل البلمرة الضوئية لميثيل ميثاكريلات.....4

الشكلI.3 مخطط لأنواع مختلفة من الشبكات.....4

الشكلI.4 يمثل مخطط توضيحي لمبدا عملية البلمرة.....5

الشكلI.5 بعض الأمثلة على المحفزات الضوئية الكاتيونية.....7

الشكلI.6 يوضح اهم المركبات الكيميائية الشائعة للبادئات الضوئية من النوع الاول.....12

الشكلI.7 يوضح كيف يتحول البنزوفينون عند تعرضه للضوء إلى حالة مثارة، ثم يسحب ذرة هيدروجين من مركب آخر (RH) ليكوّن جذوراً حرة.....12

الشكلI.8البادئات الضوئية لنوع الثاني.... 13

الشكلI.9البادئات المساعدة (Co-amorceurs).....14

الشكلI.10 إنتاج بوليمر متشابك عن طريق البلمرة الضوئية لمونومرات الستايرين وأوليغومرات الأكريلات.....14

الشكل I.11 ترميم السن عن طريق البلمرة الضوئية الراتنج الأسنان المركب 14

الشكل I.12عملية تصنيع أطقم الأسنان عن طريق البلمرة الضوئية.....15

الشكلI.13 تصنيع عدسات لاصقه بتقنية البلمره الضوئية.....15

الشكل I.14.تصنيع مجسمات باستخدام تقنية الطباعة الحجرية المجسمة (SLA).....16

الشكل I.15 (أ) مصباح أشعة فوق بنفسجية (Led) لتجفيف طلاء الأظافر. (ب) طلاء طبقة من الراتنج القابل للبلمرة الضوئية على الخشب.....16

الشكل I.16 تصنيع الورق الملون المخصص للتغليف.....17

الشكلI.17 تصنيع لوحات الدوائر المطبوعة عن طريق البلمرة.....17

الشكلI.18 التركيب الكيميائي لمونومرات الإيبوكسي والأكريلات المستخدمة في الطباعة الحجرية المجسمة.....18

الشكل I.19 التركيب الكيميائي للبادئات الضوئية المستخدمة في الطباعة الحجرية المجسمة (SLA).....18

الشكل I.20 مونومرBis-GMA.....19

الشكل 21.I مونومرUDMA.....19
الشكل 22.I مونومرTEGDMA.....19
الشكل 23.I الصيغة الكيميائية للمحفزات الضوئية التي تمتص في الطيف المرئي.....20
الشكل 24.I مخطط يوضح مراحل إعادة تدوير نفايات.....21
الشكل 25.I مخلفات الخشب 22
الشكل 26.I مخطط توضيحي لاعادة تدوير الخشب.....22
الشكل 27.I لوح MDF.....23
الشكل 28.I الرمل الزجاجي.....24
الشكل 29.I عبوات وزجاجات جديدة.....25
الفصل الثاني
الشكل 1.IIطريقة تحضير الرانتج القابل للبلمرة الضوئية.....35
الشكل 2. II مراحل تحضير نفايات العظامHAp.....36
الشكل II 3. طريقة تطعيم نفايات العظام بأكسيد السيريوم CeO_2.....36
الشكل II 4. تحليل عينة الكومبوزيت باستعمال جهاز الأشعة تحت الحمراء FTIR .ATR.....38
الشكل II 5. تشكل شبكة بوليميرية متشابكة نتيجة بلمرة الكومبوزيت.....38
الشكل II 6. طيف الأشعة IR للكومبوزيت ($HAp\text{-}10CeO_2$)/(Bis-GMA/TEGDMA): بنسبة (60%/40%)قبل وبعد البلمرة.....39
الشكل II 7. تغيرات درجة بلمرة Bis-GMA/TEGDMA المحشو بـ40% ($HAp\text{-}10\%\ CeO_2$) و60% ($HAp\text{-}10\%\ La_2O_3$).....40
الشكل II 8. تمثيل تخطيطي للمكونات الأربعة للإشعاع داخل سمك (x) لمادة ناشرة تتعرض لإشعاع عمودي.....41
الشكل II 9. الاقراص في فرن على درجة37 لمدة24ساعة.....42
الشكل II 10. تجفيف العينات بواسطة desiccateur.....42
الشكل II 11. مخطط آلية الامتزاز الكيميائي التفككي للماء على سطح أكسيد اللانثانوم La_2O_3.....44

قائمة الإختصارات و الرموز

A	بادئ ضوئي
A_0	ذروة الامتصاص قبل البلمرة للرابطة الثنائية المتفاعلة للميتاكريلات
A_t	ذروة الامتصاص عند لحظة tللميتاكريلات بعد البلمرة
BAPO	بنزويل اكسيد الفوسفين
Bis-GMA	بيسفينول -أ-غليسيديلميثاكريلات
BP	بنزوفينون
CQ	الكامفوروكينون
DC	هي درجة البلمرة للرابطة الثنائية المتفاعلة للميتاكريلات
DLP	معالجة رقمية بالضوء
DMAB	4-(ثنائي ميثيل امينو بنزوفين)
DMAEMA	ثنائي ميثيل أمينو ميثاكريلات الإيثيل
DMPT	N.N ثنائي ميثيل –بارا-تولويدين
FTIR	طيف الأشعة تحت الحمراء
HAp	هيدروكسي أباتيت
HAp-CeO_2	هيدروكسي أباتيت معزز بأكسيد السيريوم
HAp-La_2O_3	هيدروكسي أباتيت معزز بأكسيد اللانثانيوم
IR	مستشعر الأشعة تحت الحمراء
ISO	المنظمة الدولية للمعايير
ITX	ايزوبروبيلثيوكسانثون
M	مونيمر
MDF	الواح خشبية متوسطة الكثافة
R	نسبة الراتنج
$R^{\bullet}$	جذر حر
SLA	الطباعة الحجرية المجسمة

TEGDMA	ثلاثي إيثيلينغليكول ثنائي ميثاكريلات
TPO	اكسيد ثنائي فينيل فوسفين
TPO-L	ايثيلين فينيل الفوسفين
UDMA	-يوريثان ثنائي الميثاكريلات
UV	الاشعة فوق البنفسجية
Wsp	الامتصاصية المائية
WsL	الذوبانية في الماء

الفهرس

الإهداء
الشكر و العرفان
الملخص
Abstract
Résumé
قائمة الجداول i
قائمة الأشكال ii
قائمة الرموز و الإختصارات iii
مقدمة عامة.....1
الجزء النظري
الفصل الأول : مفاهيم عامة حول البلمرة الضوئية
مقدمة.....3
I.1 تعريف البلمرة الضوئية 3
I. 2 مبدأ تقنية التشبيك الضوئي 4
I. 3 مراحل الية البلمرة الضوئية ….....5
I. 3 . 1البلمرة الضوئية وفق الالية الجذرية 5
I. 3 . 2 الية البلمرة الضوئية وفق الالية الكاتونية 7
I. 3 . 3 العوامل المؤثرة على أنواع البلمرة الضوئية 8
I. 4 مزايا البلمرة الضوئية 8
I. 5تركيبة الراتنج القابل لتشبيك الضوئي.....9
I .1.5 الأوليغومر..... 9
I.2.5 المونيمر.....9
I.5. 3 البادئ الضوئي 10
I.5. 3 . 1 خضائص البادئ الضوئي.....10
I.5. 3 .2 أنواع البادئات الضوئية 11

6.I تطبيقات البلمرة الضوئية 14
6.I. 1المواد الحيوية لطب الاسنان.....14
6.I. 2 الطباعة ثلاثية الابعاد والتصنيع الايضافي.....15
6.I. 3 الصناعه والفنون الغرافيكية.....16
6.I. 4 التقنيات النانوية.....17
7.I. الراتنجات القابلة للبلمرة الضوئية 17
7.I. 1 راتنج الطباعة الحجريةالمجسمة (SLA) ..... 18.
2.7.I راتنجات الأجهزة الطبية.....18
8.I إعادة تدوير النفايات.....20
1.8.I مصادر إعادة التدوير وتطبيقاتها التقنية.....21
2.8.I صناعة ألواح الاطياف متوسطة الكثافة(MDF) 22
3.8.I إنتاج رمل الزجاج المعاد تدويره.....23
الخاتمة 26
الجزء التجريبي
الفصل الثاني : تطبيق البلمرة الضوئية على نفايات العظام في مجال ترميم الاسنان
مقدمة 33
1.II المواد و الأدوات المستخدمة 33
1.1.II المونوميرات 33
2.1.II النظام البادئ الضوئي.....34
1.3.II مسحوق نفايات العظام.....34
2.II تحضير الكومبوزيت السني تجريبيا.....34
1.2.II تحضيرالراتنج القابل للبلمرة الضوئية 35
2.2.II تحضير حشوة الكومبوزيت 35
II. 2.2 .1تحضير نفايات العظام..... 35
2.2.2.II تطعيم نفايات العظام بـ CeO_2 36

2.2.II 3تطعيم نفايات العظام بLa_2O_3 36
3.II تطبيق البلمرة الضوئية على الكومبوزيت السني..... 37
1.3.II التقنية المستخدمة لدراسة تفاعل البلمرة 37
3.II. 1.1 تفاعل البلمرة للكومبوزيت السني..... 37
II .1.3. 2.تحليل نتائج البلمرة بالأشعة IR..... 38
4.II دراسة الامتصاصية والذوبانيه لكومبوزيت السني..... 42
II .4. 1البروتوكول التجريبي..... 42
II.1.4. 1.تحضير العينات (الاقراص)..... 42
II. 1.4 .2تهيئة وتجفيف العينات (الاقراص)..... 42
2.4.II نتائج ومناقشة الامتصاصية والذوبانية..... 43
II.4. 2. 1 حسابW_{SL} وW_{SP}..... 43
2.2.4.II تفسيرتأثيرمختلف العوامل على الامتصاصية والذوبانية..... 43
5.II مقارنة بين نتائج الامتصاصية وذوبانية ودرجة البلمرة..... 45
الخاتمة 47
الخاتمة العامة 50

المقدمة العامة

المقدمة العامة:

يُستخدم الإشعاع فوق البنفسجي بشكل متزايد لبدء تفاعلات البلمرة نظراً لمزاياه العديدة مقارنةً بالتفاعلات الحرارية التقليدية وبناءً على ذلك، تُعرَّف البلمرة الضوئية بأنها تفاعل كيميائي تتحول فيه المونومرات إلى بوليمرات صلبة عند تعرضها لمصدر ضوئي، ً الأشعة فوق البنفسجية أو الضوء المرئي، وبوجود مادة بادئة حساسة لضوء تقوم بتحفيز بدء التفاعل. وينتج عن هذا التفاعل تكوّن شبكة بوليمرية متشابكة، حيث تنتقل المادة من الحالة السائلة أو اللزجة إلى حالة صلبة[1,2].

ومن بين المزايا العديدة المرتبطة بالعملية الكيميائية الضوئية، نذكر: السرعة، والبساطة، والاستثمار المحدود، والإنتاجية، وخفض التلوث، والتحكم في التفاعل. كما أن الاحتياجات من الطاقة هي أقل بنحو عشر مرات مما هي عليه في حالة الأنظمة الحرارية [3,4].

قد شهدت السنوات الأخيرة، جهود كبيرة لفهم آليات البلمرة التي تستعمل فيها الأشعة الضوئية.أصبحت هذه الدراسات ممكنة بفضل تطوير المواد القابلة للبلمرة الضوئية المستخدمة في مختلف الصناعات مثل الأحبار والدهانات وعمليات الطلاء وخاصة الإلكترونيات الدقيقة. ولكن إستخدامها لايقتصر على هذه المجالات، يستخدم طب الأسنان المواد البوليمرية بشكل متزايد. يعرف الكومبوزيت السني بانه مادة ترميمية تجميلية تُستعمل في طب الأسنان لإصلاح وتعويض الأجزاء المتضررة من الأسنان[5,6].

بالرغم من التطور الحاصل في مجال المواد الحيوية المستعملة في طب الأسنان، إلا أن المواد الترميمية الحالية ما تزال تواجه تحديات مرتبطة بتكلفتها وتأثيرها البيئي وضرورة تحسين بعض خصائصها الفيزيائية والميكانيكية. وفي المقابل تمثل النفايات البيولوجية مصدرًا غنيًا بمركبات يمكن استغلالها لتطوير مواد جديدة ذات قيمة مضافة. غير أن السؤال المطروح يتمثل في مدى إمكانية تحويل هذه النفايات إلى مواد حيوية قابلة للاستخدام في تحضير الكومبوزيت السني مع المحافظة على الكفاءة المطلوبة للاستعمالات الترميمية، وعليه تطرح هذه الدراسة إمكانية استغلال النفايات في تطوير كومبوزيت سني قابل للاستعمال.

لهذا الغرض، سوف نركز في هذا العمل على إعادة تدوير نفايات الهيدروكسي أباتيت الطبيعي المستخلص من عظام البقرواستغلالها في تحضير الكومبوزيت السني تجريبي القابل للبلمرة الضوئية للحفاظ على البيئة والحد من التلوث الناتج عن تراكم النفايات،وكذالك الاقتراب قدر الإمكان من لون وشكل وبنية السن الطبيعي.

تتكون هذه المذكرة من فصلين:

يعرض الفصل الأول دراسة ببليوغرافية حول البلمرة الضوئية، من حيث مفهومها وآلية عملها، إضافة إلى تطبيقاتها في عدة مجالات، خاصة في طب الأسنان. كما يتناول هذا الفصل موضوع إعادة تدوير النفايات، طبيعية مثل (لخشب وعظام البقر)، صناعية مثل (الزجاج والبوليمرات.) التي تؤثر على البيئة . أما الفصل الثاني فيتطرق إلى تطبيق البلمرة الضوئية على الكومبوزيت السني المحمّل بنفايات عظام مُعاد تدويرها والمدعّمة بأكاسيد CeO_2 و La_2O_3 ، كما درسنا الامتصاصية والذوبانية لهذه التركيبة السنية.

المراجع :

[1] Frédéric Dumur "Recent advances on photochroms used as visible light photoinitiators of polymerization". European Polymer Journal. 203:112697DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2023.112697

[2] Siham Telitel. « Photopolymérisation radicalaire contrôlée pour la micro-nanostructurationde polymères fonctionnels». Thèse de Doctorat. Université de Haute Alsace - Mulhouse, Français. 2015.

[3] Halvorson R.H., Erickson R.L., Davidson C.L., Energydependantpolymerization of resin- based composite, Dent. Mat., 18:463-469, 2002.

[4] Soh M.S., Yap A.U.J., Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures, J.Dent., 32: 321–326, 2004.

[5] Bouzidi, A., Bayou, S., Khier, N. Dehamchia, M. Photoinitiated polymerization of a dental formulation, part 2: kinetic studies. *Polym. Bull.* 81, 4221–4235 (2024). https://doi.org/10.1007/s00289-023-04832-3.

[6] S. Bayou, M. Mouzali, L. Lecamp, P. Lebaudy. « Photoinitiated functionalization of minerals fillers for dental composites ». *Rev. Roum. Chim.*, 2020, *65*(10), 859-867.

الجزء النظري

الفصل الأول

مفاهيم عامة حول

البلمرة الضوئية

مقدمة :

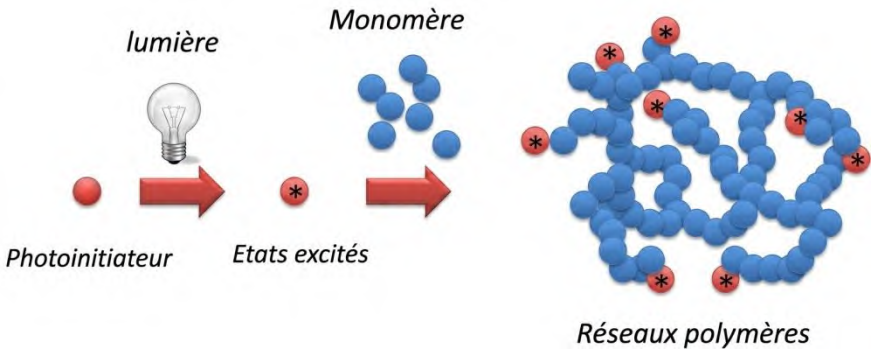
يتناول هذا الجزء النظري دراسة شاملة لآلية البلمرة الضوئية، بدءاً من مراحل التفاعل الأساسية (الابتداء، النمو، والإنهاء)، وصولاً إلى العناصر الجوهرية الداخلة في التركيبة القابلة للبلمرة الضوئية من محفزات ضوئية(PHOTOINITIATORS) والمونوميرات. كما يستعرض البحث التنوع الواسع لتطبيقات هذه التقنية [2.1].

