جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ديالى /كلية العلوم

قسم الفيزياء

دراسة بعض الخصائص الميكانيكية والمورفولوجية للمتراكبات

(PMMA / MWCNTs, Nano ZrO_2)

رسالة مقدمة الى

مجلس كلية العلوم/جامعة ديالى

وهي كجزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء

من قبل

حقي اسماعيل عبد اسماعيل

بكالوريوس علوم فيزياء (٢٠٠٦)

بأشراف

أ .م .د. الفت احمد محمود

١٤٤٣هـ

٢٠٢١م

بِسْمِ ٱللَّهِ ٱلرَّحْمَٰنِ ٱلرَّحِيمِ

﴿ وَمَن يَتَّقِ ٱللَّهَ يَجْعَل لَّهُۥ مَخْرَجًا ۝٢ وَيَرْزُقْهُ مِنْ حَيْثُ لَا
يَحْتَسِبُ ۚ وَمَن يَتَوَكَّلْ عَلَى ٱللَّهِ فَهُوَ حَسْبُهُۥٓ ۚ إِنَّ ٱللَّهَ بَٰلِغُ
أَمْرِهِۦ ۚ قَدْ جَعَلَ ٱللَّهُ لِكُلِّ شَىْءٍ قَدْرًا ۝٣ ﴾

صدق الله العلي العظيم

سورة الطلاق [٢-٣]

الإهداء

إلى من علم بالقلم ... مالم يكن يعلم ... نور السماوات والارض (اللهُ جلَّ جلاله)

إلى ... رمز الانسانية والسلام ... الرحمة المهداة المبعوث للعالمين...

نبينا الاكرم الصادق الامين... (محمداً صلى الله عليه واله وصحبه أجمعين)

الى ارض السلام وما رأت يوما سلام ...الصامد الابي رغم النكبات والجراحات... (العراق الحبيب)

والى كل قطرة نزفت تضحية وفداء من أجل استقراره وسلامة وامن شعبه... (الشهداء الاكرم منا جميعا)

الى الوالدين .. مدَّ اللّهم لهما رزق العمر والسلامة والعافية.. (أمي. أبي.)

الى من حملوا اقدس رسالة في الحياة الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة... من معلمين... ومدرسين ...

ومن اساتذة افاضل ...ومن كان لهم الفضل علينا وفي كافة المراحل الدراسية (اساتذتي الكرام)

إلى كل من سلك طريقًا" يلتمس فيه علما فسهل الله له سبيله ...

الى من تعجز حروف الابجدية عن تشكيل كلمات الشكر والثناء بحقها فلا توافيها، انقل اليها أعمق الامتنان واطيب الذكر الجميل بالعرفان ابعثه مخصوصا اليها * وردتي من الدنيا*فهي التي خففت عني اعباء الحياة في صبرها وتحملها معي، فكانت لي كالغصن الميَّاد الذي عليه اتكائي فضحت وكابدت وكانت والحمد لله نعم العون والسند طيلة المشوار الدراسي رفيقة عمري وزميلتي ... زوجتي الغالية

الى ريحانتي من الدنيا و براعم أزهاري وإشراقة الأمل في عيني وسر سعادتي فلذات كبدي... يامن لأجلكم كرستُ جُهدي واجتهادي لأرى فيكم تتمة الخير والصلاح والبركات احبائي اولادي الغالين

(حسين*فاطمة*ريحانة*)

إلى أخي .واخواتي .. حفظهم ربي ذخرا وأولادهم .....

وكما يطيب لي ان اتقدم إلى كل من اسدى إليّ وقدم يدُ المعونة ولكل من أفادني بمشورة ولو بلفظة والى كل من يفرحه نجاحي وشجعني طيلة المشوار...

الى الاقارب والأصدقاء والزملاء من مدرسين ومدرسات، والى كل من اراد لي خيرا، والى كل محبٍ .. فلحضراتكم مني جميعا ازكى تحايا الود والشكر والمحبة والتقدير والامتنان ... والى كل من فاتني شكره...

فالشكر موصول لمن لم يسعني ذكره لضيق المقام ... اهديكم جميعاً ثمرة جهدي المتواضع هذا...

Haqi ✍

شكر و تقدير Acknowledgment

بادئ ذي بدء وانا أطوي الصفحات الأَخيرة وأختم بحثي هذا، أحمد "الله" وأشكره الذي وفقني ومكَّنتني نعمائه من مواصلة الجهد ورزقني الصبر والارادة لتحدي الظروف والصعاب لإتمام هذا البحث بعد فضله تعالى وتوفيقه الكبير اولاً و اخراً.

كما يُسعدني ويشرفني أن اتقدم بوافر الشكر والامتنان الى عمادة كلية العلوم- جامعة ديالى- المتمثلة بالأستاذ الدكتور تحسين حسين مبارك المحترم.

واشكر مشرفتي على البحث الاستاذ المساعد الدكتورة الفت احمد محمود لاقتراحها موضوع البحث وإرشاداتها.

كما اود الاعراب بإتمام الشكر الى رئاسة قسم الفيزياء المتمثلة بالأستاذ المساعد الدكتور عمار حبيب عايش والى اساتذتنا الكرام في القسم دون استثناء لمنحي هذه الفرصة العلمية و لكل ما قدموه لي من دعم طيلة فتره الدراسة و البحث ز

كما أود أن أنقل خالص تقديري وشكري لجميع منسوبي قسم الفيزياء- ومنهم منتسبي مختبر الدراسات العليا ومنتسبي مكتبة كلية العلوم - جامعة ديالى.

كما اتقدم بالشكر و الامتنان الى مديرية تربية ديالى التي اتاحت لي فرصة الدراسة ، و الى زملائي و زميلاتي من المدرسين و المدرسات في ثانوية (طالب الزيدي) الاجيال سابقاً .

والشكرُ موصول لمنتسبي وزارة العلوم والتكنولوجيا- قسم بحوث المواد- المختبرات- وكذلك اتوجه بشكري لمنتسبي مختبرات الجامعة التكنولوجية- قسم المواد.

كما ولا يفوتني ان أتقدم باسمي آيات الشكر و ذكر الجميل بالعرفان إلى زميلات و زملاء المشوار الدراسي (طلبة الدراسات العليا \ لدراسة الماجستير(2019-2020)) ، (محمد علوان و حيدر احمد و اسماعيل صالح و كرار سعد و محمد برهان و سعد شندوخ و مصطفى جاسم) للجهود المتظافرة لعبور المرحلة، و الشكر مخصوصاً الى الزملاء الاحبة محمد محمود و علي منهل و علي عبد الستار صلال و محمد طالب و ضحى و سلمى).

وفي الختام اعرب عن اعمق الامتنان ووافر الشكر والذكرالجميل بالعرفان إلى رفيقة دربي المضحية زوجتي الغالية فكانت نعم السند بعد الله ... والى اولادي الغاليين لمساندتهم وتحملهم طيلة فترة دراستي، فلجميعهم مني كل الحب والود واسال الله تعالى ان يمدهم بالصحة والسلامة فلولاكم بعد فضل الله وتوفيقه ماكنت هنا لأنجح ...

Haqi

الخلاصة

تم تحضير ودراسة تأثير اضافة كلاً من انابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (MWCNTs) (Multi Wall Carbon Nanotubes) ودقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوية (Zirconium Dioxide) (ZrO_2 NPs)،على بعض الخصائص الميكانيكية والتركيبية والمورفولوجية لمادة بوليمر البولي ميثيل ميثا اكريلايت (PMMA) (Poly Methyl Methacrylate) والذي استخدم كمادة اساس. تم استخدام طريقة الصب اوالتشكيل اليدوي (Hand Lay -Up Molding) وبدرجة حرارة الغرفة لأجل تحضير إنموذج البولي ميثيل ميثا أكريلايت النقي (Pure -PMMA) ومجموعتي نماذج بوليمرية متراكبة ولكلا من (PMMA- MWCNTs) (PMMA-ZrO_2 NPs) وبالنسب الحجمية المختلفة (V.F %) (Volume Fraction) والتي اختيرت كما يلي (0, 0.02, 0.04, 0.0.6, and 0.08 V.F%)، وقد تم تقطيع النماذج بالاعتماد على الابعاد القياسية المذكورة في النظام العالمي للقياسات (ASTM) وكلاً حسب نوع القياس وابعاده. وقد اجريت الاختبارات الميكانيكية لتلك النماذج والمتمثلة بـ (اختبار الصلادة ، اختبار الصدمة ، اختبار الانحناء وايضا اختبار الكلال)، والفحوصات التركيبية المتمثلة بمطيافية الاشعة تحت الحمراء (FTIR) وباستخدام تحويلات فورير، وفحص اختبار المورفولوجية المتمثلة بالمجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM).وقد لوحظ من خلال نتائج الخصائص الميكانيكية تحسنًا في هذه الخصائص مع زيادة نسبة الاضافة للمتراكبين المدعمين (PMMA -MWCNTs)، (PMMA-ZrO_2 NPs) ، ولنفس النسبة الحجمية (0.08%)، إذ أظهرت نتائج الاختبارات الافضلية في تحسن الخصائص كانت للعينات المدعمة بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية ، وقد تبيَّن من خلال اختبار الصلادة (Shore D) ان اعلى قيم لها كانتا بمقدار(88.5) , (90.26)، وكانتا عند النسبة (0.08%) للبوليمر المدعم بكلا من انابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (PMMA-MWCNTs) والبوليمر المدعم بثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (PMMA-ZrO_2 NPs) وعلى التوالي، وبالنسبة لاختبار مقاومة الصدمة (Impact test) تم ملاحظة نفس السلوك ولكلا المتراكبين اذ بلغت اعلى قيمة لها (3580 and 2430 kJ/m^2) للمتراكب المدعم بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (PMMA-MWCNTs) وللمتراكب المدعم بدقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (PMMA ZrO_2 NPs) وعند نفس النسبة (0.08%) ايضا ولكليهما وعلى التوالي. وكما تبين من نتائج اختبار الانحناء ذي الثلاث نقاط (The Three-Point Bending Test) تحسناً ملحوضاً فقد زادت بازدياد النسب الحجمية قيم كلا من مقاومة الانحناء (Bending Strength)، ومعاملات يونك الانحنائية (Young's Modulus) ولكلا المتراكبين (PMMA-MWCNTs) و(PMMA- NPs ZrO_2)، اذ بلغ اقصى مقادير لمقاومة الانحناء لهما (63 and 53 Mpa) وعند النسبة (0.08%) ولكلا المتراكبين على التوالي، ويقابلهما اكبر قيم لمعاملات المرونة ليونك الانحنائية ويساويان (0.008 and 0.03 Gpa) على

التـــوالي ايضـــا وعنـــد نفـــس النســـبة الحجميـــة (0.08%) ولكـــلا المتـــراكبين المضـــافين (PMMAZrO$_2$- NPs)، (PMMA-MWCNTs) كذلك على التوالي .

وكما تبين من دراسة نتائج فحص الكلال (Fatigue) لنماذج المتراكبات المدروسة ، والمدعمة بكلا المضافين (PMMA-MWCNTs) ، (PMMA- ZrO$_2$ NPs) ان افضل قوة تحمل للإجهاد والاطول عمرًا للكلال تعود للنسبة (0.08%) وللمتراكب المدعم بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (PMMA-MWCNTs) اذ بلغت (6712215 Cycles\min) وعند نسبة انحراف مقدارة (3mm).اما بالنسبة للنماذج المدعمة بدقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (PMMA–ZrO$_2$ NPs) كانت افضل نسبة عند (0.08%) ايضاً وبعدد دورات بلغ مقداره (5127810) وبانحراف مقداره (2.5mm)، وبالمقارنة مع قوة تحمل الاجهاد فقد كانت نتائج الكلال للمتراكبين أعلى مع نتائج المادة الاساس النقية (Pure-PMMA) فكانت هي الاقل قوة تحمل للإجهاد والاقصر عمرا للكلال من جميع العينات اذ بلغت عدد الدورات عندها (512781 Cycles\min) وبانحراف مقداره (2.5 mm).

كما اظهرت نتائج مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FTIR) الامتدادات والاهتزازات للأواصر ومواقع المجاميع الفعالة ومدى تأثير مواد التدعيم النانوية عليها ان معظم القمم ولأغلب الاواصر الامتصاصية تبقى في نفس مواقع الاطوال الموجية، اي انها لم تؤدي لحدوث اية تفاعل كيميائي بينها.

كما وبينت نتائج فحص المورفولوجية بوساطة المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM) لسطح الكسر اقتراب سلوك المتراكبات المدعمة بكلا المضافين (PMMA-MWCNTs)،(PMMA -ZrO$_2$ NPs) من سلوك المواد اللدنة (PMMA) والذي كان يميل لشكل سطح الكسر للمواد الهشة (Brittle).

قائمة المحتويات

التسلسل	الموضوع	الصفحة
	الخلاصة	
	المحتويات	I
	قائمة الرموز	IV
	قائمة المختصرات	VII
	قائمة الجداول	XI
	قائمة الاشكال	XV
الفصل الاول :- (المقدمة والدراسات السابقة)		
(1-1)	المقدمة	1
(2-1)	الدراسات السابقة	4
(3-1)	هدف البحث	12
الفصل الثاني :- (الجزء النظري)		
(1-2)	المقدمة	13
(2-2)	المواد المتراكبة	13
(1-2-2)	المادة الاساس	14
(2-2-2)	مواد التدعيم	14
(3-2–2)	السطح البيني وقوة الترابط	15
(3 -2)	تصنيف المواد المتراكبة	17
(1-3-2)	تصنيف المتراكبات وفقاً نوع مواد التقوية والتدعيم	18
(4-2)	البوليمرات	20
(1-4-2)	تصنيف البوليمرات	20
(2-4-2)	خصائص المواد البوليمرية	25
(3-4-2)	مادة الاساس بولي ميثيل ميثاكريلايت (PMMA)	26
(5 -2)	المواد النانوية	29
(1-5 -2)	أنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (CNTs)	31
(1-1-5 -2)	خصائص أنابيب الكربون النانوية (MWCNTs)	34
(2-1-5 -2)	تطبيقات أنابيب الكربون النانوية (MWCNTs)	35
(2-5 -2)	ثنائي أوكسيد الزركونيوم النانوي (ZrO_2 NPs)	36
(1-2-5 -2)	خصائص ثنائي أو كسيـــد الزركونيـــوم	38
(2-2-5 -2)	التطبيقات العملية لجسيمات ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي	39
(2 -6)	الكسر الحجمي وقانون الخلائط	40
(1-7–2)	الخصائص الميكانيكية	41
(1-1-7–2)	اختبار الصلادة	42
(2-1-7–2)	اختبار الصدمة	44
(3-1-7-2)	اختبار الانحناء	46
(4-1-7-2)	اختبار الكلال	48

(a-4-1-7–2)	أنواع اختبارات الكلال	50
(b-4-1-7–2)	أنواع الاجهادات الدورية المؤدية الى الكلال	51
(c-4-1-7–2)	منحني الإجهاد- عدد الدورات	52
(d-4-1-7–2)	آلية فشل الكلال	54
(e-4-1-7–2)	مراحل الشق	54
(f-4-1-7–2)	العوامل المؤثرة في سلوك الكلال لمادة لدنة	56
(2-7-2)	الاختبارات التركيبية و المورفولوجية	56
(1-2-7-2)	تحويلات فورير لطيف الاشعة تحت الحمراء (FTIR)	56
(2-2-7-2)	المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM)	58
	الفصل الثالث:- (الجزء العملي)	
(1- 3)	المقدمة	59
(2-3)	المواد الاولية المستخدمة	61
(1–2–3)	المادة الاساس	61
(2–2–3)	مواد التدعيم والتقوية	62
(1-2–2–3)	انابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (MWCNTs)	63
(2-2–2–3)	ثنائي أوكسيد الزركونيوم النانوي (ZrO_2 NPs)	64
(3 – 3)	تهيئة قوالب الصب	64
(1-3-3)	خطوات التحضير وصب العينات	65
(4–3)	تقنية التقطيع	66
(5 –3)	الاختبارات وابعاد القياسات اللازمة لكل منها	67
(1-5-3)	الاختبارات الميكانيكية	67
(1-1-5-3)	اختبار الصلادة	67
(2-1- 5 -3)	اختبار الصدمة	68
(3-1- 5 -3)	اختبار الانحناء	68
(4-1- 5 -3)	اختبار الكلال	68
(2-5- 3)	الاختبارات التركيبية والمورفولوجية.	70
(1-2-5–3)	اختبار تحويلات فورير للأشعة تحت الحمراء (FTIR)	70
(2-2-5-3)	اختبار (المورفولوجية) المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM)	70
(6– 3)	اجهزة التحضير المستخدمة	70
(1–6–3)	الميزان الالكتروني الحساس	71
(2-6-3)	الخلاط المغناطيسي	71
(3–6 –3)	جهاز حمام الموجات الفوق صوتية	71
(7– 3)	الاجهزة والادوات المستخدمة في الاختبارات والقياسات.	72
(1–7–3)	الاختبارات الميكانيكية	72
(1-1–7–3)	جهاز اختبار الصلادة	72

(2–1–7–3)	جهاز اختبار الصدمة	73
(3 –1–7–3)	جهاز اختبار الانحناء	74
(4-1-7–3)	ماكنة اختبار الكلال	75
(2-7–3)	الاجهزة المستخدمة للاختبارات المورفولوجية والتركيبية	76
(1-2–7–3)	جهاز اختبار تحويلات فورير لتحليل أطياف الاشعة تحت الحمراء	76
(2-2–7–3)	قياس المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (FE- SEM)	78
	الفصل الرابع:- (النتائج والمناقشة)	
(1-4)	المقدمة	80
(2-4)	الخصائص الميكانيكية	80
(1-2-4)	نتائج اختبار الصلادة	80
(2-2-4)	نتائج اختبار الصدمة	83
(3-2-4)	نتائج اختبار الانحناء	86
(4-2-4)	نتائج اختبار الكلال	93
(1-4-2-4)	مقارنة دورات الكلال بين المتراكبات المدعمة بـ (PMMA -ZrO_2 NPs) والمتراكبات المدعمة بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (PMMA- MWCNTs)	96
(3-4)	الاختبارات التركيبية والمورفولوجية	97
(1-3-4)	مطيافية الاشعة تحت الحمراء(FTIR)	97
(2-3-4)	المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM)	101
(1-4-4)	الاستنتاجات	105
(2-4-4)	الدراسات المستقبلية	107
	المصادر	122-108

قـائـمـة الـرمـوز

الوحدات	Meaning	معنى الرمز	الرمز
-----	Poly methyl methacrylate	البولي ميثيل ميثااكريلايت	PMMA
-----	Laboratory Conditions	الظروف المختبرية	L.C
g/cm^3	Density of Matrix	كثافة المادة الأساس	ρ_m
g/cm^3	Density of particle	كثافة الدقائق	ρ_p
g/cm^3	Density of composite	كثافة المادة المتراكبة	ρ_c
W_m	Weight Fraction of Matrix material	الكسر الوزني للمادة الاساس	W_m
V_m	Volume Fraction of Matrix material	الكسر الحجمي للمادة الاساس	V_m
Wt_p	Weight Fraction of reinforcement material	الكسر الوزني لمادة التقوية	W_P
V_P	Volume Fraction of reinforcement material	الكسر الحجمي لمادة التقوية	V_P
m^3	Volume of composite material	حجم المادة المتراكبة	v_c
m^3	Volume of matrix material	حجم المادة الأساس	v_m
m^3	Volume of reinforcement material	حجم مادة التقوية	v_p
m	Width	عرض العينة	B
Pas	Stress	الاجهاد	Σ
----	Strain	الانفعال	E
M	Elongation	الاستطالة	δ
M	Final length	الطول النهائي	L
M	Initial length	الطول الابتدائي	L_o

الوحدات	*Meaning*	معنى الرمز	الرمز
pas	Ultimate Tensile Test	أقصى اجهاد شد	UTS
m	Support Span	المسافة بين المسندين	S
N	Load	الحمل المسلط	P
pas	Elastic modules of bending	معامل المرونة الانحنائي	E_{Ben}
pas	Young's Modulus	معامل يونك (المرونة)	Y_f
m^3	Moment of resistance	عزم المقاومة	M_m
N	Force	القوة	F
m^2	Area	المساحة	A
m	Distance	المسافة (البعد)	D
J/m^2	Impact strength	تأثير الصدمة	I.S
pas	Bending Stress	اجهاد الانحناء	σ_f
----	Flexural Strain	المطاوعة النسبية	ϵ_f
----	The slope of the straight portion of force deflection	الميل للجزء الخطي لمنحني (القوة – الانحراف) باختبار الانحناء	M
$Kg.m^2/sec^2$	Fraction Energy	طاقة الكسر	E(U)
----	Fatigue life	عمر الكلال	N_f
Wt.	Weight fraction	الكسر الوزني	Wt.%
Cycle/min	Number of cycle for crack initiation	عدد دورات بدء الشق	N_i
Cycle/min	Number of cycle for crack propagation	عدد دورات انتشار الشق	N_p

الوحدات	*Meaning*	معنى الرمز	الرمز
m		مسافة السقوط	H
Pas	Rang Of Stress	مدى الإجهاد	σ_r
Pas	Tension strength	قوة الشد	σ_u
Pas	Yield strength	قوة الخضوع	σ_y
Pas	Stress intensity factor	عامل شدة الإجهاد	K
N		اقصى حمل مسلط قبل الكسر	P
mm	Sample Depth	سمك العينة	D
Pas	Bending Modulus	معامل الانحناء	E_B
Kg	mass	كتلة الثقل	M
m/sec^2	gravity	التعجيل الارضي	G

قائمة الاشكال

	العنوان	الصفحة
(1-2)	أنواع المواد المدعمة للمواد المتراكبة	15
(2-2)	مخطط يوضح أنواع مواد التدعيم للمتراكبات بأشكال مختلفة من مواد التقوية	18
(3- 2)	انواع تراكيب السلاسل البوليميرية بحسب الخصائص التقنية (التكنولوجية)	23
(4 -2)	انواع تراكيب السلاسل البوليميرية	24
(5-2)	مخطط الحصول على (PMMA) من (MMA) وصيغته التركيبية الكيميائية	28
(6-2)	انواع الالياف النانوية	31
(7-2)	انابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (MWCNTs)	32
(8-2)	انواع انابيب الكربون النانوية احادية الجدار (SWCNTs)	33
(9-2)	صورة تحت المجهر الماسح (FE-SEM) لأنابيب الكربون متعددة الجدران	34
(10-2)	خلية الوحدة والتركيب الشبكي للزركونيا (ZrO_2 NPs)	37
(11-2)	التحولات الطورية البلورية لثنائي أوكسيد الزركونيوم حسب درجة الحرارة.	38
(12–2)	اداة الغرز بجهاز صلادة شور	43
(13-2)	اختبار الانحناء الثلاثي النقط (عتبة بسيطة)	47
(14-2)	العلاقة بين لوغاريتم عدد الدورات وتأثير متوسط سعة الإجهاد (σ_m)على سلوك الكلال	50
(15–2)	أنواع دورات الإجهاد المتذبذب (a- معكوسة ، b- متكررة ، c- عشوائي)	52
(16- 2)	منحنيات الاجهاد– عدد الدورات (a) معادن حديدية ، (b) معادن لا حديدية	53
(17-2)	مراحل شق الكلال	55
(18- 2)	سطح كسر الكلال	55
(1-3)	مخطط لمراحل وخطوات تحضير نماذج البحث	60
(2- 3)	بعض من عينات فحص الصلادة (Hardness Test)	67
(3 -3)	صور عينات اختبارالصدمة (Izod impact).	68
(a -4 -3)	صورة نماذج فحص الكلال (Fatigue) لعينات البولي ميثيل ميثا اكريلايت النقية والمدعمة بثنائي أوكسيد الزركونوم النانوي (PMMA -ZrO_2 NPs)	69

(b- 4 -3)	صورة نماذج فحص الكلال (Fatigue) لعينات البولي ميثيل ميثااكريلايت النقية والمدعمة بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (PMMA - MWCNTs)	69
(5– 3)	جهاز اختبار الصلادة نوع (shore D)	72
(6 -3)	صورة جهاز اختبار متانة الصدمة (Impact Test)	73
(7-3)	يوضح منظومة جهاز اختبار الانحناء (Bending Test)	75
(8- 3)	منظومة جهاز اختبار الكلال	76
(9- 3)	مخطط جهاز (FTIR)	77
(10-3)	صورة جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FTIR)	77
(11-3)	جهاز المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM)	78
(1-4)	الصلادة للبولي ميثيل ميثا اكريلايت النقي (PMMA) والمدعم بالدقائق النانوية (PMMA-ZrO_2 NPs, PMMA-MWCNTs) وبالنسب الحجمية المختلفة	81
(2-4)	قيم مقاومة الصدمة للبولي ميثيل ميثا اكريلايت النقي PMMA والمدعم بالدقائق النانوية (MWCNTs, ZrO_2) وبالنسب الحجمية المختلفة	85
(3–4)	منحني معامل الثني الانحنائي للبولي ميثيل ميثااكريلايت المدعم بكل من انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (PMMA-MWCNTs) وكذلك بثنائي أوكسيد الزركونيوم النانوي (PMMA-ZrO_2 NPs)	87
(4 -4)	قيم قوة معامل يونك الانحنائي للبولي ميثيل ميثا اكريلايت (PMMA) للمواد المتراكبة النانوية كدالة للكسر الحجمي للجسيمات النانوية (MWCNTs& ZrO_2 NPs) في مصفوفة (PMMA)	89
(5 -4)	منحني الانحراف للمتراكب (PMMA-ZrO_2 NPs) وبالنسب الحجمية المختلفة	91
(6-4)	منحني الانحراف للمتراكب (PMMA– MWCNTs) وبالنسب الحجمية المختلفة	92
(7 - 4)	عدد دورات الكلال والانحراف لعينات البولي ميثيل ميثا اكريلايت النقية والمدعمة بدقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي(PMMA-ZrO_2 NPs) كدالة للنسب الحجمية المختلفة	94
(8-4)	عدد دورات الكلال والانحراف لعينات البولي ميثيل ميثا اكريلايت النقية والمدعمة بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (PMMA-MWCNTs) كدالة للنسب الحجمية	96
(9 -4)	مقارنة مرات تحسن عمر الكلال ما بين (MWCNTs ، ZrO_2 NPs) كدالة للنسب الحجمية	97

(10-4)	أطياف (FTIR) لـ (PMMA) النقي ومتراكبات ($PMMA-ZrO_2$ NPs)	98
(11-4)	أطياف (FTIR) لـ PMMA النقي ومتراكبات(PMMA-MWCNTs)	100
(12-4)	سطح (Pure - PMMA) النقية بقوة تكبير 60x	102
(13-4)	صورة سطح (Pure - ZrO_2 NPs) النقي	102
(14-4)	صورة سطح (Pure - MWCNTs) النقية	102
(15-4)	صورة سطح الكسر ($PMMA-ZrO_2$ NPs) (0.02 %)	103
(16-4)	صورة سطح الكسر ($PMMA-ZrO_2$ NPs) (1.0 %)	103
(17-4)	صورة سطح الكسر (PMMA-MWCNTs) (0.02 %)	103
(18 -4)	صورة سطح الكسر (PMMA - MWCNTs) (1.0 %)	104

قائمة الجداول

الجدول	العنوان	الصفحة
(1-2)	أهم خصائص بوليمر (PMMA)	28
(2-2)	بعض أنواع الصلادة	42
(1 -3)	خصائص مادة المصلِّد (Hardener)	61
(2-3)	بعض الخصائص العامة والفيزيائية والكيميائية لمونيمر(MMA) في بطاقة التعريف الخاصة للمونيمر المستخدم من انتاج شركة (Otto bock)	62
(3 -3)	نسب الخلط المستخدمة في اعداد نماذج المتراكبات من كلا من المونمر ومواد التدعيم النانوية	63
(4 -3)	خصائص انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (MWCNTs)	63
(5-3)	خصائص ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوية المستخدم (ZrO_2 NPs)	64
(6-3)	الابعاد والموصفات القياسية للقوالب المعدة الاختبارات	79
(1- 4)	قيم صلادة Shore D لمتراكب البولي ميثيل ميثااكريلايت النقي (PMMA) والمدعم بأنابيب الكاربون النانوية متعددة الجدران / PMMA MWCNTs كذلك والمدعم بدقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (PMMA /ZrO_2 NPs) وبنسب حجمية مختلفة.	82
(2- 4)	قيم مقاومة الصدمة للبولي ميثيل ميثااكريلايت النقي PMMA والمدعم بالدقائق النانوية (PMMA-MWCNTs , PMMA-ZrO_2 NPs) وبالنسب الحجمية المختلفة	83
(3- 4)	قيم معامل معامل الثني الانحنائي للبولي ميثيل ميثااكريلايت المدعم بكلا من انابيب الكريون النانوية المتعددة الجدران (PMMA-MWCNTs) وبثنائي أوكسيد الزركونيوم النانوي (PMMA - ZrO_2 NPs)	86
(4- 4)	قيم معامل يونك الانحنائي للبولي ميثيل ميثا اكريلايت النقي والمدعم بكل من انابيب الكريون النانوية متعددة الجدران (PMMA-MWCNTs) كذلك والمدعم بدقائق ثنائي أوكسيد الزركونيوم النانوي (PMMA-ZrO_2 NPs)	88
(5- 4)	عدد دورات الكلال والانحراف لعينات البولي ميثيل ميثااكريلايت النقية والمدعمة بدقائق ثنائي أوكسيد الزركونيوم النانوي (PMMA-ZrO_2 NPs) وبالنسب الحجمية المختلفة	94
(6-4)	عدد دورات الكلال والانحراف لعينات البولي ميثيل ميثا اكريلايت النقية والمدعمة بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (PMMA - MWCNTs)	95
(7- 4)	الفرق في عدد مرات عمر الكلال بين الدقائق النانوية المدعمة	96
(8-4)	قيم الاعداد الموجبة لحزم امتصاص اواصر المتراكب (PMMA-ZrO_2 NPs)	98
(9-4)	قيم الاعداد الموجبة لحزم امتصاص اواصر المتراكب (PMMA-MWCNTs)	100

قائمة المختصرات

Abbreviations	اصل تسمية المختصر	المعنى
PMMA	Poly(methyl methacrylate)	بولي ميثيل ميثا اكريلايت
MWCNTs	Multi Walls Carbon Nanotubes	انابيب الكربون متعددة الجدران النانوية
SWCNTs	Single Walls Carbon Nanotubes	انابيب الكربون النانوية احادية الجدار
ZrO_2 NPs	Zirconium Dioxide Nanoparticle	ثنائي أوكسيد الزركونيوم النانوي
PMCs	Polymer Matrix Composites	مادة متراكبة ذات اساس بوليمري
MMCs	Metal Matrix Composites	مادة متراكبة ذات اساس معدني
CMCs	Ceramic Matrix Composites	مادة متراكبة ذات اساس سيراميكي
FE-SEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy	المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM)
(V.F)%	Volume Fraction	الكسر الحجمي المادة
PNs	Polymer Nano composites	متراكب بوليمري نانوي
0D	Zero Dimension	البعد الصفري
1D	One Dimension	البعد الواحد
3D	Three Dimension	ثلاثي الابعاد
I.S	Impact Strength	متانة الصدمة
FTIR	Fourier transform infrared	مطيافية الاشعة تحت الحمراء
SEM	Scanning Electron Microscopy	المجهر الالكتروني الماسح
TEM	Transmission Electron Microscope	المجهر الالكتروني النافذ
A	Surface Area of Sample	مساحة العينة
(IUPAC)	International Union of Pure and Applied Chemistry)	(الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية)

Chapter One

الفصل الاول

المقدمة

والدراسات السابقة

Introduction and Literature Studies

(1-1) المقدمة Introduction

تتطلب الآفاق الجديدة في مجالات العلوم كافة العديد من التقنيات والإجراءات والبحوث العلمية التجريبية لغرض الاستفادة من استكشاف خصائص كانت غير متاحة للعيان في المواد الاخرى، اذ تلعب البوليمرات دوراً كبيراً مهما في كثير من المجالات الحياتية اليومية وتطبيقاتها العملية ويُعزى ذلك لما تمتلكه من مزاياها التي تمتاز بها مقارنة مع المواد التقليدية التي كانت تستخدم سابقا[1]. اذ ان المصممون والمهندسون اليوم في وقتنا الحاضر يحولون خواص البوليمرات بسهولة نظرا لامتلاكها عددا من المميزات التي قد لا تتوفر في المواد الأخرى ومن هذه المميزات للبوليمرات (ثبات لونها، وسهولة تشكلها ومعالجتها وتصنيعها، ومقاومتها للتآكل اثناء الاستهلاك، وخفة وزنها ووفرتها وغيرها كثير، لقد اضحت اليوم المواد البوليميرية من اهم منجزات الثورة الصناعية الكيمياوية الحديثة، كونها دخلت في معظم تفاصيل الحياة ومتطلبات العيش اليومية مما مكنها من ان تحل محل المواد التقليدية السائدة [2]. وإن مصطلح المواد المدعمة ليست فكرة حديثة او وليدة التطورات العلمية والعملية في القرون الأخيرة كما يعتقد البعض وخاصة فترة ما بعد الثورة الصناعية، اذ استخدمت فكرة المواد المدعمة منذ الآف السنين وخاصة في حضارة وادي الرافدين، فمنذ عهد الاشوريين اذ استخدموا القصب والبردي كمواد مدعمة للزقورات بوضعه كألياف طبيعية لتقوية البناء آنذاك. كذلك البابليون والأكديون والسومريون اذ انهم استخدموها لتقوية البناء. ولا تُنسى حضارة وادي النيل التي استخدمت القش في الطين لصناعه الطابوق [3]. اما و بعد عهد الثورة الصناعية وبنهضته العلمية فقد حصل تطوراً هاماً في علم المواد وخاصة المواد البوليميرية، فقد تم استخدام فكرة المواد المتراكبة (Composite Materials) في معظم الصناعات بدلا من المواد المعدنية والأنواع الأخرى من المواد وذلك لتمتعها بميزات تمكنها من ذلك، فقد جعلت صفات هذه المواد والمتراكبات منها مواداً هامة جديرة بالاهتمام لدراستها والتعرف على خصائصها من أجل تطويرها، فأصبحت تدخل في معظم التطبيقات العملية وقد حققت وأثبتت ذلك عمليا ونظريا وذلك بفضل كفاءتها العالية التي تتلائم مع معظم الصناعات وايضا لصفاتها المتميزة التي لم تكن متوفرة في المواد التقليدية كالسيراميكيات والمعادن والمواد البوليميرية مجتمعة [4].

ومن هنا بدأت فكرة المواد المتراكبة ذات الاساس البوليمري اذ انها تعد من المواد الحديثة التي اصبح لـها دورًا أساسيًّا في معظم التطبيقات الهندسية والتكنولوجية، وأن استعمال مثل هكذا مواد يجب أن يصاحبه صفات تمكنها من ان تمتلك المتانة الجيدة والاداء التقني العالي، وذلك لكي تقاوم الإجهادات والظروف الخارجية المؤثرة بها كدرجات الحرارة والضغط والرطوبة وغيرها، لهذه الاسباب فقد أزداد توجه العلماء والباحثين المختصين لتحضير مثل هذه المواد ودراستها والتعرف على خصائصها تبعا لخصائص المواد الداخلة في تحضيرها وغيرها من العوامل المؤثرة الأخرى[5]. وبالإمكان تعريف المتراكبات بانها تلك الأنظمة الناتجة من اشتراك مادتين أو أكثر، بحيث تمثل كل مادة منهما طورا منفصلا في النظام وذلك

للحصول على مواد جديدة مختلفة في خواصها عن خواص المواد الاولية الداخلة في تحضير المادة المتراكبة دون حدوث اية تفاعل كيميائي بين تلك المكونات بحيث يتم في هذه المواد الناتجة المتراكبة تجاوز تلك الصفات غير المرغوب بها كي تصبح أكثر ملاءمةً للتطبيقات الصناعية والعملية، و بدورها تعتمد صفات المواد المتراكبة على كلا من المادة الأساس (Matrix Material) وعلى مواد التدعيم (Reinforcements Materials)، كذلك وعلى السطح البيني وعلى قوة التلاصق(Interface and AdhesionForce)، اذ أظهرت الدراسات بان التوزيع غير المتجانس لتلك الجسيمات النانوية داخل مادة الاساس لا يؤدي الى تحسين واضح في خواص المتراكبات، وان مصطلح الاضافات او ما تُدعى بمواد التدعيم النانوية يُستخدم لوصف المواد التي تتشتت طبيعيا في داخل المادة الاساس دون اي تأثير على التركيب الجزيئي للمادة الأساس [6].

وتُعتبر المتراكبات النانوية (Nano composite materials) من أهم فئات المواد المتقدمة التي تم تصنيعها وقد زادت تقنية النانو من اهمية البوليمرات في الصناعة، كونها تجمع بين وزن المواد البوليميرية الخفيف وخواصها الميكانيكية العالية وجودتها، ولكون ذلك سيؤهلها للاستخدام في تطبيقات ذوات اداء عالي وكنتيجة ممتازة لتوافق العقل البشري مع التكنولوجيا العصرية الحديثة في مجال إنتاج الفلزات والمواد الهندسية وكمثال على ذلك هو إنتاج المركبات الداخلة في صناعة المركبات الجوية (كالطائرات والصواريخ والمكوكات والمركبات الفضائية وحتى في الأقمار الصناعية، وفي نفس المضمار اذ يمكن تعريف متراكب النانو على أنه مادة ذات قوام صلب متعددة الأطوار يكون لإحدى هذه الاطوار أبعاد واحدة أو أكثر بمقياس النانو(اقل من 100 nm نانومتر) ويمكن اعتبار هذا التعريف هو الاكثر شمولا كونه يشتمل الغرويات، الهلاميات، والبوليمرات المشتركة، ومما حريُ بالذكر ان تقنيات تصنيع المواد النانوية نوعان وهما : -

- التقنيات من الأعلى الى الأدنى (Top-Down) وفيها يتم تكسير المواد الكبيرة الاصلية لأجل الحصول على مواد بحجم النانو (nm) وذلك يتم بعدة طرق منها القطع والطحن والحفر الضوئي.
- والتقنية الاخرى تكون من الادنى الى الاعلى (Bottom-Up) اذ وانها تبني الذرات والجزيئات بأشكال مرتبة وصولا الى الحجم النانوي المطلوب، بحيث انها تتميز بصغر المواد الناتجة ومثال ذلك تقنية المحلول الغروي (Sol-Gel technology) [7,8].

ومثل هذه المواد النانوية المستخدمة في عملية التدعيم تمتاز بخصائص جيدة عديدة ومنها القوة العالية، وخفة الوزن، وتفاعلها الكيميائي الممتاز، وحجمها الصغير جدا، فضلا عن المساحة السطحية العالية والاستقرار العالي لها[9]. اذ وتعمل مواد التدعيم تلك على تقوية مادة البوليمر الأساس، فهي قد تكون موادًا اما من المعادن اومن السيراميك او من البوليمرات، بحيث تمتاز بمقاومتها العالية وانها ذات مطيلية قد تكون عالية أو واطئة حسب نوع المادة وحسب الاغراض المستعملة لأجلها، وقد تكون المواد المدعمة أما بشكل دقائق

(Particles) أو ألياف (Fibers) أو حشوات (Fillers) أو قشور(Flakes).وايضا تختلف مصادرها فمنها ما يأتي من المواد المعدنية الطبيعية او من المواد العضوية او غير العضوية التركيبية [10].

وهناك اعداد كبيرة من فئات البوليمر التي يمكن استخدامها في تصنيع المتراكبات، اذ يعتمد اختيار نوع البوليمر تبعا لعديد من الأمور، بما فيها الكلفة وطريقة التصنيع وغيرها، وفي سياق الدراسة الحالية قد تم اختيار البولي ميثيل ميثا اكريلايت لعدة ميزات يمتاز بها ومنها كونه متاح محليا وقليل التكلفة ومقاوم للتآكل فضلا عن توافقه مع عدد كبير من المواد ومنها التي تم استخدامها في دراستنا كلا من دقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوية (ZrO_2 NPs) وانابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (MWCNTs). اما من ناحية تطبيقاتهما فقد تطورت تكنولوجيا البوليمرات والمتراكبات سريعا بفضل ما تملكه هذه المواد من خصائص ميكانيكية وفيزيائية جيدة ومميزة لها وكذلك بسبب امكانيتها العالية على التحوير والتحكم في هذه الخواص، كذلك وللحاجة الماسة الى بدائل ذات خواص تكنولوجية مختلفة افضل من بعض المواد التقليدية، إذ انها فرضت نفسها في تطبيقات عملية كثيرة وذلك لما تملكه من مواصفات جيدة عالية وذات نوعية عالية من حيث الكلفة وخفة الوزن والخصائص الاخرى تمكنها من اعتمادها كأساسيات في التطبيقات المتعددة الصناعية والمدنية والعسكرية ابتداءً من لعب الاطفال وصولا الى هياكل الطائرات والسفن وغيرها [11].

وأصبحت المتراكبات اليوم بصورة عامة من أكثر المواد تطبيقاً في استخدامات عدة لا حصر لها وتحديداً وبالخصوص مركبات البوليمر المستخدم في الدراسة الحالية (البولي ميثيل ميثا اكريلايت (PMMA)، اذ أصبح يدخل في مجالات وتطبيقات عدة وفي مختلف المجالات ومن ابرزها الأجهزة المنزلية، مواد البناء، علب تغليف الاشياء المختلفة، في الإطارات، ألياف النسيج، والمنتجات الطبية والمواد الجراحية ومواد الصحة العامة، قطع غيار السيارات، المعدات الكهربائية، وفي الإسفنج، ولًعب الأطفال، ومنتجات التجميل، علاوة على ما ذكر فانه اصبح يدخل في صناعة الطائرات في صناعة عدد كبير من أجزاءها،في الإلكترونيات والكهربائيات، الدوائر المطبوعة، المكونات الكهربائية في الدوائر، عبوات الاطعمة، مواد الحشو في طب الأسنان، في المواد القابلة للتحلل، كرات التنس، تغليف المواد الغذائية والمشروبات، وفي مثبطات اللهب، وفي التطبيقات العسكرية والفضائية والتجارية وغيرها في كثير من المجالات [12].

(1- 2) الدراسات السابقة Literature Survey

تم إيلاء اهتمام متزايد في السنوات الأخيرة لبحوث المواد المتراكبة وبلمرتها وآليات تدعيمها بالمواد النانوية، هذا وقد أجريت العديد من البحوث النظرية والعملية للمواد المتراكبة الدقائقية ذات الاساس البوليمري من اجل تقويم خصائصها المختلفة، فقد تضمنت هذه البحوث دراسة الخصائص على اختلافها ومنها الميكانيكية والفيزيائية والتركيبية والمورفولوجية والكهربائية والحرارية، وتأثير الظروف المحيطة مثل درجات الحرارة والرطوبة. وهذا كله مما حفز العديد من الباحثين بأجراء الدراسات المتعددة، اذ واثبتت العلوم التكنلوجية للصناعات الحديثة نجاح المواد المتراكبة ذات الاساس البوليمري في هذه المجالات وفيما يلي اشارة موجزة لتوضيح الاهم من هذه البحوث والدراسات السابقة ومنها:-

❖ **قام الباحث (Yuan Li Huanga) وجماعته سنة (2011)** بدراسة الية تدعيم انابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (MWCNTs) مع البوليمر بولي ميثيل ميثا اكريلايت (PMMA) لتصنيع متراكبات (PMMA–MWCNTs)، وذلك مما ادى الى تحسين قوة الالتصاق (Adhesion Force) وازدياد قوة التماسك بين (MWCNTs) والبولي (ميثيل ميثاكريلات) (PMMA). كما ودرس هذا البحث أيضًا التشكل التركيبي والخصائص الميكانيكية الديناميكية للـ (MWCNTs) النقية منها ومنها المدعمة فأظهرت النتائج توزيعا متجانسا لـ (MWCNTs) وفي جميع أنحاء المادة الاساسية للمتراكب (PMMA-MWCNTs)، وكما يتضح من المجهر الإلكتروني النافذ (TEM). أثرت إضافة كلا (MWCNTs) على الترتيب الجزيئي لـ(PMMA) وكذلك زاد من الخواص الميكانيكية الديناميكية من مركبات (PMMA-MWCNTs) وبالتالي تزيد من درجة حرارة الانتقال الزجاجي (Tg) [13].

❖ **قام الباحث (T. E. Motaung) وجماعتهُ سنة (2012)** بدراسة اظهر فيها من خلال تصنيع الجسيمات النانوية من ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (ZrO_2 NPs) وبعدة طرق بعد تدعيم مادة البوليمر الاساس بها تأثير كمية الزركونيا (PMMA-ZrO_2NPs) فأظهرت نتائجها دليلا على وجود ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (ZrO_2 NPs) في المتراكبات (PMMA-ZrO_2 NPs) للبولي ميثيل ميثا اكريلايت المدعم بالزركونيا، اذ تم التحقق منها بشكل يكون كدالة كمية للزركونيا وبحدود (1-5wt.%)،على الخصائص الميكانيكية والحرارية. كما وتم فحص تلك الخصائص وحركية التحلل الحراري لـ (PMMA) بواسطة التحلل الميكانيكي الديناميكي (DMA)، والتحليلات الحرارية (TGA)، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR). فأدى وجود دقائق الزركونيا في (PMMA) إلى زيادة طفيفة في ثباتها الحراري، لكن طاقات التنشيط وبسبب التدهور الحراري كانت للمركبات النانوية أقل بكثير، عند درجات التحويل ألاعلى بـ (0.03) من تلك الخاصة بـ (PMMA) النقي. كما واظهرت ايضا نتائج (XRD) وبقية الفحوصات بأن الجسيمات النانوية للزركونيا حافظت على هيكلها ولم تحث على تغيير اتجاه سلاسل البوليمر (PMMA). وبعد ان تم

تشتيت وتفريق دقائق الزركونيا جيدا في مادة البوليمر الاساس. فقد أظهر تحليل المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) أن الجسيمات كانت مشتتة جيدًا في مصفوفة (PMMA- ZrO_2NPs) مع بعض التكتلات وعند التحقيق في محتوى ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (ZrO_2 NPs)، وقد أشار تحليل الرنين المغناطيسي النووي إلى أن اضافة مواد التدعيم قد زادت من صلابة البوليمر، وان استمرار اضافة المواد النانوية سيؤدي الى تدهور في مادة الاساس وتركيبة البوليمر، وجدير بالملاحظة انه ليس دائما بالإضافة والتدعيم تتحسن تلك الخصائص للبوليمر [14] .

❖ **ودرس الباحثان (Ihab NS and Moudhaffar) سنة (2012)** بعد ان تبين أن البولي (ميثيل ميثاكريلات) (PMMA) يفتقر بطبيعته إلى خاصيتي المتانة والعتمة للنفاذية. اذ كان الهدف من هذه الدراسة هو تقييم تأثير إضافة ثنائي أوكسيد الزركونيوم النانوي (ZrO_2 NPs) على بعض الخصائص الميكانيكية لنماذج مركبات البوليمر النقي والمدعم بثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (PMMA-ZrO_2 NPs) وبالنسب الوزنية (2, 3, 5 and7wt %)، على بعض خصائص مادة قاعدة أسنان الاكريليك المعالجة بالحرارة. وتم توزيع حجم وشكل دقائق الزركونيا (nano-ZrO_2 NPs) يقدر استخدام مجهر الماسح الإلكتروني (SEM) ومجهر القوة الذرية (AFM). اذ اظهرت نتائج الدراسة زيادة كبيرة في مقدار متانة الصدمة و نقصان في قوة الشد بزيادة النسب الوزنية وعند النسبة (5%) من البوليمر المدعم بدقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (ZrO_2 NPs) [15].

❖ **وفي سنة (2012) قامت الباحثة (Ross Ormsby وجماعتها)** بتحضير مركبات من البولي ميثيل ميثا اكريلايت المدعم بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (PMMA-MWCNTs) ذات الوظائف المتنوعة (غير الوظيفية والكربوكسيل والأمين) لاستخدامها كإسمنت عظمي حيوي في المجال الطبي. اذ تراوحت قابلية تحملاتها ما بين (1% - 0.1) وكنسبة وزنية (Wt.%). وقد تم تمييز خصائص الكلال لهكذا نوع من الإسمنت العظمي الحيوي(PMMA-MWCNTs)عند(0.25-0.1)، كما وان زيادة تحميل المتراكب المستخدم، له تأثيرًا قويا على عدد الدورات المؤدية إلى فشل المتراكب الناتج، كذلك وتم فحص مورفولوجيا وتوزيع أنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (MWCNTs) في مادة الاساس للبوليمر(PMMA) باستخدام الفحص المجهري الإلكتروني الماسح لانبعاث المجال (FE-SEM). وقد تبين انه تحسن هذه الخصائص وخصوصا تلك التي تتعلق في خصائص الكلال ويُعزى ذلك إلى وجود انابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (MWCNTs)، ذات الخصائص الجيدة والتي تعمل على ايقاف او تأخير انتشار الشقوق من الأسمنت الحيوي، وذلك من خلال تأثير التجسير وإعاقة انتشار الشقوق. وقد تم استخدام الفحص المجهري بالليزر المتحد البؤر وتحليل (FE-SEM) أيضًا لتقييم مورفولوجيا وطبيعة سطوح الخلية وعلى ركائز مختلفة للبوليمر [16].

❖ **تمكن الباحث (M. Negahdary وجماعته) في العام (2013)** من التحقق في تصنيع دقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (PMMA-ZrO_2 NPs) وتأثير أدوارها في اجراءات تحسين الخصائص الميكانيكية باعتبارها تراكيب خرسانية مدعمة ومسلحة بالدقائق. وتمت دراسة دقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (PMM-ZrO_2 NPs) المصنوعة من الزركونيوم باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD) ومقياس طيف الضوئي المرئي للأشعة فوق البنفسجية، والمجهر الإلكتروني النافذ (TEM). وقد تم تحضير الخلائط التجريبية وبكميات مختلفة من دقائق (ZrO_2 NPs) النانوية وبمتوسط حجم حبيبي (20 nm). كما وتم تحضير الخلائط التجريبية باستخدام (0.125, 0.25, 0.5 and 2%) من دقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (ZrO_2 NPs) التي تم استبدال الإسمنت الحيوي بها. وقد تمت دراسة الخرسانة المدعمة بجزيئات (ZrO_2 NPs) النانوية باستخدام الطرق الميكانيكية كمقاومة الشد والانقسام ومقادير قوة الانحناء وطرق ووقت التثبيت. فأوضحت مقارنة النتائج أن قوة الشد والانقسام وقوة الانحناء زادت بعد إضافة دقائق (ZrO_2 NPs) النانوية حتى (0.5%). وقد أظهرت النتائج النهائية أنه يمكن استخدام دقائق الزركونيا النانوية كمادة تدعيم وذلك لدورها الكبير في تحسين الخصائص الميكانيكية ولاستعمالها كمواد تدعيم وإضافة اذ انها تدخل في عملية تسليح التراكيب الخرسانية [17] .

❖ **وتمكن الباحث (محمد عاشور أحمد) سنة (2014)** من دراسة تأثير إضافة دقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (ZrO_2 NPs) وبأجزاء وزنية مختلفة ومدى تأثيره على بعض الخصائص الميكانيكية لراتنج الأكريليك المبلمر بالحرارة (Methyl Methacrylate).فأظهرت النتائج وجود زيادة معنوية في مقدار الصلابة للكسر الحاصل وايضا لكلا من الصلادة وقوة معاملات المرونة (يونك) الانحنائي كذلك لراتنج الأكريليك المبلمر بالحرارة، وقد تم تحقيق أفضل الخصائص الميكانيكية من خلال النتائج وتم ذلك بإضافة عند نسبة (.7%wt نسبة وزنية) من ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (ZrO_2 NPs) [18].

❖ **وفي العام (2015) الباحثة (S.I. Salih وجماعتها)** قاموا في البحث الحالي بإجراء محاولات لتطوير خصائص راتينج (PMMA) بالتحقيق من خلال الدراسة المقارنة لخصائص الانحناء الميكانيكي وقوة تأثير الصدمة لقاعدة أسنان كاملة من الراتنج المعالج على البارد والمدعم بأجزاء النسب الحجمية المختلفة (1,2,3%) لتبلمر البولي ميثيل ميثا اكريلايت (PMMA) المدعم بالمضافات النانوية ولكلا من جزيئات نانو هيدروكسي اباتايت (Nano hydroxyapatite)(nHA) ودقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم (ZrO_2 NPs) فأظهرت النتيجة من هذه الدراسة ان هناك تحسن في الاختبارات والخصائص الميكانيكية ك (الانحناء، اقصى اجهاد) مع الزيادة للكسر الحجمي لجزيئات (nHA) و(ZrO_2 NPs) في متراكب البوليمر(PMMA)، بينما بالنسبة لقيمة قوة التأثير بالصدم فقد انخفضت فيها مقادير الصدمة في نفس الوقت [19].

❖ **وفي ذات العام (2015) ولنفس الباحث (S.I. Salih وجماعتهُ)** اذ انهم تمكنوا من اجراء دراسة تحليلية ونظرية للخصائص الميكانيكية للعينات المحضرة كقوة الشد لطقم الأسنان الاصطناعي والذي تم تحضيره من نفس مادة المتراكب(PMMA) اذ كان الهدف من العمل الحالي هي محاولات لأجل تطوير (PMMA) البولي ميثيل ميثااكريلايت وهو المستخدم في قاعدة اطقم الاسنان كامل علوي من مواد متراكبة وتطبيقات الأسنان الاصطناعية. اذ أظهرت نتائج التحليل العددي لطريقة العناصر المحدودة التوافق مع بعض النتائج التجريبية وذلك من خلال دراسة تأثير إضافة الدقائق النانوية المختلفة على كل من الصلابة و خصائص الانحناء للمتراكبات النانوية، وتأثيرها على المتراكبات النانوية الهجينة للبولي ميثيل ميثااكريلايت. وقد حضرت هذه المواد المتراكبة من راتنج البولي مثيل ميثا اكريليت على شكل راتنج سائل جديد معالج ذاتياً كمادة أساس بعد ان تم تقويتها بنوعين مختلفين من الدقائق تضمنت جزيئات نانو هيدروكسي اباتايت (nHA) (hydroxyapatite) ودقائق الزركونيا الميكروية (micro-ZrO_2 NPs) التي تم اضافتهما وبكسور حجمية مختلفة هي (1,2, and 3%) ونوعين مختلفين من الالياف الحصيرية الثنائية الاتجاه هي الياف الزجاج والياف الكفلر والتي تمت اضافتها الى المواد المتراكبة بكسر حجمي ثابت هو (5%) الى المواد المتراكبة. ومواد متراكبة طبائقية هجينية. اذ تضمن البحث دراسة نظرية وتحليلية باستخدام طريقة العناصر المحددة للتأكد من النتائج العملية لتأثير الكسور الحجمية المختارة لهذه الألياف والدقائق على كلا من (توزيع التشوه الكلي، الانفعال المرن المكافيء والاجهاد المكافيء)لأطقم الاسنان الأصطناعية المتراكبة .تضمنت نتائج الجانب النظري حساب قيم معامل الامان النظري ونسبة بويزن. أما الجانب التحليلي فيتضمن أستخدام طريقة العناصر المحددة والتي أنجزت بأستخدام خصائصها والتي تمثل (توزيع التشوه الكلي ،الاجهاد المكافيء والانفعال المرن المكافيء)، وقد تم انجاز ذلك عن طريق الحصول على احدى وعشرون انموذج لطقم الاسنان الأصطناعي باعتبارها أطقم أسنان متراكبة متكونة من راتنج البولي ميثيل ميثااكريلايت ذات هيكل ثلاثي الابعاد، وقد أظهرت النتائج التحليلية لطريقة العناصر المحددة تطابق مع بعض النتائج العملية [20].

❖ **وفي العام (2015) تمكن الباحثان (H.K. Hameed and H. A. Rahman)** من دراسة تأثير إضافة دقائق أوكسيد الزركونيوم السيلاني النانوي (ZrO_2 NPs) إلى راتينج الأكريليك المعالج بالأوتوكلاف وبالنسب الوزنية (3,5 and 7% wt%.). اذ أظهرت النتائج للخصائص الميكانيكية من الصلادة (Shore D) وقوة تأثير الصدمة أن إضافة ثنائي أوكسيد الزركونيوم المصنوع من السيلاني أدى إلى تحسين مقاومة وقوة التأثير والصدم للمتراكب النانوي المكون من قاعدة أسنان مدعمة وبنسبة (5%) من النسب الوزنية للزركونيا النانوية (Nano-ZrO_2)، كما وأظهرت نتائج الدراسة المورفولوجية للسطح الزيادة الطفيفة في خشونة السطح. وكما ان كلا من الصلابة والمسامية الظاهرية قد انخفضت بزيادة النسب الوزنية للزركونيوم [21].

❖ **قامت الباحثتان (Noor Dhaief Al-Shwak and Najiba Abdullah Al-Hamadani) في سنة (2016)** من تحضير المتراكبات النانوية للبوليمر (PMMA-ZrO_2NPs) والذي قد تم تدعيمه بدقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي وبنسب وزنية مختلفة (0, 0.5, 1, 1.5, 2.5,3 and5 wt.%)، وقد تم فحص بعض الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للنماذج المحضرة والمتمثلة بـ (قوة الشد، واختبار الصلابة). فأظهرت نتائج الخواص الميكانيكية أن مقاومة الشد والصلابة تزداد مع زيادة تركيز دقائق(ZrO_2 NPs)،اذ بلغت الصلابة أقصى قيمة لها عند (1%) نسبة وزنية من ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (ZrO_2 NPs) [22].

❖ **قامت الباحثتان (Wafaa A. Hussain and Furqan Salim Hashim) سنة (2017)** بدراسة تأثير اضافة كلا من الياف الزجاج كحصيرة مقطعة ودقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي وبنسب وزنية مختلفة (1,2,3wt.%) الى بوليمر البولي مثيل ميثاكريلايت (PMMA-ZrO_2NPs)، وتتضمن الفحوصات التركيبية فحص تركيب الطور البلوري لمسحوق الزركونيا المجففة بعد تلدينه بواسطة جهاز ال (XRD) وايضا تم قياس الحجم الحبيبي لمسحوق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي المجفف اذ تم ايجاده بواسطة (AFM) (ومن ثم تم قياس متانه التأثر بالصدمة (I.S) باستخدام اختبار طريقة جاربي (Charpy) بدون حز، وتم اجراء الفحص الميكانيكي لمقارنة مقاومة الصدمة ما بين النماذج النقية والمتراكبة. ووجد من خلال النتائج ان تدعيم بوليمر الـ(PMMA) بألياف الزجاج بالشكلين الحصيرة والمقطعة يعمل على تحسين مقدار متانة الصدمة، بينما زيادة مسحوق الزركونيا النانوي يؤدي الى نقصان متانة الصدمة [23].

❖ **وفي سنة (2017) قام الباحث (Rose Veins) وجماعتهُ** بدراسة اثبتت فيها ان دقائق الزركونيا النانوي تمتلك من التطبيقات الحيوية ما يمكنها من ان تكون قابلة للتطبيق طبيا وعمليا، وذلك من خلال دراسة النشاط الحاصل للميكروبات المضادة والتطبيقات المضادة لها، كذلك وقد تم تطبيقه للمعالجة والتخلص من تسوس الاسنان باستعمال دقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوية (ZrO_2 NPs) بحيث تم تمييز الدقائق النانوية من عدة قياسات ، ومنها قياس طيف الاشعة فوق البنفسجية (UV) ومنها نتائج الاشعة السينية (XRD) وايضا مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FTIR) والتي من فوائدها انها حددت تكوين الدقائق النانوية للزركونيا، والطبيعة البلورية لها. وكما تم الكشف عن اشكال الجسيمات النانوية عن طريق المجهر الالكتروني الماسح (SEM). وكذلك تم تحديد حجم الجسيمات النانوية من خلال قياس المجهر الالكتروني النافذ (TEM)، وكذلك فحص نشاط الميكروبات وتطبيقاتها المضادة ولتراكيز مختلفة من الزركونيا ضد انواع مختلفة من البكتيريا والمكورات العنقودية منها والبكتريا العصوية الرقيقة والبكتيريا السالبة والقولونية) وقد تبيَّن دور جسيمات ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوية في الدور الوقائي وذلك لكونه يستخدم في ايقاف مسار تسوس الاسنان [24].

❖ **قام الباحث (Ammar Al -kawaz) سنة (2018)** بدراسة شاملة تضمنت تشتيت انابيب الكربون متعددة الجدران النانوية(MWCNTs) كعامل تدعيم مؤثر وفاعل في مركبات البوليمر بولي ميثيل ميثاالكريلايت وبنسب وزنية مختلفة (0, 2, 4, 6 and 8 wt. %)، بحيث يجب ضمان التشتت المعقول لها لتكوين رابطة او آصرة بينية مناسبة لها، بين كلا من (MWCNTs) ومادة البوليمر الاساس، وقد تبين من خلال صور المجهر الماسح الضوئي الالكتروني (FE-SEM) للكسر الحاصل لسطح متراكبات البوليمر المصنوعة من أنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية النقية منها (MWCNTs) ومتراكبات البولي ميثيل ميثا اكريلايت المدعمة بتلك الانابيب (PMMA-MWCNTs)، والتي انتقدت العيوب والتكتلات الحاصلة للأنابيب النانوية الكربونية داخل سطح النماذج المتراكبة، فقد تبين ان الالتصاق بين البوليمر والأنبوب النانوي كان التصاقا ضعيفًا، ومن الممكن أن يؤدي التعديل الكيميائي لسطح هذه الأنابيب النانوية الكربونية (CNTs) إلى تعزيز توافقها الكيميائي وقابليتها للتشتت والانتشار بين اجزاء مادة البوليمر الاساس، وقد أظهرت النتائج العملية أن عملية تشتت أنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية في المادة البوليميرية الأساسية قد تتحسن بعد تدعيمها بسلاسل البولي ميثيل ميثاأكريلايت، وبالتالي فأنها ستعمل على تحسين أدائها الميكانيكي والترايبولوجي في الطلاء المركب، ومن ناحية اخرى ايضا تضمنت الدراسة مورفولوجيا سطوح جميع العينات فأظهرت نتائج الصور ظهور تشققات مبكرة في حالة الطلاء النقي (بدون تدعيم)، بينما في حالة طلاء المركبات المدعمة، حيث كان سطح الأخدود ناعم وبدون تشققات، فبالتالي يمكن ملاحظة أن سطح طبقة الطلاء (PMMA) عندما تكون مقواة ومدعمة بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (MWCNTs)، عندئذ سيكون لديها قدرة أفضل على كسب صفات المرونة من خلال تحسين خصائصها و هذا قد كان بسبب التشتت المتجانس للأنابيب النانوية، مما يؤدي ذلك إلى تحسين مقاومة الطلاء للمتراكب [25].

❖ **وفي نفس السنة (2018) قام الباحث (Gulfem Ergun وجماعتهُ)** بدراسة كان الهدف منها هو تقييم كلا من القوة المستعرضة، ومعامل المرونة، وخشونة السطح، والصلادة، ومقدار امتصاص الماء وقابلية الذوبان لجزيئات الزركونيا النانوية (ZrO_2 NPs) المضافة إلى البولي ميثيل ميثاكريلات) (PMMA) المعالجة بالحرارة بعد التدوير الحراري لها، وقد تم تقسيم العينات إلى أربع مجاميع وفقًا لنسبة المواد النانوية المدعمة، إضافة إلى بوليمر(PMMA) المعالج بالحرارة (0,5,10,20%) من دقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (ZrO_2 NPs). ولوحظ انخفاض معتد به إحصائيًا في مقدار القوة العرضية. وعند تقييم نتائج الصلادة، فظهرت بانها كانت ضمن الحدود المقبولة سريرياً. مع زيادة معدل إضافة ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (ZrO_2 NPs)، وقد لوحظ ايضا زيادة قيم امتصاص الماء وقابلية الذوبان للعينات. على الرغم من أن إضافة الزركونيا (ZrO_2 NPs) كان لها تأثير سلبي على بعض الخواص الميكانيكية والفيزيائية لمادة (PMMA) المعالجة بالحرارة، إلا أنها زادت من قيم الصلابة، مما يعني أن إضافتها ستساهم بشكل إيجابي في تحسين

بعض الخصائص الميكانيكية لمادة البوليمر الأساسية لأطقم (PMMA) عندما تدعم بثنائي اوكسيد الزركونيوم (ZrO_2 NPs) والتي تم توزيعها بشكل متجانس في مادة الاساس للبوليمر بولي ميثيل ميثااكريلايت (PMMA) [26].

❖ **وقام الباحث (Albadr) سنة (2018)** بدراسة تأثير دقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (ZrO_2 NPs) وبتراكيز مختلفة على الخصائص الميكانيكية والفيزيائية لمتراكبات اطقم الاسنان، فقد قام بخلط ستة مركبات اسنان تشتمل على كميات مختلفة من جزيئات الزركونيوم النانوية (1,3,5,7,10 wt.%) اذ انها تكون خاضعة للاختبار مع المصفوفة (Bis-GMA/TEGDMA1) (30, 70 wt.%)، وقد تم التحقق باستخدام اختبارات مختلفة عن طريق حساب الزيادة بالنسب الحجمية بعد التخزين في الماء ولمدة (180يوم)، وايضا تم قياس قوة معاملات يونك الانحنائية، ومن النتائج التي تم التوصل اليها من خلال الخواص الفيزيائية والميكانيكية الناتجة من اضافة كميات مختلفة من دقائق الزركونيا المضافة الى حشوة المتراكب الممتزج ب (Bis-GMA)، فان عملية المزج هذه وبنسب حجمية قليلة سيؤثر تأثيرًا ايجابيًا على خواصها الميكانيكية والفيزيائية للمركب. وقد لوحظ ان اضافة نسب عالية من نسب وزن الزركونيا من شأنه ان يؤثر سلبيا، مما قد يؤدي الى ان الانخفاض في خواص المتراكب الفيزيائية والميكانيكية [27].

❖ **قام الباحث (Mohammed M. Gad) (سنة2019)** بدراسة تأثيرات اضافة دقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (ZrO_2 NPs) والالياف الزجاجية (GFs) وبنسب وزنية مختلفة (1, 2, 3, 4, and 5 %) على قوة الانحناء والتأثير لقاعدة أسنان بولي ميثيل ميثاكريلات(PMMA) (وبنسب وزنية مختلفة) على مقاومة الانحناء وقوة تأثير الصدمة لقاعدة أسنان من بولي ميثيل ميثاكريلات (PMMA). اذ وتم قياس قوة الانحناء باستخدام اختبار الانحناء ثلاثي النقاط. وبنفس السياق تم قياس قوة الصدمة وباستخدام اختبار تأثير صدمة جاربي، وتمت جدولة النتائج وتحليلها باستخدام تحليل التباين الأحادي الاتجاه وتم اختبار المقارنة المتعددة (Tukey-Kramer). وقد توصل الى تحسين قوى الانحناء ومقاومة التأثير بالصدمة لمركبات (PMMA-nano-ZrO_2+GF) وبشكل ملحوظ عند مقارنتها بتلك الموجودة في عينة (PMMA) النقية. وايضا تم الحصول على أقصى قوة للثني(94.05 ± 6.95 MPa) وبقوة تأثير صدم (3.8 ± 0.46 KJ/m^2) وباستخدام خلائط الالياف الزجاجية والبولي ميثيل ميثا اكريلايت (PMMA) وبنسبة (2.5 %) من دقائق الزركونيا (ZrO_2 NPs)، فقد تبين من ذلك انه يمكن استخدامها لتصنيع الأطراف الاصطناعية المفقودة للإنسان والتي تكون قابلة للإزالة [28].

❖ **وفي سنة (2019) قام الباحث (Saleh Zidan وجماعته)** باستخدام راتنجات الأكريليك (PMMA) (بولي ميثيل ميثاكريلات) في تصنيع قواعد اطقم الأسنان ولكن قد تكون خواصه الميكانيكية منقوصة او منخفضة في هذه المرة. اذ بحثت هذه الدراسة في الخصائص الميكانيكية (قوة الانحناء، صلابة الكسر، مقاومة

الصدمات، ومقادير الصلادة) وسلوك الكسر لراتنج ألاكريليك والمشبع بتركيزات مختلفة من الزركونيا المستقرة بالإدتريا (ZrO_2 NPs) للجسيمات النانوية. وتم تحضير تراكيز مختلفة بالوزن من جسيمات (ZrO_2 NPs) النانوية (1.5, 3, 5, 7, 10%) على التوالي. وقد تم استخدام اختبار الانحناء ذي الثلاث نقاط وتم تقييم صلادة السطح باستخدام اختبار صلادة فيكرز. وتم تقييم صلادة الكسر وقوة تأثير الصدمة والانحناء باستخدام اختبار الانحناء ذو الحافة الواحدة، وأداة تأثير جاربي للصدمة، كما لوحظت الأسطح المكسورة لعينات اختبار الصدمة باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (FE-SEM). وأجريت التحليلات الإحصائية على البيانات التي تم الحصول عليها من التجارب. فكانت نتائج هذه الدراسة، ان متوسط قوة الانحناء للمتراكبات النانوية (PMMA-ZrO2 NPs) (84 ± 6 Mpa) عند النسبة الوزنية (3%) من الزركونيا التي تكون أكبر بكثير من (72 ± 9 Mpa) لمجموعة ($p < 0.05$). كذلك وتم أيضًا تحسين متوسط معامل الانحناء بشكل ملحوظ مع التراكيز المختلفة من الزركونيا. وزاد متوسط صلابة الكسر في المجموعة التي تحتوي على (5%) نسبة وزنية من الزركونيا، مع ذلك فإن قوة تأثير الصدمة المتوسطة لجميع المجموعات المحتوية على الزركونيا قد انخفضت. بينما زادت قيم الصلادة بشكل ملحوظ مع زيادة محتوى الزركونيا (ZrO_2 NPs). اذ أدى دمج دقائق الزركونيا النانوية (ZrO_2 NPs) في راتنجات (PMMA) عالية التأثير إلى تحسين قوة ومعامل الانحناء، وصلابة الكسر، وصلادة السطح، مع التركيز الأمثل من (3–5%) كنسبة وزنية من الزركونيا. مقابل ذلك و من جانب اخر قد انخفضت قوة تأثير الصدمة للمتراكبات النانوية [29].

❖ **وفي سنة (2020) تمكنت الباحث (Suroor Abd Alwahab وجماعتها)** من تجهيز مواد تستخدم في تصنيع اطقم الأسنان باستخدام مواد متراكبة، وتمت دراسة خصائصها وذلك لكونه يستخدم البوليمر (الراتنج بولي ميثيل ميثاكريلات) (PMMA) وعلى نطاق واسع في تطبيقات طب الأسنان. وقد تبين ان هناك نوعان من الإضافات والمواد المدعمة لمادة البولي ميثيل الاساس وهما كلا من (نانو أوكسيد الخارصين ونانو أوكسيد الزركونيوم) مع وجود بعض الاختلافات، كما وتمت إضافة النسب الوزنية (1, 2, 3, 4, 5 wt.%) إلى راتينج البوليمر(PMMA-ZrO_2 NPs) لأجل تحسين خصائصه. وقد أظهرت نتائج هذه الدراسة أن هناك زيادة في معاملات التوصيل الحراري وفي قوة وخصائص وعمل الانموذج المنجز بزيادة خصائصها مقابل التناقص في خشونة السطوح [30].

❖ **وفي العام (2021) تمكن الباحث (Issam M. Aldwimil وجماعته)**

من استخدام راتنج البولي ميثيل ميثاكريلات (PMMA) من اجل تصنيع قاعدة أسنان ملائمة. وكان الهدف من هذه الدراسة هو التحقق في تقنية آثار اضافة نوعين من انابيب الكربون متعددة الجدران النانوية، وهما الأنابيب النانوية نوع (Hallosite) (HNTs) وهي عبارة عن (سيليكات أليمينو يتكون بشكل طبيعي مع هيكل أنبوبي مجوف) وكذلك أنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية متعددة الجدران (MWCNTs)، وتأثيرهما على

بعض الخصائص الميكانيكية كقوة التأثير بالصدمة (I.S)، وعلى الصلادة (Hardness) لقاعدة الأسنان (PMMA). وقد تم تصنيع مركبات قاعدة طقم الأسنان عن طريق دمج (PMMA) بالنسبة الوزنية (0.5%) مع اضافة مادة المصلّد من البنزويل بيروكسيد (BPO)، ومن النسبة الوزنية التالية ومن كلا (HNTs-MWCNTs)،(0.5, 1.5, 3.5,4.5and 5%) والأنابيب النانوية هذه تعمل كمكونات للمتراكب الناتج. وقد تم خلطها مع سائل (PMMA) (المصنوع من (90%) ميثيل ميثاكريلات (MMA) و(10%) إيثيلين جلايكول ثنائي ميثيل أكريلات (EGDMA)، بحيث يعد هنا كعامل مساعد لزيادة التشابك والترابط بين مادة الاساس للبوليمر والمضافات النانوية. وقد أظهرت النتائج أن متوسط قوة تأثير الصدم زاد بشكل كبير عن طريق دمج (5%) بمقدار(1:4 كنسبة وزنية) من الأنابيب النانوية (HNTs-MWCNTs) وبمقدار($10.51\ KJ/m^2$) مقارنة بـ البولي ميثيل ميثا اكريلايت (PMMA) غير المدعم. ومع ذلك فقد بينت نتائج هذه الدراسة انخفاضا في قيم الصلادة لـ (PMMA) من خلال دمج(5%)نسبة وزنية من الأنابيب النانوية (HNTs-MWCNTs)، إلى ($17.42\ KJ/m^2$). فأدت إضافة كلا من الأنابيب النانوية (HNTs) و(MWCNTs) إلى مصفوفة (PMMA) وإلى تحسين قوة الصدمة، مقابل انخفاض في الصلاة، لذلك فإن مركب قاعدة أسنان (PMMA) المدعم الهجينة مع الأنابيب النانوية (MWCNT, HNTs) مناسب للاستخدام في تطبيقات التعويضات السنية عالية الأداء [31].

(3-1) هدف البحث Aim of work

يُعد(PMMA) ومركابته ذات تطبيقات وميزات مهمة والتي من الممكن استخدامها في العديد من المجالات، وبالتالي فان بعد الدراسة العملية واجراء الاختبارات اللازمة يمكن تقدير العديد من الأهداف وتقييمها وتلخيصها على النحو التالي:-

1.تصنيع متراكبات نانوية مختلفة من البولي ميثيل ميثااكريلايت (Pure-PMMA) النقي ونماذج المواد المتراكبة المدعمة بكلا المادتين النانويتين (PMMA-ZrO_2 NPs)،(PMMA-MWCNTs) وبنسب حجمية مختلفة وبعملية الخلط على البارد وبطريقة الصب او التشكيل اليدوي (Hand lay–up).

2 .دراسة تأثير النسب الحجمية المختلفة من كلا المضافين المدعمين (انابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (MWCNTs) ودقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (ZrO_2 NPs) على الخصائص الميكانيكية والتركيبية والمورفولوجية لبوليمر البولي ميثيل ميثااكريلايت النقي (MMA) والمدعمة بكلا المضافين (PMMA-MWCNTs)،(PMMA-ZrO_2 NPs) النانويين وبنفس النسب الحجمية.

الفصل الثاني

Chapter Two

الجانب النظري

The Ttheoretical part

(2–1) المقدمة Introduction

تناول هذا الفصل دراسة الجانب النظري لموضوع البحث، والذي يتضمن القوانين والمعادلات الرياضية التي استخدمت هنا، كذلك وتتضمن دراسة المواد المتراكبة والبوليميرية ومكوناتها من المادة الاساس ومواد التدعيم والتقوية النانوية الداخلة في البحث وخواص وصفات كل منهم، كما ويتضمن هذا الفصل دراسة الخصائص الميكانيكية المتمثلة باختبارات كل من (الصلادة والصدمة والانحناء والكلال) وايضا تمت دراسة الخصائص (المورفولوجية) للدقائق النانوية المستخدمة ولنماذج المتراكبات النقية منها دون اية اضافة والمدعمة منها بعد تسليحها بالمواد النانوية المحددة، والتي سنتناولها في مفردات دراسة البحث لاحقا. ونظرا للحاجة الملحة الى مواد تحمل صفات عالية ومرغوبا فيها وتدخل في كثير من التقنيات والتطبيقات الحديثة من غير تلك التي كانت مألوفة في المواد التقليدية، اذ ان مثل تلك الصفات ظهرت في المتراكبات، والتي من الممكن تعريف (المواد المتراكبة) بانها تلك المواد التي تنتج من خلط نسب حجمية اونسب وزنية محددة من مادة واحدة اوعدة مواد تعرف بمواد التقوية والتدعيم (Reinforcement Materials) مع المادة الاساسية (Matrix) اوما تسمى بمادة القالب، اذ يكون الخلط خلطا جيدا من أجل الحصول على المواد الناتجة بشكل وهيئة متجانسة، اذ يشترط في اختيار مثل تلك المواد عدم حصول تفاعل كيميائي بين المكونات، وبمعنى اخر، ان كل مادة ستحتفظ بصفاتها وخصائصها الاساسية التي كانت تمتلكها وهي منفردة، وبالنتيجة ستكون خصائص المتراكبات الجديدة الناتجة هي دالة لصفات كميتها ومكوناتها وشكل وهيئة التدعيم الهندسي لها وحجمه واتجاهه وطريقة توزيعه، ومن الجدير ذكره ان كلا من مواد التدعيم والمواد الاساس لا تؤديان وظائفهما الاساسية اذا لم توجد بينهما مادة رابطة قوية تربط بينهما ربطا جيدا، وتتمتع تلك المواد الناتجة بخصائص تختلف عن خصائص العناصر الاولية المكونة لها فيما لو استخدمت كل منهما على حدة من حيث وزنها الخفيف ومتانتها العالية وغيرها، لأجل الحصول على خصائص متكاملة ومرغوبا بها للمواد المتراكبة الناتجة [32,1].

(2-2) المواد المتراكبة Composite Materials

تمتلك المواد المتراكبة بعض الخصائص التي تتناسب مع العديد من التطبيقات الصناعية ولذا فأنها أصبحت ذات مكانة مرموقة بين المواد الهندسية المختلفة، اذ ويمكن صياغة تعريف المواد المتراكبة (Composite Materials) بأنها تلك الأنظمة الناتجة من اشتراك مادتين أو أكثر إذ تمثل كل مادة طورا منفصلا في النظام وذلك للحصول على مواد جديدة مختلفة في خصائصها عن خصائص المواد الاولية الداخلة في تحضيرها، شريطة ان تتجاوز تلك الصفات الغير مرغوباً فيها وذلك كي تصبح أكثر ملاءمة للتطبيقات

الصناعية.اذ ويقصد بالصفات المرغوبة للمواد المتراكبة بأنها عبارة عن صفات المكونات الاساسية للمادة المتراكبة التي تعتمد على كل من [6]:-

1- المادة الأساس (Matrix Material) .
2- مواد التدعيم (Reinforcement Materials) .
3- السطح البيني وقوة التلاصق (Interface and Adhesion force) .

(2-2-1) المادة الأساس Matrix Material

اذ تعد أحدى مكونات المادة المتراكبة اذ تمثل الجزء الهيكلي الذي بدوره يحافظ ويحيط بالعناصر التركيبية الداخلة في تشكيل المادة المتراكبة اذ انه يعطي الشكل الإجمالي للمنتج النهائي، ووظائفها الاساسية هي [33]:-

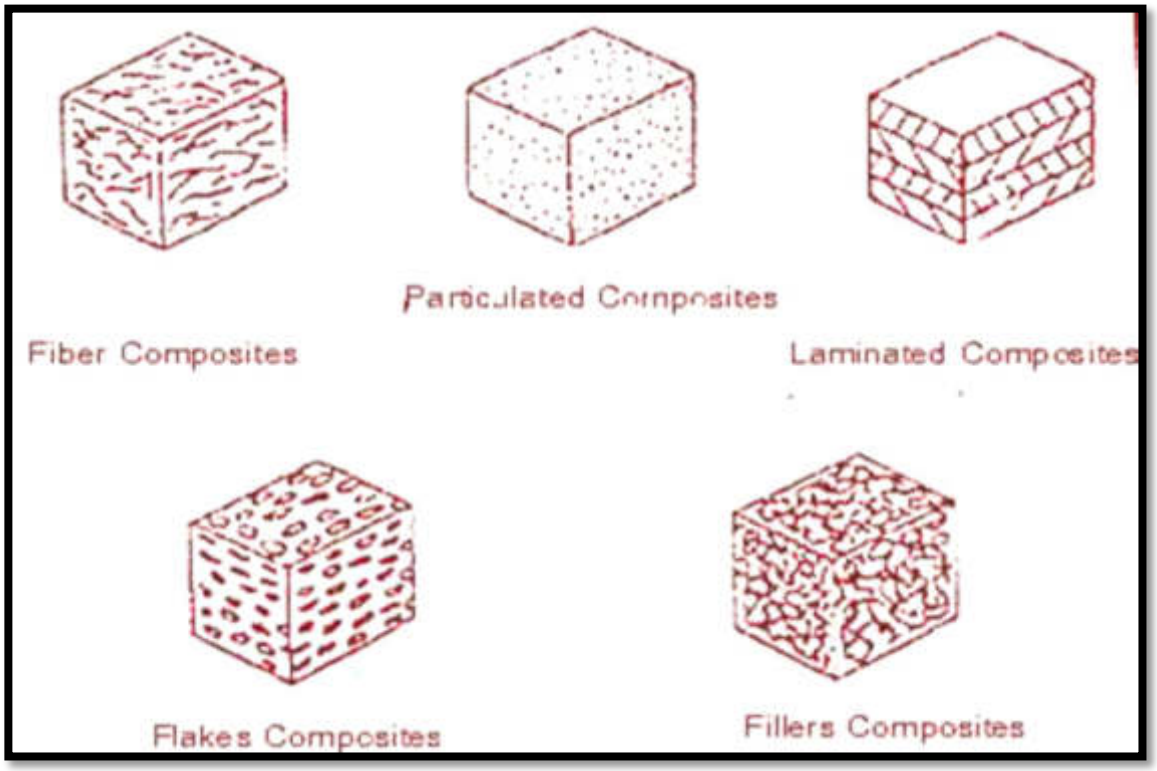
1- ربط مادة التدعيم .
2- تقوم بنقل الحمل الى مواد التدعيم .
3- المحافظة على مواد التدعيم من الاضرار التركيبية والظروف الجوية والاكسدة والتآكل والتغيير في درجات الحرارة.
٤- تحدد درجة الحرارة الخدمية القصوى للمادة المتراكبة.

إن اختيار المادة الأساس يتم على وفق عدة عوامل، أهمها كلفتها وسهولة تصنيعها وتجميعها ومدى توافقها مع مواد التدعيم، وأن تكون ذات خواص فيزيائية جيدة مثل التمدد الحراري ودرجة الانصهار والكثافة والتوصيلية الحرارية والكهربائية [34] .

(2-2-2) مواد التدعيم:- Reinforcement Materials

أن مصطلح الاضافات أو مواد التدعيم يستخدم لوصف المواد التي تتشتت طبيعيا في مادة الاساس دون أن تؤثر في التركيب الجزيئي لها، اذ وتعمل مواد التدعيم أيضاً على تقوية المادة الاساس، وقد تكون هذه المواد سيراميكية أو معدنية أو بوليميرية، وتمتاز بكونها ذات مقاومة عالية ومطيليتها عالية أو واطئة حسب نوع المادة والغرض المستعمل لاجله، وكما مرّ سابقاً فهي إما بشكل دقائق (Particles) أوألياف (Fibers) أو حشوات (Fillers) أو قشور (Flakes). وتختلف مصادر مواد التدعيم فمنها ما يأتي من المواد المعدنية الطبيعية أو المواد العضوية وغير العضوية التركيبية، وقد استخدمت مادتان منهما في دراستنا للبحث هنا وهما كلامن دقائق الزركونيا النانوية (ZrO_2 NPs) وأنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (MWCNTs) وكما

سيأتي غمار الخوض فيهما لاحقا بالتفصيل، اذ ان الشكل (2-1) يوضح أنواع المواد المتراكبة حسب أشكال مواد التدعيم المستعملة في تصنيعها [35].



الشكل (2-1):- أنواع المواد المدعمة للمواد المتراكبة [36].

(3-2–2) السطح البيني وقوة التلاصق Interface and Adhesion Forc

ويمكن تعريف السطح البيني بأنه هو السطح الذي يربط بين مادة التدعيم وركيزة (المادة الاساس) اذ يوجد نوع من اللاإستمرارية اوالانقطاع المعين في الخصائص الميكانيكية والفيزيائية. ويشير عدم الاستمرارية إلى التركيب البلوري،والى معامل المرونة والكثافة، ومعامل التمدد الحراري، وما إلى ذلك، من فروقات من جانب إلى اخر، وتتوقف اهميتها على تقوية المادة الأساسية. اذ تعتمد المادة بشكل أساسي على قوة الترابط بين هذه المواد، لذلك ستعمل مادة التدعيم كفجوة في ركيزة المادة الاساسية،ويؤثر سلوك السطح البيني على كيفية تدمير المادة والعمل المطلوب للتكسير والتمزق. وتعتمد طبيعة السطح البيني وسلوكها بشكل أساسي على ركيزة المادة الاساس وعلى مقدرتها على ترطيب المادة المدعمة (في حالة ان ركيزة المادة الاساس من نوع السائلة في عملية تصنيع المواد المركبة)، وتسمى مثل هذه الخاصية بقابلية الترطيب (Wett Ability) والتي يمكن تعريفها على أنها سائلة على مدى انتشارها على السطح الصلب [37]. وتعتمد طبيعة السطح البيني على نوع الترابط بين المادتين ومن أهم أنواعه :-

(a) الربط الميكانيكي Mechanical Bonding

يعتمد الترابط الميكانيكي على درجة التشابك للسطحين المتلامسين (مادة الأساس ومواد التدعيم) وقد تحتوي إحدى المادتين على ثقوب أو شقوق أو نتوءات يمكن أن تخترق أو تتداخل مع المادة الأخرى. ومن ضمن العوامل التي تؤثر على هذا النوع من الترابط تشمل تاثير الاحتكاك ومقدار خشونة السطح بين المادتين [37].

(b) الربط الكيمياوي Chemical Bonding

الرابطة الكيميائية هي الرابطة ألاقوى من بين انواع الروابط، اذ ويمكن استخدامها عندما تكون القوة وقوة القص قريبة او مقاربة من تلك الموجودة في المادة المتراكبة. ان النوع الأكثر أهمية من الربط هو الترابط التفاعلي (Reaction Bonding)، اذ يحدث هذا النوع عندما تنتقل الجسيمات من مادة إلى أخرى بين سطحين أو ذرتين وتتم السيطرة على هكذا عملية بواسطة الانتشار(Diffusion)، اذ يتم التحكم في نقل ذرات معينة فيها، فقد تؤدي المادة إلى الترابط الأساسي، أو قد يؤدي الى الانتقال المتبادل بينهما إلى تحسين الترابط وذلك باستخدام المواد اللاصقة (الرابطة) [38]. ومن هنا نستنتج بأن المواد المتراكبة تصنع بميزات جديدة اذ تجمع خصائص وصفات المواد المكونة لها وما الخرسانة الإسمنتية المسلحة المتكونة من الاسمنت والحصى والرمل والماء الا هي دليل تقريبي ومن الواقع القريب والملموس لتوضيح فكرة المتراكبات. وغالبا ما تضاف اليها قضبان حديدية لغرض التقوية والتدعيم. وبذلك فقد تعددت استخدامات المواد المتراكبة اذ انها شملت الكثير من النواحي العمرانية كالجسور والأبنية البسيطة والضخمة وصولا الى صناعة السيارات والمركبات الفضائية والطائرات، وان كل هذه الاستخدامات وتنوع التطبيقات نتيجة لما تملكه هذه المواد من ايجابية في الخصائص الفيزيائية الجيدة اذ تكون هي الاكثر ملائمة لتصنيع مثل هذه المواد المتراكبة وكمثال لهذه الخصائص، المقاومة الكبيرة وخفة الوزن والجمالية وغيرها كثير وغالبا ما يكون الجانب السلبي هو التكلفة [39]. اذ وتعد الراتنجات (Resins) ومواد التدعيم المضافة التي تدعم بها كالدقائق أو ألالياف النانوية هي المواد الرابطة بين المواد المتراكبة. وان مواد الارتباط التي تستخدم في هذه المتراكبات اكثرها هي من المواد العضوية مثل متعدد مثيل ميثااكريلك (PMMA) المستخدم في بحثنا الحالي كمادة اساس، كما لا يخفى على الكثير منا بان هذه فكرة المتراكبات المدعمة والمقواة بالدقائق والالياف النانوية اوبمواد اخرى لغرض اكسابها صفات وخصائص تعمل على التحسين من طبيعتها وقابليتها، هي فكرة ليست وليدة اليوم وانما سبقتها محاولات كثيرة في التاريخ وعلى مرِ العصور، وبالخصوص في بلدنا العراق العريق فقد تميزت حضارة وادي الرافدين به في ان المتراكبات كانت من اول الاستعمالات لهم من قبل لغرض تثبيت طبقات البناء الضخمة التي استخدموها في بناء الزقورات حينذاك [40] .

(3-2) تصنيف المواد المتراكبة Classification of Composites Materials

يتم تصنيف المواد بصورة عامة من خلال التصنيفات الأولية التقليدية الى ثلاثة اصناف هي المعادن و السيراميك والبوليمرات (Metals, ceramics and polymers) وهناك تركيز متزايد على الجمع بين المواد من هذه الفئات المختلفة، أوحتى المواد المختلفة داخل كل فئة، وبطريقة تحقق كلا من الخصائص والأداء الفريد لمثل هكذا فئة من المواد وكمثال لهذه المواد ما تسمى المتراكبات [41]. ويمكن تقسيم المواد المتراكبة بحسب نوع المادة الاساس ومن انواعها ما يأتي:-

1- متراكبات ذات ألاساس المعدني Metal Matrix Composites (MMCS)

يعد هذا النوع مادة متراكبة ذات اساس من المعدن النقي او من السبائك، ومثل هذه المتراكبات يتم تدعيمها بمواد قد تكون بهيئة (دقائقية أو شعيرية أوبشكل الالياف)، وذلك لاجل الحصول على مواد متراكبة تمتاز بخصائصها الميكانيكية الجيدة والملائمة لمختلف التطبيقات. وفي هذا النوع تكون مادة الاساس من الفلزات ذوات المطيلية (Ductile)، وتصنع مثل هكذا انواع من المتراكبات اما عن طريق صهرمادة الاساس ومزجها مع مواد التدعيم فيتم كبسهما في قوالب خاصة سوية. اوقد يتم بطلائها كهربائياً. ومثل هكذا متراكبات معدنية تمتازبقابليتها على التحمل الحراري العالي وهي ذات كثافة عالية، كما وانها تمتاز بالمقاومة العالية وذات معامل تمدد حراري واطئ ومتانة عالية وذات موصلية للحرارة عالية ايضا فضلاعن انها ذات استقرارية في الابعاد. وما يعاب عن تلك المواد بانها ذات كلفة اقتصادية باهضة الثمن [42] .

2- متراكبات ذات ألاساس البوليمري Polymers Matrix Composites (PMCS)

تعد هذه المتراكبات ذات الاساس البوليمري واحدة من اكثر انواع المتراكبات شيوعا،فقد شغلت هذه المتراكبات في الفترة الاخيرة حيزا من الاهتمام في مثل هذه المواد وبشكل كبير،نظرا لما تمتلكه هذه البوليمرات من خفة وزنية وتعدايضا من المواد الاعلى متانة. وقد تم استخدام مثل هذه المتراكبات كمواد اساس وتقوية لمختلف الالياف الصناعية ومنها الطبيعية. كالياف الكاربون والنايلون الخ. ومثل هكذا متراكبات يمكن تمييزها من خلال مقاومتها للصدمة وصلادتها عالية. ويمكن لهذه المواد القابلية على التشكيل بمختلف الاحجام والاشكال. وتكون مقاومة للرطوبة وللمواد الكيميائية وهي ذات عزل للحرارة والكهرباء جيدً، وذات تكلفة اقتصادية واطئة [43] .