لقد تم تسليط الضوء كذلك على كيفية دمج النفايات الصلبة والحيوية المتمثلة في الخشب، الزجاج، وعظام البقر ضمن أنظمة البلمرة الضوئية. حيث تهدف هذه الدراسة إلى تبيان القدرة التقنية على تحويل هذه المخلفات إلى مواد مركبة متطورة، سواء من خلال استخلاص المواد الحيوية مثل الهيدروكسي أباتيت من العظام لاستخدامه في تطبيقات طب الأسنان[3]، أو استغلال الألياف الخشبية والحبيبات الزجاجية لإنتاج مواد إنشائية ووظيفية جديدة [4.5].

1.Iتعريف البلمرة الضوئية(PHOTOPOLYMERSIZATION):

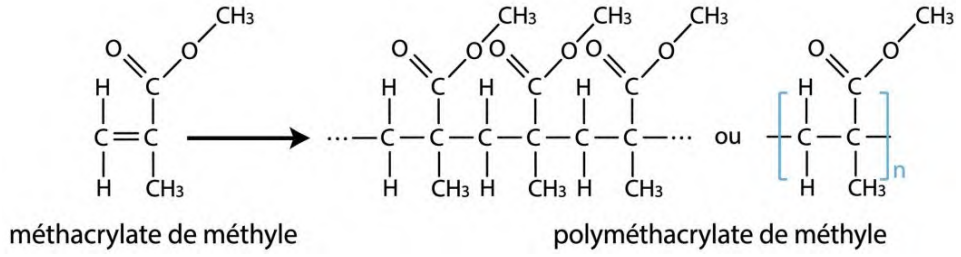
تُعرف البلمرة علمياً بأنها تفاعل كميائيا الذي يهدف إلى بناء جزيئات عملاقة ذات أوزان جزيئية مرتفعة، تُسمى "البوليمرات"، من خلال الربط الكيميائي المتسلسل لوحدات بنائية بسيطة وأصغر حجماً تُعرف بـ "المونومرات" أو "الأوليغومرات".

ويمكننا فهم هذه العملية كتحول بنيوي دقيق؛ حيث تندمج هذه الوحدات الصغيرة معاً لتشكل سلاسل طويلة ومعقدة، وهو ما يؤدي في النهاية إلى تغيير فيزيائي ملموس يحول المادة من حالتها السائلة إلى حالة صلبة متماسكة، وذلك تحت تأثير أشعة ضوئية الفوق بنفسجية (UV) او المرئية [6](الشكل 1.I)



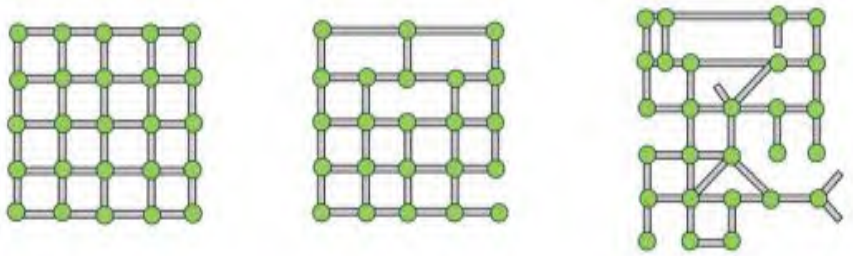
الشكل 1.I : تمثيل تخطيطي لعملية البلمرة الضوئية [7]

على سبيل المثال (**الشكل I.2**)، عند استخدام مونومر ميثيل ميثاكريلات، وفي وجودالأشعة فوق البنفسجية مع محفزات ضوئية التي تفتح الروابط المزدوجة C=C، نحصل على بولي ميثيل ميثاكريلات بعد عملية البلمرة.



الشكل I.2 : تفاعل البلمرة الضوئية لميثيل ميثاكريلات [8]

ممكن أن يؤدي تفاعل البلمرة إلى تكوين شبكات ذات تراكيب مختلفة؛ إذ قد تكون هذه الشبكات منتظمة أو غير منتظمة، كما يمكن أن تكون ضعيفة التشابك أو شديدة التشابك[9]،وذلك حسب مونومر المستعمل(**الشكل I.3**).



الشكل I.3 : مخطط لأنواع مختلفة من الشبكات[10]

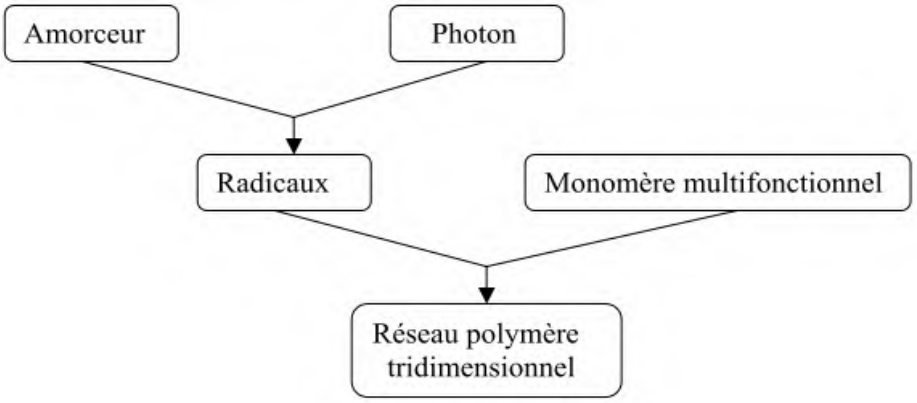
I. 2 مبدأ تقنية التشبيك الضوئي (PHOTORETICULATION) :

تعتبر عملية بلمرة المونومرات أو الأوليغومرات (OLIGOMERS) ذات المجموعات الوظيفية المتعددة من أكفأ الوسائل العصرية لإنتاج شبكات بوليمرية ثلاثية الأبعاد. وتعتمد الأنظمة المستخدمة صناعياً بشكل أساسي على ثلاثة مكونات محورية:

- البادئ الضوئي (PHOAMORCEUR): وهو العنصر الحساس للضوء، حيث يمتص الإشعاع الساقط لينتقل من الحالة الأساسية إلى الحالة "الإثارة"، ومن ثم يتحلل (عبر كسر الروابط أو انتزاع الهيدروجين) ليُنتج الجذور الحرة النشطة اتجاه المجموعة الوظيفية للمونومر.

- المادة الأساسية (مونومر أو أوليغومر): جزيئات تحتوي على مجموعتين وظيفيتين على الأقل قابلتين للبلمرة. تكون هذه جزيئات الشبكة ثلاثية الأبعاد بعد عملية الربط الضوئي. في مجال طب الأسنان مثلاً، تُستخدم وظيفة الأكريلات(ACRYLATE) بشكل واسع لهذا الغرض.
- المخففات التفاعلية: وهي مونومرات ذات وزن جزيئي منخفض، وظيفتها تقليل لزوجة الخليط (كمخفف) دون الحاجة لمذيبات، وتتميز بأنها تدخل كعنصر بنيوي في الشبكة البوليمرية النهائية ولا تتبخر.

تتميز هذه الأنظمة بخلوّها التام من المذيبات العضوية، وبقدرتها على التحول الفوري والمباشر من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة بمجرد التعرض للأشعة[11].يمكن توضيح مبدأ عمليات البلمرة التشبيك هذه من خلال مخطط (**الشكل 4.I**)



الشكل 4.I : يمثل مخطط توضيحي لمبدا عملية البلمرة [11]

3.I مراحل آلية البلمرة الضوئية :

يمكن تصنيف البلمرة الضوئية إلى آليتين رئيسيتين؛ هما: البلمرة الجذرية، والبلمرة الكاتيونية [12.13].

I. 1.3.البلمرة الضوئية وفق الآلية الجذرية:

تتم عملية التصلّب الجذري تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية عبر ثلاث مراحل متتابعة، تبدأ بمرحلة البدء، تليها مرحلة الانتشار، ثم تنتهي بمرحلة الإنهاء

✓ مرحلة البدءAMORÇAGE:

عند امتصاص البادئ الضوئي (A) للأشعة(UV) ، ينتقل إلى الحالة المثارة (A^*)، ومن ثم يتفكك ليعطي أنواعًا من الجذور الحرة النشطة ($R^\bullet$) . وبعد ذلك، تتفاعل هذه الجذور مع المونومر (M) تفاعلًا فعالًا، مما يؤدي إلى تكوّن مونومر جدري $RM^\bullet$.

$$A \xrightarrow{h\nu} A^* \rightarrow R^\bullet + R'^\bullet$$
$$R^\bullet + M \rightarrow RM^\bullet$$

✓ مرحلة الانتشارPROPAGATION:

تُعتبر هذه المرحلة من أهم مراحل البلمرة الجذرية، حيث تستمر السلسلة في النمو نتيجة تفاعل الجذور الحرة مع جزيئات المونومر، مما يؤدي إلى زيادة طول السلسلة البوليمرية الجذرية .

$$RM^\bullet + (n-1)M \xrightarrow{k_p} RM_n^\bullet$$

K_p:هو ثابت سرعة التفاعل في مرحلة الانتشار، ويعبّر عن مدى سرعة إضافة المونومرات إلى السلسلة النشطة، مما يؤثر مباشرة على معدل نمو السلاسل البوليمرية.

✓ مرحلة الانهاءTERMINAISON:

في هذه مرحلة، نميز نوعين من إنهاء تفاعل البلمرة الضوئية:

- الإنهاء أحادي الجزيء:

توقف عملية نمو السلسلة البوليمرية عندما يتحول الجذر النشط $RM_n^\bullet$ إلى مركب غير نشط RM^*_n، وذلك نتيجة تفاعل داخلي، حيث يتم ذلك وفق التفاعل التالي :

$$RM_n^\bullet \xrightarrow{k_t} RM_n^*$$

K_t:يمثل ثابت سرعة مرحلة الإنهاء،وهو يعكس سرعة تفاعل الجذور الحرة فيما بينها أو مع جذور أخرى، مما يؤدي إلى توقف نمو السلسلة البوليمرية.

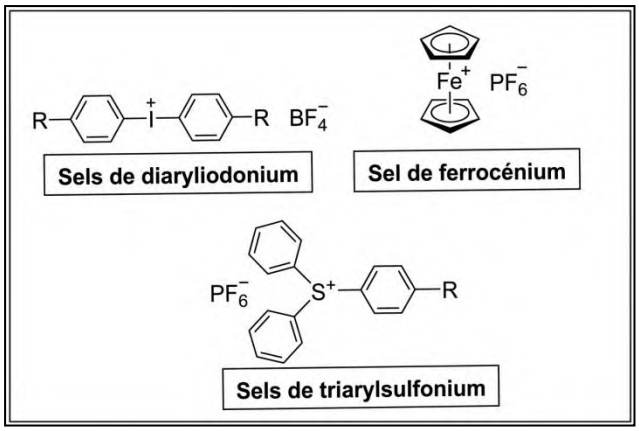
- الإنهاء ثنائي الجزيء:

يمكن أن تحدث تفاعلات الإنهاء ثنائية الجزيء بطريقتين؛ الأولى تتمثل في تفاعل السلسلة البوليمرية النامية مع جذر حر آخر، أما الثانية فتكون عبر تفاعل انتقال يؤدي إلى فقدان النشاط الجذري، وبالتالي إنهاء عملية البلمرة

$$RM_n^\bullet + RM_m^\bullet \xrightarrow{k_t} RM_{n+m}R$$
$$RM_n^\bullet + RM_m^\bullet \xrightarrow{k_t} RM_n + RM_m$$

I. 2.3. الية البلمرة الضوئية الكاتونية :

الية البلمرة الضوئية الكاتيونية تشبه الية البلمرة الجذرية، تتم على ثلاث مراحل: البدء، الانتشار والإنهاء. ويكمن الاختلاف الرئيسي بين نوعي البلمرة في المُحفِّز الضوئي (في المرحلة الأولى). ففي البلمرة الجذرية، يمتص المُحفِّز الضوئي الأشعة فوق البنفسجية ويُنتج جذورًا حرة، بينما في البلمرة الكاتيونية، المُحفِّز الضوئي يُنتج جذورًا كاتيونية بعد تعرضه للضوء.يوضح (الشكل I.5) بعض الأمثلة على المحفزات الضوئية الكاتيونية.



الشكل I.5 : بعض الأمثلة على المحفزات الضوئية الكاتيونية [14]

يمكن تلخيص هذه البلمرة كما يلي:

✓ مرحلة البدء(AMORÇAGE) :

عند وجود مانحي الهيدروجين(RH) ، تتفاعل المحفزات الضوئية الكاتيونية (Ar_nY^+, X^-) تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية (UV) ؛ حيث يؤدي ذلك إلى تكوّن حمض برونستد،بالإضافة إلى تشكّل نوع جذري حر.

$$Ar_nY^+, MX^- + RH \xrightarrow{h\nu} Ar_{\{n-1\}Y} + Ar^{\cdot} + R^{\cdot} + HX$$

✓ مرحلة الانتشار PROPAGATION:

$$HX + M \rightarrow HM^+, X^-$$

$$HM^+, X^- + nM \rightarrow H(M)_nM^+, X^-$$

✓ مرحلة الإنهاء(TERMINAISON) :

- تتم هذه المرحله اما بالانتقال الى المونومير:

$$H(M)_n\ M^+, X^- + M \rightarrow M_{\{n+1\}} + HM^+, X^-$$

- اوالانتقال إلى مركّب مانح للهيدروجين:

$$H(M)_n M^+, X^- + AH \rightarrow H(M)_n M^+, A^- + H^+, X^-$$

3.3.I العوامل المؤثرة على أنواع البلمرة الضوئية :

تُظهر آليتا البلمرة الجذرية والكاتيونية اختلافات واضحة من حيث الخصائص [15]؛ ويمكن تلخيص هذه الفروقات في (الجدول 1.I)

الجدول 1.I: الاختلافات الرئيسية بين البلمرة الجذرية والبلمرة الكاتيونية [15]

الخصائص	الآلية الجذرية	الآلية الكاتيونية
عمر المواقع النشطة	قصير جداً	طويل
سرعة التفاعل	مرتفعة	متوسطة إلى مرتفعة
الحساسية للأكسجين	موجودة	غير موجودة
الحساسية للأحماض والقواعد	غير موجودة	موجودة
الحساسية للرطوبة	غير موجودة	موجودة
الانكماش	ملحوظ	شبه معدوم
الالتصاق	متوسط إلى مرتفع	ممتاز
البلمرة اللاحقة	شبه منعدمة	ملحوظة
اختيار الراتنجات/المبادرين	واسع	محدود

4.I مزايا البلمرة الضوئية:

من مزايا البلمرة الضوئية، زمن التفاعل قصير جداً (غالباً في بضع ثوانٍ)، ويتم في درجة حرارة الغرفة دون وجود مذيبات عضوية، ودقة ميكانيكية عالية للمركب الناتج بعد البلمرة. مما يجعلها مثالية في عدة مجالات (طب الأسنان،طباعة ثلاثية الأبعاد....) هذه العملية صديقة للبيئة لأنها تحد من انبعاث المركبات

العضوية المتطايرة (COVs) وتسمح بالتحكم الدقيق في التصلب، مما يضمن الحصول على لمسات نهائية بجودة فائقة [16].

5.I تركيبة الراتنج القابل للتشبيك الضوئي:

عندما نتحدث عن صيغة راتنج قابل البلمرة الضوئية، فنحن بصدد مزيج كيميائي دقيق يعتمد أساساً على ثلاثة مكونات [17]، وأهمها :

1.5.I الأوليغومر (Oligomer):

هو مركب يمتلك وزناً جزيئياً عاليا. حيث يُعتبر الأوليغومر المكون الهيكلي الرئيسي الذي يمنح المادة خصائصها الفيزيائية والكيميائية النهائية (مثل الصلابة والمرونة). وبسبب طول سلاسله مقارنة بالمونيمر، غالباً ما يكون في صورة سائل عالي اللزوجة. بعض الأمثلة عنها :

1-Bisphenol A-glycidyl methacrylate, 2-Urethane dimethacrylate
3-EthoxylatedBisphenol A glycol dimethacrylate, 4- Epoxy Acrylate
5- Polyester Acrylate, 6-Polyether Acrylate [18]

2.5.I المونومير (MONOMER):

هو مركب بسيط ذو وزن جزيئي منخفض، يعمل كمادة مخففة نشط (REACTIVE DILUENT)، حيث يساهم في خفض لزوجة الخليط الأوليغومر لتسهيل التعامل معه، ويمتاز بقدرته العالية على التفاعل لتشكيل الروابط الكيميائية التي تؤدي إلى تصلب المادة. [19.20] (الجدول 2.I) يلخص اهم المونوميرات الشائعة.

الجدول 2.I: يمثل المونيمرات الشائعة والاكثر استخداما [21]

Abréviation	Nomenclature
TEGMMA	Triéthylène glycol méthacrylate.
TEEGDMA	Tétra- éthylène glycol diméthacrylate.
DEGDMA	diéthylène glycol diméthacrylate.
EGDMA	Diméthacrylate du glycol de l'éthylène.
DDDMA	Décan- 1,10- diol diméthacrylate.
HDDMA	Héxan -1,6- diol diméthacrylate.
PDDMA	Pentan-1,5- diol diméthacrylate.
BDDMA	Butan -1,4- diol diméthacrylate.
MAA	Acide méthacrylique.
MMA	méthacrylate de méthyle.
TYMPTMA	triméthacrylate triméthylolpropane.
HEMA	2-hydroxyéthyl méthacrylate.

3.5.I البادئ الضوئي (PHOAMORCEUR) :

هذا المكون هو "المحرك" الذي يستجيب للضوء؛ فبمجرد تعرضه للأشعة، يقوم بتحرير جذورا اوايونات نشطة تتفاعل مباشرة مع المونومرات لتبدأ عملية البناء. وتصنف البادئات الضوئية إلى نوعين حسب طبيعة جزيئات التي تنتجها: إما بادئات جذرية (تنتج جذوراً حرة) أو بادئات أيونية (كاتيونية)كما تم ذكرها سابقا [22].

1.3.5.I خصائص البادئ الضوئي:

لكي يعمل البادئ الضوئي بأعلى كفاءة ممكنة، يجب أن تتوفر فيه الشروط التالية:

* التوافق الطيفي: أن يتطابق مدى امتصاصه للضوء مع طول موجة المصدر الضوئي المستخدم.
* الإنتاجية الكمية: تحقيق مردود كمي مرتفع لعملية الانشطار لضمان توليد عدد كافٍ من الجذور.
* النشاط الكيميائي: أن تكون الجذور الناتجة قوية بما يكفي للارتباط بالمونومرات وبدء السلسلة البوليمرية.

الاستجابة السريعة: أن يكون عمر الحالة المثارة قصيراً للغاية (<10NS)، وذلك لضمان تفوق سرعة التفاعل على سرعة التثبيط الناتجة عن الأكسجين المحيط [23.24.25].

2.3.5.I أنواع البادئات الضوئية :

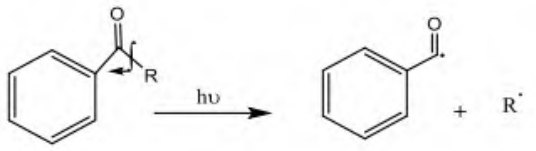
على حسب ما ذكر سابقاهناك نوعين من البادئات جذرية و كاتيونية سنهتم بدراسة الا البادئات الجذرية نظرا لأهميتها.

✓ **البادئات الضوئية الجذرية:** وتنقسم بدورها إلى عائلتين :

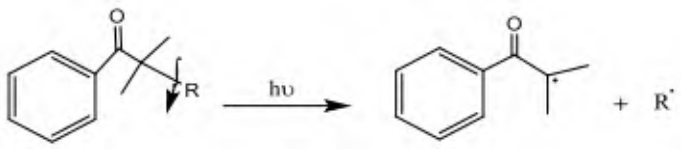
- البادئات الضوئية من النوع الأول (TYPE I):

تعتمد البادئات من النوع الأول أساساً في تركيبها على مجموعة البنزويل. عند تعرض هذه الجزيئات للضوء، يمتص المركب الطاقة وينتقل إلى حالة الإثارة (عادةً الحالة الثلاثية)، مما يؤدي إلى حدوث تفكيك متماثل للروابط الكيميائية بطريقتين [14]:

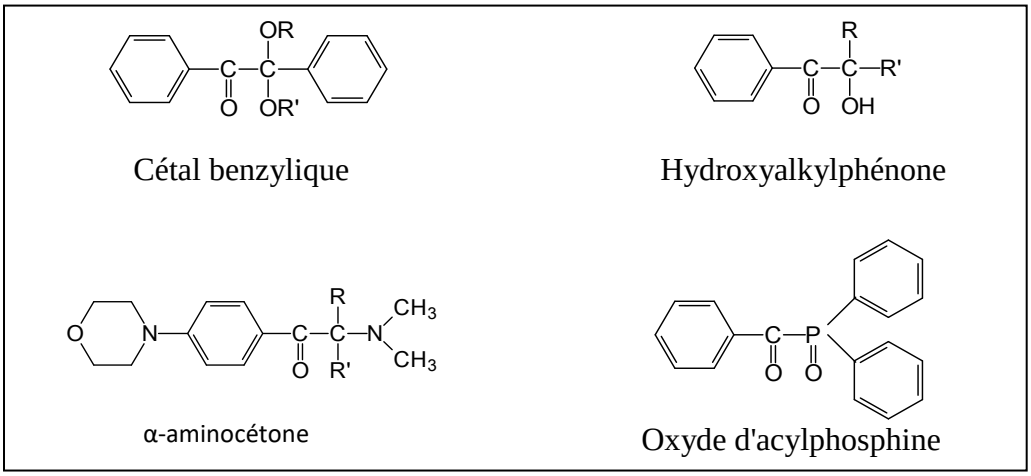
*تفكيك على مستوى الكربونيل (النوعNORRISH I) وينتج عن هذه العملية جذور حرة تحفيز بلمرة المونومرات الأكريليكية.



*التفكيك في الموضع الفا للكربونيل



تتعدد الصيغ الكيميائية لهذه البادئات، ومن أبرزها ما يظهر في (الشكل I.6)

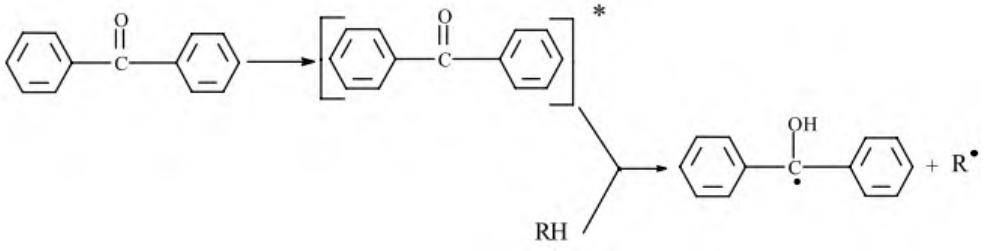


الشكل I.6 : يوضح اهم المركبات الكيميائية الشائعة للبادئات الضوئية من النوع الاول [22]

- البادئات الضوئية من النوع الثاني (TYPE II):

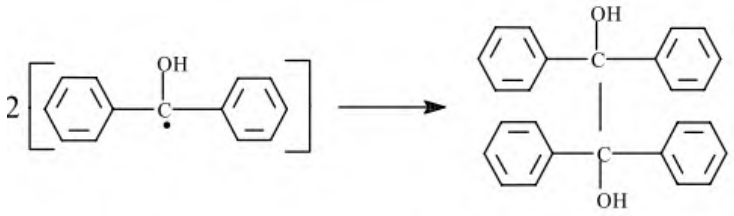
على عكس النوع الأول، لا تمتلك جزيئات النوع الثاني القدرة على الانشطار ذاتياً لإنتاج جذور حرة بمجرد امتصاص الضوء. بدلاً من ذلك، هي بحاجة إلى "شريك تفاعلي" يُسمى البادئ المساعد وهو مركب مانح للهيدروجين(Co-amorceur).

بعد وصول البادئ إلى حالة الإثارة بفعل الضوء، يتفاعل مع البادئ المساعدحيث يحدث انتقال للإلكترونات يتبعه انتقال بروتون، مما يؤدي لتوليد زوج من الجذور الحرة. على سبيل المثال، لا تتفكك الكيتونات العطرية، مثل البنزوفينون، عند إثارتها بالأشعة فوق البنفسجية، بل تتحلل عن طريق انتزاع الهيدروجين من جزيء مانح للهيدروجين، مُكَوِّنةً جذر سيتيل وجذر ألكيل $R^{\bullet}$ من مركب المانح للهيدروجينRH. تبدأ عملية البلمرة عمومًا بجذر الألكيل $R^{\bullet}$ (الشكل I.7) [26].

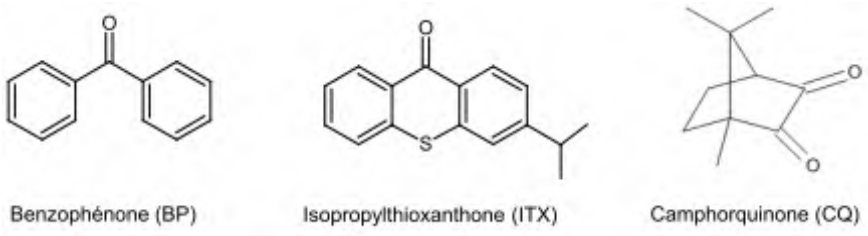


الشكل I.7 : يوضح كيف يتحول البنزوفينون عند تعرضه للضوء إلى حالة مثارة، ثم يسحب ذرة هيدروجين من مركب آخر (RH) ليكوّن جذوراً حرة.

جذر السيتيل (Radical cétyle): يُصنف كجذر غير نشط (Inactif) تجاه عملية البلمرة. ينتهي مساره غالباً عبر تفاعل الازدواج (Coupling) مع جذر سيتيل آخر، مما يؤدي إلى تكوين مركب "البيناكول" (Pinacol).

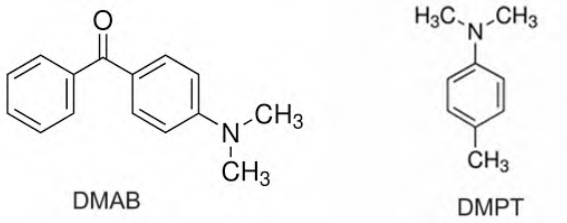


بعض الامثلة للبادئات الضوئية من النوع الثاني (TYPE II) كالكافوركينون (CQ) الذي يعتبر الاكثر شيوعا في الكمبوزيت السني وإيزوبروبيلثيوكسانثون (ITX) الذي يستخدم في طلاءات الحماية نظرا لاستخدمهما في المجال المرئي والبنزوفينون(BP)الذي يمتص في المجال غير مرئي (الشكل I.8) [27.28]



الشكل I.8 : البادئات الضوئية لنوع الثاني [31-29]

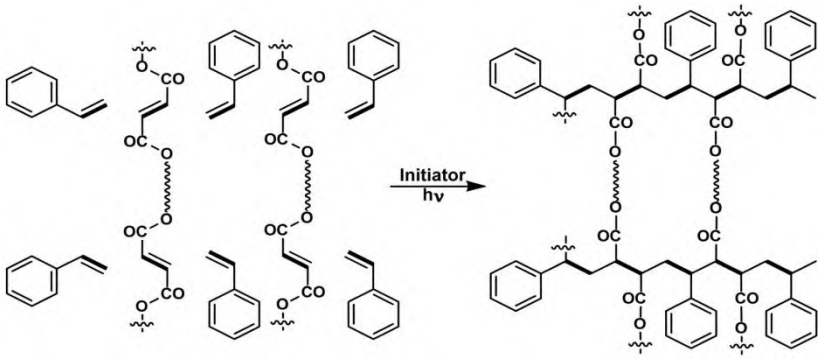
من البادئ المساعد CO-AMORCEURS مانحات الهيدروجين الشائعة الاستخدام في الأنظمة البلمرة الضوئية الأمينات الثلاثية، مثل 4-(ثنائي ميثيل أمينو) بنزوفينون (DMAB) أو N،N-ثنائي ميثيل-بارا-تولويدين (DMPT).(الشكل I.9) [31-29]



الشكل I.9 : البادئات المساعدة (Co-amorceurs) [31-29]

I. 6 تطبيقات البلمرة الضوئية :

كما ذكرنا سابقا ان البلمرة الضوئية هي عملية كيميائية تستخدم الضوء (الأشعة فوق البنفسجية UV،او المرئية، أو مصابيح LED، أو الليزر) لتحويل الراتنج السائل (المونومرات/الأوليغومرات) بشكل فوري إلى شبكة بوليمرية. يوضح (الشكل I.10) مثالًا على خليط يخضع للتشابك عند تعرضه للضوء. يتكون هذا الخليط من مونومرالستايرين وأوليغومرات الأكريلات. [32]



الشكل I.10 : إنتاج بوليمر متشابك عن طريق البلمرة الضوئية لمونومرات الستايرين وأوليغومرات الأكريلات[32].

لم يظهر الاستخدام الصناعي للتفاعلات المحفزة بالضوء إلا في النصف الثاني من القرن العشرين. واليوم، تُستخدم عملية البلمرة الضوئية في العديد من المجالات:

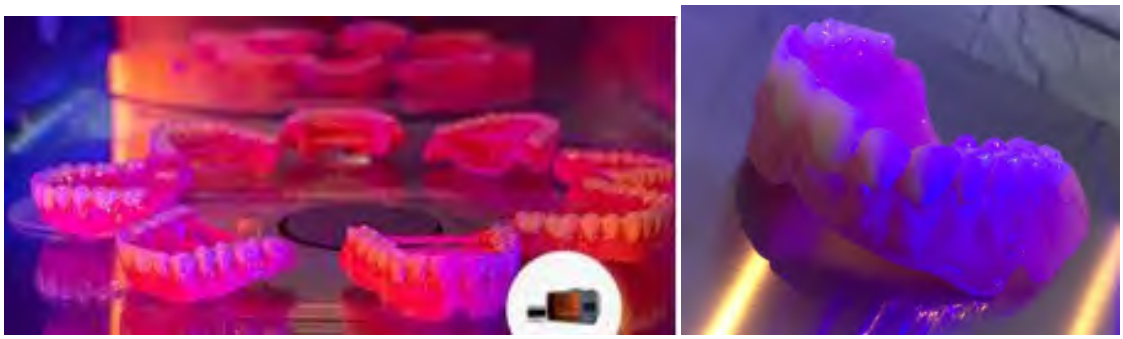
I.6.1المواد الحيوية لطب الأسنان:

يعد هذا المجال من أكثر مجالات الاستخدام شيوعاً في الحياة اليومية[36-33.34]:

• **ترميم الأسنان**: ان معالجة الأسنان سواء باستعمال التصلب الفوري للراتنجات المركبة ،أو المواد اللاصقة،أو الملاط السني يتم باستخدام مصابيح البلمرة الزرقاء(الشكل I.11).

الشكل I.11 : ترميم السن عن طريق البلمرة الضوئية [36-33.34].

• **الأجهزة الطبية**: تصنيع الأطراف الاصطناعية كأطقم الأسنان (الشكل 12.I) ، وأجهزة تقويم الأسنان الشفافة، والأدوات الجراحية المصممة حسب الطلب. تتم كذلك عن طريق البلمرة الضوئية [36-33.34].