3- متراكبات ذات اساس سيراميكي Ceramic Matrix Composites (CMCS)

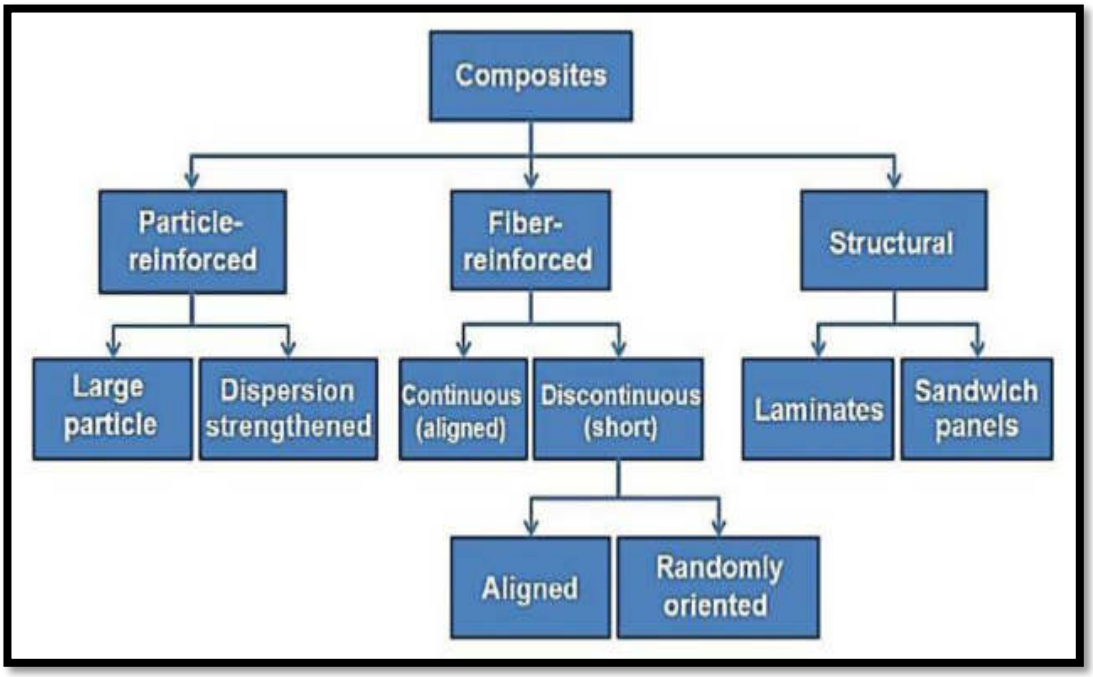
هذا النوع من المتراكبات تكون مادتها الاساس من المواد السيراميكية وعادة مايكون التدعيم فيها باستعمال الياف قصيرة اوبما يسمى (Whiskers). وكمثال عنها الاياف المصنعة من كاربيد السيلكون وايضا نتريد

البورون، وتمتازالمتراكبات السيراميكية بمقدرتها على تحمل الدرجات الحرارية والاجهادات العالية، وهكذا امريجعل من هذه المواد مقاومة للتأكسد، وذات متانة عالية وهي ذات معامل تمدد حراري يكون واطئا [43] .

(1-3-2) تصنيف المتراكبات وفقاً لنوع مواد التقوية والتدعيم:-

Classification of composites according to the type of reinforcement materials

ويمكن توضيح المواد المتراكبة بحسب نوع مواد التقوية بمخطط كما في الشكل (2-2) وتصنف الى :-



الشكل (2-2):- مخطط يوضح أنواع مواد التدعيم للمتراكبات بأشكال مختلفة من مواد التقوية [43].

a– مواد متراكبة مدعمة بالألياف **Fibers Composite Materials**

ان الالياف عبارة عن شعيرات لمواد تمتاز بخصاصها الميكانيكية العالية وعادة ما تكون بشكل دائري المقطع على الرغم من امتلاكها اشكالا اخرى في بعض الاحيان فقد تكون ذات مقاطع مُستطيلة أومُربعة أو سداسية، اذ وكلها في نهاية المطاف تستعمل لاجراء تحسينات وزيادة في خصائص المواد الميكانيكية، وان الالياف تمتلك متانة للشد عالية (High Tensile Strength)، ومعامل عالي للمرونة وذات كثافة مُنخفضة (Low Density). ومن الممكن ان تكون مادة الليف هذه من السيراميك كالياف الزجاج اوكاربيد السليكون او الكاربون وقد تكون لدائنية كالياف الكفلروقد تكون من الفلز وتستعمل في هيئة اسلاك مثل اسلاك النحاس او الفولاذ [42].

b– مواد متراكبة مدعمة بالقشور (الصفائح) Flakes Composite Materials

تمثل المتراكبات المدعمة بالصفائح نوعا اخرمن المتراكبات المستعملة في تطبيقات عديدة، فقد يستعاض بها عن ألالياف، فان وضع الصفائح في مادة الاساس قد تكون بطبقات مستوية متوازية اذ انها تعطي خصائص متماثلة باتجاهين ضمن المستوي الواحد، ان التراكب بين الصفائح للمادة المتراكبة تعطي نوعا من الحواجز لعبورالابخرة والسوائل والتي هي قد تقلل من احتمالية الفشل الميكانيكي للمواد الحاصل نتيجة التغلغلْ. وبمقارنة نوع التقوية هذا مع التقوية بالالياف فان عملية تقوية الصفائح تُعطي معاملات مرونة نظرية اعلى من من معاملات مروتة المواد التي يكون نوع التقوية فيها من الالياف. وهناك عدة انواع من الصفائح كصفائح الالمنيوّم والنحاس وصفائح المايكا والصفائح الكرافيتية والصفائح الداخلة في الدوائرالالكترونية ومقدمة القذائف المخروطية والصفائح الزجاجية وغيرها [43].

c- المواد المتراكبة المدعمة بالتشتيت Dispersion Reinforced Composite

مثل هكذا نوع من المتراكب ينتج عن طريق التوزيع او التشتيت للدقائق المستقرة ذات الاحجام الصغيرة في مادة الاساس للمتراكبات ويكون بشكل عشوائي، فلذلك ستكون مقاومة المادة والخواص الاخرى لها عادة متماثلة ومن جميع الاتجاهات. ومقدار حجم الدقائق عادة ضمن مدى (0.01-1 μ m). وهي التي تعمل على عرقلة حركة الانخلاعات الحاصلة عند الدرجات الحرارية العالية. وبتركيز حجمي بحدود (15%) وتكون موزعة في الوسط وبدقة في المادة الاساس، فتؤدي الى زيادة حد المرونة كونها ستقلل الاجهادات التي تسلط على المادة الاساسية ومثل تلك الدقائق الاكاسيد الفلزية كأوكسيد الالمنيوم. ان عملية التقوية والتدعيم بهذه الطريقة تجعل المادة الاساسية هي التي تظهر قوة ومقاومة للمتراكب [44].

d– مواد متراكبة مدعمة بالدقائق Particulate Composite Materials

تشابه هذه المواد، المواد المتراكبة بالتشتيت ولكنها قد تختلف عنها في حجوم الجسيمات والدقائق والجسيمات والكسورالحجمية التي تتراوح بين (20- 40%) وقد تم تحسن مواصفات المتراكبات الميكانيكية. في راتنجات (Resin) ذات اللزوجة وباستعمال دقائق الحشوات (Fillers) وقد تؤدي هذه الحشوات الدقائقية الى جساءة الوسط والى تحسينات في معاملات التمددالحراري والى زيادة في مقاومة المواد الحرارية ومقاومة الزحف (Creep) والصدْمة(Impact). وتكون هذه الحشوات على انواع واشكال مختلفة فمنها الكروية او القشرية اوالإبرية او الخطية، اذ ان تحسين مواصفات المواد المتراكبة يعتمد على خصائص تلك الحشوات كالتأثر الحجمي والسطحي كذلك، وعلى طريقة ترتيبها في مادة الاساس ومن الامثلة لهكذ مواد دقائق الكربون المستخدمة لتقوية المطاط [1] .

(4-2) البوليمرات Polymers

البوليمرات عبارة عن جزيئات كبيرة تم تكوينها عن طريق ربط أعداد كبيرة من جزيئات صغيرة وإن الجزيئات الصغيرة التي تتحد مع بعضها البعض لتشكيل جزيئات مكررة تدعى بالمونومرات (monomers) وان مجموعة التفاعلات التي تجمع بينها تدعى بعملية البلمرة (polymerizations)، وقد يكون هناك مئات أوآلاف أو عشرات الآلاف أو أكثر من جزيئات المونومير (monomer) المرتبطة معا في جزيء بوليمر، وتستخدم البوليمرات في مجموعة واسعة من التطبيقات مثل الطلاء، والمواد اللاصقة، والمواد الهندسية والهيكلية، للتعبئة، وبعض الملابس،هناك الآن طلبات متزايدة للمواد عالية التخصص لاستخدامها في التطبيقات البصرية والإلكترونية وتم تحديدها على أنها تتمتع بإمكانيات خاصة في هذا الصدد [45] .

(1-4-2) تصنيف البوليمرات Polymers Classification

يتضمن هذا النوع ثلاث اصناف وهي [46]:-

(a) التصنيف المعتمد على مصادر البوليمرات

Classification depend on the Origins of Polymer

ويمكن تصنيف البوليمرات من حيث مصادرها الى ثلاثة أقسام رئيسة وهي كالاتي :-

1- البوليمرات الطبيعية Natural Polymers

تقسم هذه البوليمرات الى بوليمرات من مصدرعضوي اذ وانها تعد منتجات طبيعية نباتية أو حيوانية ومن أمثلتها السليلوزوالنشأ والصمغ العربي والقطن والمطاط الطبيعي والحرير والصوف وكذلك الشعر والجلد وغيرها. اذ تكون هذه البوليمرات باهضة الثمن بسبب صعوبة الحصول عليها فلذلك فان استخداماتها ستكون محدودة نسبيا، وكذلك الى بوليمرات من مصادرغيرعضوية كالزجاج .

2- البوليمرات الطبيعية المحورة (شبه صناعية) Modified Natural Polymers

يعد مثل هكذا نوع من البوليمرات من المواد المعاد تصنيعها بالأصل من البوليمرات الطبيعية واذ تشتمل على بعض من بوليمرات طبيعية التي تجرى عليها بعض التحويرات أما عن طريق تغيير التركيب الكيميائى لها كادخال مجاميع جديدة في البوليمر، أو بتغيير التركيب لبعض المجاميع الفعالة الموجودة فيه أو من خلال تطعيم البوليمر الطبيعي على البوليمر الصناعي والعكس بالعكس. ومن امثلة البوليمرات الطبيعية المحورة الصوف الصناعي والقطن المطعم بألياف الأكريليك ومشتقات السليلوز وغيرها.

3 - البوليمرات المصنعة Synthetic Polymers

ومثل هذا النوع من البوليمرات يجرى تحضيرها من المركبات الكيميائية البسيطة اذ انها تمثل الغالبية العظمى من البوليمرات المهمة صناعيا. اذ انها تشتمل على البلاستيك المختلفة والمطاط الصناعي والألياف والجلود الصناعية واقمشة النايلون وبعض الاصباغ الاخرى وغيرها [47].

(b) التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمرات :-

Classification depend on the Chemical Nature of the Polymers

ويوجد هنالك ثلاثة أنواع من البوليمرات بالاعتماد على التركيب البنائي لها وهي [48]:-

1- البوليمرات العضوية (organic polymers) :- ويتم تحضيرها من المركبات العضوية أو أنها تنتج من مصادر عضوية، اذ تعد البوليمرات هذه أكثرها أهمية في الصناعة في وقتنا الحاضر.

2-البوليمرات غير العضوية (inorganic polymers):- اذ تتكون هذه البوليمرات عادة من المركبات غير العضوية. اذ تتكون سلاسلها الجزيئية البوليمرية عادة من السيليكون (Si) فقط أوالنيتروجين (N) أو الفوسفور (P) والنيتروجين(N) سوية أومن البورون (B) والنيتروجين (N) معا ايضا، اذ تمتاز بمقاومتها العالية للحرارة ولفعل المواد الكيميائية.

3-البوليمرات العضوية–غير العضوية:- اذ يشتمل هذا الصنف على البوليمرات التي تتكون من الوحدات التركيبية التي تحتوى على البعض من العناصر المعدنية فضلا عن وجود البعض من المجاميع العضوية. اذ تمتاز هذه البوليمرات بالمقاومة الجيدة للحرارة، ومن الأمثلة على هذا الصنف البولي سلفون .

(c) التصنيف التكنولوجي البوليمرات Technological Classification of polymers

1.البوليمرات المطاوعة للحرارة Thermoplastic Polymers

يتضمن هذا الصنف من البوليمرات التي يصاحب صفاتها تغير بتأثير الارتفاع بدرجات الحرارة، فبتأثير الحرارة تتغيرويمكنها ان تتحول إلى منصهرات، وعندما تقترب درجات الحرارة من درجة الانتقال الزجاجي (Tg) ستصبح مرنة ومن ثم تزداد مرونتها بتحولها إلى منصهرات تكون لزجة، بينما عند انخفاض درجة حرارة المنصهر ستسترجع حالتها الصلبة القوية بسبب تقييد حرية الحركة الانتقالية للسلاسل البوليمرية، وتصبح مقتصرة على الحركة الموضعية فقط [49]. وبصورة عامة فإن صفات هذه البوليمرات المطاوعة للحرارة من الممكن أن تتغير وذلك بتغير طول السلاسل المفردة (Individual Chains)، أي بمعنى تغيير شكل هذه السلاسل وهيئتها، والمجاميع الجانبية على السلاسل، والحلقات الجزيئية للعمود الفقري للسلسلة وقوى

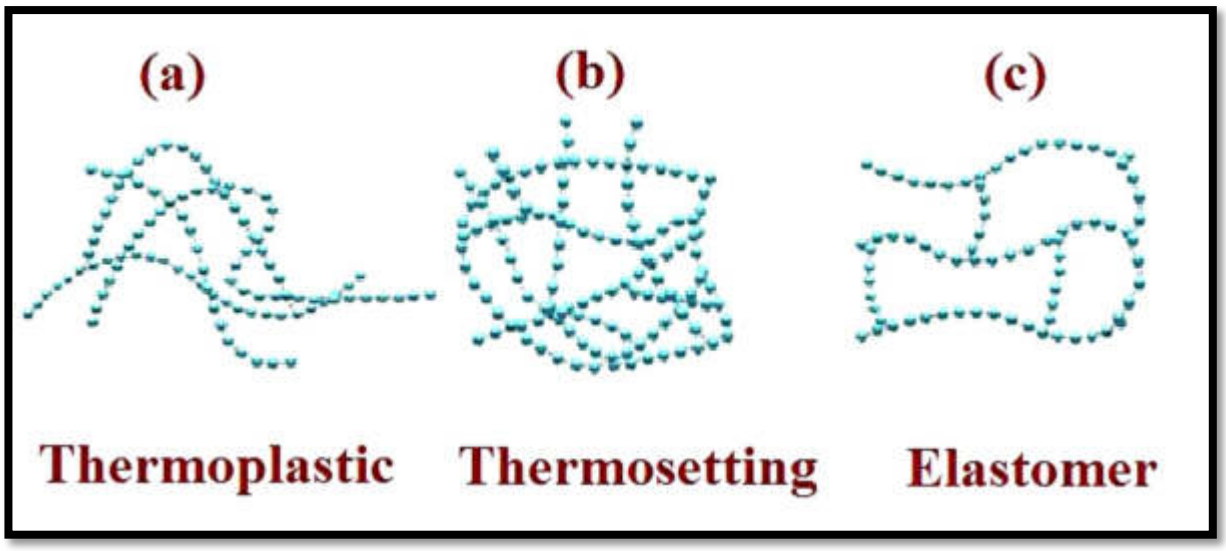
فاندرفالز(Vander Waals Forces) ما بين السلاسل جميعها ستزيد من درجة حرارة الانصهار ومن امثلة بوليمرات هذا الصنف بولي ميثيل ميثااكريلايت (PMMA)، وتمتاز هذه المواد المطاوعة للحرارة بميزات ومنها (انها مواد من ذوات الصلادة العالية، وانها من ذوات المقاومة العالية لإجهادات الكسر، كما ان لها قابلية على التمدد والاستطالة [50].

2. البوليمرات المتصلبة بالحرارة Thermoset Polymers

تعاني بوليمرات مثل هكذا نوع من تغيرات كيميائية عند تسخينها مما تؤدي الى التشابك بين سلاسلها البوليميرية وتصبح بعد معاملتها الحرارية غير ذائبة وغيرقابلة للانصهار ورديئة التوصيل للحرارة. اذ وان البوليمرات المتصلبة بالحرارة تملك قوة وجساءة أكثر من البوليمرات المطاوعة للحرارة، وبصورةعامة يمكن أن تستعمل هذه البوليمرات عند درجات حرارية عالية (اي عندما تكون الاستقرار الحراري العالي ويعود ذلك الى ان الجزيئات ذات ربط تشابكي كثيف، وتكون غير بلورية وذات درجات انتقال زجاجي عالية، وتتميز بالجساءة (Stiffness) والقوة (Strength)، وانها مقاومة جيدة للزحف، تمتاز بخصائص كهربائية عالية وعزل حراري عال (عزلية عالية)، لا تذوب في جميع المذيبات، لكنها تميل الى الانتفاخ في المذيبات القوية [48].

3. البوليمرات المرنة المطاطية Elastomers Polymers

من خصائص هكذا مواد والتي تمتاز بالاستطالة والقابلية على التمدد(الاستطالة) و(التقلص) الانكماش، اذ ان قابلية هذا الصنف من البوليمرات لإظهار صفات المرونة تعتمد على قابلية الجزئيات ذات السلاسل الطويلة على المرونة الموجودة في وضعيات ملتفة على بعضها وبهيئة عشوائية، بحيث ويمكنها أن تمتد إلى ضعف طولها الأصلي والعودة إلى طولها (الأصلي) ومن امثلتها المطاط الطبيعي والبولي يوريثان، بيوتادين وغيرها. ومن ابرزميزات هذا النوع (انها تملك درجة انتقال زجاجي (Tg) (واطئة)، كما وان جزيئات مثل هذه المواد تكون ذات التواء عال جدًا[51].



شكل (2- 3) :- انواع تراكيب السلاسل البوليمرية بحسب الخصائص التقنية (التكنولوجية) [52].

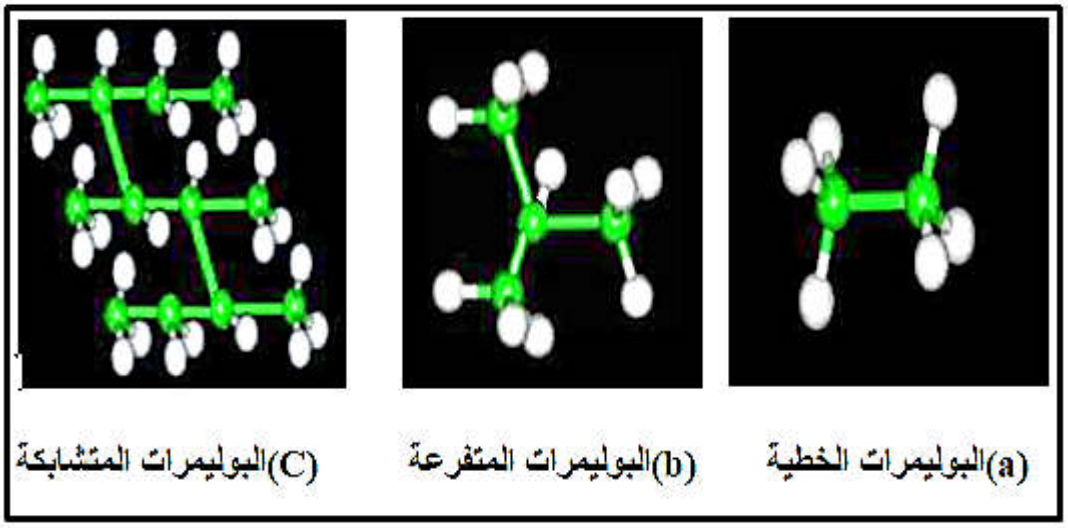
(d)التصنيف اعتماداً على الشكل الهندسي للبوليمر:-

Classification depend on the geometry of the polymer

1 - البوليمرات الخطية (Linear Polymer):- وفي هذه البوليمرات تكون الوحدات التركيبية مرتبطة مع بعضها بشكل خطي متواصل وتحتوي على قوة ربط فان درفالز بين السلاسل كما موضح في الشكل (2-4-a)، ومثل (البوليسترين والبولي (كلوريد الفينيل) والنايلون والبولي إيثيلين).

2- البوليمرات المتفرعة (Branched polymers):- وتتكون هذه البوليمرات اما بسبب استخدام مونومرات متعددة المجاميع الفعالة اوبسبب حدوث بعض التفاعلات الجانبية، اذ تكون جزيئة البوليمر بشكل متفرع ويختلف التفرع من اذ طول الفرع الجانبي وموقعهً على سلسلة البوليمر فقد تكون هذه الفروع مرتبة بشكل صليبي على السلسلة الرئيسية او بشكل مشطي او سلمي كماهو موضح في الشكل(2-4-b) ومثال على ذلك (LDPE)&(HDPE).

3 - البوليمرات المتشابكة (Cross-linked Polymers):- وتكون السلاسل متصلة بوساطة اواصر تساهمية، وغالبا ما يتحقق بإضافة جزيئات أو ذرات تشكل روابط تساهمية بين السلاسل،كما في الشكل (2-5-C)، وهناك العديد من أنواع المطاط يملك مثل هكذا تركيب [53,54] .



الشكل (2-4):- انواع تراكيب السلاسل البوليمرية [55].

(e) التصنيف اعتمادا على تجانس البوليمرات:-

Classification depend on the homogeneity of polymers

1- البوليمرات المتجانسة (homogeneous Polymers):- إذا كان البوليمر يحتوي على نفس النوع من المونومرات (monomers) فيُقال عنهُ بانه بوليمرمتجانس،كماهوالحال في poly ethylene therphethals

–A-A-A-A-A-A -

2- البوليميرات المشتركة (Copolymers):- عندما تكون لبنات بناء البوليمر أكثر من نوع واحد، كما هو الحال في البوليمرات والمطاط.

3- البوليمرات المتناوبة (Alternate polymers):- وتصنع بعض البوليمرات مثل النايلون من اثنين من المونومرات (monomers) ولكن يجب أن يتناوب هذان النوعان من المونومرات إذا كانا سينتجان بوليمراً واحداً اذ يتم تعريف هذه الأنواع من البوليمرات أيضا على أنها بوليمرات متجانسة.

-A-B-A-B-A-B-A-B-

4- الخلائط البوليمرية (Blends Polymer):-

وتحتوي على اثنين أوأكثر من أنواع البوليمرات ويتالف من مزج بوليمرين او اكثر بشرط ان يكون هناك تجانس بينهما [56, 57] .

(2-4–2) خصائص المواد البوليميرية Properties of polymeric materials

يمكن تصنيف المواد البوليميرية بحسب طريقة تأثرها ببعض المؤثرات الخارجية كدرجات الحرارة والمؤثرات الميكانيكية وغيرها كثيراذ ويمكن تصنيف خصائصها ايضا كما يلي [58] :-

(a) الخصائص الفيزيائية والكيميائية للبوليمرات

Physical and chemical properties of polymers

يتطلب استخدام البوليمرات في أي مجال من مجالات العلوم والتكنولوجيا دراسة الخصائص المتعلقة بهذه الاستخدامات، لأن فهم التركيب الفيزيائي للبوليمرات يوفر لنا العديد من الخصائص لجعلها ملائمة لاستخدامها في التطبيق المناسب لها، كالشفافية والمرونة وامتصاص الصبغة، ومقاومتها للظروف البيئية المختلفة مثل التشققات الحاصلة تحت ضغط معين، من أجل تصنيع بعض المذيبات العضوية، وان العديد من الخصائص الميكانيكية المختلفة التي يتطلبها الاستخدام الفعلي لهذه البوليمرات، يتطلب فهم الخصائص الفيزيائية للتركيب الكيميائي للبوليمرايضا، ويمكن إجراء العديد من التحسينات على البوليمر من خلال الطرق الكيميائية أو التكنولوجية، بحيث يُتمكن التخلص من العديد من أوجه القصورفي تركيبة البوليمر[59]. وكما يضاف عليها عدة مميزات، كعدم نفاذيتها للسوائل والغازات، والمقاومة الكيميائية للمذيبات وكذلك مقاومتها للأشعة فوق البنفسجية، فلذلك اصبحت البوليمرات اليوم تُستخدم في صناعة الألبسة التي ليس لها صفة النفاذية وفي مجال التعبئة وفي المعلبات الحافظة وفي قواريرالمختبرات وفي صناعة الكابلات وغيرذلك كثير [58].

(b) الخصائص الحرارية Thermal properties

كما ويلاحظ أن بعض البوليمرات (المواد البلاستيكية في الغالب) تنصهرعند تعرضها للحرارة العالية. ويطلق على تلك البوليمرات المتلينة حرارياً (Thermoplastics). وتُعد (متعددة الإيثيلين ومتعددة البروبيلين) التي منها تُصنع عُلب العصائر والألبان وأكياس التسوق وعلب حفظ الأطعمة وغيرها) كأمثلة على هذه الأنواع من البوليمرات، ولكن بالمقابل تشكل هذه الخاصية ميزة لهذه المواد، اذ يمكن تشكيلها بعد صهرها بإستخدام وسائل صناعية مختلفة عليها كالحقن والبثق والضغط وغيرهاعلى غرارالمتبع في تصنيع المعادن، إلاَّ أن درجات الحرارة المستخدمة لصهرالمواد البلاستيكية أقل بكثير من ذلك وتتراوح بين (80-300)°C. أما المواد البوليمرية المتصلدة حرارياً (Thermosetting) فهي ألاقل استخداماً من المواد المتميعة حرارياً كما وان عمليات تصنيعها وتشكيلها مختلفة جداً، اذ يتم تشكيلها عندما تكون بحالة طرية قبل أن تتصلب تحت تأثير حرارة التسخين والمواد الكيميائية المضافة التي تحرض على تفاعل البلمرة وبمجرد تشكيل هذه المواد لايمكن إعادة صهرها مرة اخرى، وبالتالي فإن تشكيلها يتم لمرة واحدة فقط. لوحاولنا تسخين هذه المواد فإنها ستحترق

وتتفكك، اذ و يطلق على هذه المواد تسمية راتنجات وذلك لاجل تمييزها عن باقي المواد البلاستيكية، اذ انها تصنع على هيئة مواد لاصقة أو على هيئة طلاءات [58].

(c) الخصائص الميكانيكية **Mechanical properties**

تنجح البوليمرات في أدائها للأغراض المطلوبة منها جزئياً من خلال سهولة إعطائها الأشكال المطلوبة (أكثر في الحالة المنصهرة) فهي لدنة كاسمها (اللدائن)، وتتراوح لدونتها بين الحالات الشديدة الصلابة والقابلة للكسر إلى الحالات شديدة الطراوة (عجينية) أو الى المطاطية. وتصف الخصائص الميكانيكية للبوليمرات سلوكياتها تجاه التأثيرات الميكانيكية مثل الضغط، السحب، الفتل، الصدم. وبصورة أخرى معرفة ما إذا كان تركيب وشكل البوليمرسيبقى ثابتاً مع مرورالزمن حتى لوتعرض إلى بعض المؤثرات. تفضل بعض البوليمرات عن غيرها بسبب ثباتها البعدي (كمواد البولي إسترالعطرية)، ويفضل بعضها بسبب مرونته التي تضفي عليه قدرات عالية على امتصاص الصدمات كما هو الحال في المواد المطاطية التي تستخدم في الإطارات والأحذية والفرش والألياف اللدنة (كالبولي يوريثان) وتخضع بعض البوليمرات إلى ظاهرة التحول الزجاجي، فتكون ذات قساوة وصلابة، ولها قابلية الكسركالزجاج بينماعند رفع حرارتها لدرجة أعلى من درجة تحولها الزجاجية ستصبح لينة واكثر لدونة [58].

(3-4-2) مادة الاساس بولي ميثيل ميثااكريلايت.

Material Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA)

خصائص، تطبيقات وعيوب بوليمر البولي ميثيل ميثاكريلات (PMMA):-

Properties, applicaition and disadvantages of Poly (Methyl Methacrylate)

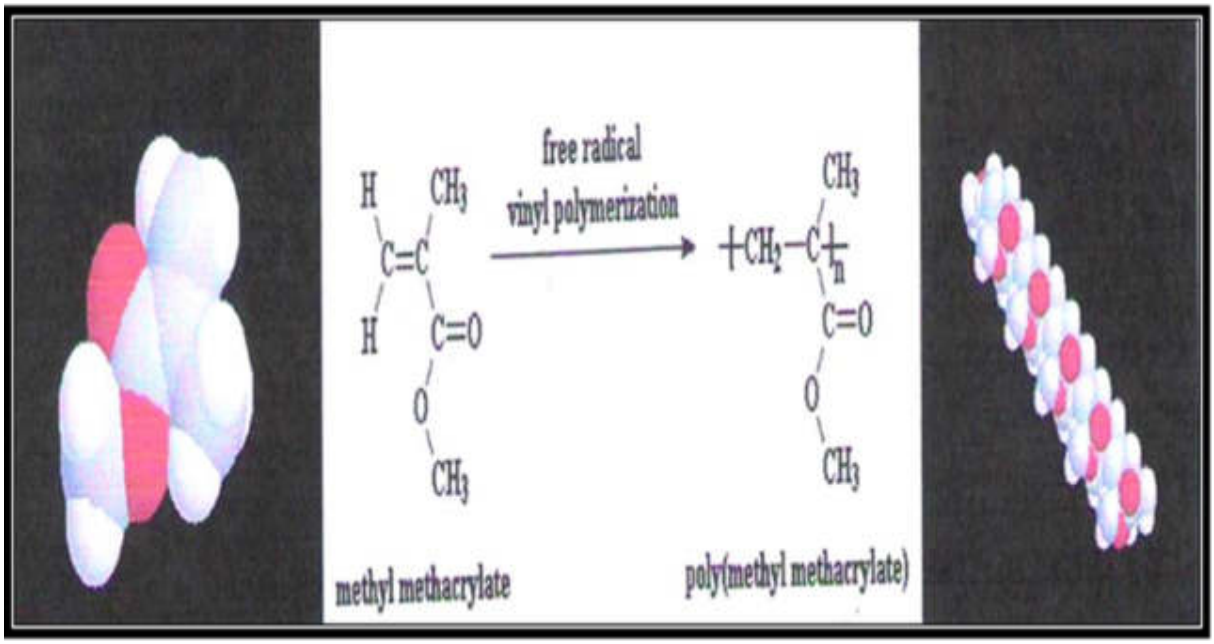
ان تسمية (PMMA) هو مختصرحروف أوائل إسم البوليمر(Poly Methyl Metha Acrylyte)، وتعود صيغته وتسميته الكيميائية هذه وفقا لنظام (IUPAC) وهوالمختصرلنظام (الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية) (International Union of Pure and Applied Chemistry)، وهو بوليمرمن نوع لدن حراريا غيرمتبلور، ويتم إنتاجه عن طريق بلمرة الإضافة للميثيل ميثاكريلات، ويتمتع بخصائص بصرية جيدة، لكنه من جانب اخر يكون ذو مقاومة ضعيفة للخدش. كما وانه يتمتع بثبات جيد للأبعاد لكون ان السلاسل البوليمرية له تكون صلبة. وله صفة المقاومة الجيدة للطقس، ومستقر للأحماض والقلويات. فلذلك يتم مهاجمته بواسطة العديد من المذيبات العضوية، كما وله قوة تأثير جيدة أعلى من تلك الموجودة في الزجاج أوالبوليسترين.وكما له صفة الشفافية الأفضل التي يمتاز بها لذلك فانه يدعى (بالأكريلك)، وهو يعتبرمن اللدائن

الحرارية المتاحة تجاريًا. وكما يُمكن عدهُ (PMMA) بلاستيك شفاف عديم اللون، أي انه ينقل الضوء وبشكل مثالي تقريبًا قد يصل الى (92%)، مما يجعلها مناسبة للعمل كقناة نافذة شفافة للضوء المرئي. ويستخدم على نطاق واسع في العديد من التطبيقات التكنولوجية بسبب توليفة فريدة من الخصائص البصرية الممتازة مع الخمول الكيميائي، وبعض الخصائص الميكانيكية الجيدة، والاستقرارالحراري،والخصائص الكهربائية، كماوله صفة سهولة التشكل [60].

ومن ضمن خصائصه البارزة ايضا يشتمل على كونه مادة مقاومة للطقس كما وإن وجود مجموعة الميثيل المجاورة (CH_3) في بنية البوليمر يمنعها من التراص بشكلٍ وثيق قوي بطريقة بلورية، وكذلك يمنعها من الدوران بحرية حول ساندات الاواصرمن نوع (C-C)، هذا فيما يخص تطبيقاته الأولية، ثم فيما بعد فقد تم تطبيق البوليمرخلال الحرب العالمية الثانية، عندما تم استخدام (PMMA) كنوافذ للطائرة وفي المظلات الفقاعية في أبراج البندقية والمراقبة.اذ يُعد(PMMA) بوليمرًا واعدا لكثيرمن التطبيقات المختلفة منها البصرية والفضائية وأجهزة الاستشعارعن بعد،والفواصل التحليلية، والأجهزة الموصلة وغيرها كثيرمن التطبيقات العملية[61].وكمالهPMMA)اسماءأتجارية لكونه يُنسب الى فِئة البوليمرات (Plexiglas, Lucite)، فينلدين (اكريليك)، وان بنية صيغة المونيمر(PMMA) الكيميائية هي كالاتي:-

$$[-(CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)]$$

كذلك ويمتاز(PMMA) بالشفافية والمتانة والمرونة العالية وبمقاومته للتآكل والأشعة الفوق بنفسجية وذات معامل انكسارعالي وخصائص العزل الجيد، خفيف الوزن له كثافه تتراوح ($1.15\text{-}1.19\ g/cm^3$) وهي اقل من نصف كثافه الزجاج (PMMA)، وبشكل خاص يسمح بدقة التصاميم البصرية المعقدة لتصنيعها بسهولة، وغيرمكلف[62]. وقد استخدم (PMMA) وهوعلى شكل جزيئات عديمة اللون مما يجعلها مهمة جدًا عند استخدامها مع الأصباغ العضوية،وانه ذوصيغة كيميائية n ($C_5O_2H_8$)، وذو نقطة انصهار ($213^{\circ}C$) ومعامل انكساره قريب من الزجاج (1.49)، وزنه الجزيئي ($84000g\backslash m_0$)، ويكون معدل امتصاص الماء له منخفض جدًا اذ يعد (PMMA) المستخدم في دراستنا هنا من نوع السائل اللزج والمطاوع للحرارة، يذوب في الكلوروفورم، ولايذوب في الماء، وكما يتم الحصول على (PMMA) بوساطة بلمرة المونومر (MMA)، كما هو موضح في المخطط والصيغة الكيميائية له وكما في الشكل (2-5)[63].



الشكل (2-5):- مخطط الحصول على (PMMA) من (MMA) وصيغته التركيبية الكيميائية [59].

وكما وان للبوليمر بولي ميثيل ميثا اكريلايت (PMMA)عدة خصائص ومن اهمها في الجدول (2-1):-

الجدول (2- 1) :- أهم خصائص بوليمر (PMMA) [64].

Parameters	PMMA
Chemical formula	$(C_5O_2H_8)_n$
(Tg)	379K،106°C
Refractive index	1.49
Density (g/cm^3)	1.2
Melting point (° C)	160 ° C
Molecular weight Mw (g /mol)	Varies
Tensile stress	(8–12) MPa
Hardness shore -D	80
Transmission Visible	(80-930)%

وكما يُعد (Poly methyl methacrylate) اليوم من اهم المواد المكونة اذ انه يستخدم في كثير من البحوث نظرا لمتانته العالية وخفة وزنه، وهو من اكثر المواد البوليميرية المستعملة بكثرة في البحوث ويُعزى ذلك لاسباب وخصائص عديدة ومهمة جدا يمتلكها هذا البوليمرومنها:-

1- عدم قابليته على التحلل في الماء.

2 - ذو شفافية لابأس بها مقبولة.

3 - ذات قوة تحمل ميكانيكية.

4- مقاوم كيميائيا اضافة كونه مقاوم جيد للتآكل والاستهلاك.

5- ليس له لون.

6- للبوليمر خصائصه في العزل الحراري والكهربائي الجيدين [65].

وعلى الرغم ما لهذا البوليمر(بولي ميثيل ميثاكريلات) (PMMA) من فوائد وتطبيقات وخصائص فعالة كثيرة لاحصر لها لدرجة انه اجتذب الكثير من الاهتمام. الا انه من جانب اخر فعليه بعض العيوب والمآخذ قد تآخذعليه، ومنها التقصف والمقاومة الكيميائية المنخفضة التي يمكن القضاء عليها عن طريق التعديل الكيميائي أو الفيزيائي. وانه يحتوي ايضا على المجموعات (hydrophobic methylene) الكارهة للماء كـ(الميثيلين). وايضاعلى (hydrophilic (carbonyl) groups) وكذلك يحتوي على مجاميع محبة للماء (كاربونيل) وفي كل وحدة واحدة منهما [65].

(5–2) المواد النانوية Nanomaterial's

ويمكن تعريف المواد النانوية على أنها تلك المواد التي تتراوح مقاييس أحد أبعادها او أبعاد حبيباتها بين (1-100 nm) وقد أدى صغر احجام تلك المواد الى أنّ تسلك سلوكا يختلف عن المواد الداخلية (اذ تتوافر فيها صفات وخصال شديدة التميزعن تلك المواد التقليدية كبيرة الحجم، والتي تزيد ابعادها عن (1-100 nm)، اذ لايمكن أن تكون مجتمعة في المواد التقليدية والمواد النانوية هي مواد البناء الأساسية للقرن الحادي والعشرين والركن المهم في تكنولوجيا القرن الحادي والعشرين هو(تكنولوجيا النانووتكنولوجيا المعلومات والاتصالات والتكنولوجيا الحيوية)، والتي تعد مقياسا لتقدم حضارة الامم و مؤشرا لنهضتها. وقد تختلف المواد النانوية من ناحية المصدر اذ تختلف باختلاف نسبها كأن تكون مواد عضوية اوغيرعضوية اومواد طبيعية او مصنعة، هذا وان المواد الهندسية المعروفة مثل العناصر الفلزية وسبائكها وأشباه الموصلات والاكاسيد جميعها تعد مواد نانوية من مصادر طبيعية ومصنعة [66].ويمكن ان تصنف المواد النانوية وفقًا لأساليب مختلفة وفقًا للأبعادْ

(X, Y, Z)، ووفقًا لشكلها كذلك وحسب طريقة تكوينها،وقديتم تصنيف المواد النانوية وفقًا لأبعادها إلى أربعة فئات [67]:-

1- (Zero-dimension (quantum dot)،البعد الصفري (نقطة الكم) .

2- (One-dimension (quantum wire)،البعد الواحد (السلك الكمي) .

3- (Two-dimensions (quantum well)، ذات البعدين (البئرالكمومي) .

4- (Three-dimensions (bulk)، ثلاثي الأبعاد (السائبة) .

ومن اهم خصائص كل صنف منها يكون على النحو الاتي:-

a – مواد نانوية أُحادية الأبعاد One Dimension Nanomaterial's (1D)

وهي المواد التي تمتلك على الاقل بعد واحد في المقياس النانوي أي ان احد ابعادها يقل عن (100nm) لذا سميت بالمواد النانوية أُحادية الابعاد ومن انواعها اسلاك ذات اقطار صغيرة جدا اذ ان نسبة طولها الى عرضها تزيد عن (1000) مرة لذا فيمكن ان تكون ضمن المواد ذات البعد الواحد وكذلك الانابيب النانوية تجمع عدد كبير من الخصائص الميكانيكية والكيميائية والفيزيائية غيرالمألوفة وكذلك خصائص مميزة كالقدرة على التوصيل الكهربائي الفائق والحراري.وكلا من الاسلاك والانابيب النانوية أصبحت تدخل في تصنيع مكونات الخلايا الشمسية والشرائح الالكترونية، واجهزة الاستشعارعن بعد وفي الاجهزة الالكترونية الدقيقة.

b- المواد النانوية ثنائية الابعاد Two Dimension Nanomaterial's (2D)

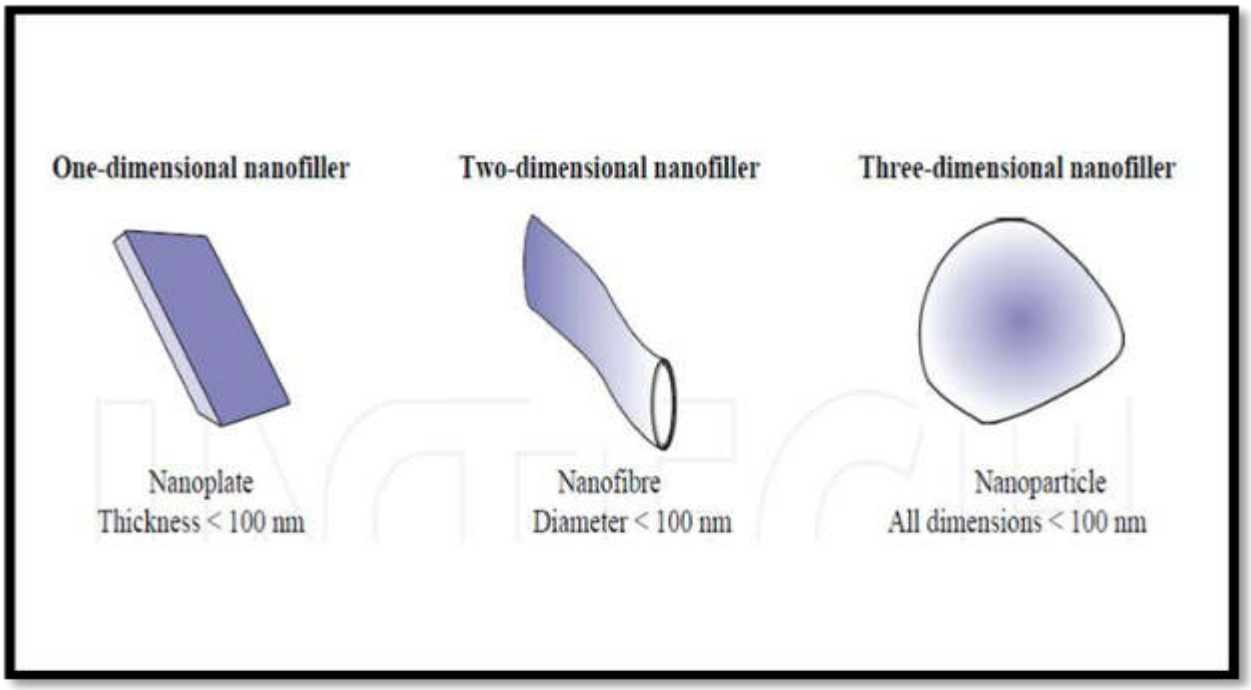
هي المواد التي تمتلك في المقياس النانوي بعدين، اذ تعد الاغشية الرقيقة انموذجا مهما لتلك الفئة من المواد ومن امثلتها المواد النانوية المستخدمة في طلاء الاسطح.

C- المواد النانوية ثلاثية الابعاد Three Dimension Nanomaterials (3D)

هي مواد تمتلك ثلاث ابعاد في المقياس النانوي وتشمل مساحيق الفلزات والمواد السيراميكية فائقة النعومة و هذا النوع من المواد النانوية سواء كانت بهيئة مساحيق او حبيبات تتصدر قائمة الانتاج العالمي من المواد النانوية وذلك لتعدد استخداماتها في المجالات والتطبيقات التكنولوجية الحديثة.

d - المواد النانوية الصفرية (0D) Zero Dimension Nanomaterials

هي المواد التي تكون جميع ابعادها في مقياس النانو صفرًا [67,68].



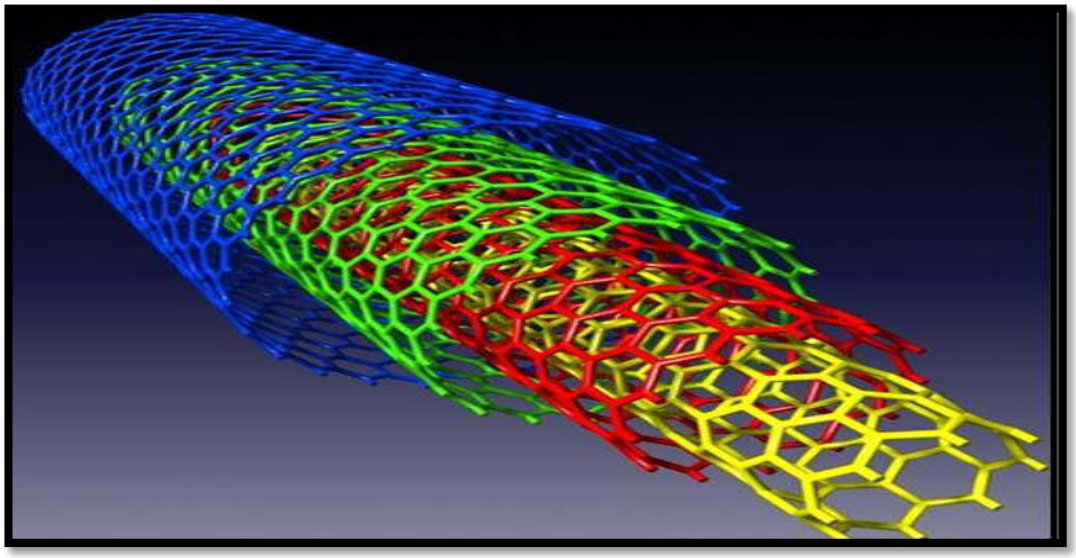
الشكل (2-6) :- انواع الالياف النانوية [69].

(2-5-1) أنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية

Nanomaterial's Carbon nanotubes (CNTs)

انابيب الكربون النانوية (Carbon nanotubes) ويرمز لها اختصارًا (CNTs) وتعرف بانها تلك الجزيئات من عنصرالكاربون، انتماءها الكيميائي من عائلة الماس والكرافيت. اذ تظهركثيرا من الخصائص والسمات الرائعة شأنها شان الأخريات من الدقائق النانوية. ومن ابرزتلك الخواص منها الميكانيكية والكهربائية والحرارية والضوئية، ومن جانب اخر لأبرزاستخداماتها فيُتوقع الاستخدام الكبير لها في التطبيقات الالكترونية النانوية وذلك لما تملكها من قوة وخواص ميكانيكية عالية جدا، فانها تدخل في تقنيات لتدعيم البوليمرات. اذ تُعد انابيب الكربون بمثابة الاسطوانة الفارغة وبشكل مقارب لهيئة الانابيب وبحجم النانومتر، وانها تتالف من مجاميع ضخمة من هياكل سداسية الابعاد مؤلفة من ذرات الكاربون، وان ظاهرة الانابيب هذه تعد ظاهرة طبيعية فيزيائية تم الرصد لها عام (1991)لأول مرة من قبل شركة يابانية لصناعة الالكترونيات (NEC) ،هذا وقد تم ذلك على يد العالم (Sumio Iijima) وهو يدرس الرماد الناتج من التفريغ الكهربائي حينذاك بين قطبي كاربون وباستخدام الميكروسكوب الالكتروني ذوالكفاءة الاعلى. اذ انه شاهد ظهورلمعان او بعض بريق داخل هذا الرماد.فكان باعتقاده ان الكاربون قد تحول الى الالماس وقررالفحص وفي طريقة جيدة اذ انه استعمل ميكروسكوبا الكترونيا لفحص الرماد الناتج، فلاحظ ان الجزيئات من الكاربون بوضع غيرطبيعي[70].

وهنا حدث جديد فاجأ العالم ليكما(Sumio Iijima) الا وهوالتفاف جزيئات الكاربون بعضها ببعض لكي تُكون ما يشبه الأنابيب وكما هو موضح في الشكل (2-7).



الشكل (2-7):- انابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (MWCNTs) [71] .