الشكل 12.I : عملية تصنيع أطقم الأسنان عن طريق البلمرة الضوئية[36-33.34].

•**التكنولوجيا الحيوية** (Biotech): تطوير لاصقات جراحية قابلة للبلمرة الضوئية،عدسات العيون مثل العدسات اللاصقة (الشكل 13.I)[37].

الشكل 13.I : تصنيع عدسات لاصقه بتقنية البلمره الضوئية[37]

2.6.I الطباعة ثلاثية الأبعاد والتصنيع الايضافي :

تُعد البلمرة الضوئية الركيزة الأساسية للعديد من تقنيات الطباعة ثلاثية الأبعاد عالية الدقة:

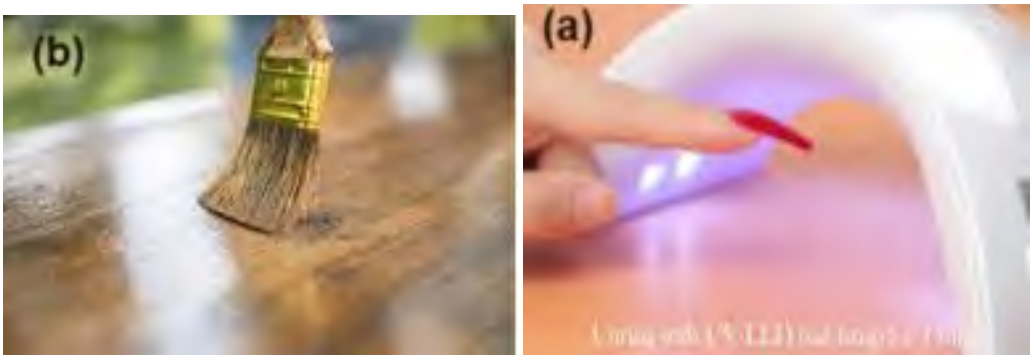
•**الطباعة الحجرية المجسمة** (SLA): يقوم ليزر UVبرسم شكل الجسم طبقة تلو الأخرى في حوض من الراتنج السائل لتصليبه (الشكل 14.I).

الشكل 14.I : تصنيع مجسمات باستخدام تقنية الطباعة الحجرية المجسمة (SLA) [38].

•**المعالجة الرقمية بالضوء** (DLP): تستخدم جهاز عرض (Projector) لتصليب طبقة كاملة من الراتنج في وقت واحد.

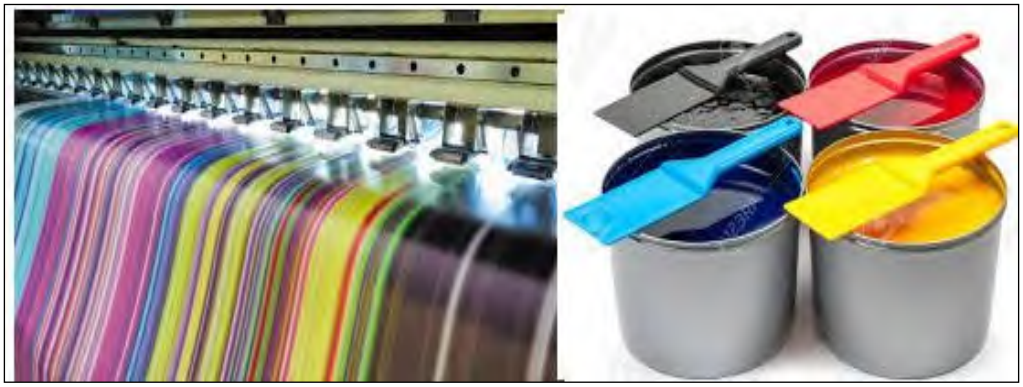
3.6.I الصناعة والفنون الغرافيكية:

• **الطلاءات والورنيش**: تطبيق طبقات واقية شديدة المقاومة (من الراتنج) على الخشب أو المعدن أو البلاستيك، ثم تجفيفها فورياً تحت مصابيح الأشعة فوق البنفسجية (UV). (الشكل15.I).



الشكل 15.I : (أ) مصباح أشعة فوق بنفسجية (Led) لتجفيف طلاء الأظافر. (ب) طلاء طبقة من الراتنج القابل للبلمرة الضوئية على الخشب[38].

•**أحبار الطباعة**: تُستخدم في التغليف والنشر، هذه الأحبار لا تجف عن طريق التبخر بل عن طريق البلمرة، مما يمنع التلطخ ويزيد من الإنتاجية. يمثل (الشكل **16.I**)راتنجات (أحبار طباعة) تجف من خلال تفاعل بلمرة ضوئية بعد الطباعة[38].



الشكل I.16: تصنيع الورق الملون المخصص للتغليف[38].

•**الإلكترونيات الدقيقة**: تصنيع لوحات الدوائر المطبوعة والمكونات المصغرة التي تتطلب دقة فائقة (الشكلI.17) [39].

الشكل **I.17:** تصنيع لوحات الدوائر المطبوعة عن طريق البلمرة [39] .

I.4.6التقنيات النانوية (Nanotechnologies):

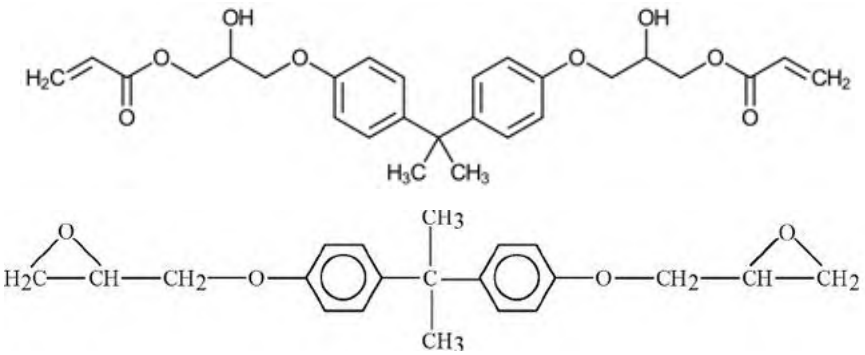
يمكن دمج حمولات معدنية على شكل حبيبات أوالألياف نانو متري، مثل جزيئات السيليكا أو الألياف الزجاجية، في الراتنجات القابلة للبلمرة الضوئية للحصول على مواد صلبة ومقاومة للتآكل، وتُستخدم هذه المواد في ترميم الاسنان، ومعاجين الختم (Sellants)، والأغشية المركبة، والبلاستيك المعزز بالألياف .

I.7الراتنجات القابلة للبلمرة الضوئية (Résinesphotopolymérisables):

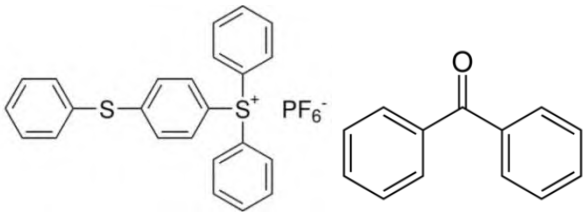
تتوفر في السوق عدة أنواع من الراتنجات القابلة للبلمرة الضوئية بناءً على احتياجات التطبيق. على سبيل المثال:

1.7.I راتنج الطباعة الحجرية المجسمة (SLA):

تتكون الراتنجات المستخدمة في تقنية SLA بشكل أساسي من مونومرات الأكريلات (بلمرة ضوئية جذورية) والإيبوكسي (بلمرة ضوئية كاتيونية)، وغالباً ما يتم دمجها في شكل أوليغومرات لتقليل الانكماش وزيادة سرعة التصلب (الشكل 18.I). تتصلب هذه الراتنجات السائلة تحت تأثير UV لتشكل بوليمرات صلبة.يحتوي راتنج SLA أيضاً على بادئات ضوئية، من بينها نجد: البنزوفينون (Benzophénone) وأملاح التريارىلسلفونيوم (Sels de triarylsulfonium). تظهر أمثلة لكل نوع من بادئات في (الشكل 19.I).



الشكل 18.I : التركيب الكيميائي لمونومرات الإيبوكسيوالأكريلات المستخدمة في الطباعة الحجرية المجسمة (SLA) [40.41.42].



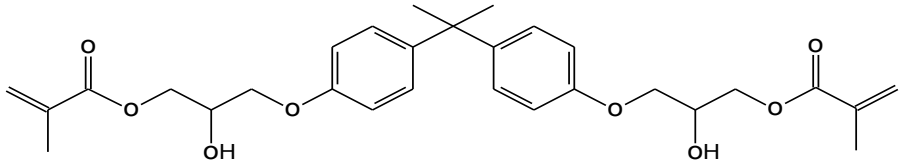
الشكل 19.I: التركيب الكيميائي للبادئات الضوئية المستخدمة في الطباعة الحجرية المجسمة (SLA) [40.41.42].

2.7.I راتنجات الأجهزة الطبية:

يجب أن تستوفي الراتنجات المستخدمة في الأجهزة الطبية (طب الأسنان، الأطراف الاصطناعية، الأدلة الجراحية) معايير صارمة للتوافق الحيوي. ويتم تحسين تركيبها الكيميائي لتقليل السمية وانبعاث المواد

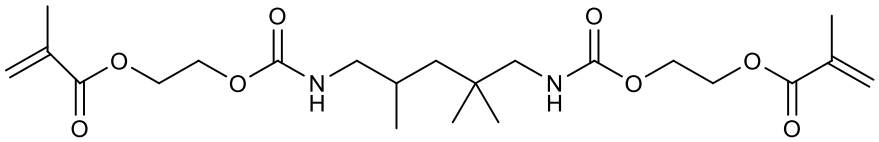
بعد التصلب إلى أدنى حد.تعتمد هذه الراتنجات بشكل أساسي على مونومرات و ليغومرات الحاملة الوظيفة الميثاكريلات.على سبيل المثال:

-بايسفينول-Aجليسيديلميثاكريلات(Bis-GMA): يستخدم بكثرة في طب الأسنان بسبب صلابته وانكماشه المنخفض. تركيبته الجزيئية ضخمة، يحد من حركته ولكن يعزز في تكوين بنية صلبة بعد البلمرة (الشكل I.20).



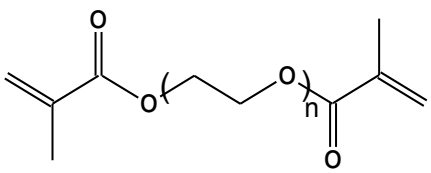
الشكل I.20: مونومرBis-GMA[40.41.42]

-يوريثان ثنائي الميثاكريلات(UDMA): هو القاعدة الأكثر شيوعاً للأجهزة الطبية (راتنجات الأسنان، الأطراف الاصطناعية...). يتضمن تركيبه مجموعات "يوريثان" التي تمنحه المتانة والمقاومة الميكانيكية الجيدة، مع كونه أقل سمية من بعض مشتقات البايسفينولA (الشكلI.21).



الشكلI.21 : مونومر UDMA[40.41.42]

-ثلاثي إيثيلين جليكول ثنائي الميثاكريلات (TEGDMA): يُستخدم كمخفف. وهو جزيء ذو كتلة مولية منخفضة يقلل من لزوجة الوسط التفاعلي، كما يعزز عملية التشبيك (Reticulation) عن طريق زيادة تحويل الوظائف الأكريليكية مما يؤدي الى زيادة في درجة البلمرة. ومع ذلك، يتم التحكم في تركيزه بصرامة لأنه قد يكون مهيجاً إذا لم يتم بلمرته بالكامل (الشكل I.22).



الشكل I.22: مونومرTEGDMA(n= 3) [40.41.42].

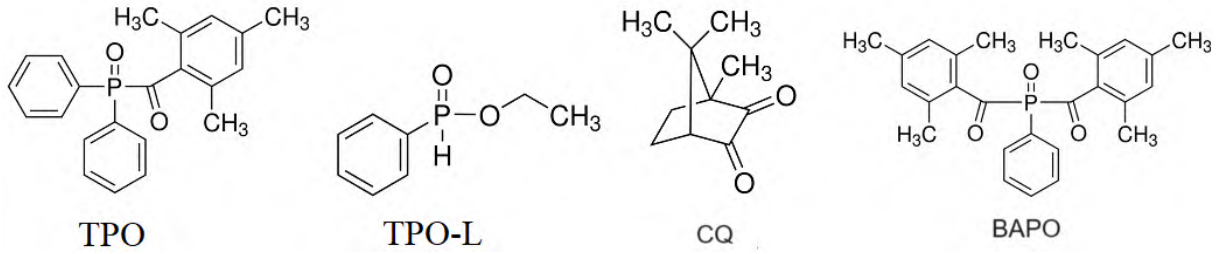
اما بالنسبة للبادئات الضوئية المستعملة في المجال الطبي، يتم تفضيل الجزيئات التي تنشط تحت الضوء المرئي (غالباً الضوء الأزرق، 400-500nm) بدلاً من الأشعة فوق البنفسجية العميقة (Deep UV)، وذلك لحماية الأنسجة الحيوية.من بين هذه البادئات نجد (الشكل I.23)

* أكسيد ثنائي فينيل الفوسفين (TPO): المعيار الحالي في الطباعة ثلاثية الأبعاد لطب الأسنان والمجال الطبي.

* إيثيل فينيل فوسفينات(TPO-L): بديل سائل لـ TPO، يُستخدم بشكل متزايد بسبب توافقه الحيوي العالي وشفافيته الممتازة.

* كامفوركينون (CQ): استُخدم تاريخياً في طب الأسنان. يتطلب وجود بادئ مساعد (مثل أمين ثالثي)، مما يجعل التركيبة أكثر تعقيداً.

* بنزويل أكسيد الفوسفين(BAPO): فعال جداً للطبقات السميكة، لكنه قد يسبب تغيراً طفيفاً في اللون نحو الأصفر[40.41.42] .



الشكل I.23: الصيغة الكيميائية للمحفزات الضوئية التي تمتص في الطيف المرئي[40.41.42]

I.8إعادة تدوير النفايات :

تُعرف إعادة التدوير تقنياً بأنها عملية معالجة ميكانيكية أو كيميائية أو حرارية للمواد التي تم اعتبارها نفايات، وذلك بهدف استعادة المادة الخام الأساسية وإعادة إدراجها في دورة الإنتاج. تهدف هذه العملية إلى تقليل استنزاف الموارد الطبيعية، خفض الانبعاث الكربونية، وتقليل حجم النفايات الموجهة للمرادم[43].

الشكل I.24: مخطط يوضح مراحل إعادة تدوير نفايات

I.8.1 مصادر إعادة التدوير وتطبيقاتها التقنية :

تتنوع مصادر إعادة التدوير بناءً على التركيب الكيميائي والخصائص الفيزيائية للمادة الأصلية.

1. إعادة تدوير الزجاج (Glass Recycling)

يعد الزجاج مادة مثالية للتدوير لأنه لا يفقد خصائصه الفيزيائية بغض النظر عن عدد مرات صهره.يستخدم في عدة مجالات من بينها يعمل كعامل محسن في الطلاء والتغطية[44].

2. إعادة تدوير الخشب (Wood Recycling)

تتم معالجة المخلفات الخشبية لتقليل الهدر في الكتلة الحيوية الغابية.من بين تطبيقاته. إنتاج ألواح الخشب المضغوط (MDF)، إنتاج الطاقة الحيوية عبر الكريات الخشبية (Pellets)، أو استخدامه في تطبيقات هندسة المناظر الطبيعية[45].

3. إعادة تدوير عظام (Bone Recycling)

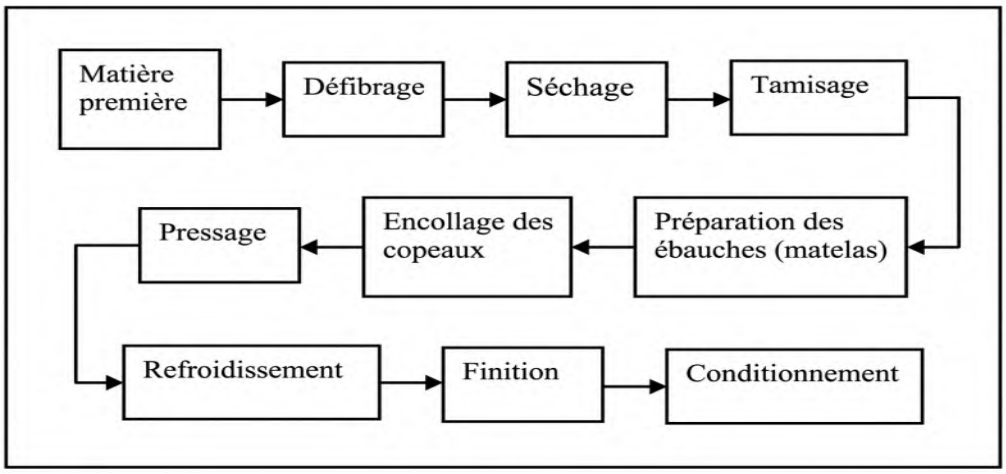
يمثل هذا المسار أهمية كبرى في تطبيقات المواد الحيوية (Biomaterials) والهندسة الطبية.تخضع العظام لعمليات معالجة حرارية متقدمة (Calcination) لإزالة المواد العضوية، مما ينتج عنه مادة الهيدروكسي أباتيت (Hydroxyapatite) الطبيعية.تستخدم هذه المادة نظراً لحيويتها العالية في ترميم العظام، زراعة الأسنان، وكحوامل للأدوية، كما يمكن دمجها في عمليات التصنيع المبتكرة مثل الطباعة ثلاثية الأبعاد لإنتاج سقالات عظمية متوافقة حيويا[46].

2.8.I صناعة ألواح الألياف متوسطة الكثافة (MDF):

ان تصنيع ألواح MDFغالباً مايكون من مصدر طبيعي هو نفايات الخشب (الشكل 25.I)

الشكل 25.I: مخلفات الخشب [47]

لوح الـ MDF هو لوح غير إنشائي يُصنع من ألياف خشبية يتم تجميعها باستخدام مادة رابطة تحت تأثير الحرارة والضغط. تتراوح كثافته بين 600 و800 كجم/م³، ويتميز ببنية متجانسة تسهل عمليات الطلاء والتلبيس الزخرفي. يُستخدم على نطاق واسع في صناعة الأثاث، الأرفف، والقوالب المطلية. وفي كيبيك، يُنتج بشكل أساسي من خشب التنوب والشوكران، بالإضافة إلى استخدام مخلفات مناشر الخشب.مراحل تصنيعه تكون كما يلي (الشكل 26.I):



الشكل 26.I: مخطط توضيحي لاعادة تدوير الخشب[48]

تبدأ العملية بتفكيك الألياف، حيث يتم فصل ألياف الخشب الخام ميكانيكياً. بعد ذلك، تُجفف الألياف عند درجة حرارة عالية (180°C) وتُفرز عبر مناخل دوارة لتصنيفها حسب الحجم. لضمان جودة اللوح، يتم استبعاد الجزيئات الكبيرة جداً أو الدقيقة جداً، والرمال التي قد تؤدي لتآكل الآلات.

بعد التنقية، تبدأ مرحلة إضافة المادة الرابطة (حقن الراتنج) عبر فوهات خاصة. تترسب هذه الألياف المعالجة بعد ذلك فوق شريط النقل الآلي، لتشكل ما يُعرف بـ طبقة الألياف.

تُدخل طبقة الألياف هذه إلى المكبس؛ حيث تعمل الحرارة والضغط على تنشيط المادة الرابطة لربط الألياف ببعضها وتثبيت اللوح للوصول إلى السمك والكثافة المطلوبين. في النهاية، يتم قطع الألواح وصنفرتها على البارد لتجنب تلف الألياف السطحية (الشكل I.27).

الشكل I.27: لوح MDF [49]

تؤثر عدة عوامل على خصائص الألواح، منها نوع المادة الرابطة، وظروف التسخين، وحموضة الخشب التي تتحكم في سرعة تماسك الراتنج.

غالباً ما تُستخدم راتنجات "اليوريا فورمالديهيد" أو "الفينول فورمالديهيد" كـ مواد رابطة. ويشكل وجود الفورمالديهيد قلقاً صحياً وبيئياً، حيث تضع اللوائح حداً أقصى لتركيزه بنسبة 0.1%. كما أظهرت الدراسات أن احتراق هذه الألواح (خاصة المغلفة بالـ PVC) يؤدي إلى انبعاثات قوية من أول أكسيد الكربون، الهيدروكربونات، وأكاسيد النيتروجين، مما يتطلب إدارة حذرة لهذه المخلفات وفقاً لمعايير المواد الخطرة[48].

3.8.I إنتاج رمل الزجاج المعاد تدويره :

يُعد الرمل الزجاجي المعاد تدويره (المعروف أيضاً بالزجاج المسحوق) مادة ذات كفاءة عالية وتطبيقات متعددة. وتتميز عملية إنتاجه من خلال إعادة تدوير المخلفات الزجاجية بكونها أكثر استدامة وأقل تعقيداً مقارنة بإنتاج الزجاج البكر، كما يمكن تنفيذها ضمن نطاق منزلي أو صناعي بسيط.تتلخص مراحل تحويل الزجاج إلى رمل معاد تدويره في الخطوات التالية:

1. الفرز (Sorting): تبدأ العملية بعزل النفايات الزجاجية عن أي شوائب أو مواد دخيلة أخرى لضمان نقاء المنتج النهائي.

2. التطهير (Cleaning): غسل الزجاج جيداً لإزالة الملوثات العضوية، الأتربة، الملصقات الورقية، أو أي بقايا عالقة.

3. السحق والمعالجة الميكانيكية (Crushing): يتم تكسير الأواني والزجاجات الكبيرة أولاً، ثم تُخضع لعملية طحن دقيق باستخدام كسارة ميكانيكية (Crusher) لتحويلها إلى حبيبات صغيرة.

4. النخل والتصنيف (Sieving): تُمرر المادة المسحوقة عبر غربال (أو شاشة اهتزازية) لضمان التجانس في حجم الحبيبات والحصول على القياسات المطلوبة للاستخدام(الشكل 28.I)

الشكل 28.I: الرمل الزجاجي[50]

البروتوكول الصناعي لإعادة تصنيع المنتجات الزجاجية:

تعد عملية تحويل المخلفات الزجاجية إلى منتجات نهائية جديدة أكثر تعقيداً من مجرد إنتاج الرمل الزجاجي؛ حيث تتطلب سلسلة عمليات حرارية وميكانيكية متكاملة تشمل ست مراحل أساسية:

1. الفرز اللوني (Color Sorting): يتم تصنيف الزجاج المستهدف لإعادة التدوير إلى ثلاث فئات لونية رئيسية هي الأكثر شيوعاً في الصناعة:

الشفاف (Flint).

البني/العنبري (Amber).

الأخضر (Emerald).

2. التنقية وإزالة الشوائب (Decontamination): تخضع المادة المفروزة لعمليات تنظيف دقيقة لاستبعاد الملوثات غير الزجاجية، مثل المعادن، الأجسام البلاستيكية، الملصقات، وسيراميك الألومنيوم غير الحديدي.

3. المعالجة الميكانيكية (Crushing): يتم اخذ الزجاج المنقى إلى وحدات السحق (Crushers) لتقليل حجم الحبيبات وتحويلها إلى كُسارة زجاجية جاهزة للصهر.

4. التحويل الحراري والصهر (Melting): يتم صهر الزجاج المسحوق داخل أفران متخصصة تحت درجات حرارة مرتفعة تصل إلى 1500°C تقريباً حتى يصل إلى الحالة السائلة.

5. التشكيل (Forming): يُعاد تشكيل الزجاج المصهور باستخدام قوالب ومعدات متخصصة لتصنيع عبوات وزجاجات جديدة وفق التصاميم المطلوبة.

6. التبريد المنضبط (Annealing): تمر المنتجات الجديدة بمرحلة تبريد تدريجي ومنتظم لضمان التخلص من الإجهادات الحرارية وزيادة متانة المنتج النهائي[50](الشكل I.29)

الشكل I.29:عبوات وزجاجات جديدة[51]

الخاتمة:

تُوجت هذه الدراسة النظرية بتسليط الضوء على الدور الجوهري الذي تلعبه البلمرة الضوئية كتقنية كيميائية متطورة.حيث تسمح البلمرة تحت الأشعة فوق البنفسجية (UV) أو الأشعة المرئية بإنشاء شبكات بوليمرية عالية التشابك في أجزاء من الثانية. وقد انتشر تطبيقها على نطاق واسع في مجالات متنوعة، لا سيما في طب الأسنان الذي أضحى يعتمد بشكل متزايد على المواد البوليمرية.

هناك نوعان من البلمرة الضوئية: الكاتيونية والجذرية. وتُعد هذه الأخيرة الأكثر استخداماً في مجال طب الأسنان نظراً لزمن تفاعل التشابك القصيرة جداً.

فيما تبقى من هذه المخطوطة، ركزنا في مرحلة أولى على تطوير تركيبة جديدة من الراتنج السني الذي يحوي على مواد طبيعية وهو عظام البقر بعد إعادة تدويره. وفي مرحلة ثانية، باشرنا بتطبيق تقنية البلمرة الضوئية على الراتنج السني التجريبي.

المراجع :

[1] J. P. Fouassier., J. Lalevée, Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2012.

[2] N. S. Allen, "Photoinitiators for UV and visible curing of coatings and inks," Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 100, no. 1-3, Oct. 1996.

[3] M. Palard, "Synthèse, caractérisation et évolution biologique d'apatites phosphocalciques carbosilicatées," Ph.D. dissertation, Univ. Limoges, Limoges, France, 2007.

[4] Global Bioenergy Partnership, "Is wood recyclable?," Global Bioenergy Partnership. [Online]. Available: https://www.globalbioenergy.org/is-wood-recyclable/

[5] RTS, "The complete glass recycling process," RTS. [Online]. Available: https://www.rts.com/ar/blog/the-complete-glass-recycling-process/

[6] J. Li., J. Ji., K. Kang., H. Song., M. He., D. Tang, "Graphics-driven adaptive control for continuous photopolymerization with high speed and high dimensional accuracy for dental applications," Materials Today Communications, vol. 38, Dec. 2023.

[7] J. Lecomte, "Introduction générale," Revue d'Ecologie (La Terre la Vie), no. SUPPL. 7, 2000.

[8] N. Davidenko., O. Garcia., R. Sastre, "Photopolymerization kinetics of dimethacrylate-based light-cured dental resins," Journal of Applied Polymer Science, vol. 97, 2005.

[9] P. T. Maghnite-fe, "Synthèse et caractérisations de composites polyethylenedioxyde thiophene/Maghnite-Fe," 2010.

[10] I. V. Khudyakov, "Fast photopolymerization of acrylate coatings: Achievements and problems," Progress in Organic Coatings, vol. 121, 2018.

[11] S. Bayou, "Synthèse de monomères acrylates application dans les résines dentaires," Magister thesis, USTHB, Algiers, Algeria, 2002.

[12] A. Rachini, "Thèse pour l'obtention du grade de Docteur," Université de Haute-Alsace, 2007.

[13] A. Mhanna, "Synthèse et formulation de résines photopolymérisables issues de la biomasse : application pour l'impression Braille," Ph.D. dissertation, 2016.

[14] J. P. Fouassier, Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring. New York: Hanser Publishers, 1995.

[15] C. Belon, "Synthèse de revêtements hybrides organique-inorganique par photopolymérisation sol-gel," Thèse, Université de Haute-Alsace, 2010.

[16] C. Ley., et al., "Les systèmes photoamorceurs de polymérisation radicalaire : de la photochimie moléculaire à l'holographie," 2017.

[17] B. Soltani, "Synthèse et caractérisation de matériaux nanocomposites nanocharge / méthacrylate par photopolymérisation," Master thesis, University of El-Oued, Algeria, 2021.

[18] S. Zakeri., M. Vippola., E. Levänen, "A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography," Additive Manufacturing, vol. 35, 2020.

[19] I. V. Khudyakov, "Fast photopolymerization of acrylate coatings: Achievements and problems," Progress in Organic Coatings, vol. 121, 2018.

[20] P. T. Maghnite-fe, "Synthèse et caractérisations de composites polyethylenedioxyde thiophene/Maghnite-Fe," 2010.

[21] A. Amirouche-Korichi, "Etude des propriétés physico-chimiques de composites dentaires," Ph.D. dissertation, USTHB, Algeria, 2008.

[22] S. Telitel, "Des systèmes amorceurs hautes performances pour les photopolymérisations," Ph.D. dissertation, Université de Haute Alsace, France, 2015.

[23] S. H. Kyne., H. M. Aitken., C. H. Schiesser., E. Lacôte., M. Malacria., C. Ollivier., L. Fensterbank, "Total synthesis of (±)-scopadulane," Organic & Biomolecular Chemistry, vol. 9, 2011.

[24] T. Matsumoto., F. P. Gabbaï, "Gold(I)−mercury(II) metallophilicity: A route to highly stable mixed-metal clusters," Organometallics, vol. 28, 2009.

[25] D. McArthur., C. P. Butts., D. M. Lindsay, "A mild, general, and efficient method for the synthesis of 1,1-disubstituted 2,2-difluoroethenes," Chemical Communications, vol. 47, 2011.

[26] C. Decker, "Polymérisation sous rayonnement UV," Techniques de l'Ingénieur, vol. AM3044, 2001.

[27] M. V. Encinas., A. M. Rufs., T. Corrales., F. Catalina., C. Peinado., K. Schmith., M. G. Neumann., N. S. Allen, "Article Title," Polymer, vol. 43, 2002.

[28] Y. C. Chen., J. L. Ferracane., S. A. Prahl, "Quantum yield of conversion of the photoinitiator camphoroquinone," Dental Materials, vol. 23, 2007.

[29] A. Ogunyinka., W. M. Palin., A. C. Shortall., P. M. Marquis, "Photoinitiation chemistry affects light transmission and degree of conversion of dental resin composites," Dental Materials, vol. 23, 2007.

[30] N. Davidenko., O. Garcia., R. Sastre, "Photopolymerization kinetics of dimethacrylate-based light-cured dental resins," Journal of Applied Polymer Science, vol. 97, 2005.

[31] I. D. Sideridou., D. S. Achilias., O. Karava, "Reactivity of benzoyl peroxide/amine system," Macromolecules, vol. 39, 2006.

[32] "Radiation Chemistry in EB-and UV-Light Cured Inks," Paint & Coatings Industry, Sept. 27, 2000.

[33] N. Moszner., S. Klapdohr, "Nanotechnology for dental composites," International Journal of Nanotechnology, vol. 1, 2004.

[34] I. D. Sideridou., V. Tserki., G. Papanastasiou, "Effect of chemical structure on degree of conversion," Biomaterials, vol. 23, 2002.

[35] C. M. Chung., J. G. Kim., M. S. Kim., K. M. Kim., K. N. Kim, "Development of a new photocurable composite resin," Dental Materials, vol. 18, 2002.

[36] D. Watts., N. Silikas, "In Situ Photo-Polymerisation and Polymerisation-Shrinkage Phenomena," Dec. 2005.

[37] G. Kamoula., S. Hasni, "توليف بالبلمرة الضوئية ودراسة خصائص مسحوق الطور Bi-2212," Master thesis, University of El-Oued, Algeria, 2025.

[38] Y. Abouliatim, "Stéréolithographie des matériaux céramiques," Ph.D. dissertation, EDSTS Limoges, 2008.

[39] C. Decker., B. Elzaouk, "Laser-induced crosslinking polymerization of acrylic photoresists," Journal of Applied Polymer Science, vol. 65, 1997.

[40] L. Keller., C. Decker., K. Zahouily., S. Benfarhi., J. M. Meins., J. Miehe-Brendle, "Synthesis of polymer nanocomposites," Polymer, vol. 45, 2004.