ومن مجمل ما توصل اليه العالم (Sumio Iijima) بعد ظهور كل فحص وبعد تكرار التجربة لمرات عديدة كانت على النحو الاتي :-

a- يمكن لجزيئات الكاربون ان تترتيب بهيئة الانابيب.

b- الانابيب الكاربونية الناتجة مختلفة في الحجم.

c- عملية الانتاج لهذه الانابيب المتعددة الطبقات تعني انها مجموعة انابيب متداخلة ومختلفة الخواص[71].

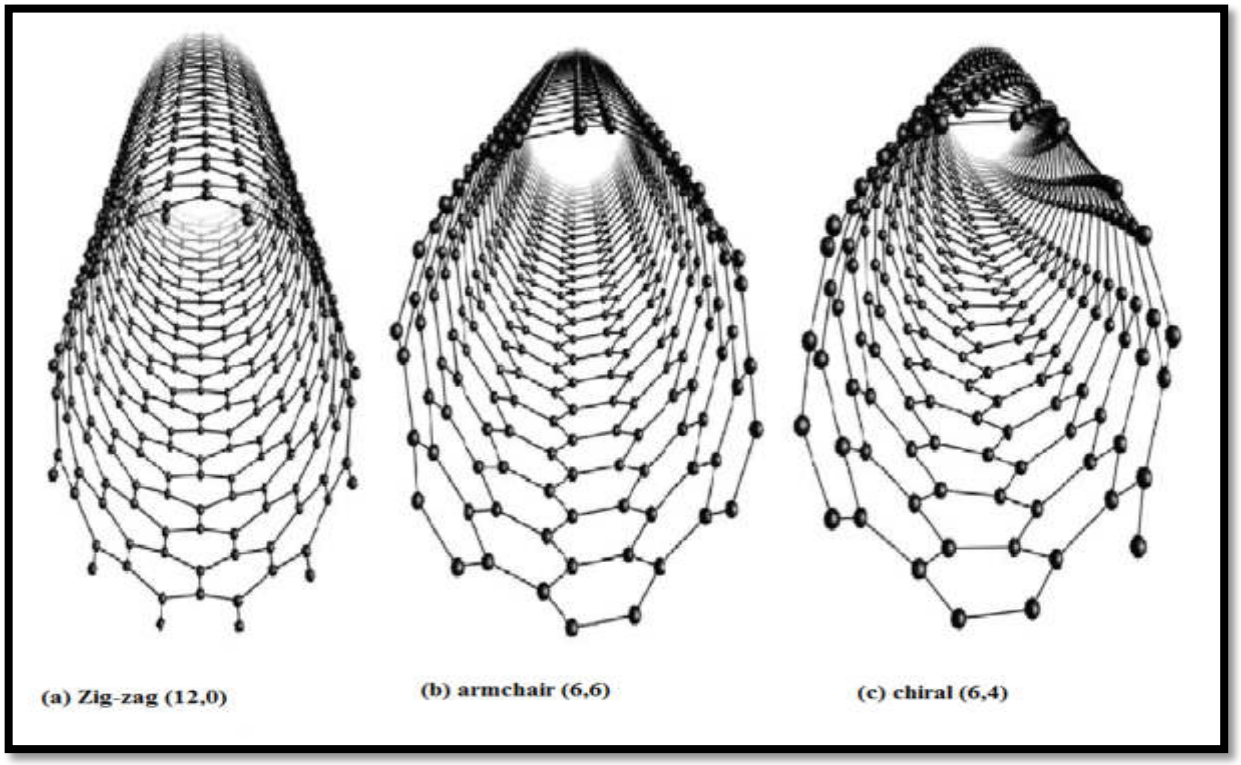
كما ويمكن تصنيف تلك الانابيب الكربونية الى:-

a) انابيب الكاربون النانوية احادية الجدار (SWCNTs)

Single Wall Carbon Nanotubes (SWCNTs)

ان لأغلب انابيب الكربون النانوية الاحادية الجدارقطرا يقترب من النانومترالواحد (1nm) وذوات انبوب قد يصل طوله لاطول من الواحد نانومتر بالملايين من المرات ويمكن تصور البنية الاحادية الجدار لانبوب نانوي كاربوني من خلال لف طبقة كرافيت رقيقة ذات ذرة احادية اذ يطلق عليها (كرافين). ليكون بشكل

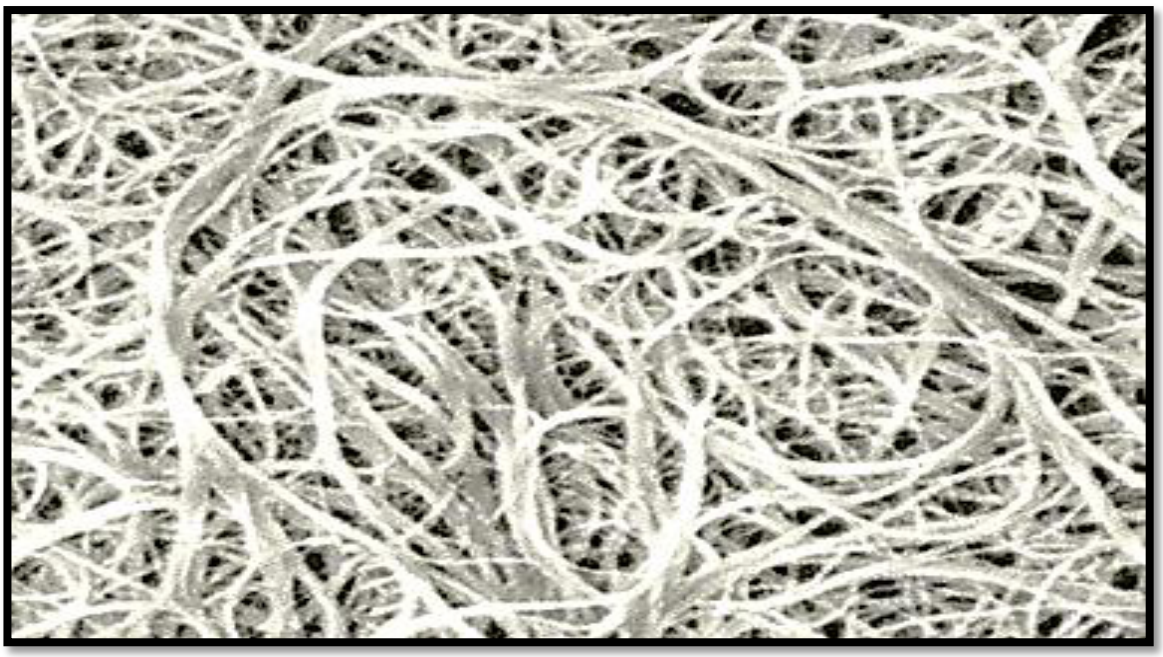
اسطواني، والطريقة التي يتم لف الكرافين فيها يمكن التعبيرعنها بزوج من المؤشرات (m,n) وان زاوية اللاانطباقيةهي التي استخدمت في تصنيف الانابيب الكاربونية النانوية لثلاث اصناف غيرمتشابهة الخواص الالكترونية،إذ يُعبرعن الانابيب النانوية بمصطلح(Zig-Zag)اومايسمى بالخط المتعرج عندما تكون (m=0)، بينما لوكانت (m=n) سيطلق عليها مصطلح (armchair). وعندما تكون المؤشرات دون ما ذكر سيطلق عليها بالانابيب النانوية الكربونية(chiral)، اذ ويوضح الشكل (2-8) انواع الانابيب النانوية احادية الجدار (SWCNTs)[72].



الشكل (2-8):- انواع انابيب الكربون النانوية احادية الجدار (SWCNTs) [72].

b) انابيب الكاربون متعددة الجدران النانوية Multi-Wall Carbon Nanotubes (MWCNTs)

هذا النوع من الانابيب المتعددة الجدران النانوية يعادل ما بمثابة مجموعة انابيب كاربونية ذوات الجدران الاحادية المتداخلة فيما بينها، اذ وانها متحدة المركز وذات قطر يتراوح ما بين (10–30 nm)، اذ ان عدد الانابيب الوحيدة الجدار المكونة للأنابيب المتعددة الجدران في الغالب يتراوح ما بين(7–20) انبوب.مع ملاحظة ان البعد بين طبقات الكرافين الداخلية للانبوب النانوي المتعدد الجدران يقترب من مسافة الكرافيين الموجودة بين طبقاته، ففي الكرافيت يكون تقريبا (3.4Å)، اذ ان الشكل (2-9) يمثل صورة انابيب الكربون متعددة الجدران النانوية تحت المجهرالالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM).



الشكل (2–9) :- صورة تحت المجهر الماسح (FE-SEM) لأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية [73] .

(2-1-5-1) خصائص أنابيب الكاربون النانوية Properties of Carbon Nanotubes

a- الخواص الميكانيكية Mechanical properties

ان الخصائص الميكانيكية المذهلة للأنابيب الكربونية النانوية تعود لكون ان قوى الترابط تكون من نوع غيرالعادية بين جزيئاتها ولذلك فان معاملات يونك وكما هو معلوم يمثل نسبة الإجهاد إلى (الزيادة في الانفعال الميكانيكي لأنبوب الكاربون النانوي و قد يصل لحوالي (100 Gpa). ويُعد هذا المقدار أكبر من قيم معامل يونك (للفولاذ) وهو الذي يعد من أصلب المعادن المعروفة حتى الآن وبأكثر من خمس مرات. وكما يبلغ مقدار إجهاد الكسرلأنابيب الكاربون النانوية حوالي ما يقارب (63MPa).فيُعد هذا الرقم أكبرمن إجهاد الكسر للفولاذ بخمسين مرة [74]. أن من الخصائص الفريدة لأنابيب الكاربون النانوية هوانخفاض الكثافة اذ تتراوح كثافة هذه الأنابيب ما بين ($1.22- 1.4\ g/cm^3$)، ومن الممكن لها ان تدخل في تطبيقات كبيرة جدا في مجالات التقنيات الفضائية والطيران، لكون كثافتها منخفضة جدا أي أنها ذات وزن خفيف وفي نفس الوقت ذات قوة وصلابة عاليتين جدا وتفوق صلابة المعادن. هذا وتُعد أنابيب الكاربون النانوية من أقوى المواد المعروفة على الإطلاق كونها تمتلك متانة شدعالية مما يعني لها قوة مقاومة عالية لأي جهد أو ضغط يقع عليها كما وأنها قوية جدا لدرجة يصعب كسرها. كذلك و لها معامل مرونة عال جدا مما يجعل مقاومتها تكون عالية لأي جهد او ضغط او لاي تغيير في طولها، او لمساحة مقطعها عند تحميلها وزنا كبيرا، وكما أن لهذه الأنابيب الكربونية النانوية خصائص حركية فأيضا يكون لها خاصية تسمى (Telescoping Property)

وهذا مما يعني ان لها سمة السهولة في أنزلاق الطبقة الداخلية على الطبقة الخارجية تقريبا وبدون احتكاك سواء أكان شكل الانزلاق خطيا كان أم دورانيا [66].

b- الخواص الكهربائية Electrical Properties

من اهم ما يؤثرعلى خصائص الأنابيب الكربونية هو بنيتها التركيبية اذانها تؤثر وبشدة على الخصائص الكهربائية وسبب ذلك يعود الى صفة التناظرلتلك الانابيب والترتيب الالكتروني لها، لذا نجد وعلى سبيل المثال ان الانابيب ذات التراكيب النانوية (Armchair) لها خواص كخواص الفلزات الموصلة (Metallic)، بينما في نوعي (Zig-Zag) و(chairal) يُعدّان من اشباه الموصلات (Semiconductors). كما ويمكن عد انابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (MWCNTs) بانها ذات توصيلية ممتازة وعلى طول الانبوب اذانها تستطيع حمل تياركهربائي وهو أعلى ب (1000) مرة من قدرته على التوصيلية الجيدة كالنحاس الغليظ، فمثلا يحيط به مادة مطاطية لغرض عزلها كهربائيا.هذا و بعد اكتشاف هذه الانابيب النانوية للكاربون وبعد معرفة الاختبارات الميكانيكية فقد فكرالعلماء في ان هناك امكانية صنع موصل كهربائي من الانابيب النانوية، اذ انه يتكون من طبقتين الطبقة الداخلية تكون موصلة للكهرباء في حين ان الطبقة الخارجية عازلة كهربائيا. وان للأنابيب المتعددة الجدران (MWCNTs) خصائص الكترونية ليست اعتيادية وبذلك يمكن لهذه المواد ان تكون مرة من مواد الموصلة اوقد تكون شبه موصلة وذاك يعتمدعلى تركيبها [74].

(2-1-5-2) تطبيقات أنابيب الكربون النانوية Carbon Nanoparticle Applications

وبفضل الخصائص الفريدة للأنابيب النانوية الكربونية فقد اصبح بالامكان ادخالها بمجموعة واسعة من التطبيقات العلمية والصناعية والطبية ومنها [75]:-

1- في المتراكبات النانوية عالية الأداء (High performance nanocomposites).

2- في تطبيقات خلايا الوقود (Fuel cell applications).

3- في المحفزات والمحفزات الداعمة (Catalyst and catalyst supports).

4- في ترشيح الماء والزيت (Water–oil filtration).

5- في المستشعرات والحساسات الكيميائية (مستشعر الغاز) (Chemical sensor, gas sensor).

6 - في تطبيقات الإلكترونيات النانوية (In nanoelectronics applications) [76] .

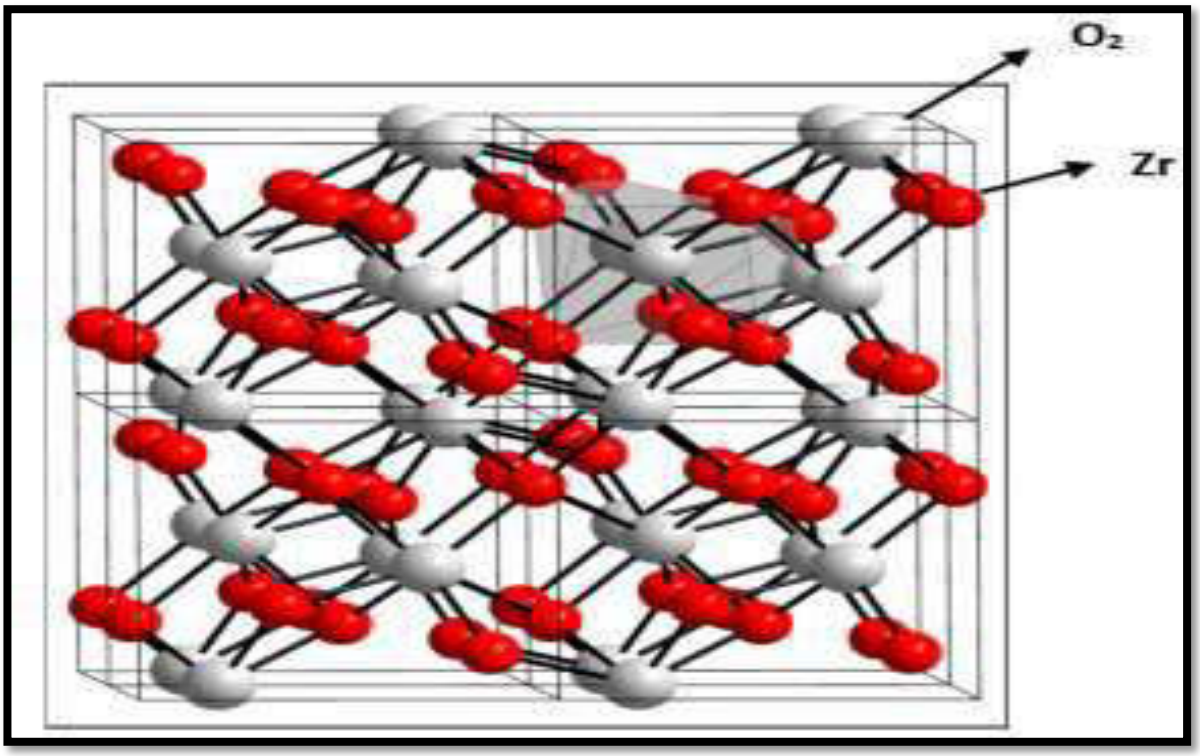
(2-5-2) ثنائي أوكسيدالزركونيوم النانوي Zirconium Dioxide Nanoparticles

لقد اكتشفها العالم السويدي الكيميائي (Barron Jones) بارون جونز اذ وتعد الزركونيا معدنا فلزيا، واوكسيدًا غيرعضوياً،اذ ويعد من السيراميكيات ومن النوع الغير قابل للذوبان لابالماء ولا في الكحول وانما يمكنه الذوبان في حامض (HF)الهيدروفلوريك (Hydrofluoric acid)، وتكون ذات درجة انصهارعالية تبلغ (1855°C)، ويعد من النوع الانتقالي واللامع، ذو مقاومة شديدة للتاكل، وهي التي تتواجد بشكل سليكات في المعدن الزركوني ($ZrSiO_4$) وغيرموجودة مطلقا في الحالة الحرة لها. ولكنها تتواجد على شكل ثنائي اوكسيد الزركونيوم (ZrO_2 NPs) النانوي في معدن يدعى بالباديلايت (Baddeleyite) [77]. ويعد احادي اوكسيد الزركونيوم اوكسيدا من النوع الاكثر انتشارا وهو ذو استقرارية والاكثر ثباتية، فله استقرارية كيميائية مع صلابة قوية ايضا، ويمتاز بالتوافق الحيوي ايضا وكل ذلك من ميزات جعلت من الزركونيا ان يرشح استخدامها على اختلاف التطبيقات منها الكيميائية والبصرية والعزلية والميكانيكية [78].وتنتمي الزكونيا الى المجموعة الرابعة السادسة (IV-VI) من الجدول الدوري.ويمكن ان تستخدم الزركونيا كطلاء للحاجز الحراري ذلك لما تمتلكه من ناقلية حرارية تكون من نوع الضعيفة وكذلك يمكن استخدامها في صناعة الاسنان وفي بودقة صهر المعادن وايضا تستعمل بديلا واعدا لثنائي اوكسيد السيليكون (SiO_2) وذلك لما يملكه من قيم ثابت عزلي عالي.وان التركيب البلوري يتاثر بشكل ملحوظ في الخصائص الفيزيائية لثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (ZrO_2NPs) وذلك نظرا لكونها تملك ثلاثة تراكيب بلورية وفقا لارتفاع الدرجات الحرارية فمنها النظام الاحادي الميل ومنها الرباعي الاضلاع ومن ثم يتحول الى نظام المكعب اذ يرافقها انخفاضا في قيمة الفجوة للطاقة البصرية [79].

ومن الجدير بالذكران الزركونيا (ZrO_2 NPs) هي الأصعب من بين جميع أنواع السيراميك المتقدمة المتجانسة اذ يمكن عدها من المواد الواعدة والهامة في تكنلوجيا المستقبل، ولها خصائص ميكانيكية ممتازة في درجة حرارة الغرفة. ومن صفات هذه المادة انها تعتمد على درجة وكمية الاستقرارية لها ونوعية المادة الخام التي تدخل في تركيبها بصورة لها مقاومة عالية للتأثير وقوة وصلابة عالية للغاية مما يمنحها مقاومة ممتازة للتآكل. فضلا عن كونها مستقرة كيميائياً،وتحتوي الزركونيا النقية على هيكل بلوري أحادي الميل وفي درجة حرارة الغرفة، فعندما ترتفع درجة حرارة الغرفة، سينتقل الهيكل إلى النظام البلوري ويتحول الى مادة رباعية التركيب اوالنظام المكعب وذلك من خلال زيادة درجة حرارتها [79].

وهناك العديد من الطرق المختلفة لإنتاج مساحيق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (ZrO_2 NPs)، فمنها طريقة المعالجة الحرارية المائية وطريقة المعالجة سول- جل (Sol-gel) وطريقة تصنيع التبادل الأيوني، اذ انها تحظى باهتمام كبير لتعزيزها الواضح في عملية التدعيم والمتانة. وصلابتها العالية وتفاعلها

المنخفض ونقطة انصهارها العالية (2715 °C) والتي ستغير الخصائص الميكانيكية والأداء الحراري والأداء الكهربائي والأداء البصري للمكونات السيراميكية.كماويتميزالسيراميك القائم على الزركونيا بمزيج فريد من القوة والمتانة العاليتين والمقاومة الكيميائية لها، وهذا كله مما يسمح باستخدامه في ظل ظروف التحميل والبيئات القاسية.اذ انها تتضمن التطبيقات الإنموذجية لأدوات قطع المواد الصعبةعالية القساوة، ومن امثالها الكيفلار أوالأشرطة المغناطيسية أوالأفلام البلاستيكية أوالعناصرالورقية. ولقد ظهر منذ فترة طويلة أن قوالب سحب الأسلاك وقوالب البثق الساخنة المصنوعة من الزركونيا يمكنها أن تؤدي أداءً نظيرتها التقليدية.وكما تعد الزركونيا مصفوفة جذابة للتطبيقات النووية، فهي مثل المصفوفة الخاملة لتدميرالبلوتونيوم الزائد، أوهي كمادة مضيفة جيدة لتخزين النفايات النووية. وتشمل التطبيقات الأخرى موانع التسرب في الصمامات، والمضخات الكيميائية والملاط، والمحامل، وكذلك تشمل مجالات التطبيق المهمة الأخرى مواد الزرع البيولوجي الحيوي الطبي، ومن الأمثلة عليها استبدال المفاصل التالفة أوالمصابة، كتبديل الورك أوالركبة. وتدخل الزركونيا في تطبيقات وظيفية اخرى وغيرهامن طلاءات الحاجزالحراري،والإلكتروليتات الصلبة وأجهزة استشعار الأوكسجين والمواد اللازمة لخلايا الوقود.وان الشكل (2-10) يوضح خلية الوحدة لأوكسيد الزركونيوم النانوي [80].

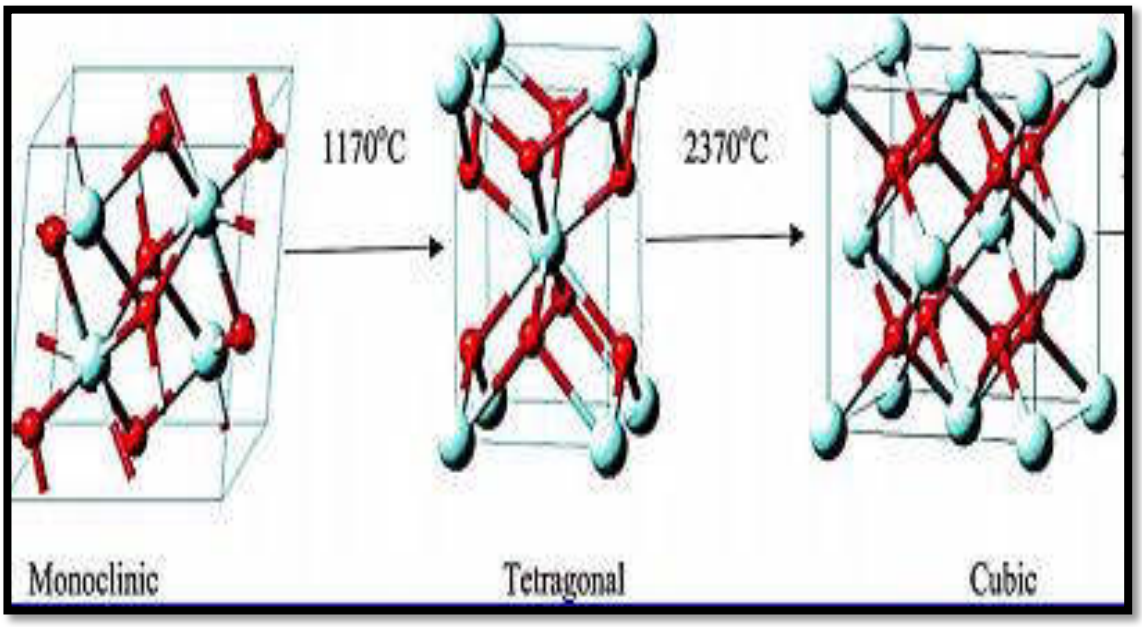


الشكل (2-10):- خلية الوحدة والتركيب الشبكي لثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (ZrO_2 NPs) [80].

(1-2-5-2) خصائص ثنائي أوكسيـــدالزركونيـــوم Properties Zirconium Dioxide

ويعد ثنائي أوكسيد الزركونيوم النانوي (ZrO_2 NPs) وما يدعى بالزركونيا (Zirconium) وهوعبارة عن باودرابيض اللون ذو اطوار متعددة ويمكن ان تكون بلورته ذات ميل احادي (Monoclinic) او قد تكون ذات الزوايا الرباعية (Tetragonal) اوبشكل المكعب (Cubic) وتمتازبعدة خصائص منها [81]:-

البـــنية البـــلورية :- وتحتوي الزركونيا على بنية بلورية أحادية الميل مستقرة في درجة حرارة الغرفة، اذ انه يتكون عند حرارة مابين °C(400-1170). واذا وصلت درجة حرارته فوق (1170°C) سيتحول الى الطور الرباعي ويكون هذا الطورمستقر للزركونيا حتى درجة (2370 °C). وتتميزالزركونيا بخواص هامة اذ انه يعد من المواد التي يكون لها توصيل أيوني جيد وموصلية حرارية منخفضة.كذلك ويمتاز بدرجة انصهار عالية[82]. واذا تعدت درجة الحرارة للزركونيوم فوق (2370 °C)، ستنتج الزركونيا ذات الطورالمكعب والذي يتكون عند درجة حرارية تتراوح ما بين °C (2600- 2370)، وهو الطورالاكثر استقرارية اذ يسمى على الاغلب بالماس الوهمي كونه يدخل في صناعة الحلي والمجوهرات بنسبة عالية، ومن جانب اخر فان كلا من الكثافة والخصائص الفيزيائية للزركونيا قد تؤثرفي تحولات الزركونيا الطورية اذ تكون تركيبة البلورة الرباعية والمكعبة هي الاعلى كثافة والاكثر درجات حرارية للبلورة عند مقارنتها بتركيب الزركونيا الاحادي، اذ وان الشكل (2-11) يوضح آلية التحولات البلورية نسبة لدرجات الحرارة لثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي [81].



الشكل (2-11):- التحولات الطورية البلورية لثنائي أوكسيد الزركونيوم حسب درجة الحرارة[82].

وقد تتواجد الزركونيا في الطبيعة بشكل مترابط مع (Na, ca, Fe, Si, Tio_2, O_2) كما ويمكن الحصول عمليا على مادة الزركونيا من سيليكاتها(ZrSiO)اذ و تعد الزركونيا مكونا كيميائيا يتكون من الزركون (Zircon) بنسبة (67.2%) و(32.8%) سيليكا[81].كما وللزركونيا معامل انكساركبيراذ يكون مرتفعا للغاية في نطاق طيفي واسع، فقد أدت هذه الخصائص إلى استخدام الزركونيا كموادعازلة للحرارة وتطبيقات مختلفة، وكما يمكن ان يؤدي استخدام السيراميك المصنوع من الزركونيا بدلاً من غلاف الألمنيوم إلى تحسين انتقال موجات الراديو دون الحاجة لاستخدام الهوائي الخارجي ولكنه يكون داخل الجهاز، ولقد بدأ استخدام الزركونيا حديثا من قبل شركة (Apple) في عملية تغليف الهواتف المحمولة بالزركونيا [75].

(2-2-5-2) التطبيقات العملية لجسيمات ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي

Applications of Zirconium Dioxide Nano Particles

ولما للزركونيا من صفات الاستقرار الحراري الكيميائي الجيد. في درجات الحرارة العالية،ولما لديه من قوة وصلابة جيدة فان دقائقها (ZrO_2 NPs) تملك أيضًا خصائص ميكانيكية وبصرية جيدة.وبفضل هكذا خصائص فمن الممكن ادخاله في مختلف التطبيقات والاستخدامات وهي كثيرة ومنها[83]:-

1- طلاءات الحاجز الحراري.

2- يمكن أن يؤدي استخدام جسيمات (ZrO_2 NPs) النانوية بكميات محددة إلى اكسابها قوة ومقاومة كبيرة للأسمنت البورتلاندي والهياكل الخرسانية، وفي النهاية يؤدي هذا التطبيق إلى توفيرالكلفة.

3- السيراميك الحيوي والوظيفي، والصبغة الخزفية، وفي أصباغ عالية النقاء، الطلاءات الزجاجية الداخلية.

4- المواد القاشطة والمواد العازلة والمواد المثبطة للحريق.

5- مكونات مقاومة الحرارة العالية والتآكل، فوهة التحميل، وبوتقة الصهر.

6- وتم استخدام سيراميك الزركونيا (ZrO_2 NPs) بشكل متزايد كمواد حيوية للزرع اذ تجعل خصائصه الكهربائية والميكانيكية والبصرية والحرارية الممتازة منه خيارًا جيدًا لمختلف التطبيقات.

7- في المواد الهيكلية.

8- في رؤوس الفخذ لاستبدال مفصل الورك.

9- حساسات قياس نسبة الهواء إلى الوقود في تطبيقات السيارات.

10- وتعدان كل من الزركونيا المستقرة والإيتريا (YTZP) موادا جذابة للغاية لتطبيقات تقويم العظام ولذلك فانها تمتلك أيضًا توافقًا حيويًا ممتازا وطويل الأمد. مع الصلابة العالية للكسر.وذات قوة عالية ومعدلات تآكل منخفضة وهذا مما يجعل منه مادة ذات فائدة كبيرة لاستخدامها في صناعة الورك الاصطناعية ومحامل الركبة في المفاصل وكمواد لقاعدة أسنان فائقة للتيجان والجسور[75].

(2- 6) الكسر الحجمي وقانون الخلائط Volume Fraction & Rule of Mixture

يُعدالكسرالحجمي من اهم الموضوعات التي يجب تسليط الضوء عليها عند دراسة المواد المتراكبة (composites)، وذلك لأنه يتم تعريفه على الكميات النسبية للمكونات المختلفة في المواد المتراكبة، وعادة ما يتم التعبيرعنها كنسبة حجم شريط الصلب إلى الحجم الإجمالي،حجم المواد المركبة، فضلاعن انه من الصعوبة قياس حجم القطعة ومكوناتها أثناء عملية التصنيع، في الوقت الذي يكون قياس وزنها أسهل، لذا يمكنك استخدام جزء الوزن اوما يشاع عنه بالكسرالوزني (Weight Fraction) (Wt.%).ويمكن الربط بين الكسرالوزني والكسرالحجمي (Volume Fraction) (V.F%) بالعلاقات الاتية [84]:-

$$W_c = W_f + W_m \qquad \textbf{(1-2)}$$

$$\psi = \frac{W_f}{W_c} \qquad \textbf{(2-2)}$$

$$V_f = \frac{1}{1+\left\{\frac{1-\psi}{\psi}\right\} x \frac{\rho_f}{\rho_m}} \qquad \textbf{(3-2)}$$

إذ ان ψ :- الكسرالوزني لمادة التدعيم (مادة الحشوة) في المادة المتراكبة.

W_m, W_c, W_f :- وزن مادة التدعيم والمادة الاساس والمادة المتراكبة على التوالي.

ρ_m, ρ_f :- كثافة مادة التدعيم والمادة الاساس على التوالي.

V_f :- الكسر الحجمي.

وعندما يحتوي المتراكب على أنواع متعددة من مواد التدعيم لمادة الأساس، فيُتَّمكن عندئذٍ توسيع المعادلات أعلاه لتشمل مراحل أخرى تتضمن اطوارًااضافية. اذو يتأثرأداءالمتراكب وبشكل كبير بخصائص مكوناتها

وطريقة توزيع الدقائق ومدى القابليةعلى التفاعل فيما بينها،وذلك لكونها يمكن أن تكون مجموع خصائص مكونات الكسرالحجمي، اذ يُمكن تحديد ودراسة تأثيرمختلف الخصائص والاختبارات في اداء وسلوكيات تلك المتراكبات الناتجة فيما بينها من جانب وفيما بينها وبين المواد المضافة من جانب آخر وبالنسب الحجمية للمادة الاساس ومدى تأثرها بمواد التدعيم المضافة [85].

(2–1-7) الخصائص الميكانيكية Mechanical Properties

ويعتمد الاستخدام الهندسي لمواد البوليمر على خصائصها الميكانيكية الجيدة و بشكل خاص على كل من قوتهاوحساسيتهاالعاليتين لتشوه التفاعل الحاصل،وان هاتان القوتان هما من خصائص هذه الثنائية، ويتميزالبوليمربخصائص تركيبته الكيميائية التي تحدد مرونته وملئ جزيئاته الكبير، وبشكل عام فان هذه الخصائص الميكانيكية تصف سلوك مواد البوليمر ومركباتها تحت تأثيرمقاومة الصدم المفاجئ، اذ وانها تصف بصورة عامة الخواص الميكانيكية وسلوك المواد البوليمرية ومركباتها الواقعة تحت تأثير قوى مؤثرة فمنها ما يكون واقعا تحت تأثير قوة ساكنة مثل خاصية الانثناء والشد والانضغاط، ومنها ما يكون تأثير قوة متحركة و(بشكل اجهادات) كخاصية الكلال والصدمة[86]. وتعتمد استخدامات المواد البوليمرية الهندسية على صفاتها الميكانيكية الجيدة،وخاصة قوتها العالية، فضلا عن قابليتها الكبيرة على حصول التشوه الرجوعي، وهنا ستنشأ هذه الازدواجية في صفات مواد البوليمرمن طبيعتهاعلى التكوين الكيميائي والذي سيكون مسؤولا عن مرونتها وحشوات الجزيئات الكبيرة. وبصورة عامة فان الخصائص الميكانيكية تصف سلوك المواد البوليمرية ومتراكباتها الواقعة تحت تأثير القوى المؤثرة،وهناك العديد من الطرائق للتحقق من هذه الأساليب اذ يمكن تقسيم هذه الميزات إلى الفئات الثلاث الاتية [87]:-

(1) طرق اختبار الخواص الميكانيكية، وتصف هذه الطرق سلوك المواد تحت تاثير القوة المستمرة اذ تكون ثابتة مع مرور الوقت اذ انها تعاني من الزحف (Creep).

(2) وصف طريقة فحص الأداء الميكانيكي لسلوك المادة تحت تأثيرالقوة الساكنة.ومثال ذلك قوة الشد والانحناء و الانضغاطية (Compression) والقص (shear) بحيث انه (يقطع).

(3) وصف طريقة فحص الأداء الميكانيكي للسلوك المادي تحت تاثيرالقوة (الانفعال المتحرك كالاصطدام والالتواء (Torsion) والكلال (Fatigue). اذ غالبًا ما تكون الخصائص الميكانيكية هي من أهم الخصائص المتعلقة بالتكنولوجيا. وتقاس الخواص الميكانيكية بطرائق وادوات واليات مختلفة تبعا لنوع النماذج المعدة وطبيعتها والظروف المحيطة ومن ابرز تلك الخصائص الميكانيكية التي درست في البحث:-

(2–7-1- 1) اختبار الصلادة Hardness Test

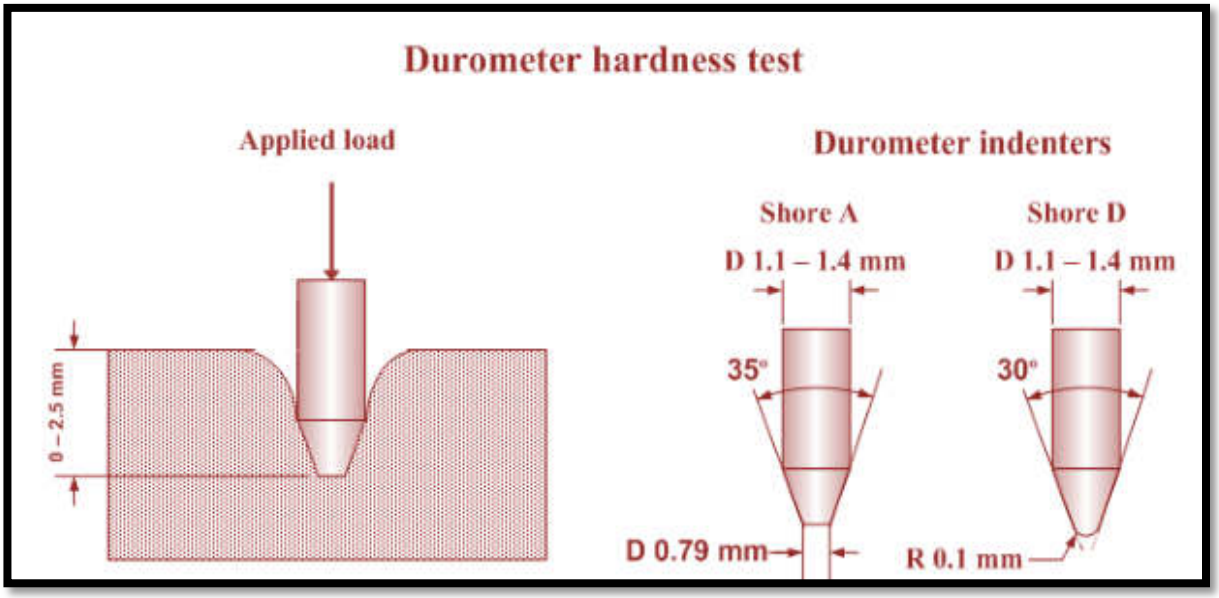
تعرف بأنها مقاومة المادة للتشوه اللدن الموضعي (Deformation Localized Plastic) كالغرز (Indentation) أوالخدش (Scratching) اوالقطع (Cut)، اوالبلى (Wear)، والاختراق (Penetration) وهي من الخواص السطحية المهمة والتي يجب معرفتها [42].وتوجد هناك عدة طرائق لقياس الصلادة كما موضحة في الجدول (2-2) والذي يوضح بعض أنواعها ومنها:-

الجدول (2-2):- يوضح بعض أنواع الصلادة [42،88].

نوع الصلادة	نوع أداة التغلغل
صلادة برينيل (Brinell Hardness)	كرة كاربيدية أو فولاذية
صلادة فيكرز(Vickers Hardness)	هرم ماسي
صلادة روكويل (Rockwell Hardness)	مخروط ماسي
Hardness Shore (A) , (D)	إبرة
(Shore Scleroscope Hardness)	سقوط كرة لحظي

ويعد اختبارالصلادة نوعا من الاختبارات غير الإتلافية (Nondestructive) وذلك لكونه لن يتسبب في تلف العينة اي بمعنى أن العينة لن تنكسرأثناء الاختبارولن يتم تشويه الاختبار بشكل مفرط اذ يكون شكل التشوه عبارة عن ثقب صغير جداً فوق سطح العينة، ومن المعلوم ان هناك نوعان من صلادة (Shore) شور وهما الأول يسمى (Shore A) ويستخدم للبلاستك اللين (Softer) اي العينة فيها تكون ذات ليونة. وهناك نوع آخر (شور Shore D)وهوالذي يستعمل للبلاستك الصلد(Harder) ويمتاز بانه الأصعب والاصلب [42,89]. وان الصلادة تتأثر في كثيرمن العوامل المتعددة اذ تتوقف على كل من نوع القوة التي تربط بين الجزيئات أو بين الذرات وعلى نوع السطح وعلى الظروف المؤثرة فيها، بما في ذلك الدرجة الحرارية (التسخين) والوقت ومعلمات الاختبار الأخرى وتوليف المواد وطرق المعالجة الحرارية وغيرها من متغيرات الاختبار كالحمل المستخدم وطرق تصنيع المادة والمعاملة الحرارية التي أجريت لها. ومن الجدير بالذكران الصلادة تعد خاصية من الخواص السطحية المهمة التي من الواجب معرفتها نظراً لتعرض المواد اللدائنية الى اختراق او خدش من قبل المعدات الاصلد منها، اذ ويتم قياس صلادة البوليمرات المطاطية (Elastomer) بوساطة جهازصلادة (A) او بوساطة جهاز صلادة (D) الذي يحوي أداة غرز نقطية، وبتغلغل أداة الغرز داخل سطح

المادة تحت تأثيرحمل معين سيعطي الجهاز قراءة في مؤشرالعداد الرقمي المثبت في الجهاز اذ يمثل هذا الانحراف مقدارالخدش لسطح المادة، ويختلف قياس صلادة شور(A) عن (D) في شكل نهاية أداة الغرز وكما في الشكل(2-12). الذي يمثل جهازصلادة شور، وهذه دلالة واضحة عن خصائص البوليمر المطاطي في الشد،اذ كلما زادت استطالة العينة قبل الكسرقلت صلادتها، وكما تتميز بذلك البوليمرات ذات الصلادة المتوسطة اذ تقل مقاومة البوليمرات الطرية او الصلدة جدا [89،42].



الشكل (2- 12) :-اداة الغرز بجهاز صلادة شور[89].

كذلك وقد تم حساب مقادير الصلادة على أساس العلاقة الاتية[2]:-

$$\text{Hardness} = \text{Load/Area of Indentation} \qquad (4\text{-}2)$$

اذ ويعد اختبار صلادة (Shore) هو اختبار الأداء الميكانيكي الأكثر شيوعًا من الاختبارات الميكانيكية الأخرى وهو الأفضل من بقية الاختبارات الأخرى وذلك يعود للأسباب الاتية[2]:-

1) سهولة الاختباررخص المعدات المستخدمة اذ تكون رخيصة فلا تتطلب أي تحضير.

2) عدم تكسرالعينة وعدم إتلافها، وذلك لكون العينة لن تنكسر ولن تتشوه بشكل مفرط أثناء الاختبار لأن التشوه هو مجرد ثقب صغير فقط.

(2-1-7–2) اختبار الصدمة The Impact Test

عُد اختبار الصدمة،احدى الطرائق التي توضح العلاقة بين قوة المادة ومدى مقاومتها ضد كسرها وتمثل ايضا مقدارقابلية الجسم على امتصاص طاقة الصدم المفاجئ المسلط عليه اثناء الاختبارعندما تكون المادة تحت تأثيرالاجهادات، وبالسرع العالية، ويمكن تعريف الكسرعلى انه عملية انفصال المادة لقسمين او لعدة اقسام بفعل تأثرالمادة بالقوى الطبيعية الخارجية، اذ ستتولد سطوح جديدة تنتج عن عملية الانفصال هذه، ومن الجدير بالذكر ان عملية الكسر للمواد بصورة عامة امرا ليس بالمرغوب فيه، ومن اهم الاسباب التقنية التي تعيق اجراءاختبارات الكسرهي الظروف المعطاة،مقارنة خواص الكسرلمادة ما ضد معيار ما يكون محددا، وتتاثرالمواد بالظروف المحيطة المؤثرة على متانة المواد وكذلك على دراسة تأثير تغييرات المادة التركيبية الميكروية (Micro Structural).ويبدأ الكسر في اختبار الصدمة هنا عادة ببداية تكوين الشق (Crack Initiation) ومن ثم يبدأ الشق بالنمو و الامتداد (Crack Propagation) والكسورتكون على نوعين وهما [90]:-

أولا :- الكسورالهشة (Brittle Fractures)

ثانياً :- الكسورالمطيلية (Ductile Fractures)

اذ يُعد الكسر الهش (Brittle) من الكسور الخطيرة كونه يحدث بصورة فجائية من غيرالمرور بالتشوه اللدن. بينما الكسور المطيلية (Ductile) فتكون هي الاقل خطورة، اذ انها تحدث بصورة ابطأ فيتسنى ملاحظتها قبل حدوث انهيارها. ومن العوامل التي تتوقف عليها درجة الكسرالهش اوالمطيلي بالدرجة الاساس انه يعتمد على القيم النسبية لقوة قص المادة او على قوة تماسكها، فان كانت قوة القص اكبر من القوة التماسكية عندئذ سوف تنهارالمادة بالطريقةالهشة بينما ان كانت قوة القص اقل من قوة التماسك ستصبح المادة مطيلية وتتشوه بصورة لدائنية. وستبدي المواد المتصلدة حرارياً كسراًهشاً في الوقت الذي تبدي المواد المطاوعة للحرارة فيه كسراً مطيلياً.اذ يعتمد نوع الفشل الذي يحصل في المادة على عدة عوامل وتشمل الآتي [84] :-

1) تركيب المادة و طبيعتها.

2) نوع الاجهاد (Type of Stressing).

3) معدل الاجهاد (The rate of Stressing).

4) درجات الحرارة (Temperature) .

5) الوسط والظروف المحيطة (Environment).

ومما يتسنى ذكره بان هناك عدة طرقا للاختبارات القياسية للصدمة المطبقة في وقتنا الحاضروهي كالاتي:-

1- اختبار چاربي (Charpy Tes):- وفي هذا النوع من الاختبار يتم وضع العينة بالوضع ألافقي وتضرب في وسطها بمطرقة وبوزن معين.

2- اختبار أيزود (Izod Test):- بينما في هذا النوع من الاختبار يتم وضع العينة بالوضع العمودي وفي جهة معينة لاعلى التعيين شريطة ان تضرب العينة من نفس الجهة.

3- اختبار قياس الصدمة بطريقة الاجسام الساقطة (Falling Body Impact Test) .

اذ وتم اجراء هذا النوع من الاختبارات لغرض قياس طاقة الكسر المطلوبة (U). بفعل تأثير تعجيل الجاذبية الارضية (السقوط الحر)[91]. وان كلاً من اختباري (Izod & Charpy) كلاهما يتضمنا السماح لبندول ذي وزن معلوم بالسقوط من على مرتفع معين(h_o)كي يصطدم بعينة الاختبار القياسية في النقطة ألاوطأ من تأرجحه لكي يقاس بعدها (h) الارتفاع وهذاهوالارتفاع الذي يصله البندول بعداصطدامه في عينة الاختباروهو الذي يمثل مقياساً لطاقة الكسر، فإن كانت هذه الطاقة كبيرة، يكون مقدارالفقدان كبير، وعندئذ سيصبح الارتفاع (h) الذي يصله البندول بعد اصطدامه بعينة الاختبار قليل، وفي نفس الوقت يُسجل المؤشرعلى مقدارالطاقة اللازمة لكسرالعينة كي تقسّم على مساحة المقطع، فعندئذ يتم الحصول على قيمة متانة الكسرللطاقة المقاسة، وبإجراء مقارنة بسيطة بين طريقتي ايزود وجاربي نجد بان عينة إلاختبار بطريقة (Charpy) لاتحتاج الى التثبيت في موضعها، بينما في عينة الاختبار(Izod) وهي الطريقة المتبعة في دراستنا فهي تحتاج الى التثبيت جيدا بماسكات حديدية ملحقة مع الجهاز، وتستعمل بسهولة لغرض الاختباروعند اية درجة حرارية لاعلى التعيين [90].كما ويمكن حساب متانة الصدمة من العلاقة الآتية [2]:-

$$\textbf{Impact Strength} = \frac{\textbf{Energy of fracture}}{\textbf{Cross sectional area}} \qquad (5_2)$$

$$\textbf{I.S} = \textbf{U /A} \qquad (6\text{-}2)$$

I.S = قوة تاثيرمتانة الصدمة وتقاس بوحدات (kJ/mm^2).