[41] C. Decker., L. Keller., K. Zahouily., S. Benfarhi, "Synthesis of nanocomposite polymers by UV-radiation curing," Polymer, vol. 46, 2005.

[42] C. Hoyle., J. F. Kinstle, Eds., Radiation Curing of Polymeric Materials, vol. 417. Washington, DC: ACS, 1990.

[43] U.S. Environmental Protection Agency (EPA), "Recycling Basics," Jan. 2024.

[44] Glass Packaging Institute (GPI), "Glass Recycling Facts," gpi.org.

[45] Luxury Paper Box, "How to Make MDF from Wood Waste," luxury-paper-box.com, May 2024.

[46] M. N. Erfan., A. R. Bakri., S. Izman, "Characterization of Natural Hydroxyapatite Derived from Bovine Bone Waste," Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, vol. 14, no. 1, 2023.

[47] Global Bioenergy, "Is Wood Recyclable?," globalbioenergy.org.

[48] I. Slama, "Caractéristiques physico-mécaniques des composites bois-plastiques," Master's thesis, Univ. du Québec à Chicoutimi, Canada, 2008.

[49] Woodworking Network, "Timber Products," woodworkingnetwork.com.

[50] FTM Machinery, "How to Make Recycled Glass Sand and Bottles," ftmmachinery.com.

[51] CasarsaGuru, "Bouteilles recyclage de verre blanc," iStock. [Online]. Available: https://www.istockphoto.com/fr/photo/bouteilles-recyclage-de-verre-blanc-gm965458314-263476918

الجزء التجريبي

الفصل الثاني

تطبيق البلمرة الضوئية

على نفايات العضام في

مجال ترميم الاسنان

مقدمة:

يهدف هذا العمل التطبيقي إلى دراسة تطبيق البلمرة الضوئية على نفايات العظام في مجال ترميم الأسنان. ولتحقيق ذلك، قمنا أولًا بتحضير كومبوزيت سني تجريبي قابل للبلمرة الضوئية مكون من طورين، طور عضوي يتمثل في الراتنج الذي يتكون من مونوميرات Bis-GMA وTEGDMA مدعم ببادئ ضوئي مكون من Camphorquinone وDMAEMA لضمان بلمرة المادة عند التعرض للضوء . وطور غير عضوي وهو في عملنا هذا عبارة على نفايات العظام المطعمة بـ CeO_2 وLa_2O_3 معاد تدويرها التي استُخدمت كحشوات داخل الراتنج بهدف تعزيز صلابة الكومبوزيت و اعطائها مقاومة افضل .

في المرحلة الثانية، قمنا بتشخيص الكومبوزيت بعد حدوث تفاعل البلمرة باستخدام تقنية FTIR/ATR لتحقق من نجاح عملية البلمرة.

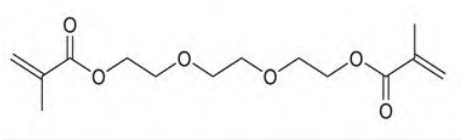
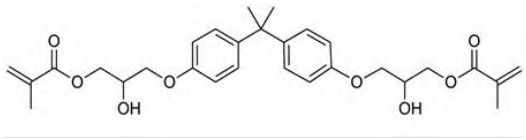
أما في المرحلة الثالثة، فقد درسنا امتصاصية وذوبانية الكومبوزيت في وسط يحاكي البيئة الفموية، مع مراعاة مختلف العوامل المؤثرة مثل درجة الحرارة، الوسط الفموي، وذلك لتقييم مدى ملاءمة المادة في البيئة الفموية.

1.II المواد والوسائل المستخدمة:

1.1.II المونوميرات:

تتكون المادة الراتنجية من مونوميرين ثنائي ميثاكريلات التجاريين Bis-GMA وTEGDMA، اللذين تم الحصول عليهما من شركة Aldrich ، واستُخدما مباشرةً دون أي معالجة أو تنقية مسبقة. وتعرض البنية الكيميائية لهذين المونوميرين في(الجدولII.1).

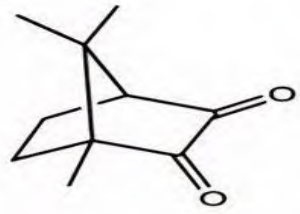
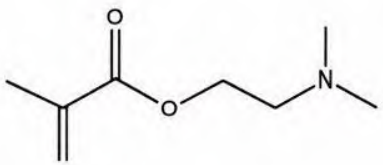
الجدول 1.II: البنية الكيميائية لBis-GMA وTEGDMA [1.2]

	
TEGDMA	**Bis-GMA**

2.1.II نظام البادئ الضوئي:

لمنح الكومبوزيت خصائص جمالية ووظيفية قريبة من الأسنان الطبيعية، تم الاعتماد على نظام بدء ضوئي مكوَّن من الكامفوركينون CQ (Camphorquinone) وامين ثالثي مانح للهيدروجين DMAEMA، يُستخدم في هذا النظام كعامل مساعد [3]، حيث يساهم في تعزيز كفاءة عملية البلمرة الضوئية وتحسين معدل التفاعل .ويظهر(الجدولII. 2) البنية الكيميائية لكل منهما. وقد تم الحصول على هذه المواد أيضاً من شركة Aldrich.

الجدولII.2: يمثل البنية الكميائيية لDMAEMA وCamphorquinone [3.4]

	
Camphorquinone	**DMAEMA**

3. 1.II مسحوق نفايات العظام HAp:

في مركبات الأسنان، يُضاف دائماً إلى الراتنج حشوات غير عضوية مثل ثاني أكسيد السيليكون SiO_2، زجاج المعادن الثقيلة: كالباريوم، وذلك بهدف تحسين الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للمادة، بما في ذلك الصلابة والقدرة على الوضوح في الاشعة السينية (Radiopacity). وفي عملنا هذا، تم استخدام مسحوق نفايات العظام بعد إعادة التدوير كحشوه في الكومبوزيت السني. بدلاً من استخدام المواد الكيميائية التي قد تتحلل في بيئة الفم وتسبب مشاكل صحية. يُعتبر هذا المسحوق غنيًا بمركب الهيدروكسي أباتيت ذي الصيغة الكيميائية $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$، وهو مركب أساسي يساهم في تعزيز أداء الكومبوزيت السني ويمنحه خصائص أقرب إلى البنية الطبيعية للأسنان [5].

2.II تحضير الكومبوزيت السني تجريبيا :

تتم عملية تحضير الكومبوزيت السني عبر مرحلتين :

1. تحضير الراتنج القابل للبلمرة الضوئية

2. تحضير حشوة الكومبوزيت

1.2.IIتحضير الراتنج القابل للبلمرة الضوئية :

نحضَّر الراتنج القابل للبلمرة الضوئية من خلال مزج المونومرين Bis-GMA/TEGDMA بنسبة كتلية 25% / 75%، مع إضافة نظام البادئ الضوئي CQ/DMAEMA بنسبة 1%/1%. يتم إجراء عملية الخلط في حمام مائي باستخدام محرك مغناطيسي لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 50°C (الشكل 1.II) ، وذلك في الظلام لتفادي حدوث أي تفاعل البلمرة غير مرغوب فيه.

الشكل 1.II : طريقة تحضير الراتنج القابل للبلمرة الضوئية

II . 2 .2 تحضير حشوة الكومبوزيت:

وهي عبارة عن نفايات عظام تحضر من خلال مرحلتين رئيسيتين، حيث شملت المرحلة الأولى تحضير نفايات العظام، تليها مرحلة تطعيم هذه النفايات بإضافة أكسيد السيريوم (CeO_2) وأكسيد اللانثانوم (La_2O_3):

II .2. 1.2تحضير نفايات العظام:

نقوم بتنظيف العظام من جميع الأنسجة المحيطة، ثم نغسلها جيدًا باستخدام كميات كبيرة من ماء الصنبور. بعد ذلك نغليها بواسطة قدر ضغط لمدة 4 ساعات، ثم نقوم بطحنها للحصول على مسحوق ناعم. نضع هذا المسحوق في محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيز 1% لمدة 48 ساعة (الشكل2.II) بهدف إزالة البروتينات والخلايا الموجود في قنوات العظام.

الشكل2.II:مراحل تحضير نفايات العظام HAp

بعد هذه المرحلة نغسل مسحوق نفايات العظام HAp باستخدام الماء، ثم نضعه في أنابيب ليُفصل بعد ذلك بواسطة جهاز الطرد المركزي. لإزالة بقايا NaOH والمواد العضوية، نضع العينة في الفرن لمدة 4 ساعات عند درجة حرارة 850°C من أجل التجفيف والتكليس، ثم بعد ذلك نقوم بطحنها جيدًا باستخدام هاون، وفي الأخير نقوم بغربلتها باستعمال غربال بحجم 50 ميكرومتر للحصول على مسحوق ناعم ومتجانس [6].

2. 2.2.II تطعيم نفايات العظام بـ CeO_2 :

نقوم بخلط المسحوق HAp المحضر مسبقًا مع أكسيد السيريوم بنسب كتلية مختلفة (5% و10%) كلٌّ على حدى. بعد ذلك نخلط كل خليط جيدًا ونطحنه لمدة 4 ساعات لضمان التجانس. ثم نقوم بضغط كل خليط على شكل أقراص صلبة باستعمال جهاز الضغط الهيدروليكي عند ضغط قدره 350 ميغا باسكال. وفي الأخير، نُدخل الأقراص إلى الفرن لمدة 4 ساعات عند درجة حرارة [7] **(الشكل3.II).**

الشكل3.II:طريقة تطعيم نفايات العظام بأكسيد السيريومCeO_2

3.2.2.II تطعيم نفايات العظام بـ La_2O_3 :

يتم اجراء التدعيم بـ La_2O_3 والذي يعدعامل قابل لعتامة الاشعة السينية (agent radiopacifian) [8] وفقا لنفس البروتوكول السابق و يكمن الاختلاف في درجة التكليس، والتي تبلغ 1100°C.

ملاحظة :

تم حك جميع الاقراص المتحصل عليها بورق زجاج قبل وبعد ادخالها إلى الفرن وذلك لإزالة كل الشوائب أو الجسيمات العالقة على سطحها .

بعد تحضير الطور العضوي، وهو عبارة عن راتنج قابل للبلمرة، والطور المعدني، الذي يمثل حشوات نفايات العظام المعاد تدويرها وتطعيمها. ولصنع الكومبوزيت التجريبي قمنا بدمج الطورين، حيث تم خضع المزيج لعملية خلط دقيقة ومكثفة لمدة من 5 إلى 15 دقيقة بواسطة جهاز الرجVortex Mixer إلى غاية الحصول على تجانس تام بين مكوناته. وفي النهاية، تم حفظ الكومبوزيتات السنية المتحصل عليها في درجة حرارة منخفضة وبعيدًا عن الضوء إلى حين استخدامها، وذلك لتفادي حدوث أي تفاعل تشابك (بلمرة) مبكر.

3.II تطبيق البلمرة الضوئية على الكومبوزيت السني :

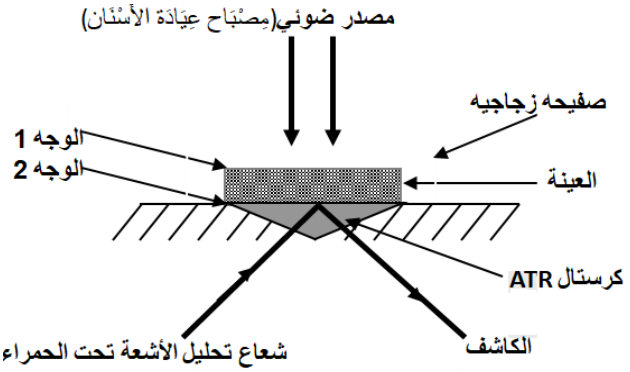
1.3.II. التقنية المستخدمة لدراسة تفاعل البلمرة:

من أجل دراسة تفاعل البلمرة الضوئية لكومبوزيت السني المُحضَّر مخبريًا قمنا باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) المجهزة بتقنية (ATR). تعتمد هذه التقنية على قياس امتصاص الأشعة تحت الحمراء من قبل الروابط الكيميائية، حيث تم التركيز على متابعة امتصاص الرابطة الثنائية (C=C) لمونوميرات الميثاكريلات ، وذلك للتحقق من حدوث تفاعل البلمرة.

1.1.3.II تفاعل البلمرة للكومبوزيت السني :

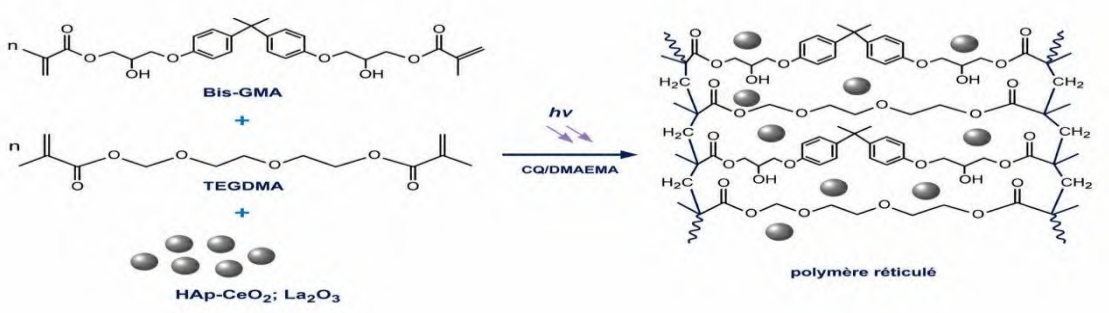
قبل البدء بالتحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء(IR) ، وضعنا عينة من الكومبوزيت على السطح الكريستالي الألماسي لخلية ATR، ثم قمنا بتغطيته بصفيحة زجاجية مسطحة لضمان توزيع متجانس للعينة على كامل السطح. بعد ذلك، نجري عملية البلمرة الضوئية بتعريض العينة للضوء لمدة 40 ثانية باستعمال مصباح LED بشدة إشعاعية قدرها 2000 ميلي واط/سم² للحصول على البوليمر المتشابك.

بعد عملية البلمرة، يتم تحليل العينات البوليمرية المتشابكة باستخدام تقنية FTIR-ATR. في نظام ATR، يكون تحليل الأشعة تحت الحمراء على السطح الداخلي للعينة (الوجه الملامس للسطح الألماسي)، كما هو موضح في (الشكل**4.II**).



الشكل4.II: تحليل عينة الكومبوزيت باستعمال جهاز الأشعة تحت الحمراء FTIR .ATR [9]

تفاعل البلمرة الضوئية للكومبوزيت: 60%(Bis-GMA/TEGDMA)/40%(HAp-10CeO_2) كما موضح في (الشكل 5.II). يبدا التفاعل بناءً على تفكك بادئ الضوء CQ(كامفوركينون) بواسطة الضوء، ليقوم هذا الأخير بنزع هيدروجين من أمين DMAUMA، مما يؤدي إلى تحرير جذور حرة. تهاجم هذه الجذور الروابط الثنائية C=C لمونومرات الميثاكريلات، مما يخلق تفاعلاً متسلسلاً حيث تترابط الجزيئات مع بعضها البعض لتشكيل شبكة ثلاثية الأبعاد. أما حشوات الكومبوزيت لا تتفاعل بل تكون محبوسه داخل شبكة البوليمر.