U = طاقة الكسر بوحدات(kJ).

A = منطقة مساحة المقطع العرضي بوحدات (m^2).

ويمكن حساب طاقة الكسر(U) في هذه الحالة من العلاقة الاتية [91]:-

$$\textbf{U} = \textbf{m g h} \qquad (7\text{-}2)$$

كما وتشير قوة اختبار الصدمة إلى مدى مقدرة المادة على امتصاص طاقة كرة البندول الساقطة اذ تم قياس قوة تأثرها بالصدمة وبشكل شائع عن طريق اختبار تأثير الصدم وبطريقة(izod)،اذ ان مبدأ كلتا الطريقتين هو ضرب القضبان (العينات) البوليمرية المراد فحصها بمطرقة تتارجح كالبندول ذهابا وايابا (أرجوحة البندول الثقيل). وفي الاختبار (izod) وهو المتبع يتم تثبيت انموذج الفحص عموديًاعن طريق إمساك أحد طرفيه في المساند بينما الطرف الحرالآخر يضرب بكرة البندول، ويتم إجراء اختبارالصدمة والقوة بمعدلات إجهاد عالية جدًا. الى ان يتم رفع وزن نهاية البندول إلى ارتفاع ثابت(h) ثم يتم تحريره. الى ان يتم ملاحظة الإزاحة القصوى على أنها(h ')الفرق في الارتفاع ('h-h) ويمكن الحصول على الطاقة الممتصة عند الكسر(E)عن طريق حساب الفرق بالطاقة الكامنة للبندول قبل الاختبار وبعده كما في المعادلة:-

$$E = m\,g(h-h') \qquad (8–2)$$

اذ ان :-

E:- هي طاقة الصدم للعينة (J ، kJ).

m:- كتلة الثقل بوحدات (kg)

g:- التعجيل الارضي m/sec^2 (9.806)

h:- مسافة السقوط بوحدات (m).

('h-h):- الفرق في الارتفاع (فرق الازاحة القصوى) .

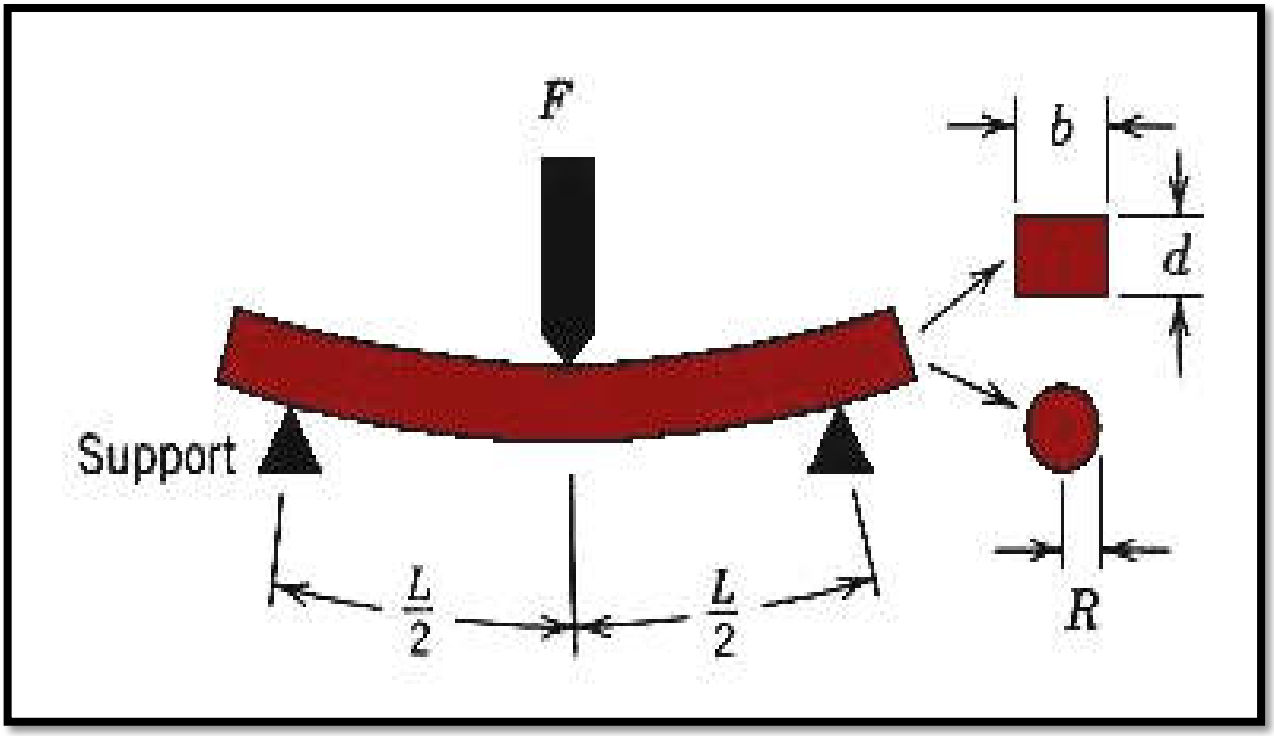
وكما مرً فقد تم حساب قوة تأثيرالصدمة (I.S) من العلاقة (2- 6) انفة الذكر وبوحدات (kJ/mm^2).

(2–7-1-3)اختبار الانحناء Bending Test

مقاومة الانحناء (Bending Strength):- وهي احدى الخصائص الميكانيكية الاساسية وتعني مدى مقدرة المادة على الانحناء دون ان تنكسر تحت تأثير حمل مقاومة ما، والتي يمكن حساب مقدارها بوساطة جهاز قياس اختبار الانحناء ذي النقاط الثلاث (Three Points Test) أو جهاز اختبار الانحناء ذي النقاط الاربعة (Four Points Test)، اذ وان الشكل (2–13) يوضح اختبارالانحناء الثلاثي، اذ العينة تكون فيه بسيطة [42]. ولأجل إجراء هذا الاختبار يجب اتباع شروط الاختبار الآتية :-

1- شرط أن تخلو العينة من أية انحناءات جرت عليها مسبقا (Initially Straight) وذات مساحة مقطع عرضي ثابتة.

2- مستوي التسليط للقوة يشترط أن يحوي المحورالرئيسي (Natural Axis) لمساحة المقطع العرضي ويشترط ايضا ان تكون القوة المسلطة بوضع عمودي على محور العينة الطولي (Longitudinal) وفي منتصف العينة.



الشكل (2-13):- اختبار الانحناء الثلاثي النقط (عتبة بسيطة)[42].

علاوة على اجهاد القص (Shear Force) المسلط ، فهناك نوع اخرمن الاجهادات تُسلط على العينة كما ويمكن اعتبار الانحناء من الاختبارات بالغة التعقيد وذلك كونه يشتمل على اكثرمن نوع للإجهادات كإجهادات الشد (Tensile Force) التي تكون في طبقات المقطع السفلي، واجهادات الانضغاط وتكون في طبقات المقطع العلوي (Compression Force) واحيانا تتغلب احداهما على الاخرى فتؤدي لفشل المادة ككل[40].ومن الجدير بالذكران هناك بعض عوامل مهمة تؤثرفي هذا الاختبارومنها النوع ومعدل التحميل والمسافة بين المساند وأبعادالمقطع العرضي للعينة وكماهو واضحا من الشكل اعلاه (2-13) [92].

ومن خلال هذا الاختبار يمكن حساب أقصى مقاومة للانحناء ((Bending Strength (B.S)) من خلال العلاقة التالية اذ ويمكن ان يقاس بوحدات MPa ($N\backslash m^2$) [41]:-

$$\sigma_{max}=3FL/2\,bd^{2} \qquad (9\text{-}2)$$

اذ ان :- σ_{max}: إجهاد الثني (B.S) وحداته ($N\backslash m^2$) MPa .

F: اقصى مقدار للحمل المسلط قبل الكسر،القوة عند الكسر(ويقاس ب (N نيوتن).

L: المسافة بين المساند (المرتكزين) طول العينة (مليمتر mm)

b: عرض العينة (مليمتر mm)

d: سمك العينة (مليمتر mm).

كما ويمكن أيجاد قيم معاملات المرونة (معاملات يونك الانحنائية)(E_{Bend}) من خلال تطبيق العلاقة التالية والذي ايضا يقاس بوحدات (MPa) [41]:-

$$E_B=L^3\,M/4bd^3 \qquad (10\text{–}2)$$

إذ ان:-

E_B:- معاملات المرونة الانحنائية (أومعامل الثني) من معادلة يونك الانحنائي (MPa).

M:- ميل الجزء الخطي من منحني (الحمل- الانحراف) في اختبار الانحناء.

(4-1-7–2) اختبار الكلال The Fatigue Test

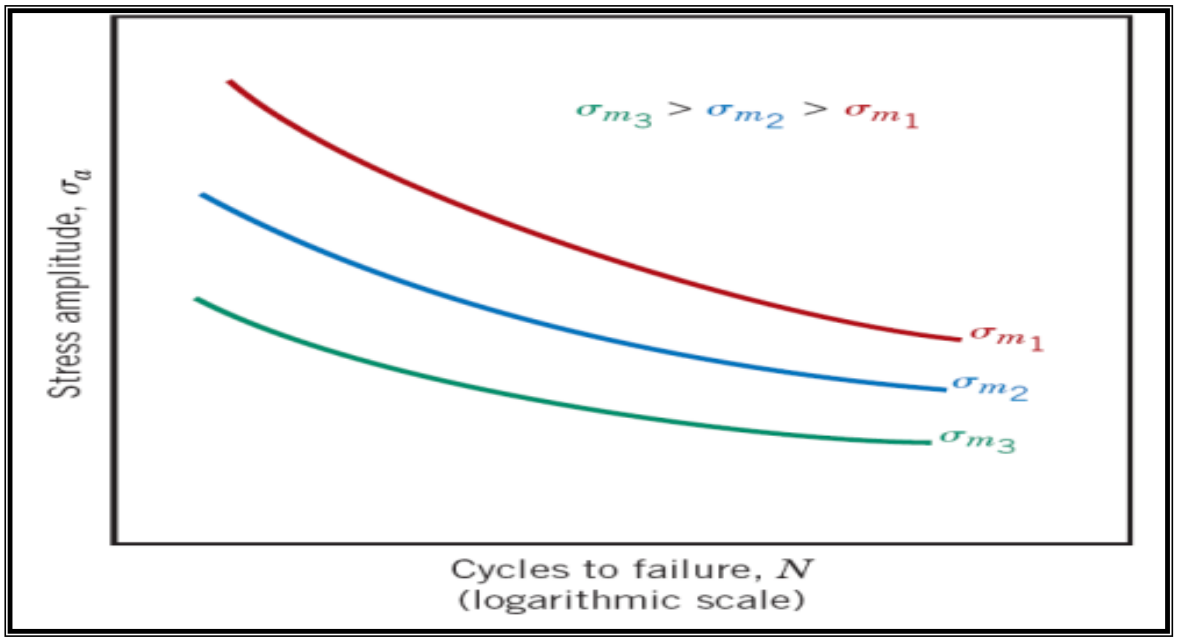
الكلال وهو نوع من أنواع الفشل (Failure) الذي يحصل في المواد اثناء تعرضها لإجهادات بشكل دوري متكرر كالذي يحصل في الطائرات والسفن والجسور واجزاء هندسية اخرى، والتي لو انها سلطت بشكل ثابت سكوني لتسببت في فشل المادة عندما تكون قيمتها اقل من قيمة نقطة اجهاد الخضوع، اذ أن الاجهادات الدورية تؤدي الى حصول تشققات سطحية، اذ يكون لها قابلية على ان تنمو الى حد حصول الكسر[93].وان ظاهرة الكلال قد لوحظت في العام (1800) عندما بدأت محاورعربات القطار في خط سكك الحديد بالفشل أو بداية الانهيارالمبكرقبيل انتهاء الزمن المقرر لها على البقاء في خط الخدمة، بعدها وفي العام (1870) تمكن مهندس الماني يدعى (Wohler) من أول عمل بحثي تجريبي بين فيه كيفية التعرف على الفشل لمادة الفولاذ عندما تكون تحت أحمال متقلبة، ذلك ومن خلال دراسة عدد الدورات المتكررة من ازمان الإجهادات المتغيرة ومن معرفة حد التحمل لكل مادة [94]. ويشبه الكلال في البوليمرات ظاهرا الكلال الناتج عن المعادن، ولكن مع تعقيد اكثر بسبب الحاجة الى التحقيق لدراسة بعض العوامل المؤثرة في حالة كلال البوليمرات ومنها البنية والتركيب المجهري ودرجة التشابك و درجة التبلور. ويعد من اكبر الاسباب في فشل (90%) من المواد عامة سواءًا أكانت معدنية ام بوليميرية ام سيراميكية وتعد ظاهرة فشل المواد بسبب الكلال (Fatigue Failure)، من اهم الظواهر التي تتميز بها المواد عن باقي انواع الفشل (Failure).والسبب في ذلك كونه يحدث بشكل

فجائي دون سابق انذار مما انه قد يؤدي الى حصول الكسر الهش (Brittle)، دون اي تشكيل للتشوه اللدن عند منطقة الكسر، وان اتجاه الكسر سيكون عموديا على اتجاه الاجهاد الشد الاساسي، ونظرا لان المتراكبات البوليمرية اصبحت تحل محل البوليمرات في كثيرمن تطبيقات الصناعة. كما وتم التركيزوالاهتمام ولأجل اختبار الكلال للبوليمرات كونها تحدد سلوك المواد تحت تأثيرالاجهادات المسلطة عليها وهناك عوامل اخرى ايضا كتأثير درجات الحرارة عليهاوالضغط فانه قد اصبح بالامكان تصنيف خاصية الكلال من ضمن الخواص الميكانيكية المتحركة (Dynamic) [93].

كما وتعد مشاكل الكلال من أحد واكثر أنماط الفشل شيوعاً لدى معظم المواد الهيكليةِ،ومن ضمنها البوليمرات فهي تخضع في معظم الأحيان إلى التحميل الدوريِ المتكرر، وتعد آلية فشل الكلال الية بالغة التعقيد ويكون ذلك بسبب خصائصها المتباينة (anisotropic)، كما ويمكن تعريف مستوى الإجهاد الذي لن يحدث عنده فشل المادة حتى وان ظل استمرارعدد الدورات الى ما لانهاية وغيرمحدد فعندئذ يدعى ذلك الحد بحد الكلال (Fatigue Limit). لذلك فمن المكن تحديد ذلك الحدعن طريق اختبارعدة نماذج وتحت سعات إجهاد مختلفة (ثابتة أومتناوبة)، وكما موضح في الشكل (2– 14) [95].هذا من جانب ومن جانب اخر ولأجل الفهم الفيزيائي الوافي اذ امكن تعريف قوة الكلال على أنها الحد الأقصى لعدد دورات الإجهاد التي من الممكن أن تتحملها المادة.كما ويمكن التعريف عن عمرالكلال بانه العدد الإجمالي لدورات الكلال عندما يتم وضع مادة ما في دورات دورية وتحت تأثيرالإجهادات أوالانفعالات وبشكل دوري متكرر[96].وقد تم حساب قيم المقارنة بين عدد مرات التحسن في عمر تحمل العينات لعدد دورات الكلال المتكررة وهي في جهاز فحص الكلال من خلال حساب النسبة بين قيمتي كل عمر عينات المتراكب المدعم بكلا المضافين الى عمرعينة PMMA الاساس النقية من خلال المعادلة (2-11) :-

عمر المتراكب/عمر المادة الاساس (PMMA) **(11–2)**

ومن الممكن توضيح عدد مرات عمر الكلال للمتراكب الناتج الى عمرالمادة الاساس من خلال المنحني الاتي:-



الشكل (2–14) :- العلاقة بين لوغاريتم عدد الدورات وتاثير متوسط سعة الإجهاد (σ_m) على سلوك الكلال[42].

a) أنواع اختبارات الكلال Kinds of Fatigue Tests

ويمكن تصنيف طرائق اختبار الكلال بحسب نوع الإجهاد المطبق الى [97]:-

1. اختبار الكلال بطريقة الإجهاد المحوري (Direct or axial stress).
2. اختبار الكلال بطريقة الإجهاد الانحنائي (Bending stress).
3. اختبار الكلال بطريقة إلاجهاد الالتوائي (Torsion stress).
4. اختبار الكلال بطريقة إلاجهاد المشترك أو المعقد (Combined or complex stress).

اذ إن إلية الإجهاد الانحنائي هي ان يتم ثني العينة المراد اختبارها من مادة ما وبالتعاقب، أي انه عند دوران العينة الموضوعة تحت إلاجهاد المتناوب والذي يتفاوت كدالة جيبية وبشكلٍ ملتوٍ من خلال تساوي اجهادات الضغط والشد المتكررة على اسفل واعلى القضبان اوالنماذج المراد اختبارها.

b) أنواع الاجهادات الدورية المؤدية الى الكلال .

Types of cyclical stresses that lead to fatigue

يوجد هناك ثلاثة انواع من الاجهادات التي تؤدي الى الكلال [98]:-

1- دورة الإجهاد المعكوسة (Reversed Stress Cycles)

تحتوي هذا النوع من الدورةعلى اجهادات متعاقبة من كلا من الشد والانضغاطية اذ ان اتجاه إجهاد الشد الأعلى يكون مساويا للإجهاد الضاغط للأدنى، اذ ان كلا من إجهاد الشد موجبا وإجهاد الضغط سالبا وبذلك فان محصلة متوسط الإجهاد يساوي صفرا، وكما هو موضح في الشكل (2-15-a).

2- دورة إلاجهادات المتكررة (Repeated Stress Cycle)

وهنا سيكون كلا الاجهادين (الإجهاد للأعلى والإجهاد للأدنى)غير متساويين، اذ تشمل دورة الإجهاد المتكررة على نوع اجهاد واحد ويكون إما شد اوضغط، اذ يكونان غيرمتماثلين لمستوى الإجهاد الصفري. وكما موضح في الشكل (2-15-b).

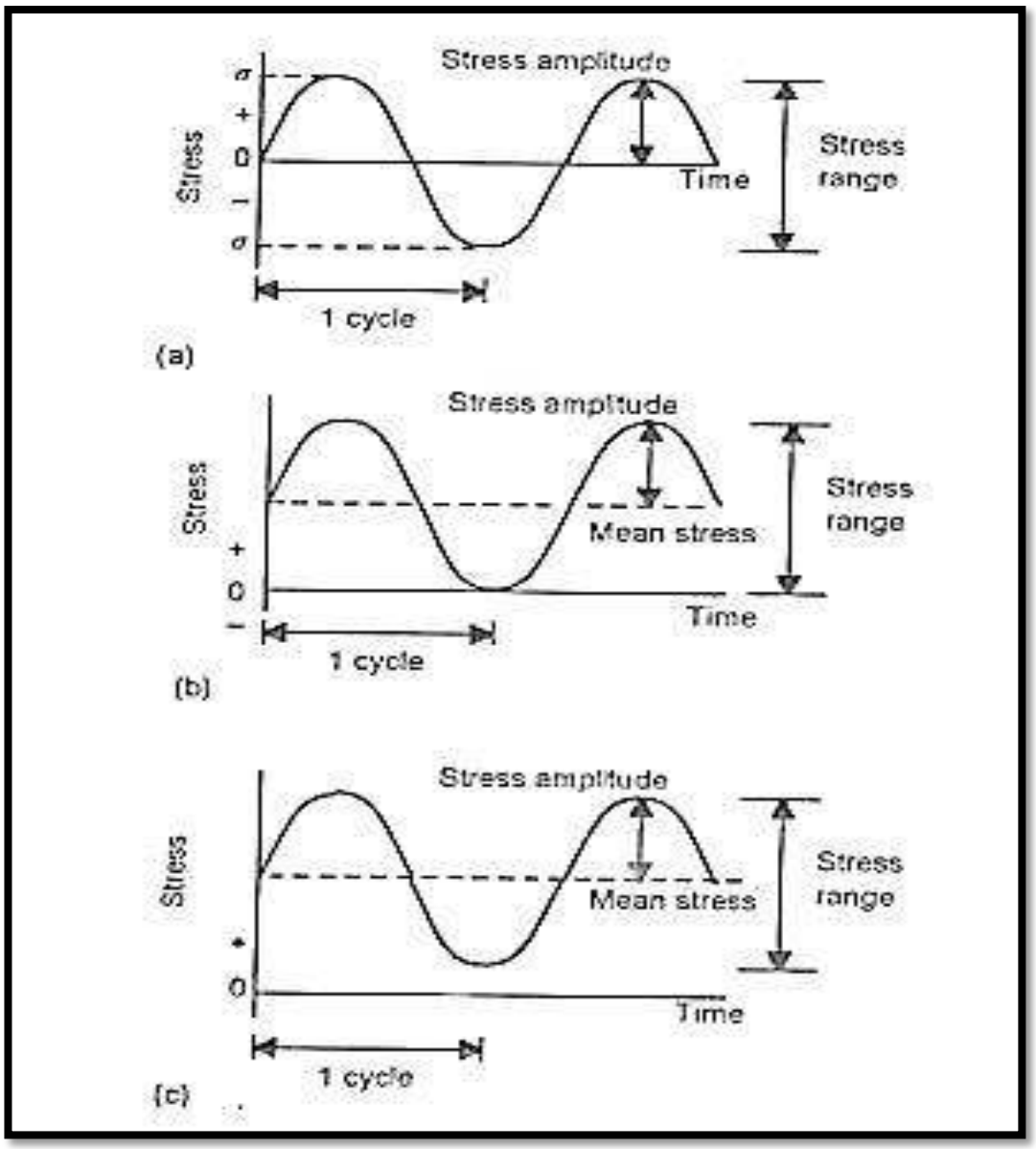
3- دورة إجهاد عشوائي (Random Stress Cycles)

وفي هذا النوع سيتعرض الأنموذج إلى سعات إجهادية متغيرة وبأشكال عشوائية وكما موضح في الشكل (2-15-C).

وتعرف نسبة الإجهاد الأدنى إلى الاجهاد الأعلى بنسبة الإجهاد (Stress Ration) ويرمز له (R)

$$R = \sigma_{min} / \sigma_{max} \qquad (12\text{-}2)$$

وان قيمة R تمثل نمط حمل الكلال وقد يكون نمط تحميل الكلال حسب نوعه وكما ورد سابقا في اعلاه.



الشكل (2-15):- أنواع دورات الإجهاد المتذبذب (a-معكوسة، b-متكررة، c- عشوائي) [42].

c) منحني الإجهاد- عدد الدورات Stress–Number of Cycles (S-N) Curve

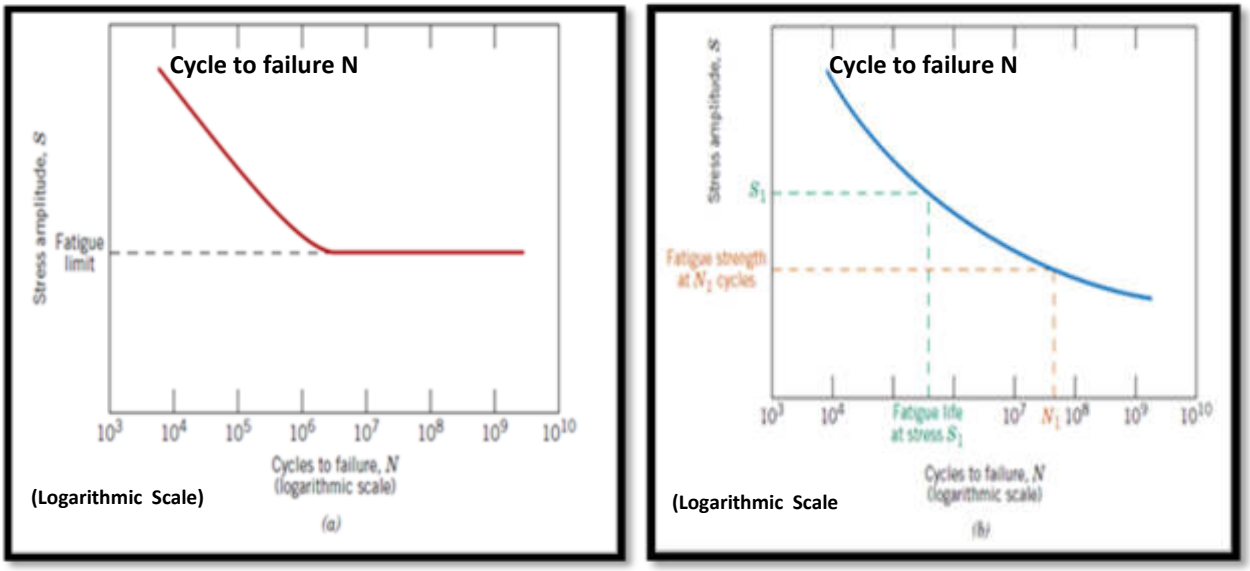
وعادة ما يتم التعبير بمصطلح سلوك الكلال من اذ عدد الدورات التي تؤدي إلى الفشل عند مستويات الإجهاد العالية، فيتم التعبيرعنه من خلال منحنى (عدد الدورات- الإجهاد) (The S/N Curve) اذ ان هناك نوعين لتوضيح سلوك هذا المنحني [99]:-

1- مسار المنحني (S-N) ألافقي ويكون عند القيم العالية من الدورات كما هو في المعادن الحديدية.

2- مسارمنحني (S-N) الذي لا يحوي حدًا للكلال فيستمر بالانحدار على نحو متزايد مع قيم عدد الدورات إلى حين حصول الفشل، كما في اغلب المعادن اللاًحديدية وفي مثل هذه المواد يتم تحديد الكلال بقوة الكلال (Fatigue Strength). وإن سلوك الكلال يصنف الى صنفين [100]، وكما في الشكل (2-16 a,b):-

a- دورات الكلال الواطئة (Low-Cycle Fatigue) وهي التي ترافق الاجهادات والأحمال ذات القيم العالية نسبيا اذانها لا تسبب الانفعال المرن(Elastic Strain)وتحصل عند العدد من الدورات الاقل من (10^4–10^5) كما في الشكل (2-16-a):-

b- دورات الكلال العالية (High-Cycle Fatigue) وترافق هذه الدورات الاجهادات الواطئة اذ يكون التشويه مرنا تماما، اذ وان عدد الدورات المطلوبة لحصول فشل الكلال هنا يكون اكبر (10^4 -10^5) كما في الشكل (2–16- b):-



الشكل (2-16-a) منحنيات الاجهاد–عدد الدورات (a) معادن حديدية،

الشكل (2-16-b) منحنيات الاجهاد–عدد الدورات (b) معادن لا حديدية [42].

d) آلية فشل الكلال Fatigue Failure Mechanism

إن ميكانيكية الضررالحاصل في المتراكبات تكون حسب نوع المادة الرابطة فعندما تكون المادة المتراكبة المتعرضة للضررذات طبيعة ليفية سوف تسبب ضررلكل من الليف والمادة الرابطة والسطح البيني، اذ يكون ضرر الليف هنا لحظيا وآنياً، بينما يكون ضررالمادة الرابطة والسطح البيني محسوسا. وإن ضرر المادة الرابطة يظهر على شكل شقوق من ضمن المادة في حين يكون ضررالسطح البيني على شكل شقوق طولية (Longitudinal Splitting). وهنا يتضح من الشكل السابق في اعلاه (2-16 a,b) ان شق الكلال يمربثلاثة مراحل وهي [101]:-

e) مراحل الشق Crack Stages

1- مرحلة نشوء الشق:- Crack Initiation

تحدث هذه المرحلة على سطح المادة وعند بعض نقاط ارتكاز الاجهاد ويمكنها ان تترك عيبا على السطح (كالنواة) وتمتاز هذه المنطقة بنعومتها.

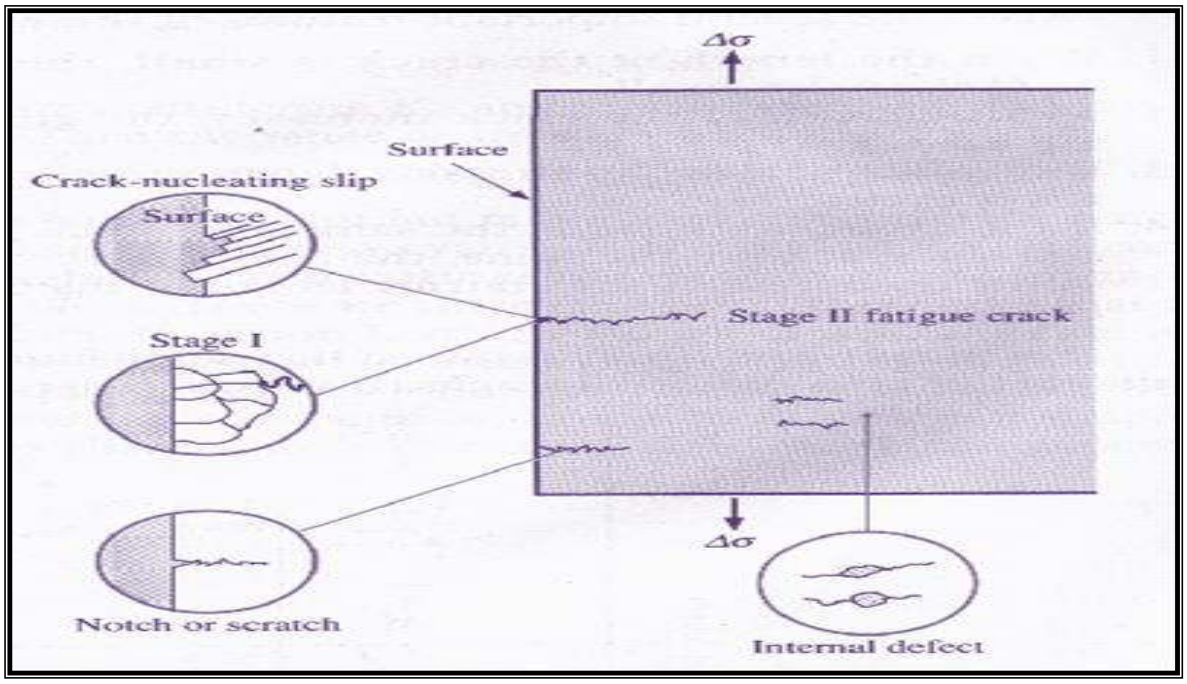
2- مرحلة نمو الشق:- Crack Propagation

اذ وتحاط منطقة بداية الشق بمنطقة صقيلة اذ تحتوي على أثارمرحلة نشوء الشق الاولى .

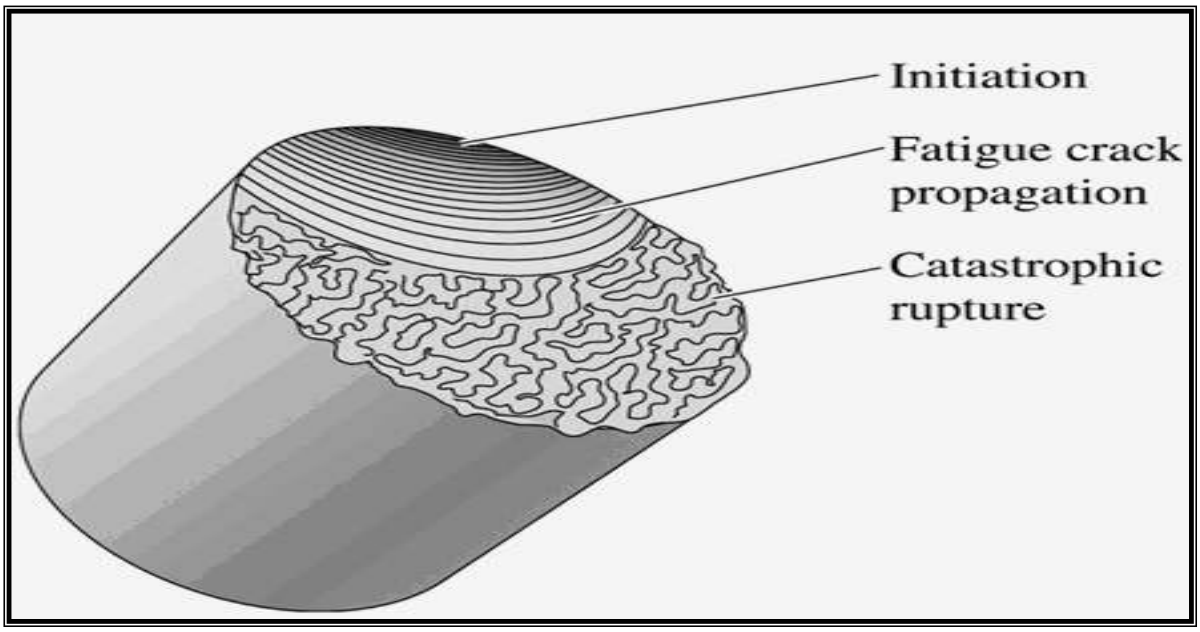
3 - الكسر النهائي:- Final Failure

اذ و يتعرض أنموذج الاختبار في المرحلة الاخيرة إلى الكسر المفاجئ السريع وتتميزهذه المرحلة بنمو سريع للشق عندما يصل إلى حجمه الحرج (Critical Size)، وهنا يمكن تمايز الكسرالنهائي الناتج عن فشل الكلال اذ إن سطحه يتكون من منطقتين واضحتين احدهما ناعمة، وتكون غيرملونة وعليها علامات تموج ومنطقة اخرى تكون لامعة ذات مظهر بلوري أو ليفي، فلذلك أن عمرالكلال(N_F) يمثل مجموع عدد دورات بدء الشق (N_i) وعدد دورات انتشارالشق (N_P) كما في المعادلة الاتية [101]:-

$$N_F = N_i + N_p \qquad (13–2)$$



الشكل (2– 17):- مراحل شق الكلال [101] .



الشكل(2 –18):- سطح كسر الكلال[92].

اذ ان كل من (N_p، N_i) كل منهما يعتمد على المادة وعلى شروط الاختبار، فعندما تكون مستويات الاجهادات واطئة أي بمعنى (عدد الدورات العالية) فسيكون الكسر في مرحلة بدء الشق ونلاحظ ان (N_i) مع زيادة مستوى الإجهاد ستقل وبذلك ستهيمن مرحلة انتشار الشق أي إن (N_i، N_p).

f) العوامل المؤثرة في سلوك الكلال لمادة لدنة

Variables Affecting the Fatigue Life of Plastics

وتختلف العوامل المؤثرة في سلوك الكلال باختلاف الظروف البيئية المحيطة وباختلاف طرائق العمل وظروف التصنيع ومن اهم وابرز هذه العوامل وباختصار:-

1. تأثير نوع المادة ليفية، لدنة، معدن، سيراميك.
2. تأثير التردد.
3. تأثير متوسط الاجهاد.
4. تأثير نمط التحميل **[2].**

(2-7-2) الاختبارات التركيبية والمورفولوجية Structure and Morphology Test

وتشتمل الدراسة الحالية في هذا البحث بعضا من الخصائص التركيبية والمورفولوجية لنماذج المركبات النقية منها والمدعمة بالمواد النانوية ومن بين تلك الخصائص والاختبارات هما كلا من اختبارمطيافية الاشعة تحت الحمراء(FTIR)، وكذلك اختبارالمجهرالالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM) وهما بالتفصيل كالآتي:-

(1-2-7-2) تحويلات فورير لطيف الاشعة تحت الحمراء (FTIR)

Fourier Transforms Infrared (FTIR) Spectroscopy

وقد تم استخدام طيف الأشعة تحت الحمراء ضمن النطاق الترددي لطيف الاشعة الكهرومغناطيسية وبحدود تتراوح بين (400 -4000 nm) من اطوال وترددات أطياف الأشعة تحت الحمراء لتحويلات فورير (**F**ourier **T**ransform **I**nfrared Spectral Test) والتي يرمزلها اختصارًا (FTIR)، اذ يستخدم هذا الطيف للحصول على نوعية محددة من المعلومات عن الروابط والتآصرات والمجاميع الكيميائية وتراكيب الاواصرالجزيئية لهياكل نماذج المركبات (Chemical Bonding).وقد اكتمل اختبار (FTIR) حسب القياسات الدولية (ASTM E -1252)، والمصنعة من شركة (Brukeroptier) نوع (تينسور) [102]. كذلك و يشتمل على التحليل الطيفي الكيميائي. ويقيس كثافة الأشعة تحت الحمراء مع عدد الموجات الضوئية. وتتكون الأعداد الموجية من ضوء الأشعة تحت الحمراء الذي ينقسم فيه إلى ثلاثة مناطق وهي، الأشعة تحت الحمراء البعيدة، والأشعة تحت الحمراء المتوسطة، والأشعة تحت الحمراء القريبة، والتي تقع كلا منهم بحدود

ما بين (cm^{-1} 4~400)، وبين (cm^{-1} 400~4000) وأخيراً، بين (cm^{-1} 4000 ~14000)، وعلى التوالي. وتعتمد هذه التقنية على اكتشاف اهتزاز مجموعة وظيفية كيميائية في العينة. اذ ستمتد الروابط الكيميائية عندما يحدث التفاعل بين ضوء الأشعة تحت الحمراء والمادة. وهنا يتم (امتصاص) الأشعة تحت الحمراء من قبل المجموعة الوظيفية الكيميائية في نطاق معين من عدد الموجات بغض النظر عن بنية الجزيئي المتبقية. وتحوي الجزيئات الأكثر تعقيدًا على أكثر من رابطة واحدة وقد تحدث أنواع مختلفة من الاهتزازات و تندرج في فئتين رئيسيتين وهما روابط انحناء وروابط تمدد كالآتي [103] :-

1- اهتزازات الانحناء **Bending Vibrations**

2- اهتزازات التمدد **Stretching Vibrations**

وقد اظهرالتحليل الطيفي (FTIR)، والذي هو عبارة عن أداة قوية لتحديد أنواع الروابط والاواصر الكيميائية في جزيء المادة والتي يتم تطبيقها عليها لاجل إنتاج طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء وذلك بعده "بصمة" جزيئية، وان مبدأ هذه التقنية هو اهتزاز الروابط الجزيئية عند ترددات مختلفة ويكون ذلك اعتمادًا على العناصر المكونة ونوع الروابط بينها. ونظرًا لأن نتائج (FTIR) توفر معلومات حول الترابط الكيميائي أو التركيب الجزيئي للمواد دون ان تسبب في تدميرها، فلذلك يمكن استخدامها لتحديد المواد غير المعروفة ايضا،واكتشاف المضافات العضوية وبعض الاضافات الغيرعضوية كذلك وتتميزأيضًا بتغيير التركيب الكيميائي للمواد وبقايا المذيب لتلك المواد [104].

كما ويمكن التوضيح اكثر على ان طاقة تلك الاشعة كافية لعمل الاهتزازات بين الاواصر الكيميائية، وكما ان كلاً من طيفا (IR) وكذلك استطارة رامان (Raman Scattering) فكلاهما يحتويان على الاهتزازات الخاصة بالأواصر الكيميائية، وكما اسلف ذكره فان هناك نوعان اساسيان لتلك الاهتزازات هما اهتزازات التمدد (Stretching) واهتزازات الانحناء (Bending)، اي بمعنى حصول انثناء للزوايا بين تلك الاواصر،لها قابلية الانثناء، ومن الجدير بالذكران يتطلب الانحناء اقل طاقة، لذلك فانه يحصل عند ترددات نفس الاواصر، وهنالك ايضا نوعان من التمددات هما (التمددات المتناظرة Symmetric) والتمددات الغير متناظرة (Asymmetry) [105].

(2-2-7-2) المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال

Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

ويستخدم هذا النوع من التحليل للحصول على الخواص المورفولوجية والتي تشتمل على كل من (مورفولوجيا السطح وتضاريسه) وآلية استكشاف مواضع العيوب وكيفية معرفة كلا من شكل الجسيمات وكثافتها ايضا، اذ ويعمل جهاز (FE-SEM) على ان يحرر الكترونات المصدر، ويعمل كذلك على تعجيلها وبشكل تدريجي وعلى هيئة مجال كهربائي داخل انبوبة تفريغ عالية تتراوح بين (10^{-4}-10^{10} Toor) وان حزمة الالكترونات المعجلة تمتلك مجموعة من طاقات تسمى هذه الطاقات بالإلكترونات الاولية، اذ يكون ارتكازها على مساعدة عدسة كهرومغناطيسية تعمل على ان تقصف الجسيم لآجل انتاج شعاع المسح الضوئي، اذ يتم الكشف عن طريق اصدار اشارة الكترونية وبدور هذه الاشارة التي تم الحصول عليها فهي التي تعمل على اعطاء المعلومات عن تضاريس سطح العينة. فبعضا من الالكترونات يحصل لها مع مجال النواة في الاستطارة المرنة، بينما تحصل الاستطارة غير المرنة مع ذرات مادة الهدف لكي تعطي الالكترونات، اذ تستخدم هذه الالكترونات النانوية الأصل للكاشف لاكتشاف كل موضع للإلكترون الساقط ولحزمة الالكترونات الساقطة اذ يقوم بإنشاء إشارة يكون بالإمكان تضخيمها وتحليلها لإجراء تحسينات عليها وانشاء صورة متزامنة على انبوب الاشعة الكاثودية. وكمرحلة اخيرة سيتم استخدام كاميرا لالتقاط الصورة اذ يمكن تحديد كل من الحجم للبقعة،والحزمة للتيار،وعمق الصورة وعلى التوالي وبمنتهى الدقة. ويتم حدوث تفاعل العينة مع الكتروناتها من بضع نانومترات الى بضع مايكرومترات من سطح العينة معتمدا بذلك على كل من معلمات كل اشعة وعلى نوع كل عينة، اذ وانه يمتاز بميزات عديدة ومنها [106]:-

1- تكون صور (FE-SEM) اكثر وضوحا واقل تشوها وذات دقة أعلى مقارنةً مع صور جهاز (SEM)، كون انه لديه المقدرة على التحليل بما يصل الى اجزاء من النانومتر، اذ انها تجتاز القدرة التكبيرية من المجهر الماسح الالكتروني لأكثرمن (3–6) مرات.

2- ان (FE-SEM) يقلل من اختراق الإلكترونات ذات الطاقة الحركية المنخفضة وبالتالي سيحد ذلك من قابلية اختراق اسطح المواد [107].

الفصل الثالث

Chapter three

الجانب العملي

Practical Part

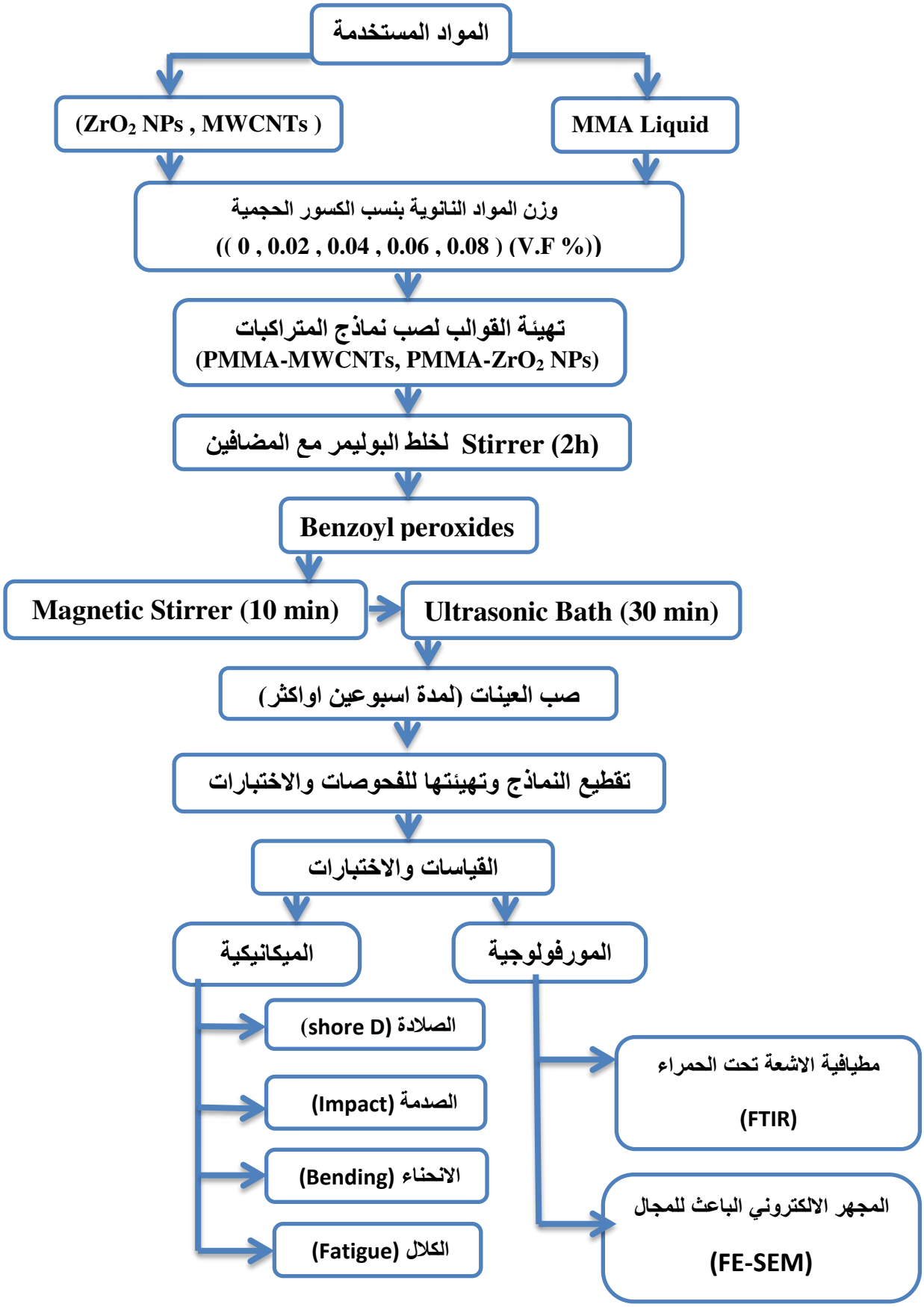
(1-3)المقدمة Introduction

يتضمن هذا الفصل التغطية العملية للجزء العملي من البحث من خلال تحضير متراكبات البوليمر وآلية وزن العينات وتقطيعها والتعريف بالأجهزة المستعملة في البحث فضلا عن النتائج المختبرية، اذ ويشتمل الفصل على ثلاثة محاور وهي كما يا تي:-

اولاً• التعريف بالمواد الاولية المستخدمة في تحضير المواد المتراكبة، وتوضيح اهم صفاتها، مع بيان بعض الخصائص منها واهمية دورها ضمن المواد المتراكبة.

ثانياً• الاشارة الى كيفية تحضير القوالب لتصنيع المواد المتراكبة والية تحضير العينات وتقطيعها لغرض تجهيزها لكل اختبار واليات طرق الاختبار وكذلك عرض لبعض الصور الفوتوغرافية للعينات والمعدات قبل وبعد الفحص والمخططات للأشكال الهندسية لهذه العينات وانظمة المواصفة القياسية الدولية انشئت لغرض تجهيز العينات من مصبوبات المادة الاساس والمواد المتراكبة لجميع النسب الوزنية المختارة في البحث.

ثالثاً• مجموعة الاختبارات التي تم إجراؤها في البحث، مع تعريف وشرح ووصف موجز عن الأجهزة والمعدات المستخدمة في مراحل الإعداد والقياس لإجراء هذه الاختبارات من حيث النوع والتصنيع، قبل الانتقال إلى هذه النقاط ليتم تحديدها على مدار خطوات العملية التكنولوجية المستخدمة في البحث الحالي لتشكيل فكرة كاملة عن التقدم المحرز في إنتاج العينات واجراء مجموعة الاختبارات والفحوصات اللازمة المستخدمة في البحث الحالي ومنها الميكانيكية والتركيبية والمورفولوجية منها ، فقد اجريت مجموعة من الاختبارات الميكانيكية كاختبار الانحناء للمواد المتراكبة، وكذلك فقد تم فحص سلوك تأثير الصدمة في المادة و قد تم فحص كلا من الصلادة وكذلك الكلال. ومن جانب اخر تمت الفحوصات التركيبية للعينات وذلك من خلال مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FTIR) بينما تم استخدام جهاز المجهر الالكتروني الماسح الضوئي الباعث للمجال (FE-SEM) ومن خلال صور العينات لدراسة شكل سطح كسر العينة ومورفولوجية سطحها وتركيبته، وان الشكل (3–1) يوضح مخطط لمراحل الخطوات المختلفة للبحث:-



الشكل (3-1):- مخطط لمراحل وخطوات تحضير نماذج البحث.

(2-3) المواد الاولية المستخدمة The Raw Materials Used

إن المواد المستخدمة في اعداد العينات للعمل المختبري في بحثنا الحالي هذا ثلاثة مواد وهي مادة الاساس اذ تشكل مصفوفة المصبوبة الاساس للبوليمر النقي والمتراكب هذا من نوع راتنج البولي ميثيل ميثااكريلايت رمزها (PMMA) اختصارا، وهي التي ستكون المادة الأساسية لقاعدة المصفوفة، حيث يضاف لها مادتين مدعمتين تعملان على تقوية المادة الاساس وكلاهما من المواد النانوية واللتان ستعملان كمواد إضافة وتقوية وتدعيم للبوليمر، ولأجل اكساب المادة الاساس صفاتا مرغوبا فيها بحيث تعمل على تحسين خواصها واضفاء صفات جيدة عليها، وهما كل من انابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (MWCNTs) والاخرى دقائق من أوكسيد الزركونيوم النانوي (ZrO_2 NPs) اذ تضاف كل مادة منهما على حدة لمصفوفة مادة الاساس، وفيما يلي صفات وميزات كل مادة منهم:-

(1–2–3) المادة الاساس Matrix Material

إنَّ البوليمر(البولي ميثيل ميثاكريلات PMMA) تم استخدامه مادة أساس لمصفوفة البوليمر في عملية تحضير النماذج النقية والمتراكبة منها، وهو بشكل راتنج لزج من انتاج شركة (Otto bock) ذات المنشأ الأميركي، وفي حالته السائلة، وتتم عملية بلمرته وتصليده لتحويله من المونمر السائل الى البوليمر البلاستيك وبحالته الصلبة عن طريق اضافة (Hardener) مادة المصَلد، وفي الجدول (3-1) صفات مسحوق مادة المصَلد المستخدم في تصليد العينات. والذي يكون بهيئة مسحوق ابيض من نوع (Benzoyl Peroxide) وهو من انتاج شركة (CDH) ذات المنشأ الهندي وبصيغته التركيبية ($(C_6H_5.CO)_2O_2$) وهي كما موضحه في الجدول (3-1):-

الجدول (3-1) :- خصائص مادة المصَلد (Hardener) .

التركيب	المادة
$(C_6H_5.CO)_2O_2$	Benzoyl Peroxide

اذ ان مدة التصلد التي سيستغرقها الراتنج للتصلد البدائي ما يقارب حوالي (2h) وكل ذلك يتم بدرجة حرارة المختبر، بعد ذلك تترك العينات (فترة اسبوعان 2weeks) لمعظم النماذج المعدة او (لمدة اكثر من ذلك)لبعض عينات البوليمر بولي ميثيل ميثا اكريلايت المدعم بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (PMMA-MWCNTs) وذلك لأجل اكتمال معالجة العينات واتمام بلمرتها قدر الامكان بالكامل، ومن بعد

تلك الفترات تمت عملية تقطيع النماذج وبحسب المواصفات القياسية لأجهزة الاختبارات والفحوصات العملية التي تم تداولها في مفردات البحث. هذا ويبين الجدول(3-2)بعضاً من الخصائص العامة والفيزيائية والكيميائية لمونيمر (MMA) المستخدم في البحث والتي وردت في بطاقة التعريف الخاصة للمونيمر.

الجدول (3-2):- بعض الخصائص العامة والفيزيائية والكيميائية لمونيمر (MMA) في بطاقة التعريف الخاصة للمونيمر المستخدم من انتاج شركة (Otto bock).

Properties	Methyl Methacrylate (MMA)
Appearance	Liquid Form
Color	Colorless
Density	approx. 1 gm. \ ml ° C at 20
Viscosity ، Dynamic	at 68°F approx.. 500mPa*s
Water Solubility	at 68°F: (MMA) 16 g/L
Ignition Temperature	Methyl acrylate 806°F
Vapor pressure	at 68°F :40hpa, at 122°F : 159 hPa
Odor.	ester-like
Initial boiling point	212.9°F (1013 hPa)
Flash point range	Methyl acrylate : 50°F
Temperature Ignition	430 °C (DIN 51794 (MMA))
Chemical Stability	Stable under recommended storage conditions

(3–2–2) مواد التقوية والتدعيم Reinforcing Materials

استخدمت خلال الدراسة الحالية نوعان من المضافات النانوية وكلاً على حدة مع مادة (PMMA) الاساس، وهما كلا من انابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (MWCNTs) وكذلك دقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (ZrO_2 NPs) وبنسب خلط حجمية (0, 0.02, 0.04, 0,06 and 0.08 V.F %) وكما

هي موضحة في الجدول(3-3) وفيما يلي تفصيلا كاملا لميزات ومنشأ كلاهما المستخدمة في عملية تدعيم مادة البوليمر الاساس وهما كالاتي:-

الجدول (3-3):- نسب الخلط المستخدمة في اعداد نماذج المتراكبات من كلا من المونمر ومواد التدعيم النانوية.

ZrO_2 NPs %	MMA	MWCNTs %	MMA
0.02	**99.98**	**0.02**	**99.98**
0.04	**99.96**	**0.04**	**99.96**
0.06	**99.94**	**0.06**	**99.94**
0.08	**99.92**	**0.08**	**99.92**

(3–2–2-1) انابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (MWCNTs)

Multi Walls Carbon Nanotubes (MWCNTs)

وقد تم في بحثنا للدراسة الحالية استخدام انابيب الكربون النانوية المتعددة الجدران (MWCNTs) كمادة تدعيم للبوليمر، وهي من المنشأ الأمريكي (USA)، ومن انتاج شركة (Grafton Cheap Tubes Inc)، وفي الجدول (3- 4) تفصيلا كاملا لصفات انابيب الكربون متعددة الجدران النانوية المستخدمة، والمعتمدة من بطاقة التعريف الخاصة بها.

جدول (3- 4):- خصائص انابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (MWCNTs) .

MWCNTs	Properties
Polarity	**90 Wt. % < 10 nm 10 g**
True Density	**~ 2.1 g / cm^3**
Bulk Density	**0.06 g/cm^3**
Length	**10 – 30 µ m**
ID	**5 – 10 nm**
OD	**10 – 30 nm**
SSA	**> 200m^2/ g**

(3–2–2)ثنائي أوكسيد الزركونيوم النانوي Zirconium Dioxide (ZrO_2 NPs)

وفي عملية تحضير واعداد النماذج النقية والمتراكبة في هذا البحث تم ايضا استخدام (ZrO_2 NPs) ثنائي أوكسيد الزركونيوم النانوي والذي يكون بهيئة مسحوق باودر ابيض اللون بكثافة فعلية تبلغ ($5.89g/cm^3$) وذات نقاوة (purity) تبلغ (99.95%) وبشكلها البلوري (monoclinic) الاحادي الميل، ومن انتاج المنشأ الأمريكي لشركة (Us Research Nanomaterial's, Inc.) اذ ان الدقائق تُظهر الخصائص المورفولوجية والطوبوغرافية التركيبية وتكون ذات شكل كروي تقريبا، واذ انها تدخل في كثير من التطبيقات الطبية والحيوية والصناعية. والجدول (3-5) لتوضيح اهم خصائص دقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوية المعتمدة من بطاقة التعريف الخاصة بها.

جدول (3-5):- خصائص ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوية المستخدم (ZrO_2 NPS) .

ZrO_2 NPs	Properties
Purity	99.95 %
Crystal Phases	Monoclinic
SSA	30–60 m^2/g
Color	White
Morphology	near spherical
True Density	5.89 g/cm^3
Grain particle size	(20 nm)

(3-3) تهيئة قوالب الصب Preparation of Molding

تمت عملية تحضير النماذج المعدة للدراسة الحالية، وذلك بالاعتماد على طريقة الصب او القولبة اليدوية (Hand Lay-Up Molding)، والقالب المعد يكون بأبعاد cm^3 (10*10*0.4) اذ اختيرت هذه الطريقة دون الاخريات من طرائق عدة معقدة لأسباب عديدة ومنها لسهولة اعداد النماذج بهذه الطريقة وإمكانية تصنيع العينات بأحجام واشكال مختلفة وحسب الابعاد القياسية بالشكل والحجم المطلوب لكل اختبار، وكذلك لرخص ثمن التكلفة العملية لإتمام تحضير العينات بهذه الطريقة هو الأقل نوعا ما من بقية طرائق التصنيع الاخرى. وقد تمت عملية تحضير النماذج النقية والمتراكبة بعدة خطوات عملية، اذ تشتمل المرحلة الاولى اعداد

وتهيئة القالب الخاص لعملية الصب وان القالب هو عبارة عن لوح زجاجي يمثل قاعدة القالب، كما واجريت لهذه القوالب مسبقا عملية التنظيف لأجل التخلص من الاتربة والاوساخ ولأجل ضمان استواء سطح العينة فيجب ان يكون اللوح موضوعا على سطح مستوٍ وبدرجة عالية، بحيث يتم التأكد من استواء السطح بوساطة (ميزان التسوية)، ومن جانب اخر يجب ومن الضروري ان تحاط جوانب القالب بمساطر زجاجية بالسمك المطلوب ومن جوانبه الاربع، اذ انها تساعد على تحديد ابعاد وحدود العينة بحيث تُغلف تلك المساطر بالفابلون الحراري ولعدة لفات ومن جوانبها الاربع لكي تسهل عملية فصل العينة وعدم الالتصاق بالقالب ولأجل الحفاظ على نظافة المصبوبة من اية ترسبات او عوالق سابقة ان وجدت.

(1-3-3) خطوات التحضير وصب العينات Samples Pouring Steps Preparation

تتلخص طريقة تحضير وصب النماذج المتراكبة المعدة للدراسة الحالية بخطوات عديدة وهي كالاتي:-

1. تم وزن الكمية المحددة من مادة (البولي ميثيل ميثا اكريلايت PMMA) وفق حجم القالب المصمم وكذلك تم وزن كمية المصلّد المطلوبة.

2. تم وزن الكميات المحددة من الدقائق المدعمة النانوية وبحسب الكسور الحجمية المطلوبة ولكل أنموذج.

3. بعد اتمام عملية الوزن تبدا عملية مزج المكونات لراتنج (PMMA)مادة الاساس البولي ميثيل ميثا اكريلايت السائل للعينات النقية منها ومنها المدعمة وبكلا المضافين وكلاً على حدة مع مادة الاساس للعينات البوليميرية المتراكبة ويتم وضعهم في الدورق الزجاجي، اذ تمت الاستعانة في عملية خلط المزيج خلطا متجانسا بشكل مستمر وببطء بوساطة جهاز الخلاط المغناطيسي (Magnetic Stirrer) دون تسخين بحيث تستمر عملية المزج مدة ساعتين (2h) و بدرجة حرارة الغرفة حتى يتجانس الخليط، و من الضروري ان الخليط يمتلك لزوجة معينة عمليا وذلك لأجل حماية الدقائق النانوية من الترسيب، ومن المعروف ان تلك المواد النانوية تميل الى التكتل وذلك بسبب مساحتها السطحية العالية، فعندئذ سيتم وضع الخليط (المسحوق من المواد النانوية مع مادة البولي ميثيل ميثااكريلايت (PMMA) السائل اللزج المحلول في جهاز حمام مسار الموجات الفوق الصوتية (Ultrasonic Bath water) ولمدة (30min) لأجل التخلص من تكتلات الجسيمات النانوية الحاصلة وكذلك للتخلص من الفقاعات التي تحصل فوق سطح الخليط لكون ان وجودها لا يظهر الصفات والنتائج المرغوب فيها، وبذلك سيتم الحصول على توزيع متجانس من المادة النانوية داخل المحلول وكمرحلة اخيرة وفي عملية تحضير النماذج تمت اضافة مادة المصلّد (Hardener) الى الخليط باعتباره مادة مقسيه تساعد على التصلد وتم اعادة الخليط على جهاز الخلاط المغناطيسي ليخلط مجددًا ولأجل ان يتجانس افضل مع المحلول ولمدة يفضل ان لا تتجاوز اقصاها (10 min). اذ يدور الخلاط بمحرك مغناطيسي بمقدار (800 دورة في الدقيقة) وعند درجة حرارة الغرفة للحصول على تجانس جيد بين البوليمر (PMMA)

والمواد النانوية كي لا يتصلب المزيج ولا ينجمد ولا يلتصق في قاعدة وجوانب الدورق الزجاجي، ويجب ان تتم عملية الصب سريعا بعد رفعه من جهاز الخلاط قبل تصلده سريعا عند تعرضه للهواء في طريقه لقالب الصب فيما لو بقي اكثر من تلك المدة. وذلك لأجل اللحاق بعملية صب المزيج من الدورق والى القالب فورًا قبل ان يتغير قوامه وشكله.

4.بعدها ومباشرة تم صب المزيج السائل في منتصف القالب المجهز كما ذكر مسبقا بشكل مربع ابعاده $(10*10*0.4)\ cm^3$ مربع الشكل، وذلك لتجنب حدوث الفقاعات الهوائية على سطح المصبوبة، لكون هذه الفقاعات تؤدي في المصبوبات الى الفشل وكما مر في الذكر. شريطة ان ينساب سيل المزيج الى كافة مناطق القالب بانتظام وبصورة مستمرة الى ان يمتلئ سطح القالب لحد المستوى المطلوب، ويجب هنا مراعاة ضمان استواء السطح والقالب لضمان استواء سطح العينة تماما وذلك يتم باستخدام ميزان التسوية. مع مراعاة ان تتم عملية الصب بأسرع ما يمكن لتلافي انكماش الخليط وقبل فقدان قوامه وشكله بالتصاقه في الدورق إن تعرض كثيراً للهواء، وبغية منعه من التصلد، وبذلك سيتم التخلص من الفقاعات الصغيرة والتكتلات الحاصلة ان وجدت في العينة المصبوبة قبل صبها في القالب.

5. وبعدها تترك العينات المصبوبة في القالب مدة (اسبوع) اقل او اكثر حسب مادة ونسبة التدعيم، كي تتصلب بشكلها النهائي جيدا وتتماسك بالكامل وبعد استخراج المصبوبات من القالب تترك مدة (اسبوعان 2 weeks) لمعظم العينات ولبعضها اكثر من ذلك ، وبالخصوص تلك المدعمة بأنابيب الكربون النانوية المتعددة الجدران قبل عملية التقطيع، وذلك كي تتماسك مكوناتها المتراكبة اكثر وبعدها يتم تقطيع النماذج وفق الانظمة القياسية ووفق ابعاد اجهزة الاختبارات والفحوصات اللازم اجراءها وفق معايير وضوابط عملية خاصة لأجل تجهيز تلك النماذج للمرحلة القادمة لأجراء الفحوصات والاختبارات اللازمة لاكتمال عملية بلمرة النماذج المعدة.

(4-3) تقنية التقطيع Cutting Technique

هناك وسائل عدة يتم من خلالها عملية تقطيع العينات منها وسائل قديمة كطرق المناشير القديمة او الاجهزة التقليدية ومنها (الكوسرة) وهذه الطرق غالبا غير مرغوبة في وقتنا الحالي كونها غالبا ما تسبب الشروخ في العينة قبل تسليط اجهادات الفحوصات المراد دراستها عليها وصولا من خلالها الى ادق القياسات وضمن المواصفات القياسية العالمية للعينات (ASTM). اذ وتمت الاستعانة في اجراء هذه العملية بماكنة التقطيع فقد قطعت المواد المتراكبة حسب ما متفق عليه من الانظمة الجمعية الأمريكية للاختبار والمواد (ASTM) لتجهيز العينات لدراسة الخصائص الميكانيكية والتركيبية والمورفولوجية. فقد قطعت النماذج بآلة التحكم العددي الحاسوبي (CNC) المحتوية على رأس دوار مع قطعة حفر تستخدم لقطع مختلف المواد، والتي يعمل على برمجتها بإعطاء الابعاد القياسية لكل نموذج من نماذج العينات ليتم تقطيعها واعدادها بشكل نظامي

وحسب المواصفات المحددة للأنظمة القياسية لأجراء الفحوصات اللازمة للدراسة الحالية ولكل الاختبارات الميكانيكية منها والتركيبية والمورفولوجية ومجموعة تلك الاختبارات موضحة كالاتي:-

(5–3) الاختبارات وابعاد القياسات اللازمة لكل منها Necessary Tests and Checks

تمت في دراستنا لهذا البحث اجراء عدة اختبارات بحيث يمكن تصنيفها الى نوعين وهما: -

(1-5-3) الاختبارات الميكانيكية Mechanical Tests

(1-1-5-3) اختبار الصلادة Hardness Test

تم استخدام طريقة الصلادة من نوع (shore D) وقد استخدمت العينات المقطعة لهذا الاختبار بالأبعاد ($10*10*0.4mm^3$) وكما مبينة صورتها في الشكل (3–2). وقد اجري الاختبار وفقا للأنظمة القياسية (ASTM:D 2240) وعند درجة حرارة الغرفة .وفيها اخذ حساب خمسة قراءات من عدة نقاط من العينات وتم حساب متوسطها (معدل القراءات) وتم تسجيل مقدار الصلادة من معدل القراءات المسجلة على الجهاز.

الشكل (3 -2) :- بعض من عينات فحص الصلادة (Hardness Test) .

(2-1-5-3) اختبار الصدمة Impact Test

لغرض اجراء اختبار الصدمة استخدمت طريقة البندول من نوع (Izod)، وفقا للنظام القياسي ASTM: D (256)، وعند درجة حرارة الغرفة. اذ و تم حساب طاقة الكسر خلال مساحة العينة المجهزة عيناتها مسبقا وحسب الابعاد القياسية بطول (55 mm) وعرض (10 mm) وسمك (4mm) وكما مبينة في الشكل (3–3).

الشكل (3-3):- صور عينات اختبارالصدمة (Izod impact).

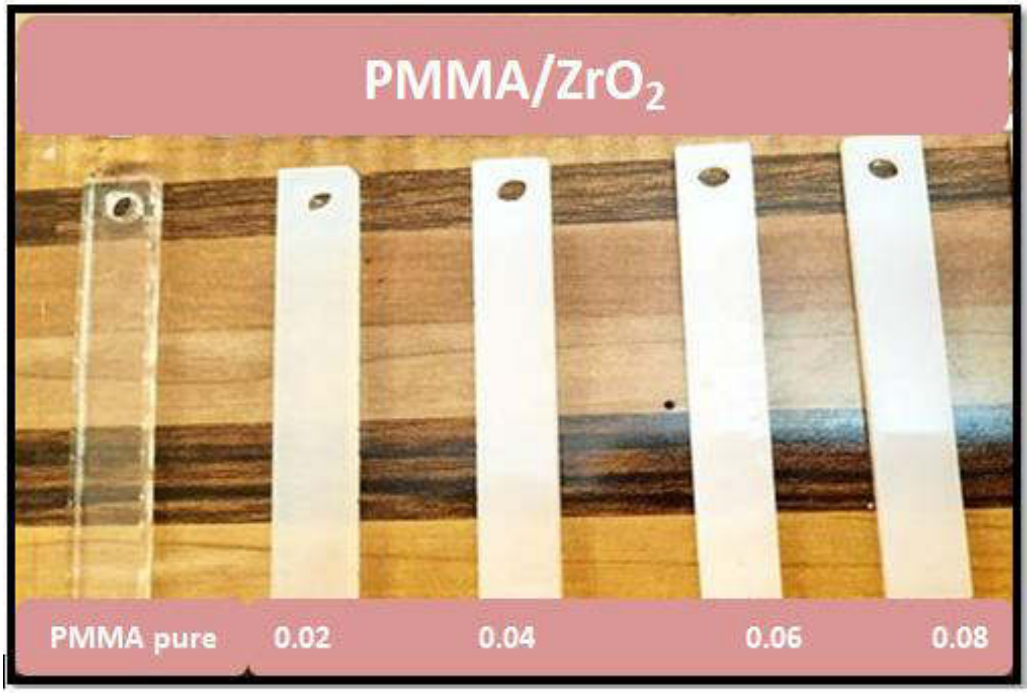
(3-1-5-3) اختبار الانحناء Bending Test

لغرض اجراء هذا النوع من الاختبارات الميكانيكية استخدمت طريقة الاختبار الانحنائي ذي النقاط الثلاث ولحساب كلاً من معاملات يونك (Young's Modulus) ومقدار مقاومة الانحناء (Bending Strength) والانحراف الحاصل للعينات (Deflation)، اذ وتم تقطيع العينات بطول (80mm) وبعرض (10mm) وسمك (4mm) وفقا للمطابقة، (ASTM - D790) وعند درجة حرارة المختبر.

(4-1-5-3) اختبار الكلال Fatigue Test

لغرض اجراء اختبار الكلال فقد تم تقطيع العينات بالأبعاد ($10\ cm*1\ cm*\ 0.4cm^3$)، ولغرض تثبيت العينة على جهاز فحص الكلال فقد تم عمل ثقب (فتحة) من احد طرفيها بحيث يكون قطر الثقب فيها (4mm) ويبعد عن اطرافها بمقدار(5mm)عند نهاية العينة.ثم بعد ذلك تتم عملية تنعيم العينات وترقيمها لغرض اعدادها للفحص. وان الشكلين (a-4-3) (b-4-3) يوضحان صور عينات المتراكبين المدعمتين مع مادة بوليمر البولي ميثيل ميثا اكريلايت (PMMA) والمعدة للفحص والاختبار بكلا من انابيب الكربون

المتعددة الجدران النانوية (PMMA /MWCNTs) وكذلك للنماذج المدعمة بثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (PMMA/ ZrO_2 NPs).



الشكل (a-4-3) :- صورة نماذج فحص الكلال (Fatigue) لعينات البولي ميثيل ميثااكريلايت النقية و المدعمة بثنائي أوكسيد الزركونيوم النانوي (PMMA -ZrO_2 NPs).

الشكل (b-4-3):- صورة نماذج فحص الكلال (Fatigue) لعينات البولي ميثيل ميثا اكريلايت النقية والمدعمة بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (PMMA -MWCNTs).

(3-5-2)الاختبارات التركيبية والمورفولوجية.

Morphological and structural Tests

(3–5-2-1) اختبار تحويلات فورير للأشعة تحت الحمراء (FTIR)

Fourier Transforms Infrared (FTIR) Test

لغرض معرفة المجاميع الفعالة ونوعية الاواصر في عينات المتراكبات من (PMMA) النقية منها والمدعمة،استخدم جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FTIR)، وقد تم سحق وطحن جزء من العينات لغرض جعلها بهيئة مسحوق (باودر) وذلك يتم عن طريق الضغط على جزء من عينات (PMMA) النقية والمدعمة بكلا من (PMMA-MWCNTs)،(PMMA-ZrO_2 NPs) اذ يمتزج مع المسحوق ويضغط لـ (2.5cm) بوساطة المكبس ويخلط معه مادة من اقراص بروميد البوتاسيوم (KBr).وعن طريق الامتصاص لهذه الاواصر ليتسنى معرفة انواع الروابط واماكن وحزم ارتباطها من خلال دراسة الاطياف المنبعثة منها:-

(3-5-2-2) اختبار (المورفولوجية) المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM)

Field Emission Scanning Electron Microscopy (Morphological Test)

قد تم تقطيع العينات (بطول 1 cm وعرض 1cmوبسمك 4mm) لفحص تشكلات سطح العينة ودراسة سطحها مع بيان مناطق تجمعات وتكتلات الدقائق والإضافات النانوية عن طريق انبعاث الكترونات الماسح الضوئي الالكتروني للمجال الباعث (FE-SEM)، كذلك وقد تمت الاستفادة منه لغرض فحص مورفولوجيا السطح وطوبوغرافيته لتقييم متوسط الحجم الحبيبي كذلك وتمت دراسة سطوح البعض من العينات .

(3–6) أجهزة التحضير المستخدمة Equipment's Used of preparation Samples

هذا الجزء من الفصل يشمل استعراض لجميع الاجهزة المستخدمة في الجزء العملي في عملية تحضير عينات المتراكب النانوي البوليمري (PMMA) والمدعم بكلا المادتين بكلاً (انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (MWCNTs)، وبدقائق الزركونيوم النانوي (ZrO_2 NPs)، هذا من جانب ومن جانب اخر يشتمل على مجموعة الاجهزة الخاصة بالاختبارات والفحوصات الميكانيكية منها والتركيبية المستخدمة في الدراسة لهذا البحث وطريقة اجراء الفحوصات الخاصة بها هي على النحو الاتي :-

(3–6–1)الميزان الالكتروني الحساس (Sensitive Electronic balance)

هو احد الأجهزة الأساسية المستخدمة في المختبر لقياس كتل المواد الاولية المستخدمة في عملية تحضير العينات، اذ يحوي الميزان عداد رقمي وله دقة عالية وتامة ويتحسس في اعطاء نتيجة للوزن مباشرة للمواد لحد اربع مراتب عشرية بعد الفارزة (d = 0.0001)، اذ انه يستخدم لغرض الحد والتقليل من أخطاء القياسات المحتملة عند الوزن .اذ ان منشأ هذا الجهاز الماني وهو مصنع من شركة (Sartarios) فقد تم العمل به، وموجود في جامعة ديالى/ كلية العلوم /قسم الفيزياء/مختبر الدراسات العليا.

(3-6-2) الخلاط المغناطيسي Magnatic stirrer

هو الجهاز المستخدم في عملية خلط وتجانس المحلول مع المواد النانوية اذ انه يتكون من محرك كهربائي يثبت مغناطيس دائمي فيه، ويُغمر القضيب المغناطيسي في السائل وعند حركة المغناطيس للأسفل المتصل بالمحرك الكهربائي عندها سيؤدي المجال المغناطيسي المتولد الى تدوير القضيب المغناطيسي حول نفسه في السائل ومن دون اتصال ميكانيكي بينهما وهذا مما يساعد على مزج الخليط. ومثل النوع من الخلاطات الميكانيكية يفضل على نظيراتها من انواع الخلاطات كونها اعلى كفاءة واقل ضوضاء وذو حجم صغير. والجهاز من المنشأ الصيني ومن نوع (MSH20 A) (Wise Stir Wisd)، اذ تم العمل به وهو موجود في مختبر الدراسات العليا /كلية العلوم/ قسم الفيزياء/ جامعة ديالى.

(3–6–3) جهاز حمام الموجات فوق صوتية Ultrasonic water Bath

تم استخدام جهاز الموجات فوق الصوتية في عملية تحضير العينات لأجل الحصول على محلول متجانس اذ انه يساعد على تشتيت المساحيق لعدم السماح في تكتل المواد النانوية والتصاقها ولضمان اكثر لعملية تجانس المضافات مع المادة الاساس، وذلك يتم من خلال توليد موجات ترددها اكبر من الحد الاعلى لمدى الموجات السمعية من قبل الاذن البشرية. وقد تم العمل به في مختبر الدراسات العليا / قسم الفيزياء/ كلية العلوم/جامعة ديالى. وتم استخدامه لغرض تشتيت المواد النانوية والتخلص من الفقاعات المتولدة على السطح وازالة التكتلات الحاصلة على سطح العينة المصبوبة ولأجل ضمان الحصول على أفضل تجانس بين المواد النانوية ومحلول (PMMA) السائل اللزج من البوليمر قبل ان تتم عملية الصب يدويا للمزيج المتراكب في القوالب الزجاجية المعدة لهذا الغرض، ان نوع الجهاز المستخدم هو من نوع الرقمي ومن انتاج شركة (ULTRA) (Digital Ultrasonic Cleaner) وهومن المنشأ الصيني ومن الموديل (CD–4820) والجهاز يعمل على قدرة تشغيلية (2500 ml، 170 watt) .

(3 –7) الاجهزة والادوات المستخدمة في الاختبارات والقياسات

Equipments and Tools For Tests and Examinations

(3–7–1) الاختبارات الميكانيكية Mechanical Tests

(3–7–1-1) جهاز اختبار الصلادة Hardness Test Instrument

لقد تم اجراء اختبار صلادة العينات في هذا البحث بطريقة شور(Shore D)، والجهاز المستعمل لهذا الاختبار (Shore D Hardness) وهو من انتاج شركة (LARYEE TECHNOLOG COLTD) وكما هو موضح في الشكل (3–5) وهو عبارة عن اداة غرز بشكل ابرة تخترق سطح العينة وبعدها يسجل الرقم الذي يخرج على شاشة الجهاز(عن طريق الطاقة الممتصة التي تظهر على الشاشة وبطريقة الارتداد) حيث ويتم الاختبار بدرجة حرارة الغرفة، وهذا الشكل يوضح صورة الجهاز المستخدم لهذا الفحص، والموجود في (مختبرات قسم بحوث المواد – وزارة العلوم والتكنولوجيا).

الشكل (3– 5):- جهاز اختبار الصلادة نوع (shore D).

(3–7–1–2) جهاز اختبار الصدمة The impact test

لغرض حساب طاقة الكسر المطلوبة خلال مساحة العينة والتي من خلالها يمكن حساب مقاومة الصدمة للمادة (Impact)، تم استعمال جهاز اختبار متانة الصدمة من نوع (Izod Test) بحيث يتم تثبيت العينة بشكل عمودي بين مسندين وان الجهاز المستخدم لهذا الاختبار موضحة صورته في الشكل (3- 6) وهو من انتاج شركة (Tinius Olsen) ذات المنشأ الانكليزي موديل (IT503–0088) وهو ذو البندول هذا موجود في وزارة العلوم والتكنولوجيا / دائرة البحث والتطوير). وقد تم تحضير عينات فحص الصدمة وتقطيعها وفق المطابقة (ASTM D 256)،اذ ان ابعاد العينة المعدة للاختبار في جهاز الفحص تبلغ (طول 55mm وعرض 1cm وبسمك 4mm)، وايضا قد تم تثبيت العينة بواسطة الرؤوس بشكل عمودي بين المسندين، ويثبت في هذا الجهاز بندول حيث تثبت مطرقة بطرفه، ثم يتم رفع كرة البندول لأقصى ارتفاع لها بعد تثبيتها جيدا وتترك الكرة لتتحرر من أعلى موضع لها وتسقط بزاوية لتضرب العينة المثبتة اسفل الجهاز عند عتبة صغيرة في الموقع المخصص لها بين المسندين، وبعد ان يتم تصفير الجهاز من خلال لوحة التدريجات الرقمية المزودة والخاصة بالجهاز لحساب الطاقة المصروفة لكسر العينة، عندئذ سيحرر البندول باستعمال العتلة المثبتة على القياس ومن خلال حركة تأرجحية واحدة للبندول، حيث كان خط الاتصال الأولي على مسافة ثابتة من مشبك العينة و مركزها، ايضا وتم تسجيل طاقة الكسر اللازمة على شاشة رقمية مزودة بالجهاز هذا ويتم حساب طاقة الصدم اللازمة لكسر العينة، والناتجة من تحول الطاقة الكامنة الى طاقة حركية فيفقد جزء منها في كسر العينة ليتم قراءته في مؤشر المقياس ومن خلالها يتم حساب مقادير متانة الصدمة، كل ذلك تم إجراءه عند درجة حرارة المختبر وان الشكل (3–6) يوضح صورة الجهاز المستخدم لهذا الفحص.

الشكل (3 –6):- صورة جهاز اختبار متانة الصدمة (Impact Test).

(3 –1–7–3) جهاز اختبار الانحناء The Bending Device Test

لقد عُدَّت مقاومة الانحناء من الخصائص الميكانيكية للمواد المتراكبة وبشكل عام فهناك وسيلتان لأجراء هذا الاختبار لنماذج المتراكبات النقية والمدعمة وهما:-

1 - الاختبار الرباعي النقاط (Four Point test).

2 - الاختبار الثلاثي النقاط (Three Point test).

هذه الاخيرة هي الطريقة المستخدمة في دراسة الانحناء الحالية ذات النقاط الثلاث، اذ ان الجهاز المستخدم مصنع من شركة (Tinius Olsen)، انكليزية المنشأ موديل (H50k) وذو قدرة تشغيلية وبمدى (50 kN) والموضح صورته في الشكل (3– 7) والمزود بشاشة رقمية وراسم لتسجيل قيم الحمل المسلط على العينة، وقد تم فحص العينات وبوضع العينة على مرتكزين بحيث تعلق الكتل (Masses) عليه بصورة تدريجية وعلى الحامل المثبت عند منتصف العينة وهذاما يؤدي الى انحنائها وبشكل تدريجي، وبحسب المطابقة (ASTM D 790) وعند تسليط القوة في منتصف العينة يوجد مؤشر مقياس الانحراف الرقمي اذ انه يسجل مقدار القوة و مايقابلها من خلال قراءة مقدار (Deflection) الانحراف الحاصل في العينة فكلما زادت الاثقال المسلطة ستزداد القوة المؤثرة وكما وضح اعلاه سيزداد مقدار الانحراف وبصورة تدريجية، كما وتم اختبار العينات بسرعة عرضية معينة. اذ وتم تقطع العينات إلى أحجام مستطيلة) بعرض (10mm) وطول (100 mm) وسمك (4 mm). وتم التعبير عن قوة الانحناء للمادة كضغط على سطح المتراكبات للعينة في لحظة فشل العينة. وفي الاختبار التقليدي تكون قوة الانحناء هي الضغط الواقع على سطح العينة عند الفشل، والذي يجب أن يكون مصحوبًا بطاقة تكسرها، ومن خلال الراسمة الموجودة في اعلى الجهاز يتم رسم شكل بياني من بيانات القراءات بين مقادير القوة المسلطة وما يقابلها من مقادير الانحراف والانحناء الحاصل في العينة. وكما هو واضح من الشكل والذي يبين معدات جهاز اختبار الانحناء. فقد تم حساب القوة باستخدام أقصى عزم للانحناء، كذلك وتم حساب مقاومة الانحناء (σ Mpa) وفقًا للمعادلة (2-9). وفي كل من المواصفات المذكورة سيتم تحديد معاملات الانحناء عن طريق حساب معاملات يونك للانحناء ذي الثلاث نقاط وفقا للمعادلة (2-10)اذ وان الشكل (3–7) يوضح صورة الجهاز المستخدم لأجراء هذا الاختبار، والموجود في (مختبرات قسم بحوث المواد – وزارة العلوم والتكنولوجيا) .

الشكل (3–7):- يوضح منظومة جهاز اختبار الانحناء (Bending Test).

(3–7-1-4) ماكنة اختبار الكلال Fatigue Testing Machine

اذ أستعمل جهاز فحص الكلال من النوع الآلي التبادلي الانحنائي المتناوب للماكنة الخاصة بهذا الفحص (Alternating Bending Fatigue Machine). إذ صُمم هذا الجهاز لتأدية فحص مقاومة الكلال للعينات المتراكبة سواء كانت تلك المغمورة في الماء او الجافة. بحيث تكمن مهمة هذا الجهاز في اجراء ثني متذبذب على قطعة من العينة المثبتة ومن طرف واحد لغرض تحديد اداء المادة بتأثير الكلال. اذ ان هذا الجهاز مصنع من انتاج شركة (HI-TECH) بريطانية المنشأ، و صورته موضحة كما في الشكل (3-8). وتعد دراسة فشل إجهادات الكلال للمواد موضوعا معقدا للغاية بحيث يجب تقسيمه على وحدات بسيطة، ولغرض جمع بيانات الاختبار يستخدم اختبار إجهاد (Wohler) التقليدي الحلقي الناشئ بوساطة (آلة الكلال الدوارة) (HSM 20) التي يتم تحميلها في النهاية. فعند تسليط حمل مقداره P (*N*) علىى طرف العينة والتي طولها L (cm)، المثبتة من الطرف الاخر فانه سوف يحدث انحراف للعينة عن مستواها الافقي وبمقدار (D)(mm) ومثل هذا يُفترض لحظة معرفة وتشخيص مواقع الانحناء التي ينتج عنها إلاجهاد المتغير وبشكل جيبيا أثناء دوران الكابل الرابط في الماكنة. ففي السرعات العالية ممكنة بحيث يمكن تحقيق ملايين الدورات في غضون ساعات. ومع ذلك فإن

العيب فيها هو في أن نظام الضغط الوحيد وهو نظام الانعكاس الدقيق. وماكنة الكلال هذه موضحة صورتها كما في الشكل (3- 8)، والجهاز موجود في (مختبرات كلية العلوم للبنات– قسم الفيزياء - جامعة بغداد).

الشكل (3- 8):- منظومة جهاز اختبار الكلال.

(3–2-7) الاجهزة المستخدمة للاختبارات المورفولوجية والتركيبية.

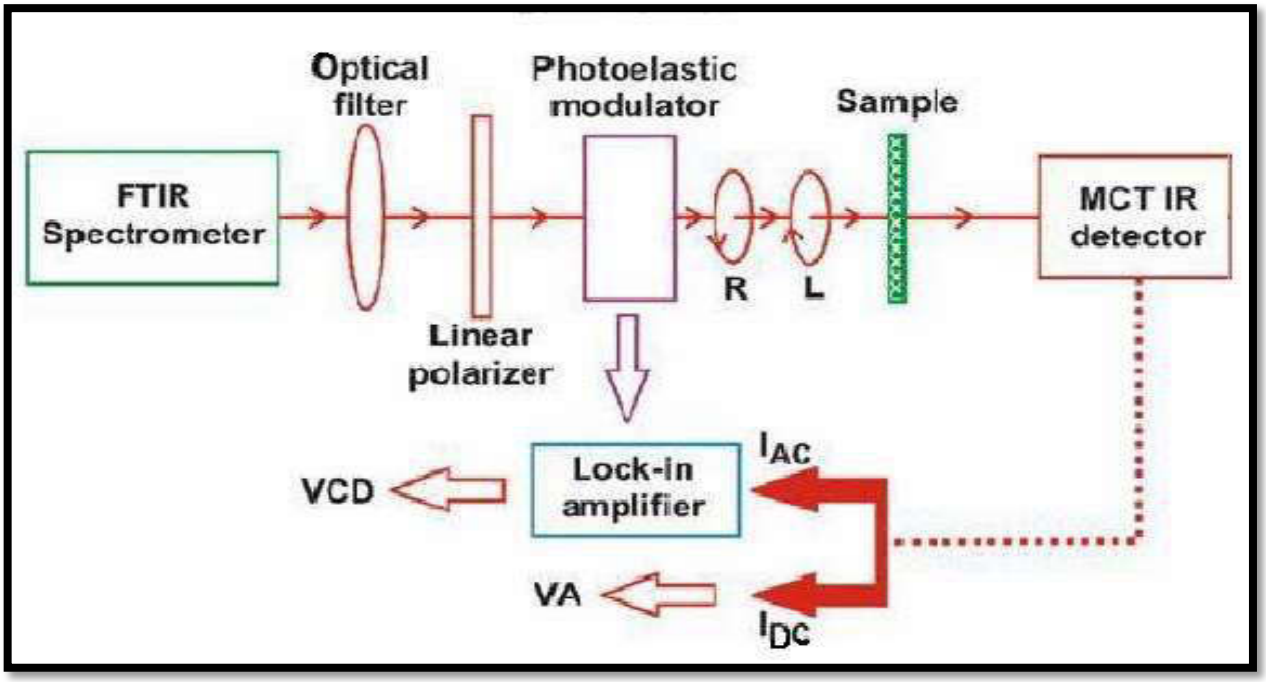
Instruments Used Morphological and Structural Testing

وتكون الاختبارات المورفولوجية والتركيبية والتشخيصية في دراستنا في البحث على نوعين هما :-

(3–2-7-1) جهاز اختبار تحويلات فورير لتحليل أطياف الاشعة تحت الحمراء

Fourier Transforms Infrared (FTIR) Test

قد تم إجراء هذا الفحص باستخدام مطيافية فورير لتحويلات الأشعة تحت الحمراء (FTIR) او باستخدام جهاز المطيافية (spectrophotometer) (IRAFFINITY-1) وهو المصنع من شركة يابانية المنشأ (SHIMADZU-CORPORATION Japanese)، وتم تسجيل طيف الاشعة تحت الحمراء ضمن مدى العدد الموجي (cm^{-1} 4000–400). ومن خلاله تم تشخيص نوع الاواصر بين المركبات الناتجة ومعرفة نوعها حيث تظهر العديد من الحزم في طيف الاشعة تحت الحمراء توضح من خلاله تركيب المادة بشكل عام وارتباط بعض المجاميع في المركب والكشف عن نوع الاواصر والحزم والمجاميع التي تربط جزيئات المركب الظاهرة في طيفها. وكمخطط توضيحي لهذا الجهاز كما في الشكل(3-9).



الشكل (3-9):- مخطط جهاز (FTIR).

وان صورة الجهاز موضحة كما في الشكل (3-10)،وهذا الجهاز موجود في (المختبر المركزي-قسم الفيزياء– كلية العلوم– جامعة ديالى).

الشكل (3-10):- صورة جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FTIR).

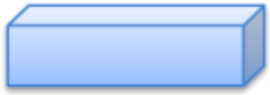
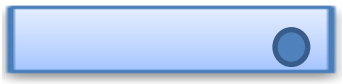
(3 -7-2-2) قياس المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM)

Field Emission Scanning Electron Microscopy

وقد تم في هذه الدراسة استخدام جهاز المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM) وهو من نوع (MIRA3) ،(Model-TE-SCA) لأجل تحديد شكل وتركيبة سطح الكسر الهش والنظيف الحاصل في منطقة ما من العينة ولا على التعيين وبمساعدة النتروجين السائل ومن فوائده ايضا، تم تقييم سمك العينة باستخدام اختبار(SEM). وتم المسح الالكتروني والكشف عن مكونات جميع العينات قبل وبعد عملية التدعيم، وقدتم اختبار اللوحات والنماذج المناسبة للفحص المجهري، وقد تم اجراء هذا القياس في (مختبرات كلية العلوم - جامعة طهران– ايران) وكما مبينة صورته في الشكل (3–11).

الشكل (3–11) :- جهاز المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM).

الجدول (3- 6):- الابعاد والمواصفات القياسية للقوالب المعدة للاختبارات.

نوع الاختبار	الابعاد القياسية للقالب	سمك العينة	المواصفات القياسية
اختبار (FE-SEM)	------	-----	------
اختبار (FTIR)	30 mm	4mm	IR Affinity-1CE (FTIR) (spectrophotometer)
اختبار الصلادة Hardness shore D Test	10 mm 10 mm	4mm	(ASTM) D-2240
اختبار الصدمة Impact Test	55mm 10mm	4mm	(ASTM) D-256
اختبار الانحناء Bending Test	 10mm 80mm	4mm	(ASTM) D-790
اختبار الكلال Fatigue Test	 10mm 80mm	4mm	(ASTM) D-638

الفصل الرابع

Chapter four

النتائج ومناقشة الاستنتاجات

Results and Conclusions

(1-4) المقدمة Introduction

يستعرض هذا الفصل العرض الموجز لنتائج الاختبارات والفحوصات التي تم التوصل اليها من خلال الدراسة الحالية التي اجريت على عينات المواد المتراكبة والمدعمة بكلا من دقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي مع البولي ميثيل ميثااكريلايت (PMMA-ZrO_2 NPs)، وكذلك العينات المدعمة بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (PMMA-MWCNTs)، وبنسب حجمية (0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 V.F%) مع مناقشة النتائج والرسومات البيانية التي تم التوصل اليها والمتمثلة بكلا من :-

1- الخصائص الميكانيكية والتي تتمثل بكلا من (اختبار الصلادة، ومقاومة الصدمة، واختبار الانحناء ثلاثي النقط، وكذلك اختبار الكلال).

2- الفحوصات التركيبية المتمثلة بـ (مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FTIR) بالاستعانة بتحويلات فورير.

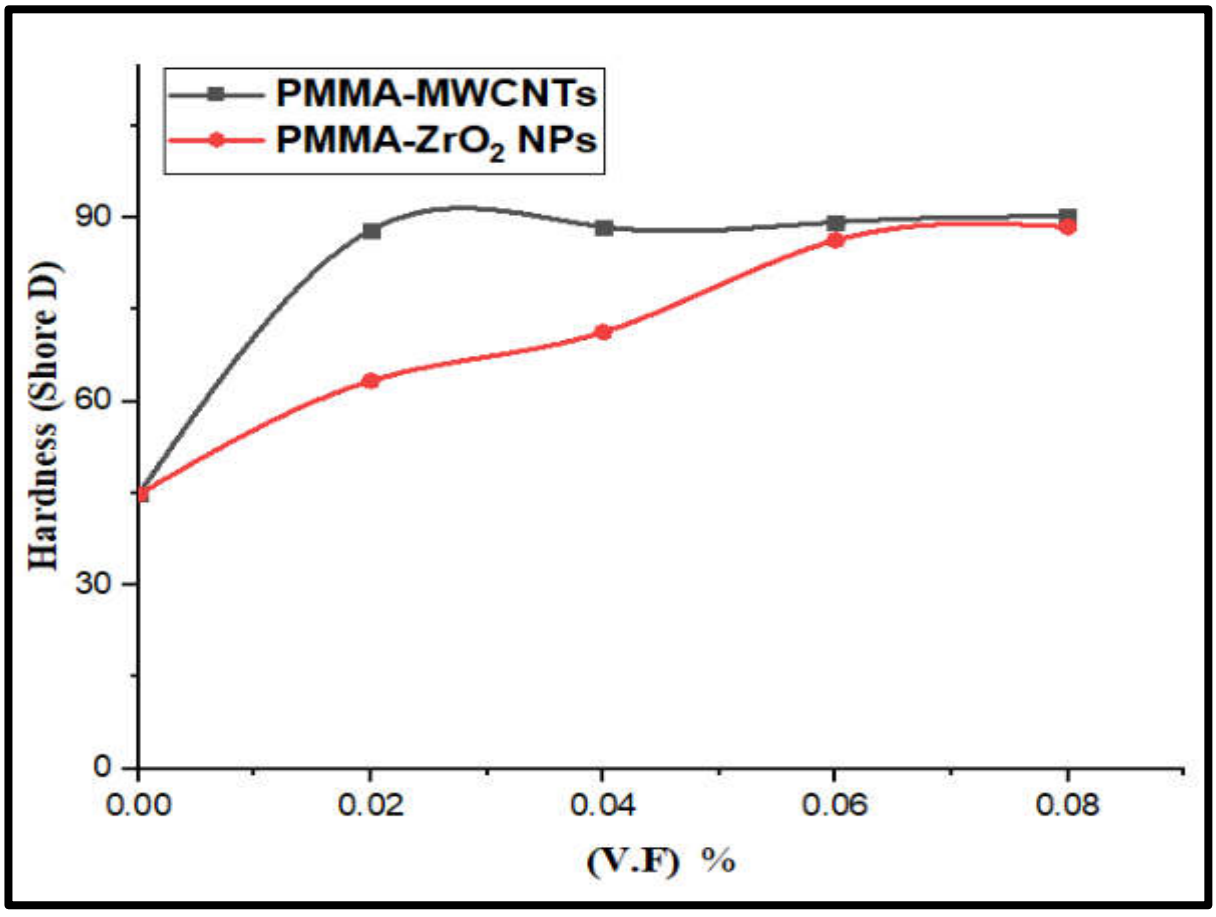
3 ـ الاختبارات المورفولوجية لدراسة طبيعة السطوح لنماذج المتراكبات المصنعة، والمتمثلة بالمجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM).