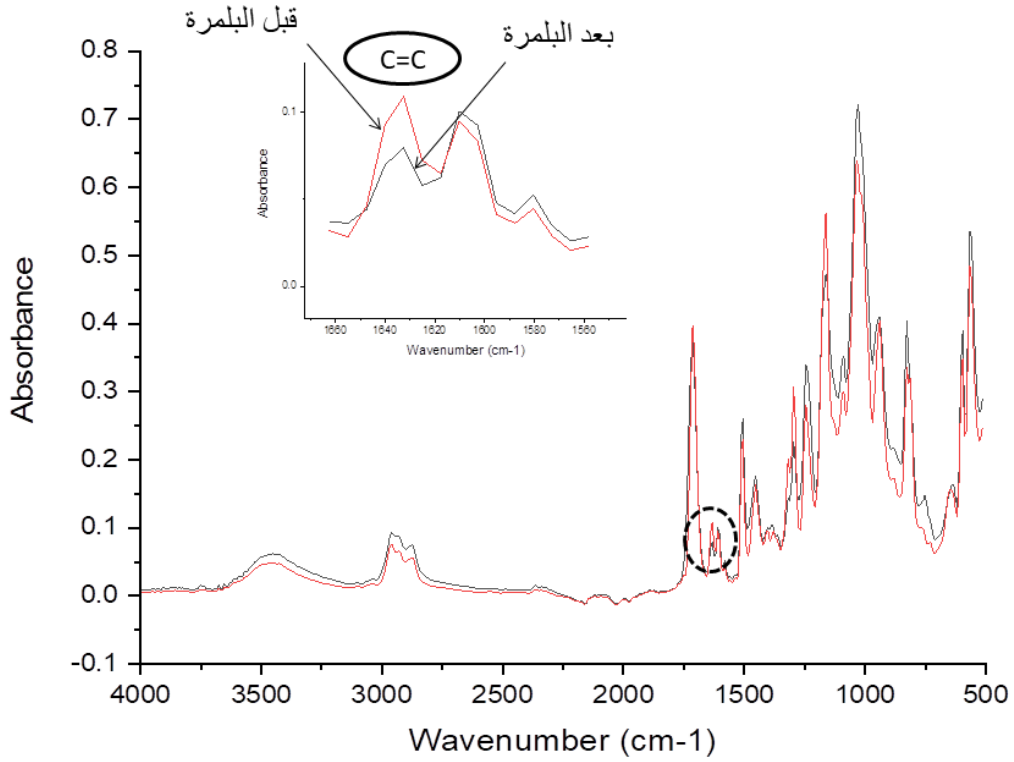


الشكل 5.II: تشكل شبكة بوليميرية متشابكة نتيجة بلمرة الكومبوزيت [10]

2.1.3.IIتحليل نتائج البلمرة بالأشعة IR:

يوضح (الشكل6.II) طيف الأشعة IR للكومبوزيت (Bis-GMA/TEGDMA)/(HAp-10CeO_2) بنسبة (60%/40%) قبل وبعد عملية البلمرة الضوئية. أُنجز التحليل الطيفي في المجال الممتد من 500 إلى 4000 سم$^{-1}$، غير أن المجال المدروس في هذا العمل يتركز بين 1550 و1800 سم$^{-1}$، لاحتوائه على الروابط المزدوجة C=C للميثاكريلات عند 1632 سم$^{-1}$.

بمقارنة طيف الأشعة تحت الحمراء قبل وبعد البلمرة، نلاحظ تطابق الطيفين تمامًا، إلا في المجال المدروس إذ تكون قيمة حزمة امتصاص عند 1632 سم$^{-1}$ ناتجة عن الرابطة المزدوجة C=C للميثاكريلات قبل البلمرة أكبر بمقارنتها بعد عملية البلمرة. يشير هذا إلى أن قيمة الروابط المزدوجة تتناقص مع تحولها إلى روابط أحادية. ان استمرار ظهور حزمة امتصاص الروابط المزدوجة بعد البلمرة يدل على أن جزءا من المونوميرات لم يتفاعل ،مما يشير إلى أن البلمرة لم تكن تامة.



الشكلII. 6:طيف الأشعة IR للكومبوزيت:(HAp-10CeO₂)/(Bis-GMA/TEGDMA) بنسبة (60%/40%) قبل وبعد البلمرة

ولتحديد عدد الروابط الثنائية المتفاعلة أو المتبقية، تم حساب مردود التفاعل (درجة البلمرة).

تعرَّف درجة البلمرة بأنها النسبة المئوية للروابط المزدوجة التي تتحول إلى روابط أحادية في نهاية التفاعل، كما هو موضح في التفاعل السابق (الشكل 5.II) ويتم تحديد نسبة الروابط المزدوجة المتفاعلة (C=C) الخاصة بمجموعات الميثاكريلات عند 1632 سم$^{-1}$ قبل وبعد البلمرة، وذلك بالاعتماد على المعادلة التالية :

$$DC(\%) = \frac{A_0^{1632} - A_t^{1632}}{A_0^{1632}} \quad x\ 100$$

حيث:

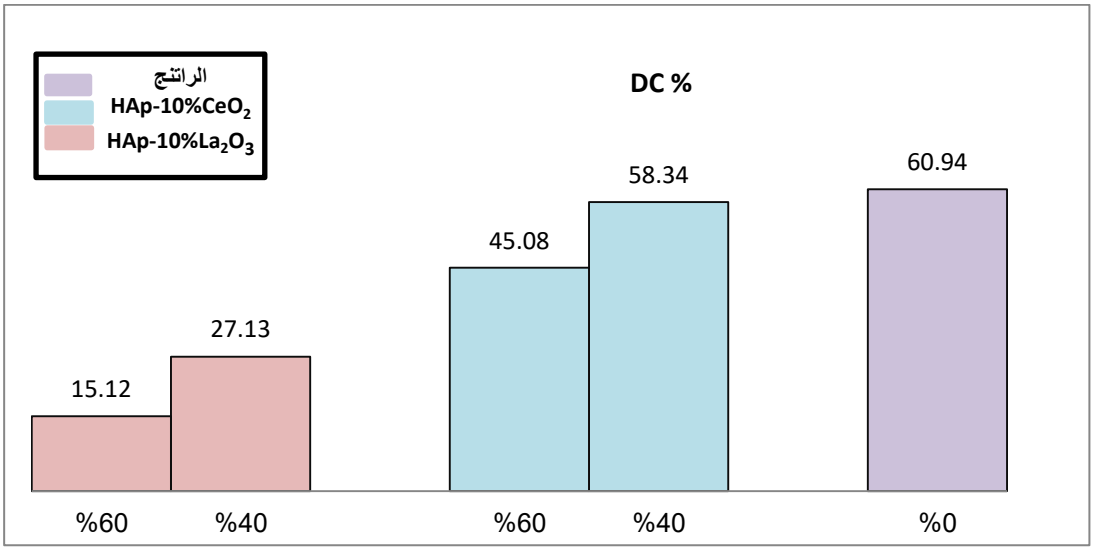
DC: هي درجة تحويل الروابط المزدوجة.

A_0: الامتصاص قبل البلمرة للروابطة الثنائية للميتاكريلات.

A_t: الإمتصاص بعد البلمرة(عند لحظة t = 40s)للميتاكريلات

يمثل (الشكل 7.II) درجة بلمرة مركبات الأسنان التجريبية المختلفة التي تمت دراستها. وهي:

- ✓ الكومبوزيت :100%(Bis-GMA/TEGDMA)
- ✓ الكومبوزيت : 60%(Bis-GMA/TEGDMA)/40%(HAp-10%CeO_2)
- ✓ الكومبوزيت : 40%(Bis-GMA/TEGDMA)/60%(HAp-10%CeO_2)
- ✓ الكومبوزيت: 60%(Bis-GMA/TEGDMA)/40%(HAp-10%La_2O_3)
- ✓ الكومبوزيت : 40%(Bis-GMA/TEGDMA)/60%(HAp-10%La_2O_3)



الشكل 7.II : تغيرات درجة بلمرة Bis-GMA/TEGDMA المحشو ب (HAp-10%CeO_2) و-(HAp-10%La_2O_3)

من خلال (الشكل 7.II) نلاحظ أن درجة البلمرة تتناقص كلما زادت نسبة الحشوة المستخدمة. ويرجع ذلك إلى إنخفاض شدة الإشعاع في سمك الطبقة المُتبلمرة ضوئيًا. وفقاً لقانون بير لامبرت الذي ينص: في الأوساط غير متجانسة (مثل الكومبوزيت السني) فإن شدة الإشعاع تتناقص مع سمك العينة بسبب وجود الحشوات المعدنية، وهي جزيئات تمتص الإشعاع وتشتته.

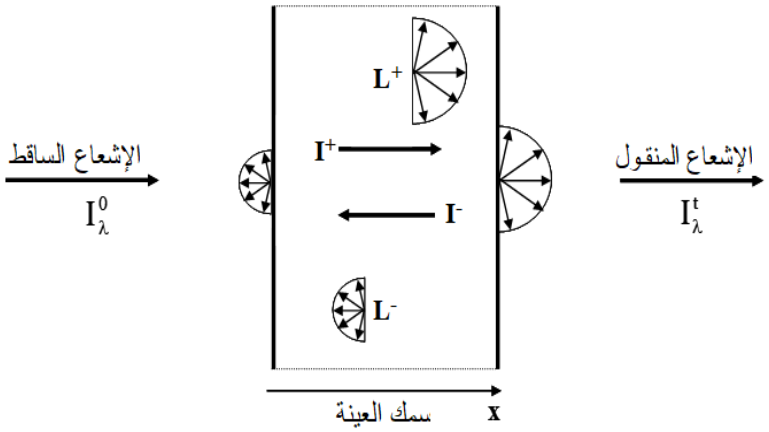
إذا قمنا بمقارنه الحشوات HAp المطعمة بـ La_2O_3 و CeO_2 هناك فرق واسع في درجه البلمرة . ويمكن التفسير، في حالة $HAp\text{-}La_2O_3$ ببنيته المتراصة يؤثر سلبيا على نفاذية الضوء داخل الوسط الراتنجي، مما يقلل من درجه البلمرة. أما في حالة $HAp\text{-}CeO_2$ اقل تراصّة فيظهر توافقا أكبر على نفاذية الضوء، مما يسمح بالحفاظ على درجة بلمرة ضمن مستويات مقبولة.

ولتأكيد هذه النتائج، قمنا بمقارنة نتائج البلمرة الضوئية على عينات رقيقة جدا يتراوح سمك ما بين (0.10 ملم - 0.20 ملم) التي تمت دراستها في العام الماضي [11] مع النتائج الحالية التي تم الحصول عليها على عينات بسمك (1.20 ملم - 1.00 ملم) (الجدول3.II).

الجدول3.II: تأثير سمك العينة على درجة البلمرة

العينة	**السمك :**0.10 ملم - 0.20 ملم **DC (%) [11]**	**السمك :**1.20 ملم - 1.00 ملم **DC (%)**
100% R (Bis-GMA/TEGDMA)	76,98	60,94
60%R/40%($HAp\text{-}CeO_2$)	56,27	45,08
60%R/40%($HAp\text{-}La_2O_3$)	53,46	15,12

تؤكد هذه المقارنة أنه، مع الأخذ في الاعتبار الاختلاف في سُمك العينة، فإن توهين الإشعاع الضوئي هو بالفعل سبب التغير في درجة البلمرة. (الشكل 8.II) يوضح كيفيه تغيير هذا الاشعاع داخل العينة.



الشكل 8.II: تمثيل تخطيطي للمكونات الأربعة للإشعاع داخل سمك (x) لمادة ناشرة تتعرض لإشعاع عمودي

4.II دراسة الامتصاصية والذوبانية لكومبوزيت السني :

1.4.II بروتوكول التجريبي:

نسعئ في هذه الدراسة إلى تقييم سلوك الكومبوزيت تجاه الماء عبر قياس الامتصاصية والذوبانية، باعتبارهما عاملين أساسيين يؤثران على ثبات واستقرار الكومبوزيت في الوسط الفموي.

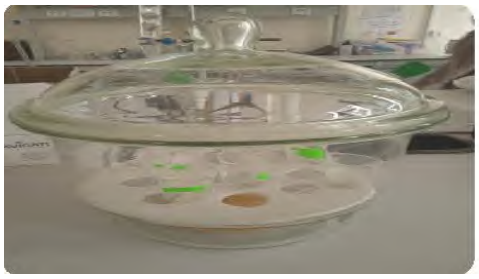
1.1.4.II تحضير العينات (الاقراص) :

أستُخدم قالب مصنوع من التفلون لتحضير عينات كومبوزيت على شكل أقراص بأبعاد 15مم×1مم وذلك وفقًا للمواصفات القياسية الدولية ISO 4049 [12]. قبل بداية تفاعل البلمرة الضوئية، وبعد ملئ العينات في القالب تم تغطيتها بواسطة صفيحة زجاجية بهدف ضمان توزيع منتظم ومتجانس للمادة على كامل السطح. ثم تتم بلمرة العينات ضوئيًا باستخدام مصباح LED بكثافة إشعاعية تقارب 2000 ميلي واط/سم²، حيث تم تعريضها لمدة 40 ثانية من كل جانب وذلك لضمان حدوث بلمرة فعالة وكاملة.

2.1.4.II تهيئة وتجفيف العينات (الاقراص):

تم وضع الاقراص في فرن (الشكلII.9) عند درجة حرارة 37 °C ± 1 لمدة 24 ساعة. بعدها، نقلت إلى مجفف (dessiccateur) (الشكلII.10) لمدة ساعتين، ثم وُزنت باستخدام ميزان تحليلي بدقة 0.1±mg .وقد أُعيدت هذه العملية عدة مرات إلى غاية الحصول على كتلة ثابتة (m1) .

الشكلII.9: الاقراص في فرن على درجة37 لمدة24ساعة



الشكلII.10: تجفيف العينات بواسطة الdesiccateur

بعد استقرار كتلة كل عينة نضعها في الماء عند درجة حرارة 37 °C ± 1 لمدة سبعة أيام . ثم نخرجها ونقوم بتجفيفها بلطف لإزالة الماء العالق على سطح الاقراص، ثم نقوم بوزنها للحصول على الكتلة (m2) .

بعد ذلك، تُعاد العينات إلى الفرن عند نفس الشروط التجريبية وتُكرر العملية إلى أن تصل إلى كتلة ثابتة (m3)، وذلك لضمان إزالة كل الماء الممتص.

2.4.II نتائج ومناقشة الامتصاصية والذوبانية:

1.2.4.II حساب W_{SL} وW_{SP}:

عند جمع القياسات التجريبية للكتل وحجم العينات، تم حساب كل من الذوبانية WSL والامتصاصية WSP للكومبوزيت السني وفق العلاقتين التاليتين :

$$Wsp = \frac{m2-m3}{V} \qquad Wsl = \frac{m1-m3}{V}$$

حيث :

m_1: تمثل الكتل القرص قبل الغمر في الماء بـ (µg)

m_2: تمثل الكتلة التجريبية للقرص اثناء الغمر في الماء بـ (µg)

m_3: تمثل الكتلة التجريبية بعد الغمر في الماء بـ (µg)

v:حجم القرص بـ mm^3 ويتم حسابه وفق العلاقة : $v = r^2 \pi h$

حيث: r هو نصف القطر، و h هو الارتفاع، و $\pi = 3.14$

2.2.4.II تفسير تأثير مختلف العوامل على الامتصاصية والذوبانية:

- **تأثير نسبة الراتنج:**

من أجل دراسة تأثير نسبة الراتنج، تم تحضير أقراص من كومبوزيتات سنية تجريبية تحتوي على نسب مختلفة من الراتنج (40% و60%) مع حشوات متنوعة من HAp/La_2O_3 وHAp/CeO_2 بنسب كتلية مختلفة، ثم خضعت لبلمرة ضوئية موضعية (مباشرة داخل العينة). وقد تم توضيح نتائج امتصاص الماء وذوبانية الكومبوزيتات في (الجدول4.II).