(2-4) الخصائص الميكانيكية Mechanical Properties

(1-2-4) نتائج اختبار الصلادة Hardness Shore D test

أحد الاختبارات الميكانيكية للبوليمرات هو اختبار (الصلادة بطريقة Shore D) ، اذ منها قد تم حساب صلادة المركبات البوليميرية لمصبوبات البوليمر النقية (PMMA) وللنماذج المتراكبة بعد تدعيمها بدقائق ثنائي أوكسيد الزركونيوم النانوي (PMMA-ZrO_2 NPs)، وايضا بأنابيب الكربون متعددة الجدران (PMMA-MWCNTs) وقد اظهرت النتائج من خلال الشكل (4-1) أن قيمة صلادة مصفوفة البوليمر النقية من (PMMA) تزداد مع ازدياد اضافات المواد المدعمة ولكلا المادتين النانويتين. (MWCNTs, ZrO_2 NPs)، اذ وبيّنت النتائج ان النماذج المدعمة بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (PMMA-MWCNTs) هي النماذج المتراكبة الأكثر صلادة من تلك نظيراتها المدعمة بأوكسيد الزركونيوم النانوي (PMMA-ZrO_2 NPs). وتُعد الصلادة معيارا اساسيا، على اعتبارها مقياسًا لمقدار تشوه مادة البلاستيك الذي تعاني منه المادة من تأثير الضغوط الخارجية، اذ ويتضح من ذلك أن إضافة مواد التقوية والتدعيم إلى مادة (PMMA) الأساس سيزيد من قيم الصلادة والسبب في ذلك كون أن هذه الزيادة ناتجة عن زيادة مقاومة المواد نظرا لما يحدث من تشوه المادة اللدن [108]. ويُعزى سبب الزيادة في الصلادة أيضًا إلى حقيقة كون أن مقاومة المتراكبات البوليميرية المدعمة بالأنابيب الكربونية النانوية (PMMA-MWCNTs)

اللازمة للحفاظ على التراص بين الجزيئات تزداد مع زيادة تراكيز المواد المدعمة بتلك الانابيب متعددة الجدران النانوية (MWCNTs). كل هذه العوامل ستؤدي إلى أن المواد المدعمة ستخترق المادة الأساسية وبالتالي تؤدي إلى تغلغلها في ركيزتها ومصفوفتها وداخل الفراغات الخلالية والفراغات بينهما، وبالتالي وكنتيجة نهائية سيؤدي ذلك الامر الى زيادة مساحة التلامس داخلها ومما يسبب ذلك زيادة الاتصال والترابط بين قاعدة مصفوفة المادة الاساس والمادة النانوية المدعمة، وكل ذلك سوف يؤدي إلى تقوية الطبقة المتراكبة والى زيادة قيم قياسات الصلادة ولجميع النماذج المتراكبة، ومثل هكذا سلوك يوافق السلوك نفسه مع نتائج دراسة الباحث [109].والشكل (4-1) يوضح تأثير النسب الحجمية للدقائق المضافة في قياسات اختبار الصلادة .



الشكل (4-1):- الصلادة للبولي ميثيل ميثا اكريلايت النقي (PMMA) والمدعم بالدقائق النانوية (PMMA-ZrO2 NPs , PMMA-MWCNTs) وبالنسب الحجمية المختلفة.

وكما نلاحظ من الشكل (4-1) ايضا ان هناك زيادة ملحوظة في قيمة الصلادة بعد إضافة مادة التدعيم النانوية الاخرى، دقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي الى المتراكب (PMMA-ZrO_2NPs) ويعود السبب في ذلك إلى قيم الصلادة العالية لجسيمات (ZrO_2 NPs) وكذلك الى قوة الرابطة والاواصر بين جزيئات المواد

المدعمة ومادة الأساس، وذلك بسبب أن المواد النانوية الصغيرة الحجم أثناء تغلغلها في المادة الاساس وفي الفراغات الخلالية ستؤدي إلى زيادة مساحة التلامس وبالنتيجة سيؤدي الى زيادة الترابط بينها مما يزيد من قيم الصلادة. ويُلحظ من الشكل (4-1) زيادة قيم الصلادة مقارنة بقيمة صلادة المادة الاساس، وأن أكبر قيمة لصلادة عينات المتراكبات كانت عند النسبة الحجمية (0.08 %) اذ بلغت قيم اقصاها (90.26, 88.5) على التوالي، ولكلا المتراكبين المدعمين بالمضافين النانويتين المدعمتين للبوليمر (PMMA-MWCNTs)، (PMMA-ZrO_2 NPs). اذ نستنتج انها قد اصبحت ضعف ما كانت عليه عند العينة النقية للمادة الاساس التي كانت صلادتها بمقدار (44.8). وكما في الجدول (4-1)، وقد يعود السبب في ذلك الى نفس السبب المذكور اعلاه [110]. وان الجدول (4 -1) يوضح تأثير النسب الحجمية للدقائق المضافة في قياسات اختبار الصلادة.

الجدول (4-1):- قيم صلادة (Shore D) لمتراكب البولي ميثيل ميثااكريلايت النقي (PMMA) والمدعم بأنابيب الكاربون النانوية متعددة الجدران (PMMA-MWCNTs) وكذلك المدعم بدقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوية -PMMA (ZrO_2 NPs) وبنسب حجمية مختلفة.

Conc . (V.F)%	Hardness Shore –D	
	PMMA-MWCNTs	PMMA- ZrO_2 NPs
Pure PMMA	44.8	44.8
0.02	88	63.35
0.04	88.53	71.33
0.06	89.3	86.33
0.08	90.26	88.5

(2-2-4) اختبار الصدمة Impact Test

ويُعد من الاختبارات الميكانيكية للمادة، فقد تم حساب نتائج قوة تأثير الصدمة لعينة (Pure-PMMA) البوليمر النقية ما قبل التدعيم وللنماذج المدعمة بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية PMMA-MWCNTs)، وكذلك النماذج المدعمة بدقائق ثنائي أوكسيد الزركونيوم النانوي (PMMA-ZrO_2 NPs) وبالنسب الحجمية (0, 0.02 ,0.04, 0.06 and 0.08 V.F%) وكما موضحة النتائج في الجدول (2-4):-

الجدول(2-4):- قيم مقاومة الصدمة للبولي ميثيل ميثا اكريلايت النقي (PMMA) والمدعم بالدقائق النانوية PMMA-MWCNTs, PMMA-ZrO_2 NPs) وبالنسب الحجمية المختلفة.

Conc. (V.F)%	(Impact Strength) (kJ \ m^2)	
	PMMA-MWCNTs	PMMA-ZrO_2 NPs
Pure PMMA	830	830
0.02	2900	1200
0.04	3100	1719
0.06	3380	1865
0.08	3580	2430

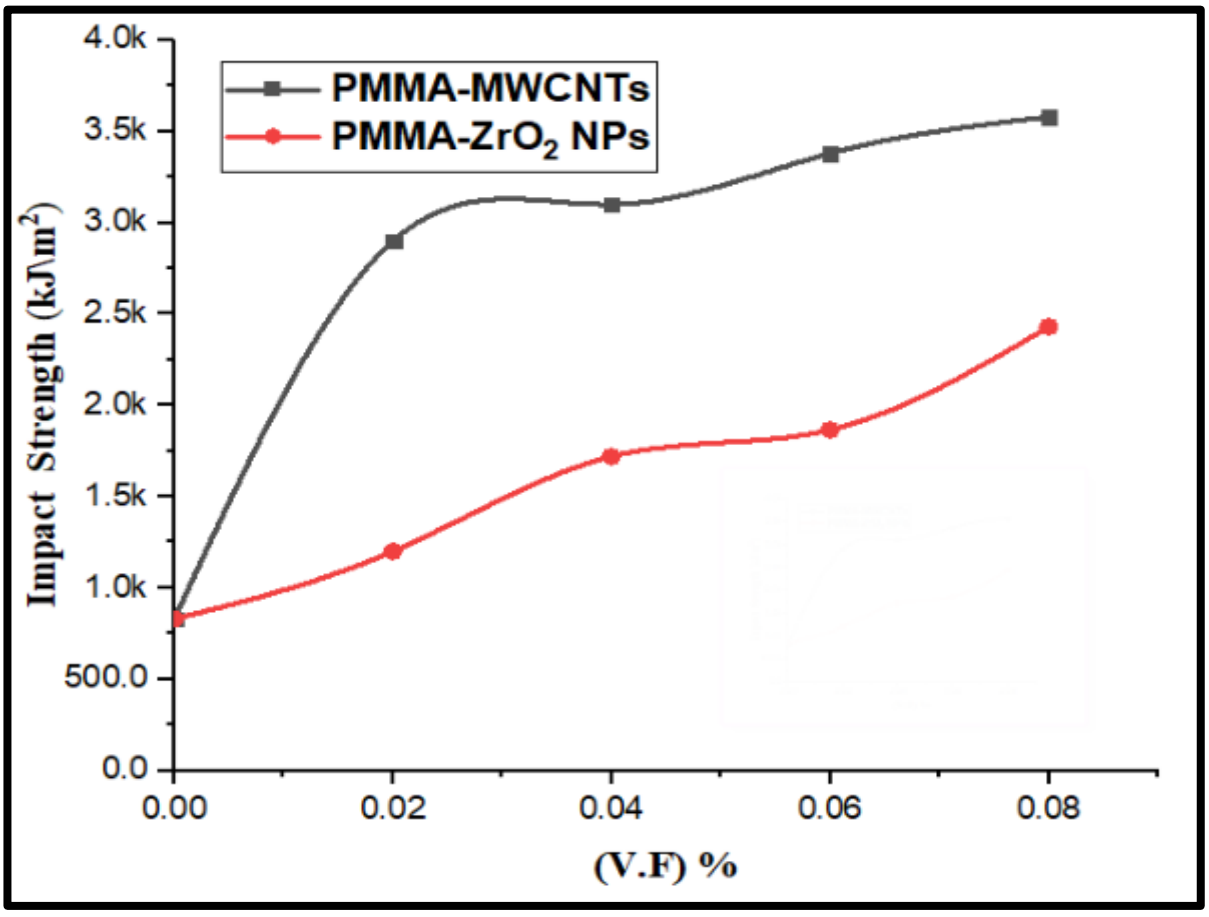
وقد لوحظ زيادة مقدار الطاقة الممتصة ولجميع نسب التدعيم مقارنة مع الطاقة الممتصة اللازمة لكسر عينة (PMMA) النقية، كما ونلاحظ من خلال الشكل (2-4) ان هناك زيادة في مقدار(مقاومة الصدمة) لجميع النسب المضافة زيادة تدريجية ولكلا النوعين من مواد التدعيم المستخدمة في هذه الدراسة. و بدليل أن الطاقة الممتصة من قبل العينة عند كسرها والتي يسجلها الجهاز على شاشة عرض نتائج الاختبار الملحقة بالجهاز وهي الطاقة اللازمة لكسر عينة البوليمر النقي، وقد تم حساب مقدار مقاومة الصدمة من خلال المعادلة (2-6) وانها ستزداد بزيادة نسب اضافات التدعيم بالمواد النانوية، وبالخصوص تلك العينات المدعمة بالأنابيب الكربونية النانوية (PMMA-MWCNTs) فلها مقاومة صدمة اعلى مقارنة بالعينات المدعمة بدقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (PMMA-ZrO_2 NPs) . ومن اسباب التحسن التدريجي لقيم مقاومة الصدمة للنماذج المدعمة بكلتا مجموعتي المتراكبين المدعمين بكلا المضافين هو طريقة توزيع تلك المواد النانوية

داخل مصفوفة (PMMA) البوليمر. وقد تتعلق تلك النتائج التي تم الحصول عليها بمقدار ومدى توزيعها داخل مصفوفة (PMMA)، وذلك سيؤدي لزيادة ملحوظة في مدى قابلية امتصاص المتراكبات لتاثير الطاقة الممتصة من قبل البندول على جسم العينة [111] .

وبالتالي فان كل ما ذكر من اسباب سيؤدي إلى زيادة مقاومة المتراكبات المدعمة بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (PMMA-MWCNTs) وبقيم أكبر من قيم عينات النماذج الاخريات المدعمة بأوكسيد الزركونيوم النانوي (PMMA-ZrO_2 NPs)، وكما في الشكل (4-2) الذي يبرهن ذلك، اذ يُعزى سبب الفشل في راتينج البوليمر بولي ميثيل ميثا اكريلايت النقي (الغير مدعم) (PMMA) الى انه عند خضوع العينة هذه لاختبار مقاومة الكسر للبوليمر بقوة ما قد تؤدي الى كسر الروابط والاواصر بتأثير الضغط الذي يسبب نمو الشقوق الأولية، ولكن في واقع الحال ان هذه الشقوق قد تنمو باتجاه سطح العينة وبسرعة، وهذا مما سيؤدي إلى انفصال السلاسل البوليمرية نتيجة ضعف قوى الارتباط وضعف الاواصر فيما بينها. اذ وتمثل تلك الاواصر بقوى من النوع الضعيف تدعى ب (قوى فاندر فالز) وهذا النوع من القوة يتطلب قيمة منخفضة من الطاقة لأجل التغلب عليها، وقد أظهرت النتائج أن الزيادة في نسب الوزن للمواد المدعمة ستؤدي أيضًا إلى زيادة قوة الصدمة، وذلك لوجود الجسيمات النانوية المشاركة في حمل المادة الأساسية للمصفوفة من خلال القوة والضغط على العينة، كما ويتم منع الانخلاعات (Dislocations) التي تحدث، كونها تخترق المصفوفة داخل المادة الأساس وايضا قد تعمل على التقليل من الفجوات (Gaps) التي قد تتكون بينهما اثناء عملية التشكل [112] .

كما ونلحظ من خلال كلا من الجدول (4-2) والشكل (4-2) ان قيم متانة الصدمة للمواد المتراكبة من انابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (PMMA-MWCNTs) تكون هي الاكبر من قيم ونتائج مقاومة الصدمة للنماذج المدعمة بثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (PMMA-ZrO_2 NPs). وان سبب هكذا سلوك متزايد وبالصورة التدريجية كما في الشكل المذكور يعود الى كون ان انابيب الكربون النانوية تكون ذات الترابط والتآصر الاقوى، و يُعزى ذلك إلى التشتت الجيد للأنابيب النانوية (MWCNTs) والى تحسين التداخل بين البولي ميثيل ميثااكريلايت (PMMA) و (MWCNTs). حيث كشف نتائج التحقق في سطح الكسرفي المتراكبات النانوية أن أطراف الشقوق الأضيق تحت الشقوق المتقدمة كانت أكثر قدرة على سدها بواسطة أنابيب الكربون النانوية في مادة الاساس للبوليمر(PMMA) وهي في مقاومة متزايدة دائما كلما زاد انتشار الشقوق اكثر داخل مصفوفة البوليمر (PMMA) [113]. ونلحظ ان قيم قوة تأثير الصدمة مع زيادة نسبة الاضافة للكسر الحجمي بين جزيئاته في ان تصل قيم قوة تأثير الصدم إلى الحد الاعلى من قيمها عند نسبة التدعيم الحجمية (0.08%) ومن كلا المضافين ولنفس الكسر الحجمي المذكور اذ انها بلغت أعلى مقاومة صدم والذي يكون عند القيمة (3580 kJ/m^2) للمتراكب المدعم بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية

(PMMA-MWCNTs) في حين ان قيمة اعلى قوة صدم للنماذج المدعمة بدقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (PMMA-ZrO_2NPs) قد بلغت (2430 kJ/m^2) وعند ذات النسبة المدعمة (0.08%) مقارنة مع قيمة قوة تأثير الصدمة للعينة (Pure-PMMA) النقية، باعتبارها كعينة مرجعية، اذ ان قيمة متانة الصدمة عندها قد بلغت (830 kJ/m^2)، ومن ملاحظة الجدول (4-2) ومن ملاحظة الجدول ايضا نجد ان اقل القيم لمتانة الصدمة قد بلغت (2900, 1200 kJ\m^2) على التوالي وعند نسبة التدعيم (0.02%) ولكلا مجموعتي المتراكبين المدعمين بالمضافين النانويين، وذلك ما يكسبها خواصا ميكانيكية جيدة مقارنة بعينة (PMMA) النقية [114] .



الشكل (4-2) :- قيم مقاومة الصدمة للبولي ميثيل ميثا اكريلايت النقي (PMMA) والمدعم بالدقائق النانوية (PMMA-MWCNTs, PMMA-ZrO_2NPs) وبالنسب الحجمية المختلفة.

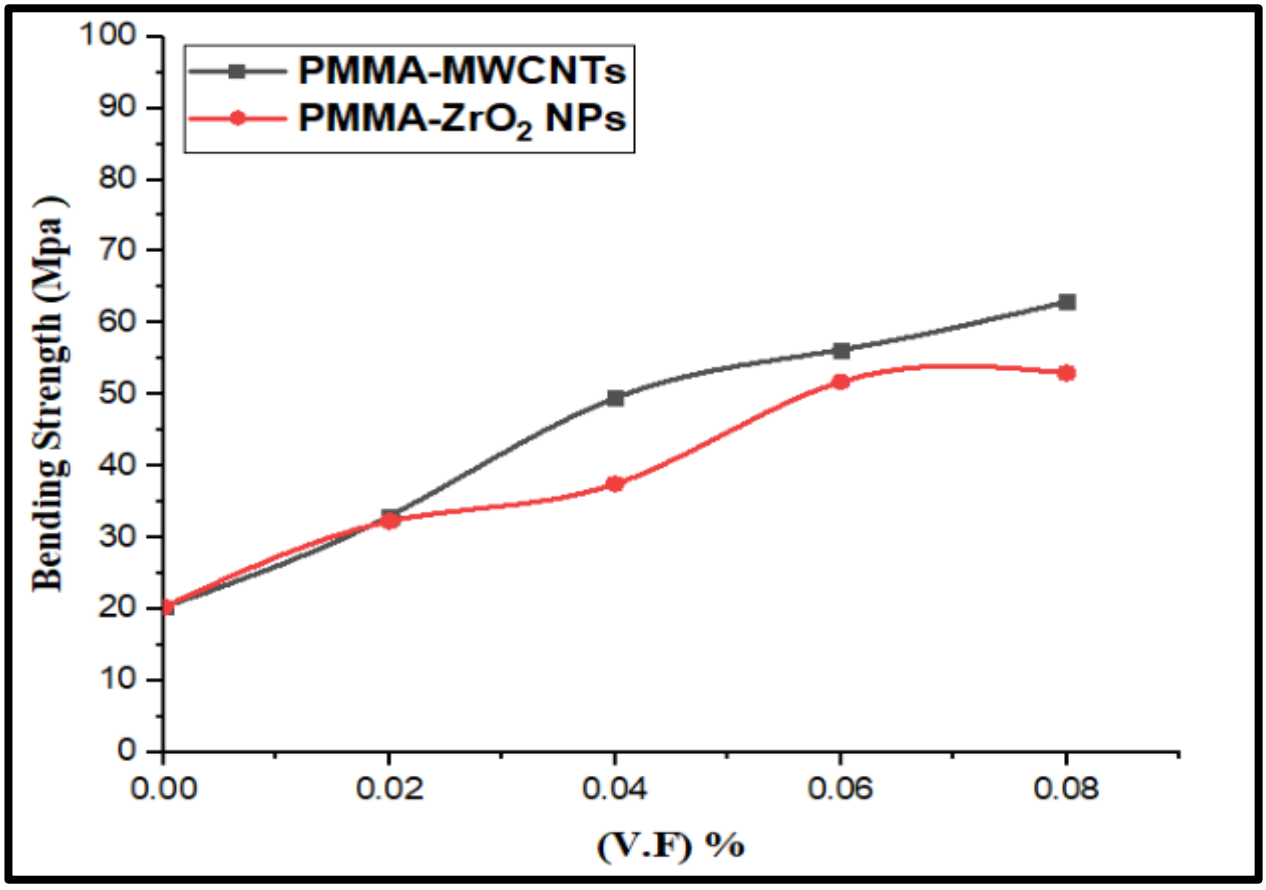
(3-2-4) اختبار الانحناء The Bending Test

وقد تم اجراء اختبار الانحناء ذي الثلاث نقط لعينة البولي ميثيل ميثااكريلايت (PMMA) النقية، وللنماذج المتراكبة وقد تم حساب نتائج كلا من مقاومة الثني ومعاملات يونك الانحنائية وكانت نتائج مقاومة الثني للعينات المتراكبة كما في الجدول التالي (3-4) :-

الجدول (3-4) : -قيم معامل الثني الانحنائي للبولي ميثيل ميثااكريلايت المدعم بكلا من انابيب الكربون النانوية المتعددة الجدران (PMMA-MWCNTs) والمدعمة كذلك بثنائي أوكسيد الزركونيوم النانوي (PMMA - ZrO_2 NPs).

Conc . (V.F)%	Bending Strength (Mpa)	
	(PMMA-MWCNTs)	(PMMA-ZrO_2 NPs)
Pure PMMA	20.25	20.25
0.02	33	32.25
0.04	49.5	37.5
0.06	56.25	51.75
0.08	63	53

وان كلا من الشكل (4–3) والجدول (3-4) يوضحان (قيم معاملات الثني الانحنائية) للنماذج النقية والمدعمة منها، وقد تبين من خلال الشكل (4–3) انه بزيادة نسب التدعيم الحجمية سيزداد مقدار مقاومة الثني (الانحنائي)، ويعود سبب تلك الزيادة الى قوة الارتباط بين مادة الاساس للبوليمر والمواد المدعمة، و يؤدي ذلك الى تشتيت وانتشار افضل للمواد المدعة النانوية وسبب ذلك يعود لكون ان قوة فاندرفالز بينها من نوع الضعيفة [115] .



الشكل(4–3):- منحني معامل الثني الانحنائي للبولي ميثيل ميثااكريلايت المدعم بكل من انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (PMMA-MWCNTs) وكذلك بثنائي أوكسيد الزركونيوم النانوي (PMMA-ZrO_2 NPs) .

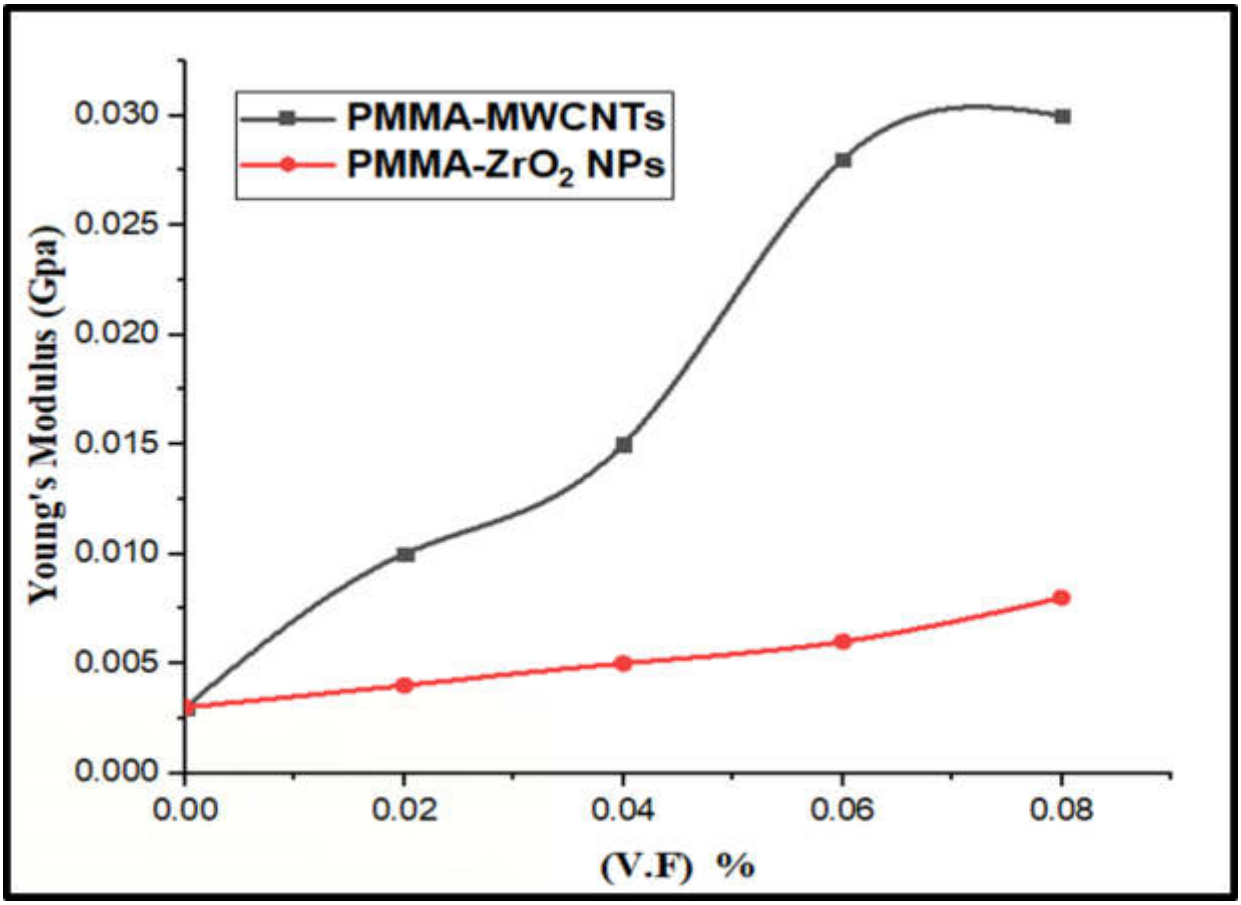
وفي نفس الوقت قد توصلنا من خلال اختبار الانحناء ومن خلال الشكل (4-4) والجدول (4-4) اللاحقين اللذان سيوضحان قيم نتائج حساب معاملات يونك الانحنائية للنماذج النقية والمتراكبة من البولي ميثيل ميثا اكريلايت النقية والمواد النانوية المدعمة، اذ وان الشكل (4–3) والذي يوضح تأثير الإضافات النانوية (MWCNTs)،(ZrO_2NPs) على قوة الانحناء، وقد تبين إن قيمة اقصى القيم لمعاملات الانحناء لمتراكبات (PMMA) النانوية والمدعمة يمكن ملاحظتها عند النماذج المدعمة بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية من خلال هذا الشكل. وهذا بدوره يؤدي الى ان (MWCNTs) النانوية يؤدي بتأثيره إلى زيادة مقادير قوة الانحناء اكثر من دقائق الزركونيا، وقد تصل إلى القيمة القصوى عند نسبة الكسر الحجمي (0.08%) مقارنة مع عينة (PMMA) النقية، في حين تمت زيادة معاملات يونك الانحنائية مع جميع النسب الحجمية لمحتوى العينات المدعمة بالجسيمات النانوية، ومن الأسباب الكامنة وراء هذا السلوك هي قوة القص (shear) البينية العالية بين مصفوفة (PMMA) الاساس والجسيمات النانوية ويكون ذلك بسبب الترابط فوق الجزيئي أو الترابط المتقاطع الذي يحمي أو يغطي الجسيمات النانوية وهذا بدوره يمنع انتشار الشقوق والخدوش داخل

المادة، كما ويمكن تغيير اتجاه انتشار الشق عن طريق الترابط الجيد بين مصفوفة البولي ميثيل ميثا اكريلايت (PMMA) والإضافات النانوية التي بها تمت عملية التدعيم [114].

ومن الجدير بالذكر ان معاملات المرونة (E_B) الانحنائي (Young's Modulus)، لمادة PMMA الاساس النقية ومتراكباتها المدعمة قد تم حسابها من خلال المعادلة (2-10)، ويوضح الشكل (4-4) معاملات المرونة الانحنائية للعالم يونك ونلاحظ ازدياد مقداره بزيادة النسب الحجمية للمواد المدعمة من قيمها عند نسبة التدعيم (0.08%) ولكلا المضافين ولنفس الكسر الحجمي، اذ انها بلغت أعلى قيمة لمعاملات يونك عند القيم (0.03, 0.008 Gpa)على التوالي للمتراكبين (PMMA-MWCNTs)،(PMMA-ZrO_2NPs)، مقارنة مع تأثير معاملات يونك الانحنائية للعينة (PMMA) النقية، باعتبارها (كعينة مرجعية)، اذ عندها بلغت (0.003 Gpa)، بينما بلغت ادنى قيم لمعاملات يونك للعينات المتراكبة المدعمة (0.004 and 0.01 Gpa) على التوالي ولكلا المتراكبين المدعمين بالمضافين النانويين المذكورين آنفا، وعند نسبة التدعيم (0.02%)، ويعزى السبب وراء تلك الزيادة الى قوة الترابط بين مادة الاساس ومواد التدعيم، والى توزيع مواد التدعيم النانوية بين اجزاء المصفوفة والى قوة التصاق المواد النانوية بالمادة الاساس [115]. والنتائج كما هي موضحة في الجدول (4-4):-

الجدول (4-4): قيم معامل يونك الانحنائي للبولي ميثيل ميثا اكريلايت النقي والمدعم بكل من انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (PMMA-MWCNTs) كذلك والمدعم بدقائق ثنائي أوكسيد الزركونيوم النانوي (PMMA-ZrO_2 NPs).

Conc. (V.F%)	Young's Modulus (Gpa)	
	PMMA-MWCNTs	PMMA-ZrO_2NPs
Pure PMMA	0.003	0.003
0.02	0.01	0.004
0.04	0.015	0.005
0.06	0.028	0.006
0.08	0.03	0.008



الشكل (4-4):- قيم قوة معامل يونك الانحنائي للبولي ميثيل ميثا اكريلايت (PMMA) للمواد المتراكبة النانوية كدالة للكسر الحجمي للجسيمات النانوية (ZrO_2 NPs & MWCNTs) في مصفوفة (PMMA) وبالنسب الحجمية المختلفة.

وان معاملات المرونة هذه للبوليمر النقي ستزداد بعد تدعيم المادة الاساس ولجميع النماذج المدعمة وهذه الزيادة لوحظت انها ستستمر بالزيادة وصولا الى حد نسبة التدعيم (0.08%) ولكلا المضافين، ومقدار تلك الزيادة في معاملات يونك تعود لكون ان معامل المرونة لمواد التدعيم الكبيرة الذي تتمتع به كبير مقارنة بمعامل مرونة مادة الاساس للبوليمر (PMMA)، كما وأن هذه الزيادة في معامل المرونة تعود إلى كون ان مواد التدعيم تعمل كعائق ومسبب رئيسي في إعاقة حركة جزيئات المادة الاساس، بحيث تواجد هذه المواد المدعمة يؤدي الى نشر وتوزيع مراكز الاجهادات بين اجزاء المصفوفة وعدم تمركزها في مناطق محددة وهذا مما يساعد في اعطاء المادة الاساسية ذات الثباتية الاكثر في مواضع الجزيئات مما سينعكس الأمر على انخفاض الانفعال الحاصل بتأثير استطالة المادة المرونة كلما زادت نسب التدعيم [116] .

عوداً على بدء الى الجدولين المذكورين (4-3)،(4-4) نلاحظ أيضًا أن عينات المتراكبات المدعمة بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (PMMA-MWCNTs) ذو قيم لمعاملات مرونة يونك الانحنائية وكذلك قيم معاملات الثني اكبر من قيم تلك النماذج المدعمة بدقائق الزركونيا (PMMA-ZrO_2 NPs). وان

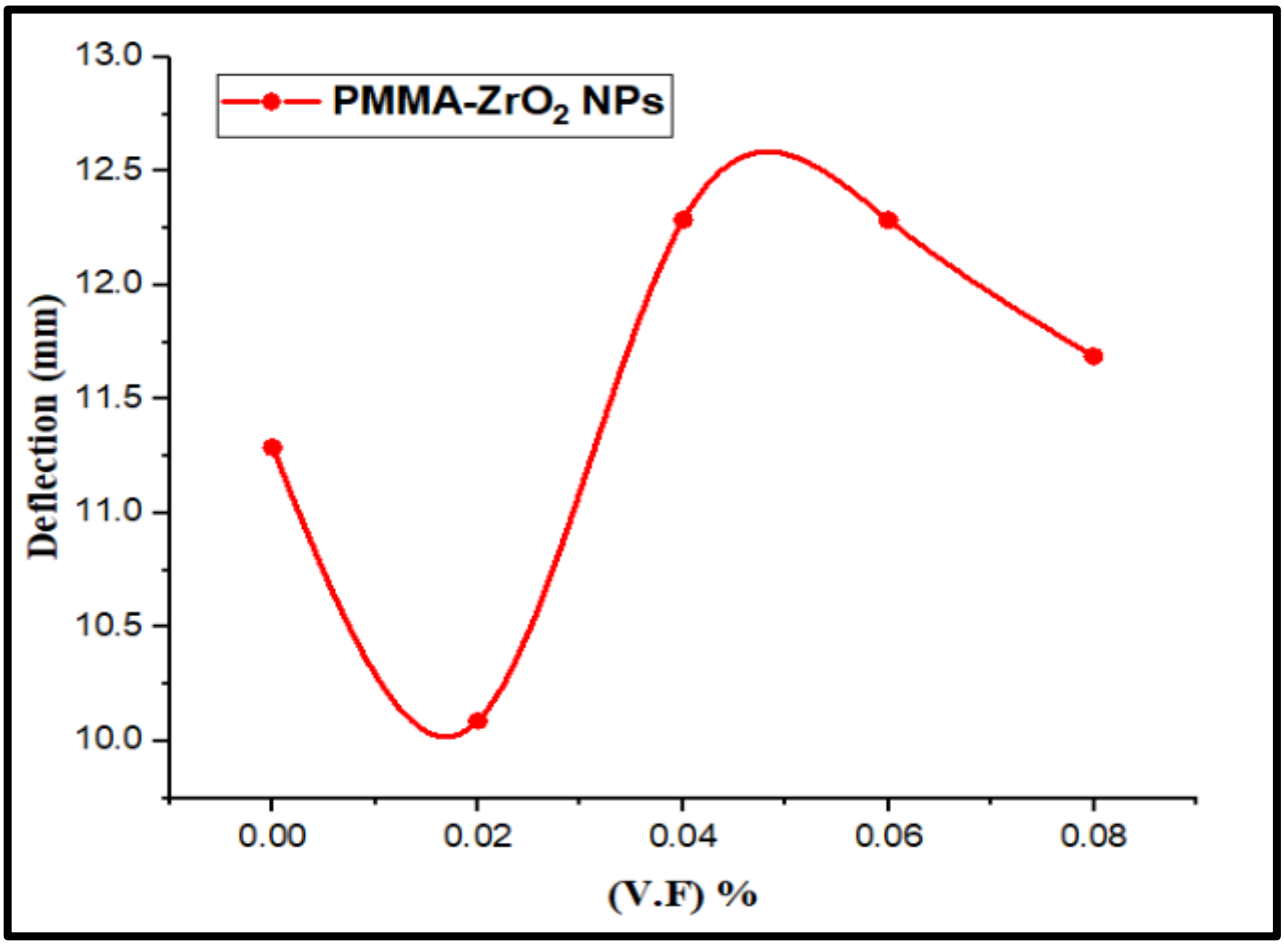
اهم سبب لذلك هو توزيع الدقائق النانوية داخل بنية المادة الاساس للبوليمربكيفية يتم فيها تقليل واختزال الفراغات داخل تركيبتها والتي من الممكن تشكلها أثناء التصنيع، وبالتالي سيؤدي ذلك الى زيادة التداخل والارتباط بين جزيئات المادة الأساس ونسب التدعيم الحجمية بالدقائق، وان السبب في ذلك هو نتيجة للتداخلات الحاصلة بين مصفوفة مادة البوليمر الاساس والمواد النانوية، لذلك فعند تطبيق إجهاد معين على المواد، فان الانفعال الناتج سيقل مع زيادة نسب التدعيم الحجمية والسبب في ذلك هو نتيجة للتداخل الذي يحصل بين مواد التدعيم وبين ركيزة المادة الاساس، وذلك مما سيعيق حركة السلاسل البوليمرية، وبالتالي سيزيد من قيم معاملات يونك الانحنائية [117].

وأن مقدار كلا من مقاومة الثني الانحنائي (B.S) لمتراكبات (PMMA) النقية تزداد مع زيادة النسب الحجمية للدقائق المدعمة نتيجة لقوة الترابط بين مواد التدعيم ومادة الاساس اذ بلغت لعينة البولي ميثيل ميثاكريلات (PMMA) النقية في دراستنا الحالية عندها بمقدار(20.25 Mpa)، بينما مقاومة الانحناء للعينات المدعمة بـثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي(ZrO_2 NPs) قد زادت وقد تصل إلى (53MPa) وبمعامل انحنائي (Bending Modulus) يبلغ مقداره (0.008 Gpa) كذلك وعند النسبة (0.08%)، كما و نلاحظ أن معدل الزيادة يتناقص بازدياد نسب التدعيم الحجمية العالية، وقد يكون السبب أيضًا في ذلك بسبب التجانس الغيرمنتظم لمادة الدعم داخل المادة الأساسية. وقد لوحظ نفس السلوك من قبل بعض الباحثين عند تحضير متراكبات (PMMA) البولي ميثيل ميثا اكريلايت المدعم بانابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (MWCNTs) [118].

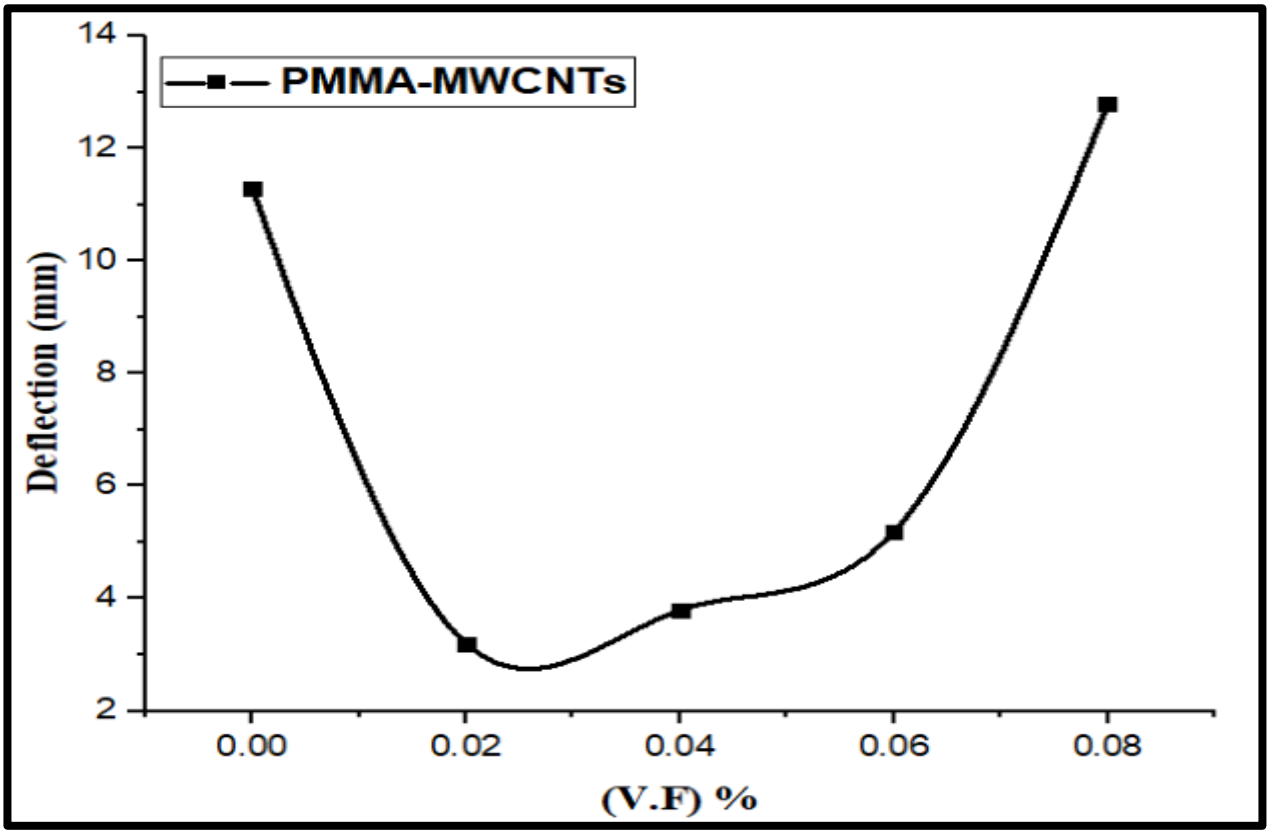
وكما نلاحظ من الشكل(4-4) ان مقدارمعامل يونك الانحنائي (E_B) والتي قد تم حسابها من خلال معادلة (2-10)، اذ توضح الأرقام قيم الزيادة في معاملات يونك الانحنائي لـ (PMMA) النقية كلما تزداد النسب الحجمية لمواد التدعيم النانوية، وسبب هذه الزيادة ترجع إلى قوة الترابط بين المادة الأساسية والمواد الداعمة النانوية [115].

ومن خلال نفس الشكل (4–4) نجد أن شكل المنحنى لقيم مقاومة الكسر يشبه شكل المنحنى لقيم أعلى إجهاد شدعند حد الاجهاد للكسر (UTS) وهو الى حد ما يشبه منحنى قوة المرونة، ويعني ذلك أن نفس النتيجة قد تنطبق على تلك المواصفات ونتائج مقاومة الكسر، والحفاظ على كيفية تأثير المادة المضافة، وهذا ما يوضح سبب الانخفاض في معظم الخواص الميكانيكية وعند نسب التدعيم الواطئة للمادة المدعمة والسبب في ذلك هي حالة الترابط الضعيفة اذ تكون التقوية والتدعيم هنا ضعيفًة بسبب التقاء الشق بواجهات السطوح البينية الضعيفة وبالمسافات وفقدان جزء من طاقته وتحريره، و بالتالي قد استعملت تلك الدقائق النانوية كعيوب نقطية [119]. وكما هو واضح من الشكلين (4–5) و(4-6)،اذ يمكن ملاحظة ان إضافة دقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم

النانوي (ZrO_2 NPs) ستؤدي إلى قلة في مقاومة الانحناء مقارنة بالعينات المدعمة بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية وان أقصى إجهاد قص لمتراكبات (PMMA) النانوية مقارنة مع (PMMA) النقي. ومن ابرز الاسباب وراء هكذا سلوك هو تكتل وتلاصق دقائق أوكسيد الزركونيوم النانوي مع جزيئات مصفوفة المادة الاساس، فلذلك ستلعب هذه الدقائق دورًا مهمًا في مناطق تركيز الإجهادات فعندما يتم تطبيق إجهاد القص والانحناء على العينة، ستزداد قيمة تركيز الإجهاد وبشكل كبير وبالقرب من الجسيمات النانوية المتكتلة وهذا مما يجعل الارتباط بين (PMMA) وجسيمات أوكسيد الزركونيوم النانوية جيدا مما يسبب انتشار الشقوق بشكل أسرع داخل المادة بحيث يحدث الكسر وعلى الفور، علاوة على ذلك، فإن وجود الرطوبة على العينات اي (قابلية البلل) السيئة بين جزيئات الزركونيا النانوية ومصفوفة (PMMA) وخاصة عند التركيزات العالية اذ تكون فيها المادة المتراكبة ذات ارتباط فيزيائي ضعيف وبالتالي يتطلب مقاومة انحناء منخفضة و إجهاد القص اللازم لكسرها يكون منخفضا ايضا [114]. ومن جانب اخر من دراسة الانحناء وفي نفس الوقت فقد تم الحصول على منحنيات الانحراف وكما واضح من الشكلين (4-5) (4-6):-



الشكل (4- 5):- منحني الانحراف للمتراكب (PMMA-ZrO_2 NPs) وبالنسب الحجمية المختلفة.



الشكل (4-6):- منحني الانحراف للمتراكب (PMMA–MWCNTs) وبالنسب الحجمية المختلفة .

ولو تم التمعن جيدا في منحنيات الانحراف التي حصلنا عليها وكما واضح من الشكلين (4-5) و(4-6) سنجد ان علاقة الانحراف (Deflection) مع الحمل المسبب له هي (علاقة طردية)، فعندما يزول الحمل المسبب ستسترجع المادة حالتها وتعود الى وضعها الاصلي من المرونة (Elastic) ضمن حد التشويه المرن والذي فيه يتناسب الاجهاد (σ) تناسبا طرديا مع الانفعال الحاصل (ε المطاوعة النسبية)، وكنتيجة لذلك نستنتج ان المادة ستخضع لقانون المرونة او ما يسمى بقانون هوك (Hook's Law) [120].

وكما واضح من الشكلين (4-5, 4-6) ان قيم الانحراف لمواد التدعيم النانوية وبالنسب الحجمية المختلفة، اذ تظهر الأرقام زيادة في قوة الانحراف عند زيادة النسب الحجمية لمواد التدعيم، ولذلك فإن سبب هذه الزيادة يرجع إلى قوة الترابط بين المادة الأساسية والمادة المدعمة، وكذلك ان التشتت او التوزيع الأفضل للمواد المدعمة بسبب ضعف قوة فاندرفالز(Van der Waals)، فضلاً عن تكوين الروابط التساهمية بين مواد التدعيم والمادة الأساس [120].