الجدول4.II: نتائج امتصاصية وذوبانية الماء لراتنج Bis-GMA/TEGDMA المحشو بنسب مختلفة من HAp/La_2O_3 وHAp/CeO_2

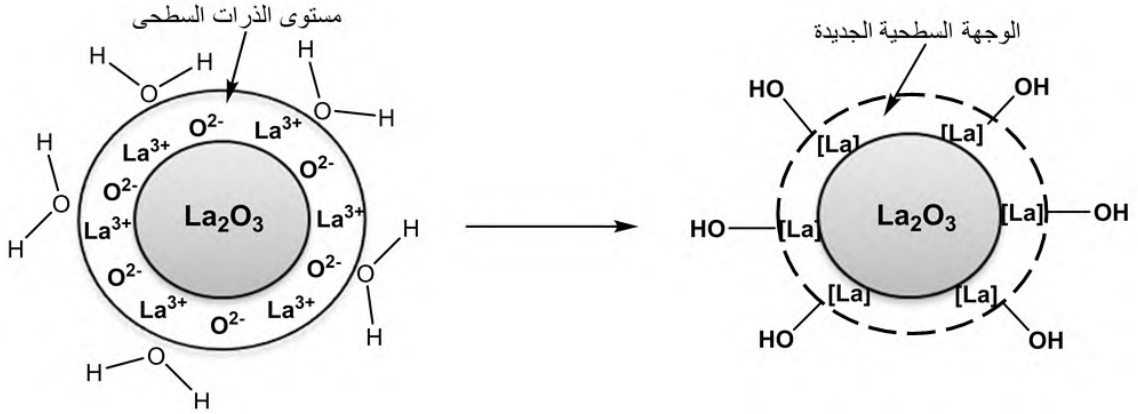
40R-60(HAp/10 La_2O_3) = 40% راتنج (R) + 60% حشو (La_2O_3 10% مطعّم بـ HAp)		
العينات	**W_{SP} (ميكروغرام/ميلمتر مكعب)**	**W_{SL} (ميكروغرام/ميلمتر مكعب)**
40R-60(HAp/10 La_2O_3)	82,48	3,04
60R-40(HAp/10 La_2O_3)	149,97	67,48
40R-60(HAp/5 La_2O_3)	80,45	2,79
60R-40(HAp/5 La_2O_3)	147,49	90,70
40R-60(HAp/10 CeO_2)	36,86	11,75
60R-40(HAp/10 CeO_2)	42,3	21,39

40R-60(HAp/5 CeO_2)	71,53	72,38
60R-40(HAp/5 CeO_2)	114,69	44,27

نلاحظ من نتائج الامتصاصية والذوبانية أن الخصائص الفيزيائية للكومبوزيت تتأثر بنوع الحشوة ونسبتها داخل الراتنج. حيث تبين أن زيادة نسبة الراتنج تؤدي إلى ارتفاع امتصاص الماء، ويعود ذلك إلى الطبيعة القطبية لمونوميرات الراتنج التي تسمح بانتقال جزيئات الماء داخل الشبكة البوليمرية. مما يؤدي إلى تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئات الماء والمونوميرات. أما بالنسبة للذوبانية، كلما ارتفعت نسبة الحشوة قلت الذوبانية. ما عدا في الحالة HAp/ CeO_2 نسبة تطعيم % 5أين لوحظ العكس.

- **تأثير نسبة تطعيم الحشوة HAp :**

اذا قمنا بتثبيت نسبة الراتنج، نلاحظ من خلال (الجدولII.5) ، أن تطعيم HAp بأكسيد اللانثانوم (La_2O_3) لا يؤثر كثيرا على الامتصاصية مهما كان نسبة التطعيم .ولكن عند تطعيمه بأكسيد السيريوم (CeO_2) نلاحظ فرق شاسع. وهذا راجع الى ان La_2O_3 يمتص الماء بسهولة لتكوين هيدروكسيد اللانثانوم ($La(OH)_3$)، مما ينتج عنه سطح غني بالهيدروكسيل . عكس CeO_2 الذي يتميز باستقرار كيميائي أكبر، وهو أقل عرضةً لامتصاص الماء [15-13] (الشكلII.11).



الشكل II.11: مخطط آلية الامتزاز الكيميائي التفككي للماء على سطح أكسيد اللانثانوم La_2O_3

كما نلاحظ من نتائج الجدول (الجدولII.5) ان تطعيم HAp بأكسيد اللانثانوم (La_2O_3)لا يؤثر كثيرا على الذوبانية(الذوبانيه شبه ثابتة) مع ارتفاع نسبة التطعيم من 5% إلى 10% ، مما يشير إلى انخفاض استقرار البنية الداخلية للكومبوزيت السني . في حين نلاحظ ان تطعيم HAp بأكسيد السيريوم (CeO_2) أظهر انخفاضًا ملحوظًا في الذوبانية عند زيادة نسبة التطعيم من 5% إلى 10%،

مما يدل على تحسن واضح في تماسك البنية الداخلية للكومبوزيت وقدرتة على مقاومة التحلل داخل الوسط الفموي وبالتالي استقرار أفضل للكومبوزيت.

الجدولII.5: الامتصاصية والذوبانية لتركيبة الكومبوزيت السني المكون من 60% حشوة 40% راتنج Bis-GMA/TEGDMA

العينات	W_{SP} (ميكروغرام/ميلمتر مكعب)	W_{SL} (ميكروغرام/ميلمتر مكعب)
40R-60(5 La_2O_3)	80,45	2,79
40R-60(10 La_2O_3)	82,48	3,04
40R-60(5 CeO_2) 95	71,53	72,38
40R-60(10 CeO_2) 90	36,86	11,75

- **تأثير نسبة حشوة الهيدروكسي أباتيت HAp:**

من الجدول السابق، نلاحظ من الرغم أن بنية CeO_2 مستقرة كيميائيا و نسبة الراتنج ثابتة الا أنه كلما ازداد نسبة التطعيم CeO_2 من 5% الى 10 % (مرافق لتناقص HAp من 95 الى 90 %) فان الامتصاصية تتناقص من 71,53 الى 36,86 . هذا يدل بان الهيدروكسي أباتيت هو المسؤول على الامتصاص الماء[16]. أما قيمة الامتصاصية بالنسبة إلى العينتين الاوليتين تقريبا ثابتة مهما كانت نسبة La_2O_3 . وهذا راجع كما قلنا سابقا كل من المادتين La_2O_3 و HAp محبتان للماء، على الرغم من انهم غير قابلتان للذوبان في الماء.

5.II مقارنة بين نتائج الامتصاصية والذوبانية ودرجة البلمرة:

نلاحظ من خلال نتائج وجود علاقة عكسية بين درجة البلمرة والامتصاصية لمختلف أنواع الحشوات. حيث نلاحظ على العموم كلما ارتفعت درجة البلمرة، انخفضت كل من الامتصاصية والذوبانية، وذلك نتيجة تشكل شبكة بوليمرية أكثر كثافة تقلل من الفراغات الداخلية وتحد من نفاذ جزيئات الماء داخل المادة. ، كما نلاحظ عند انخفاض درجة البلمرة، تزداد نسبة الامتصاصية والذوبانية بسبب بقاء عدد أكبر من المونومرات غير المتفاعلة ووجود مسامات دقيقة تسمح بتغلغل الماء داخل البنية البوليمرية .كما تظهر النتائج أن طبيعة الحشوة تلعب دورًا مهمًا في هذا السلوك، حيث نلاحظ ارتفاع درجة البلمرة في العينات المدعمة بـ السيريوم CeO_2 وانخفاض كل من امتصاصية وذوبانية وهذا يعود إلى قدرته على السماح بمرور الضوء داخل الكومبوزيت مما يعزز فاعلية التفاعل الضوئي

وتشكل الجذور الحرة المسؤولة عن تفاعل البلمرة. في حين نلاحظ ان الحشوات مطعمة ب اكسيد اللانثانومLa_2O_3 قد تؤدي إلى إعاقة انتقال الضوء داخل الكومبوزيت، إضافةً إلى تفاعله مع الجذور الحرة، وهو ما يساهم في تقليل كفاءة البلمرة وانخفاض درجتها مع ارتفاع كل من الامتصاصية والذوبانية للكومبوزيت السيني .

الخاتمة:

بناءً على النتائج المتحصل عليها، تبيّن أن استعمال نفايات عظام البقر المعاد تدويرها كحشوات في الكومبوزيت السني يمثل خياراً واعداً لتطوير مواد ذات خصائص تطبيقية جيدة في مجال طب الأسنان. وقد أكدت نتائج التحليل بالأشعة تحت الحمراء نجاح عملية البلمرة الضوئية، مع تأثر نسبة وطبيعة الحشوة على درجة البلمرة بشكل واضح. وقد أظهر نفايات العظام المطعمة بـ HAp/CeO_2 توافقاً أفضل مع البلمرة الضوئية مقارنةً بـ HAp/ La_2O_3 ، مما ساهم في الحفاظ على درجة بلمرة أعلى نسبياً.

تُظهر نتائج الامتصاصية وذوبانية أن زيادة نسبة الحشوة تؤدي إلى انخفاض قيم الامتصاصية والذوبانية. وقد تبيّن أن لنوع أكسيد التطعيم دوراً مؤثراً؛ حيث ظهر أن الهيدروكسي أباتيت HAp المطعّم بأكسيد اللانثانومLa_2O_3 أكثر عرضه لامتصاص الماء مقارنة بأكسيد السيريومCeO_2. كما أضهرت النتائج وجود علاقة عكسية بين درجة البلمرة وكلٍّ من امتصاصية الماء والذوبانية، حيث إن انخفاض درجة البلمرة يؤدي إلى زيادة كمية المونومرات غير المتفاعلة وارتفاع المسامية داخل المادة، مما يسهل نفاذ الماء وانحلال بعض المكونات داخل الوسط. في المقابل، تساهم درجات البلمرة المرتفعة في تكوين شبكة بوليمرية أكثر تماسكاً واستقراراً، وهو ما يقلل من الامتصاصية والذوبانية ويحسن من ثبات الكومبوزيت وخصائصه التطبيقية. كما سمحت هذه الدراسة بأهمية التحكم في نوع الحشوة ونسبتها لتحقيق توازن مناسب بين درجة البلمرة والخواص الفيزيائية للكومبوزيت، ليضمن الحصول على كومبوزيت سني ذات أداء واستقرار أفضل.

المراجع:

[1] Longchang Chemical, “TEGDMA CAS 109-16-0,” Longchang Chemical, June2021.[Online].Available: https://longchangchemical.com/product/tegdma-cas-109-16-0/.

[2] Longchang Chemical, “TEGDhttps: /longchang chemical.com/wp-content/uploads/2021/06/TEGDMA Monomer.jpg. MA Monomer,” Longchang Chemical, June 2021. [Online]. Available:

[3] Chem Impex, “Bisphenol A Glycidyl Methacrylate,” Chem Impex, 2024. [Online]. Available: https://www. chemimpex.com/products/29827.

[4] ChemicalBook, “Bisphenol A glycidyl methacrylate (1565-94-2),” ChemicalBook, 2024. [Online]. Available: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2267524.htm.

[5] J. W. Stansbury and S. H. Dickens, "Network formation and properties of highly branched network polymers: poly(bis-GMA) and its mixtures," Dental Materials, September 2004. [Online]. Available: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/15348248/.

[6] Pazarlioglu, S.S., et al., Effect of sintering on the microstructural and mechanical properties of meleagris gallopova hydroxyapatite. Bio-Medical Materials and Engineering, 2014.

[7] Gunduz, O., et al., Preparation and evaluation of cerium oxide-bovine hydroxyapatite composites for biomedical engineering applications. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2014.

[8] A. Korichi "Etude des propriétes physic-chimique: radiopacite, contraction volumique et degré de convection de composites dentaires à base de résines organiques et de charges minérales radiopacifiantes," Alger،2008.

[9] Longchang Chemical, “Bis-GMA CAS 1565-94-2,” Longchang Chemical, July 2021. [Online]. Available: https://longchang chemical.com/product/bis-gma-cas-1565-94-2/.

[10] P. Pallavi, "Formation of a crosslinked polymer by polymerization of Bis-GMA/TEGDMA formulation," ResearchGate, July 2023. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/figure/Formation-of-a-crosslinked-polymer-by-polymerization-of-Bis-GMA-TEGDMA-formulation_fig1_372312087.

[11] N. Assila and K. Bouarakia, "Etude des propriétés physico-chimiques et biologiques de composites dentaires à base de résines organiques et de charges minérales radiopacifiantes," M.S. thesis, Dept. Chem., Faculty of Exact Sciences, University of El Oued, Algeria, 2025.

[12] "Dentistry — Polymer-based restorative materials," ISO Standard 4049, 2019.

[13] Kai Su, Lin-xiao Li, Zhuo Zeng, Xue Yang, Qin Wang, Rong Cao, Cheng Yang, Han Zhang, Jun-min Chen, Wen-ya Tang, Xin Lin. «Effect of La2O3 and CeO2 on anaerobic methanogenesis process: Kinetics analysis and process mechanism study». Water Environment Federation. 2023. https://doi.org/10.1002/wer.10874.

[14] Serafín Bernal, J. A. Díaz, R. García, José M. Rodríguez-Izquierdo. « Study of some aspects of the reactivity of La2O3 with CO2 and H2O3». Journal of Materials Science . 1985.

[15] Pavel K. Putanenko, Natalia V. Dorofeeva, Tamara S. Kharlamova, Maria V. GrabchenkoSergei A. Kulinich and Olga V. Vodyankina. « La2O3-CeO2-Supported Bimetallic Cu-Ni DRM Catalysts». Materials , 16(24), 7701; 2023. https://doi.org/10.3390/ma16247701

[16] Guillaume Bai « Modification of hydroxyapatite ceramics by electronic irradiation and/or UV irradiation and/or by cold plasma». Thèse de doctorat. Université de Lille, Soutenance le 08/10/2021.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة:

مثّل هذا العمل دراسة تطبيقية رائدة سعت إلى توظيف تقنية البلمرة الضوئية المتقدمة في تثمين نفايات عظام البقر، وذلك من خلال تحويلها إلى حشوات حيوية مبتكرة قادرة على تعويض الأجزاء المتضررة من الأسنان بعد دمجها مع المادة الراتينجية. وقد أثبتت النتائج التجريبية فعالية الكومبوزيت السني المصنع مخبريا نتيجة نجاح صياغة نظام راتنجي الذي يعتمد على مونوميرات ميثاكريليك Bis-GMA وTEGDMAوالبادئة CQ/DMAEMA حيث أظهرت هذه المادة قدرة عالية على الانتقال من الحالة اللزجة إلى بنية صلبة متشابكة عند التعرض للضوء، مما يساهم بشكل مباشر في خفض التكاليف الاقتصادية والحد من التلوث البيئي الناتج عن تراكم النفايات الطبيعية، مع تحقيق الهدف الأسمى المتمثل في الاقتراب قدر الإمكان من لون وشكل وبنية السن الطبيعي.

وفيما يخص كفاءة التحول البنيوي، كشفت تحاليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR/ATR) أن العينة المرجعية (Bis-GMA/TEGDMA) حققت مردود بلمرة متميزاً قدره 60.94% ورغم أن تبلمرمونوميرات ثنائي الميثاكرليت (diméthacrylates) بسرعة كبيرة جداً تحت تأثير الضوء المرئي، تظل درجة التحول (DC) المثالية أقل من 100%.وأن إضافة الحشوات إلى الراتنج أدت إلى انخفاض تدريجي في هذه النسبة، إلا أن التطعيم بأكسيد السيريوم (CeO_2) أثبت تفوقاً جوهرياً أكسيد اللانثانوم (La_2O_3)الذي أظهر انخفاضاً حاداً في درجة التحول. كما لوحظ أيضاً وجود تأثير لـ سُمك العينة على درجة البلمرة.

أما على مستوى الاستقرار الفيزوكيميائي، فقد أكدت اختبارات الامتصاصية والذوبانية في الأوساط المائية المحاكية للبيئة الفموية أن الكومبوزيت المدعم بـ CeO_2يمتلك مقاومة فائقة ضد التحلل المائي، حيث حققت التركيبة (40%R-60%(HAp-10CeO_2) التوازن الأمثل بأدنى معدل امتصاص قدره 36.86 ميكرو غرام على ميلي متر مكعب مع استقرار مثالي في الذوبانية. وتؤكد هذه الاستنتاجات في مجموعها أن دمج نفايات العظام المطعمة بالسيريوم يمثل مساراً تقنياً واعداً لإنتاج مواد ترميمية تجميلية تجمع بين الاستدامة البيئية والكفاءة الوظيفية العالية، مما يفتح آفاقاً جديدة لتطوير بدائل حيوية وطنية في مجال طب الأسنان الحديث.