وقد تم تحسين قيم صلابة الكسر نتيجة للزيادة في نسبة الدقائق المدعمة اذ انها هي التي تعمل عمل مصدات أمام الشق، فتغير التشققات شكلها واتجاهها ويتحول إلى شقوق ثانوية، وهذا سيؤدي الى تغير في الشكل والاتجاه والى زيادة في المساحة السطحية للكسر والطاقة المستهلكة من الشق لاجتياز الحواجز أمامه

والتي تعمل كعوائق، وبالتالي أدت تلك العوامل إلى زيادة في جفافية المتراكب ، وقلة مرونة المادة، اذ ان التحسن في قيم مقاومة الكسر سيكون واضحًا من خلال النسب الحجمية اذ يكون التحسن لغاية النسبة (0.08%) والتي بلغت عندها (44.5, 14.25 MPa).علاوة لما ذُكر من اسباب فان ذلك يعود الى قوة وطاقة الترابط والى خصائص تلك المواد الميكانيكية وان كل ما ذهبنا إليه إلى من حيث النقصان والزيادات ثم النقصان في قيم مقاومة الكسر مع التغير في النسب الحجمية فانه يتوافق مع انموذج قانون القوة، والذي يمكن عده كنتيجة لكثير من التجارب والدراسات التي أجراها (LE Nielsen) ومجموعته في حساباتهم النظرية والعملية [121].

(4-2-4) نتائج اختبار الكلال Fatigue Test

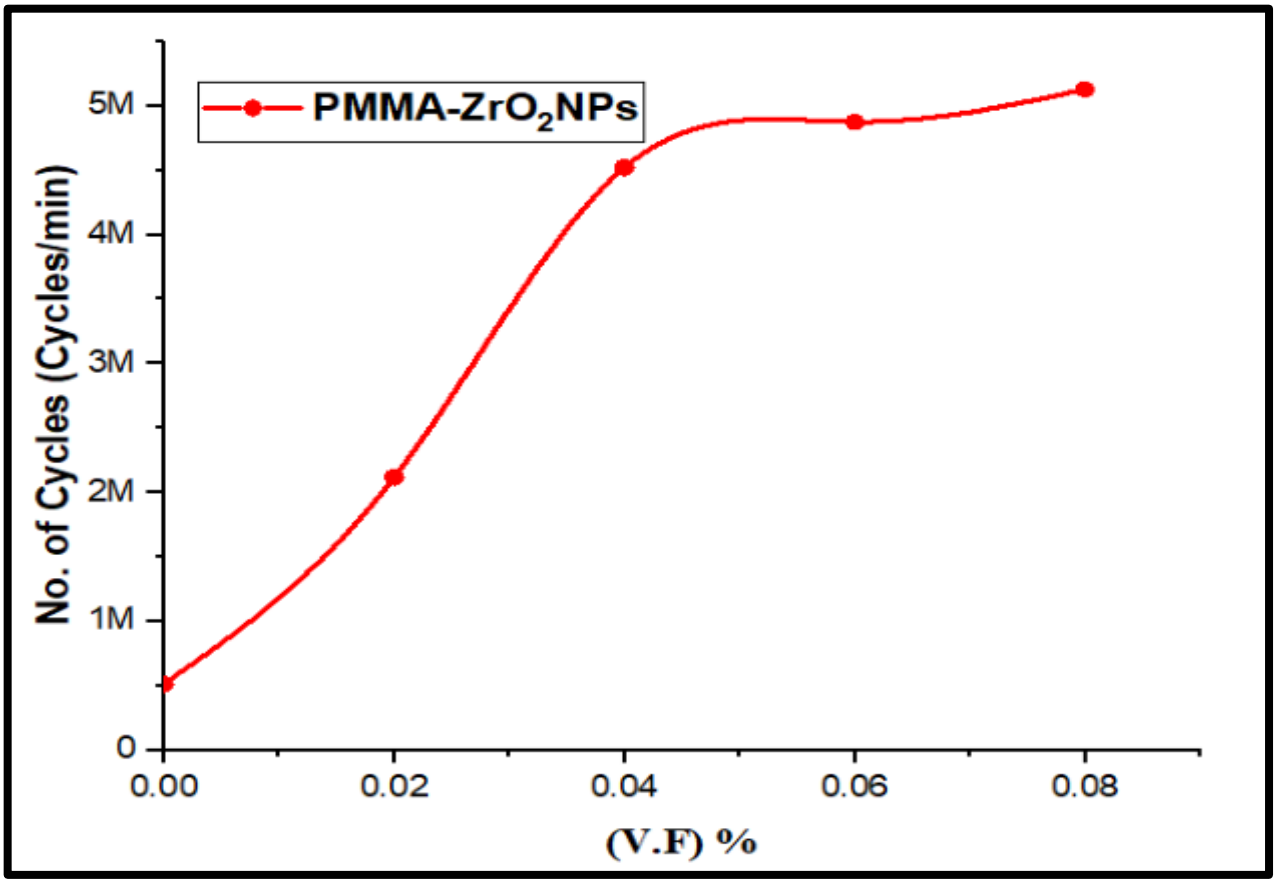
ان فحوصات المواد المتراكبة والمدعمة بدقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (ZrO_2 NPs) والمبينة نتائجها في الجدول (4-5) والذي يبين فحوصات الكلال للعينات ثابتة السمك والطول الفعال وبانحراف مقداره يبلغ (2.5 cm) وقد تم فحص النماذج المدعمة بدقائق الزركونيوم النانوية وبنفس النسب الحجمية انفة الذكر مع العينة النقية لمادة البوليمر بولي ميثيل ميثاكريلايت (PMMA) الاساس. وقد اظهرت النتائج ان زيادة نسب التدعيم بدقائق الزركونيوم تعمل على زيادة عمر الكلال للعينات، بعد ان كانت للمادة الاساس بمقدار (512781) دورة وهي نقية، وازدادت باستمرار اضافة دقائق الزركونيوم الى ان وصلت الى (5127810) دورة وعند النسبة (0.08%) من (PMMA-ZrO_2 NPs)، ولو تم مقارنة تحسن العمر مع نتيجة (PMMA) المادة الاساس لوجدنا ان عمرالكلال قد تضاعف بمقدار (10مرات) وذاك مما يدل على ان اضافة دقائق الزركونيوم عملت على تحسن اعمار الكلال. ولو رجعنا الى الفحوصات الخاصة بالانحناء لوجدنا ان عزم الانحناء عند نسب التدعيم الحجمية العالية قد تحسنت باستمرار اضافة الدقائق النانوية ولكن الى حد معين وهذا لن يكون دائما، اذ ويعتبر هذا دليلا على ان اعمار الكلال قد تحسنت بسبب تحسن المواصفات الميكانيكية والمتمثلة بفحوصات كل من الصلادة والصدمة والانحناء واخرها الكلال [19].

قد يُطرح هنا تساؤلاً هل ان زيادة دقائق تركيز الزركونيوم النانوية (ZrO_2 NPs) دائما تعمل على تحسين اعمار الكلال بشكل متواصل، والجواب على ذلك ان اكتفينا بهذه النسب وقد يكون هناك حد ولكننا لم نعمل على زيادة هذه النسب لعدم وجود وقت كافي وكذلك للتكاليف الاقتصادية. ولمعرفة ماهية الاسباب وراء هذا التحسن في الاعمار، اذ ان كثيرا من الباحثين اوعزوا الى ان السبب الرئيس هو امتلاك دقائق الزركونيوم مواصفات عالية جدا ومثال دليل ذلك هو امتلاكها الصلادة العالية ومقاومة الخضوع واقصى مقاومة [122].
ولذلك فعند تجانس هذه الدقائق مع المادة الاساس تعمل على رفع المواصفات الميكانيكية والكلالية للمركب بعد خلط هذه الدقائق مع مادة الاساس. والجدول (4 -5) يوضح عدد دورات الكلال والانحراف لعينات البولي

ميثيل ميثااكريلايت النقية والمدعمة بدقائق ثنائي أوكسيد الزركونيوم النانوية (PMMA-ZrO_2 NPs) وبنفس النسب الحجمية انفة الذكر.

الجدول (4 -5):- يوضح عدد دورات الكلال والانحراف لعينات البولي ميثيل ميثااكريلايت النقية والمدعمة بدقائق أوكسيد الزركونيوم النانوية (PMMA-ZrO_2 NPs) وبالنسب الحجمية المختلفة.

Conc. (V.F)%	Thickness (mm)	Cycles (min)	Length (cm)	D (mm)	Fracture Or not	Fracture Long (h)
Pure PMMA	3	512781	3	2.5	Fracture	15min
0.02	3	2115811	3	2.5	Fracture	2h
0.04	3	4521212	3	2.5	Fracture	2.5h
0.06	3	4876124	3	2.5	Fracture	3 h
0.08	3	5127810	3	2.5	Fracture	4h

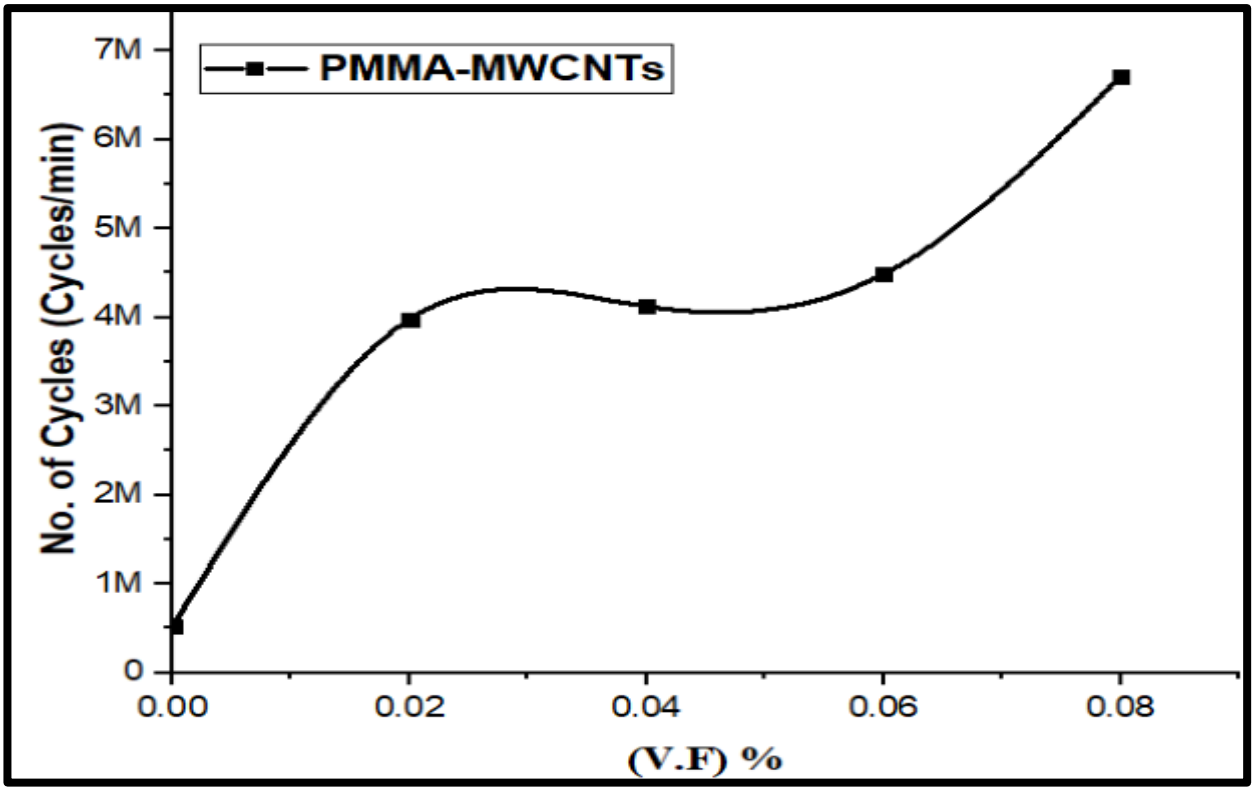


الشكل (4-7):- عدد دورات الكلال والانحراف لعينات البولي ميثيل ميثا اكريلايت النقية والمدعمة بدقائق ثنائي أوكسيد الزركونيوم النانوية (PMMA-ZrO_2 NPs) كدالة للنسب الحجمية المختلفة.

بينما فيما يخص اختبار الكلال لنماذج المتراكبات المدعمة بأنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (PMMA-MWCNTs)، فقد تم اخذ نفس النسب الحجمية المذكورة والمبينة في الجدول (4-6) لكي يتسنى لنا اجراء مقارنة بين نوعين من المتراكبات المدعمة بالمواد النانوية وكما مبينة في الجدول الاتي :-

الجدول (4-6):- يوضح عدد دورات الكلال والانحراف لعينات البولي ميثيل ميثااكريلايت النقية والمدعمة بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (PMMA - MWCNTs).

Conc. (V.F)%	Thickness (mm)	Cycles (min)	Length (cm)	D (mm)	Fracture Or not	Fracture Long
Pure PMMA	3	512781	3	2.5	Fracture	15 min
0.02	3	3976222	3	3	Fracture	2h:40 min
0.04	3	4123142	3	3	Fracture	3h
0.06	3	4485143	3	3	Fracture	3h:15 min
0.08	3	6712215	3	3	No	--------



الشكل (4-8):- عدد دورات الكلال والانحراف لعينات البولي ميثيل ميثا اكريلايت النقية والمدعمة بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (PMMA- MWCNTs) كدالة للنسب الحجمية (V.F%).

وايضا يتضح من الجدول (4-6) ومن الشكل (4-8) السابقين بان نسبة التحسن ازدادت بمقدار(13) مرة مقارنة مع مادة (PMMA) الاساس النقية والى حد النسبة (0.08%) من انابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (PMMA-MWCNTs) والسبب في ذلك يُعزى الى ان المواصفات الخاصة بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية تمتلك مواصفات ميكانيكية عالية جدا كالمقاومة والصلادة والانحناء وايضا قد اتضح اخرها الكلال، فلذلك كانت اعمار الكلال تفوق ما تم الحصول عليه عند نماذج المتراكبات المدعمة بدقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوية (PMMA-ZrO_2 NPs). وذلك مما يجعل المتراكبات المدعمة بهذه الأنابيب الكربونية متعددة الجدران هي الافضل من حيث عمر الكلال [123].

(4-2-4-1) مقارنة دورات الكلال بين المتراكبات المدعمة ب (PMMA- ZrO_2 NPs) والمتراكبات المدعمة بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (PMMA-MWCNTs).

عند اجراء المقارنة للجدولين السابقين (4-6)،(4 -5) يتضح ان عدد مرات اعمار الكلال في كلا المتراكبين المدعمين بالمضافين النانويين واضحا من نتائج الجدول (4 –7)، اذ ان عدد مرات الفرق في ظاهرة الكلال لكلتا الحالتين المدعمتين بكلا من دقائق الزركونيوم النانوية (ZrO_2 NPs) وكذلك المدعمة بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (MWCNTs) من الممكن توضيحها كما في الجدول (4 -7):-

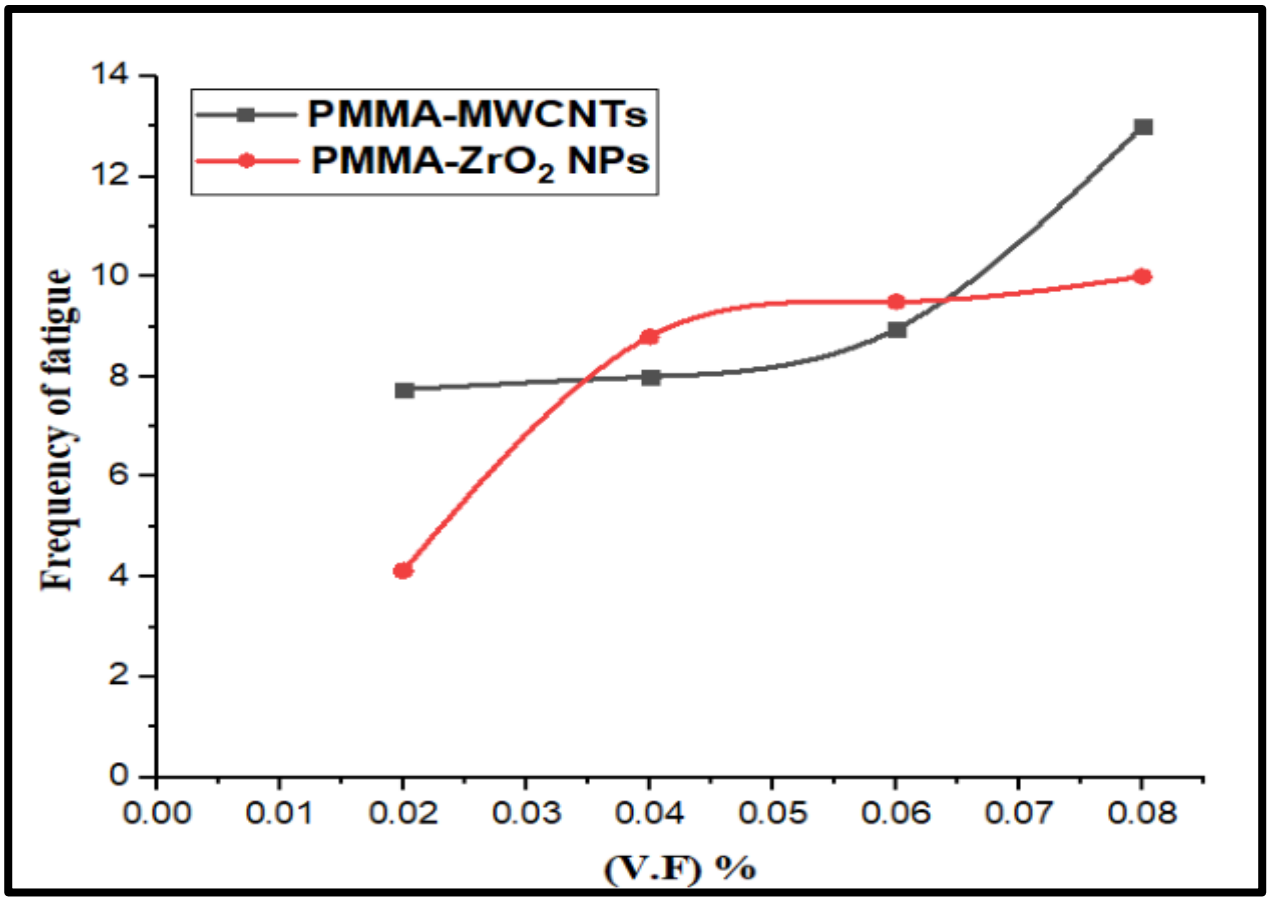
الجدول (4 -7):- الفرق في عدد مرات عمر الكلال بين الدقائق النانوية المدعمة.

Conc. (V.F)%	PMMA-MWCNTs	PMMA-ZrO_2 NPs
0.02	7.75	4.12
0.04	8	8.8
0.06	8.95	9.5
0.08	13	10

وقد يتبين من الجدول اعلاه ان عدد مرات عمر الكلال يتراوح من (4.12 الى 10) في حالة ان المتراكبات مدعمة بدقائق الزركونيوم النانوية (PMMA-ZrO_2NPs)، بينما للمتراكبات المدعمة بالأنابيب الكربونية النانوية متعددة الجدران (MWCNTs). يتراوح من (7.75 الى 13) اي ان الاخيرة تلك هي الأعلى بعدد مرات الزيادة في عمر الكلال، وقد تم حساب القيم في الجدول اعلاه من المعادلة (2- 11) من خلال حساب النسبة بين :-

عمر المتراكب / عمر المادة الاساس (PMMA).

ومن الممكن توضيح عدد مرات عمر الكلال للمتراكب الناتج الى عمر المادة الاساس من خلال ملاحظة الشكل (4-9).



الشكل (4-9):- مقارنة مرات تحسن عمر الكلال ما بين (MWCNTs, ZrO_2 NPs) كدالة للنسب الحجمية.

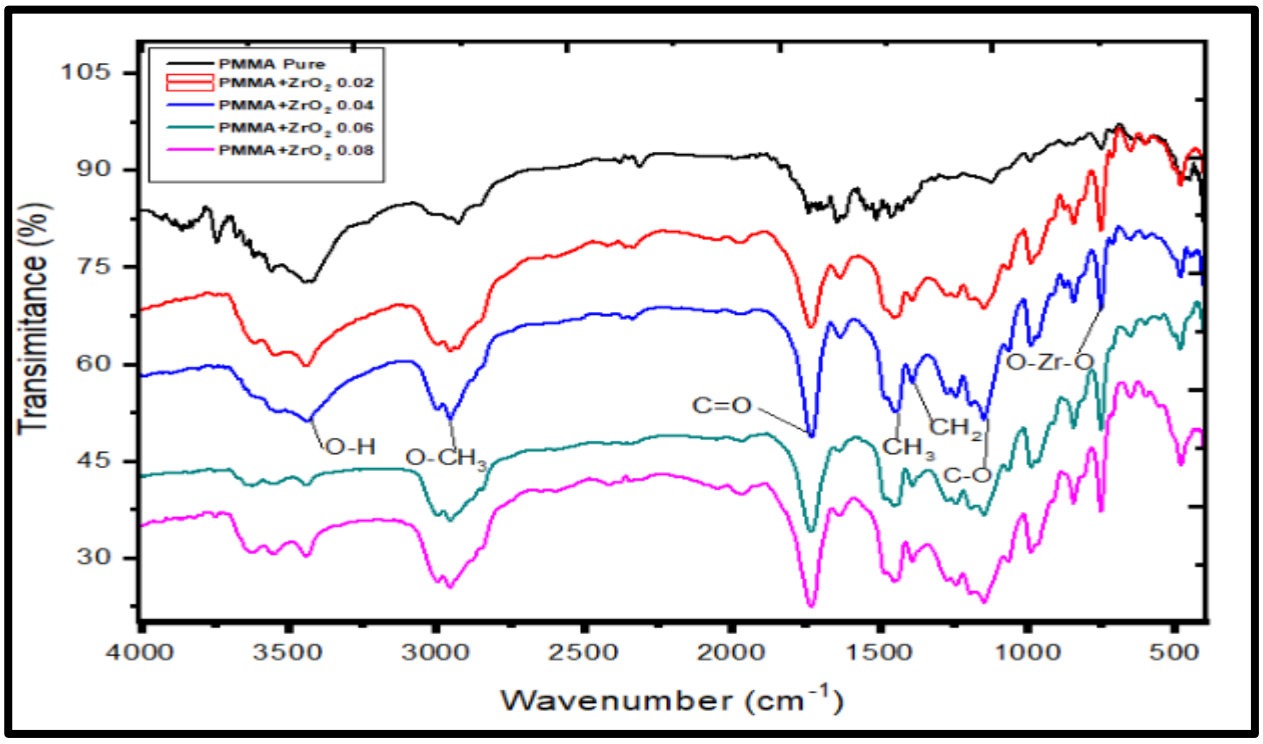
(3-4) الاختبارات التركيبية والمورفولوجية Sstructural and Morphological Tests

(4- 3-1) مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FTIR).

Fourier Transforms Infrared (FTIR) Spectroscopy

اجريت فحوصات مطيافية الاشعة تحت الحمراء(FTIR) من مادة البوليمر PMMA النقية منها ونماذج متراكبات البوليمر المدعمة وبكلا المضافين، وقد اظهرت النتائج ان حزم اهتزازات التردد للمجاميع الفعالة عند (cm^{-1} 1470،1350) والظاهرة من خلال الشكل (4-10) وهي بسب تمدد واهتزاز اصرة من نوع (CH_2-CH_3) وكذلك طيف اهتزاز اصرة الكاربونيل (C=O) في مادة (PMMA) والذي سيكون عند التردد (cm^{-1} 1730)، كذلك هناك وجود لتمدد واهتزاز الاصرة الظاهرة من نوع (C- O) وعند (cm^{-1} 1147) [124]. اما طيف الاشعة الظاهرة بين منطقتي (cm^{-1} 748–754) فيدل على تمدد واهتزاز اصرة تعود الى

(O-Zr-O) مادة الزركونيوم (ZrO_2 NPs). وكنتيجة للتفاعل بين دقائق الزركونيوم النانوية (ZrO_2 NPs) وجزيئات (MMA).والتفاعل بين (PMMA) أو(MMA)، فقد لعبت دقائق الزركونيوم النانوية دورًا هاما في تعديل حركة التدهور الحاصل فجأة [125].كما واظهرت نتائج الدراسة اهتزازات تابعة لمجموعتي الميثوكسي (O-CH3)، اذ انها تمتد ما بين ($2815-2832\ cm^{-1}$) [126].



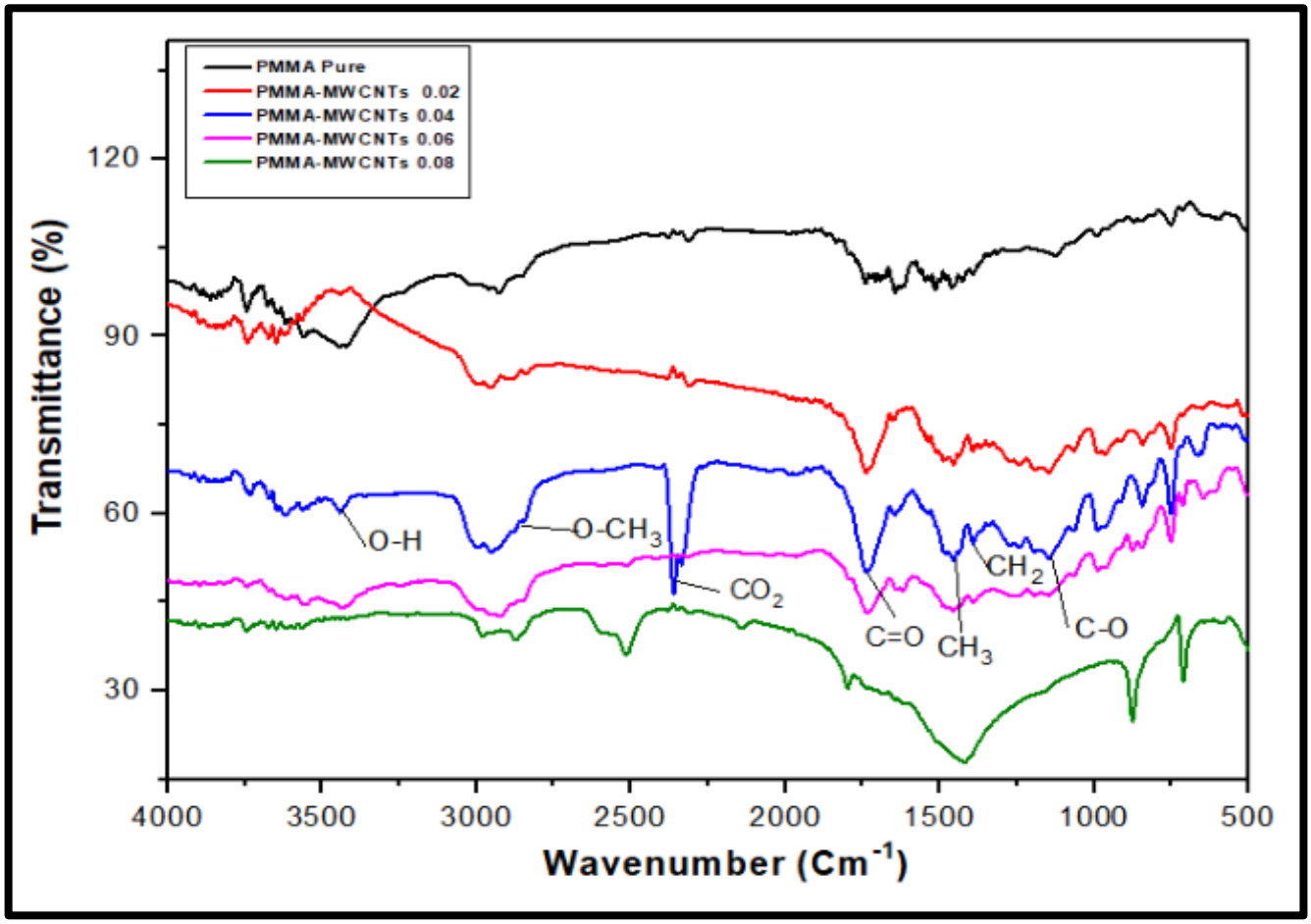
الشكل (4-10):- أطياف (FTIR) لـ (PMMA) النقي ومتراكبات ($PMMA-ZrO_2$ NPs).

الجدول (4-8):- قيم الاعداد الموجبة لحزم امتصاص اواصر المتراكب ($PMMA-ZrO_2$ NPs).

Wavenumber (cm^{-1})	Band
(1730)	(C=O)
(1470)	(CH_2)
(1147)	(C- O)
(3400)	(O-H)
(748 –754)	(O-Zr-O)
(2815 – 2832)	($O-CH_3$)
(1350)	(CH_3)

ومن جانب اخر وبالنسبة لحزم وترددات الطيف الناتج من متراكبات البولي ميثيل ميثا اكريلايت المدعمة بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (PMMA-MWCNTs)، فقد بينت النتائج وكما موضحة في الشكل اللاحق (4 –11) والذي اظهر حزم الاواصر تقريبا مطابقة للطيف المعروف لميثيل ميثاكريلات (MMA) من اواصر الاهتزازات وبنوعيهما من تمدد وانحناء للبوليمر PMMA، فقد تم ملاحظة الحزمة عند ($2850cm^{-1}$) والتابعة لاهتزازات الاصرة ($O - CH_3$)، والحزمة عند التردد ($1355\ cm^{-1}$) التي تعود لـ مجموعة الميثيل (CH_3) [14].

كما وفي نفس الجانب من نماذج متراكبات البوليمر المدعمة بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (PMMA-MWCNTs) يظهر اهتزاز امتصاص الكربونيل (C=O) حوالي عند ($1744\ cm^{-1}$) وامتدادًا لاهتزاز الاصرة الى يبلغ حوالي ($1167\ cm^{-1}$).كما وظهرت حزمة ايضا عند ($2336\ cm^{-1}$) والمتعلقة بوضع التمدد غير المتماثل لثنائي أوكسيد الكربون، بينما ظهر اهتزازا لمجموعة الميثيلين (CH_2) التابعة للبوليمر(PMMA) وايضا تعود لأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (MWCNTs) وعند التردد ($1400\ cm^{-1}$) [14]. اذ ان طيف الاشعة تحت الحمراء اظهر ايضا اهتزازات تابعة لمجموعة الهيدروكسيل (O-H)عند القمة ($3400cm^{-1}$) [114].



الشكل (4-11):- أطياف (FTIR) لـ (PMMA) النقي ومتراكبات (PMMA-MWCNTs).

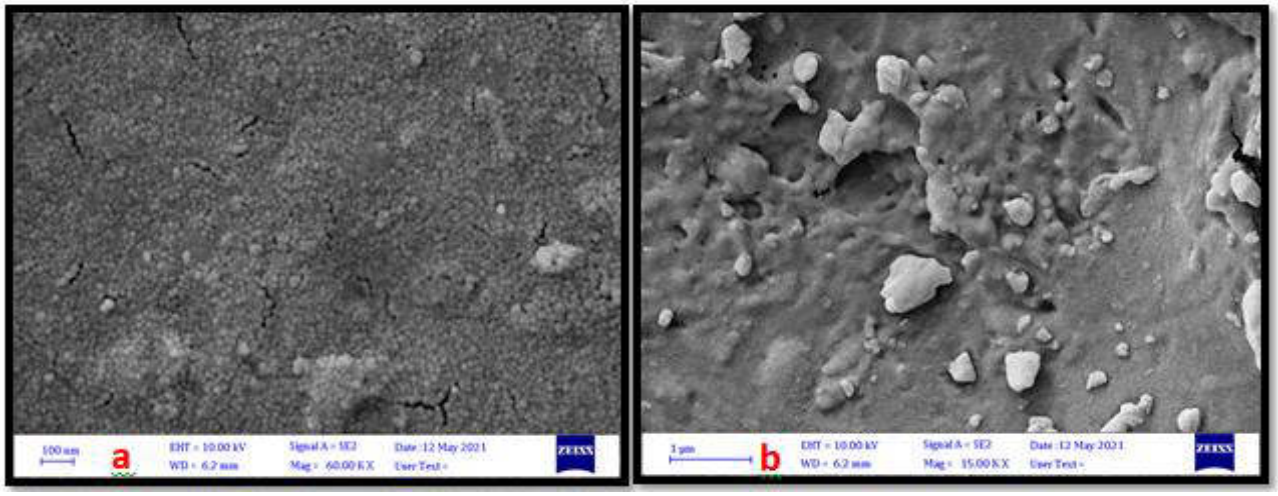
الجدول (4-9):- قيم الاعداد الموجبة لحزم امتصاص اواصر المتراكب (PMMA–MWCNTs).

Wavenumber(cm^{-1})	Band
(1355)	(CH_3)
(1167)	(C-O)
(1744)	(C=O)
(2336)	(CO_2)
(3400)	(O-H)
2850	(O-CH_3)
1400	(CH_2)

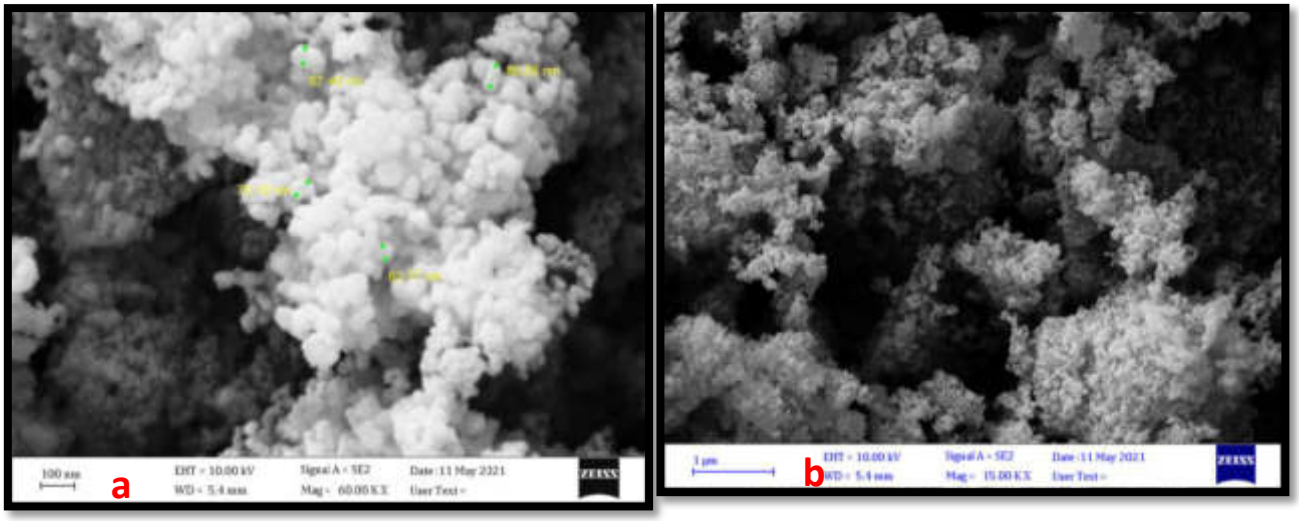
(4-3-2) المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM)

Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

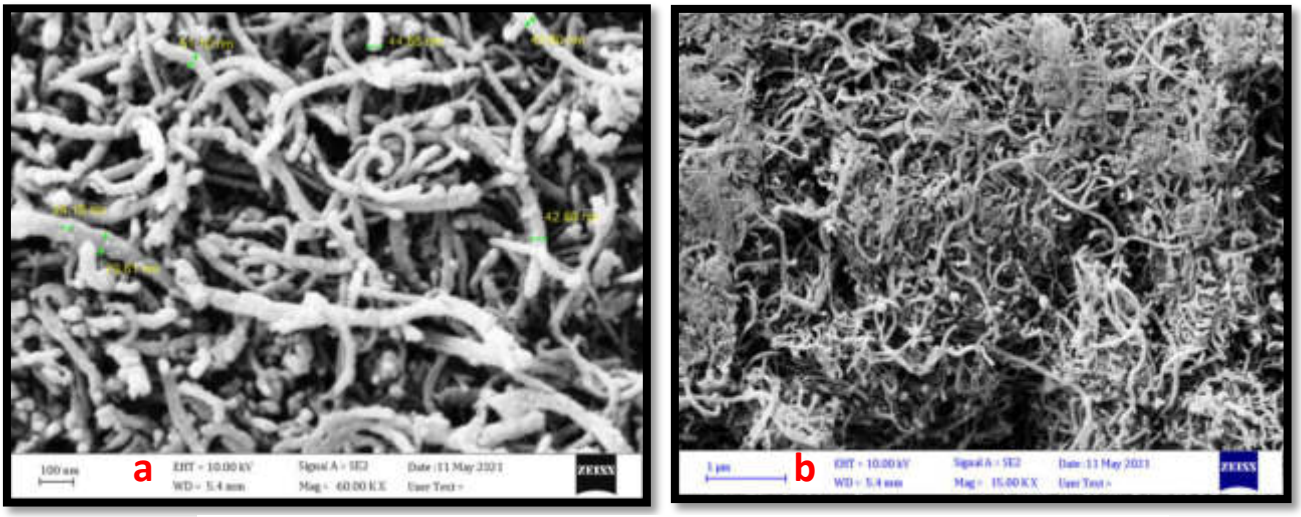
إن مورفولجية السطوح في المواد البوليمرية تعتمد على لزوجة الانصهار لمكونات مادة البوليمر المتراكبة .فلذلك تم استخدام ألمجهر الإلكتروني الماسح (FE-SEM) لدراسة مورفولوجية سطح الكسر لمادة البوليمر بولي ميثيل ميثا اكريلايت (PMMA) ومتراكباتها، والتي تمت بها عملية التدعيم وبكلا المضافين النانويين (MWCNTs، ZrO_2 NPs) ، وعند تكبيرات مجهرية فائقة ولنماذج النسب المدعمة بالمضافين المذكورين، علاوة الى عينة المادة الأساس النقية (Pure–PMMA) والتي يوضحها الشكل (4-12)، اذ انه يظهر صور مجهرية للبولي ميثيل ميثا اكريلايت النقي في هذا الشكل وكذلك في الاشكال (4-13:14) اللذان يوضحان سطح مساحيق المواد النانوية المستخدمة في عملية التدعيم وهما بهيئة المسحوق (powder -ZrO_2 NPs)،(powder-MWCNTs)، وكذلك توضح كل من الاشكال (4-15:18)، على التوالي البنية ذات التشكيل المجهري المتجانس، ولكلا المضافين بعد عملية التدعيم للنماذج المعدة، وقد لوحظ من خلال التصوير المجهري (FE-SEM) لسطح الكسر لعينات المواد المتراكبة المدعمة بالمواد النانوية إن أغلب المناطق تبدو ذات سطوح ملساء ناعمة وخاصةً عند التدعيم وتكون الأعلى عند العينات المدعمة بثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (Zro_2 NPs) بالمقارنة مع صور الماسح الالكتروني (FE-SEM) للمتراكبات المدعمة بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (PMMA-MWCNTs)، بحيث ان اضافة المواد النانوية تؤدي للحصول على ترابط كبير بين المادة المتراكبة وبالتالي سيؤدي ذلك الى تحسن خصائص البولي ميثيل ميثا اكريلايت النقي (Pure -PMMA) [127]. كما تظهر صور الماسح الضوئي للمجهر الالكتروني شكل الكسر للبوليمر النقي (Pure -PMMA) يكون املسًا نسبيًا، اذ يعتبر البوليمر من المواد الهشة (Brittle)، وهذا ما اكدته نتائج الخصائص الميكانيكية للمتراكبين المدعمين بالمضافين النانويين، اي ان المتراكبين سيقترب تصرفهما من سلوك المواد اللدنة وهذا مما ادى الى تحسن الخواص الميكانيكية بصورة عامة مع زيادة نسب التدعيم ولكلا المتراكبين [128]. وبشكل عام فقد ادت اضافة المواد النانوية الى مصفوفة البوليمر (PMMA) الى زيادة خشونة السطح وايضا الى زيادة الخصائص الميكانيكية للمتراكبين، اذ ان مثل هذه الاضافات على المواد تلعب دورا مهما للصمود امام الشقوق النامية بحيث انها تحمل معظم القوة والاجهادات الخارجية المسلطة على العينة وبالتالي سوف تؤدي الى تحسين معظم الخصائص الميكانيكية ومنها (الصلادة، الصدمة، مقاومة الثني الانحنائي، معاملات يونك الانحنائية وكذلك الكلال)[129].



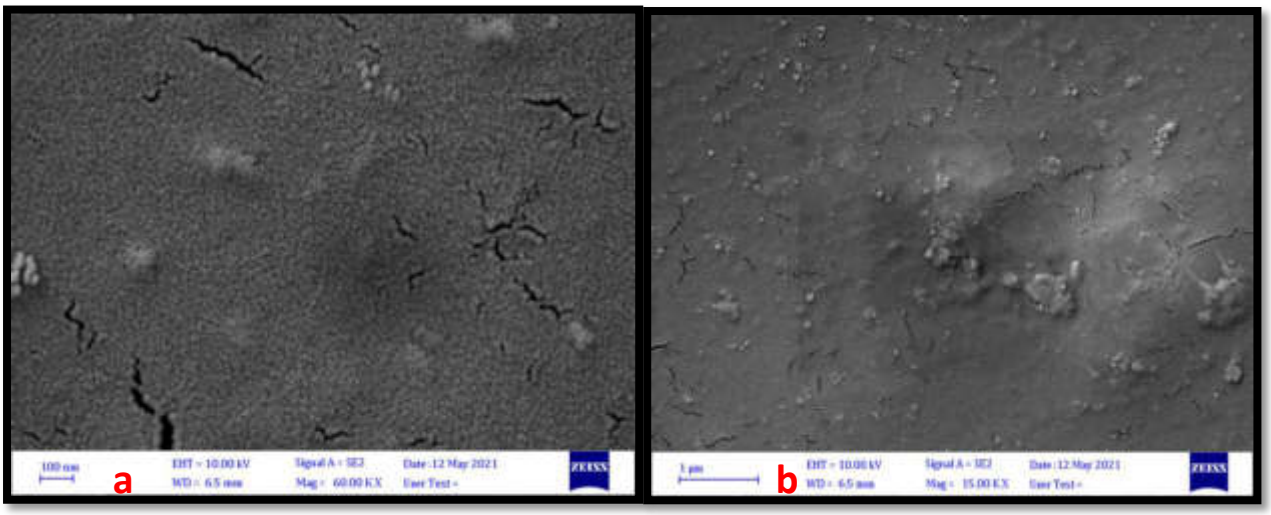
الشكل (4-12):- سطح (Pure - PMMA) النقي بقوة تكبير 60x.



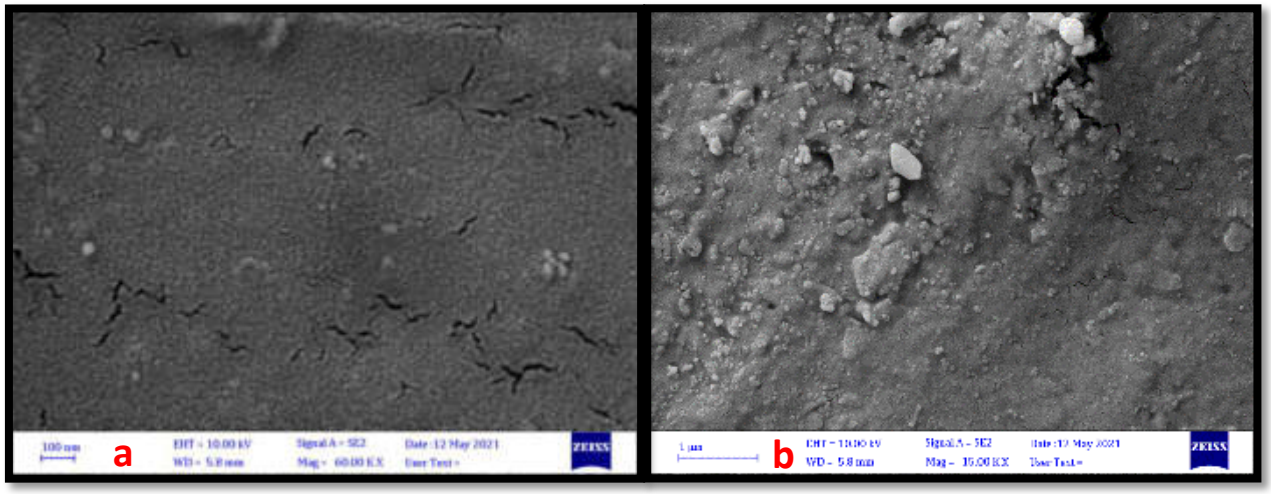
الشكل (4-13):- صورة سطح (Pure - ZrO_2 NPs) النقي.



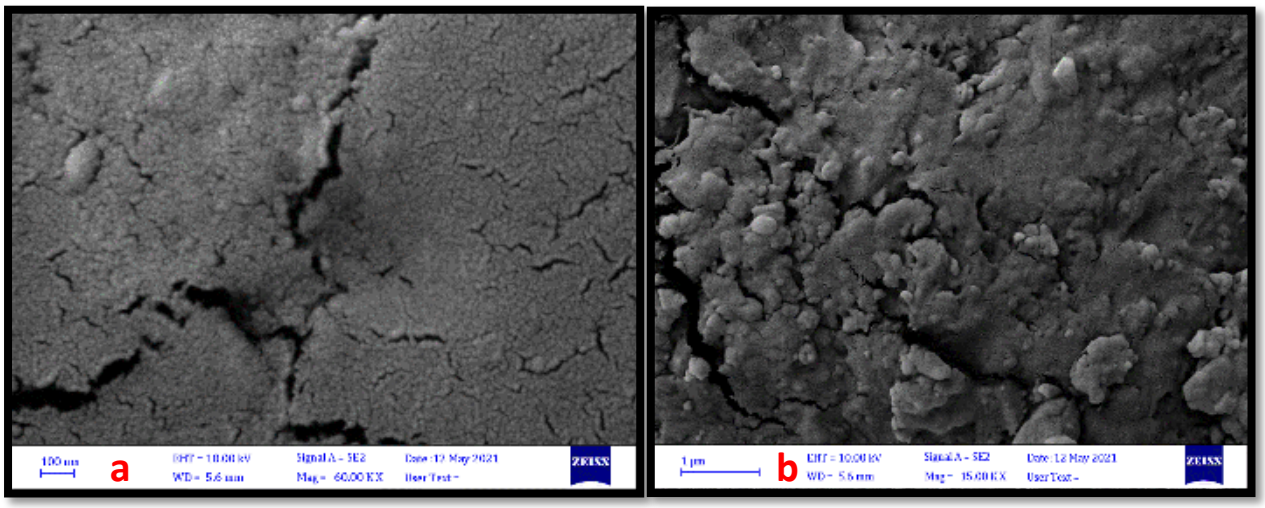
الشكل (4-14):- صورة سطح (Pure – MWCNTs) النقي.



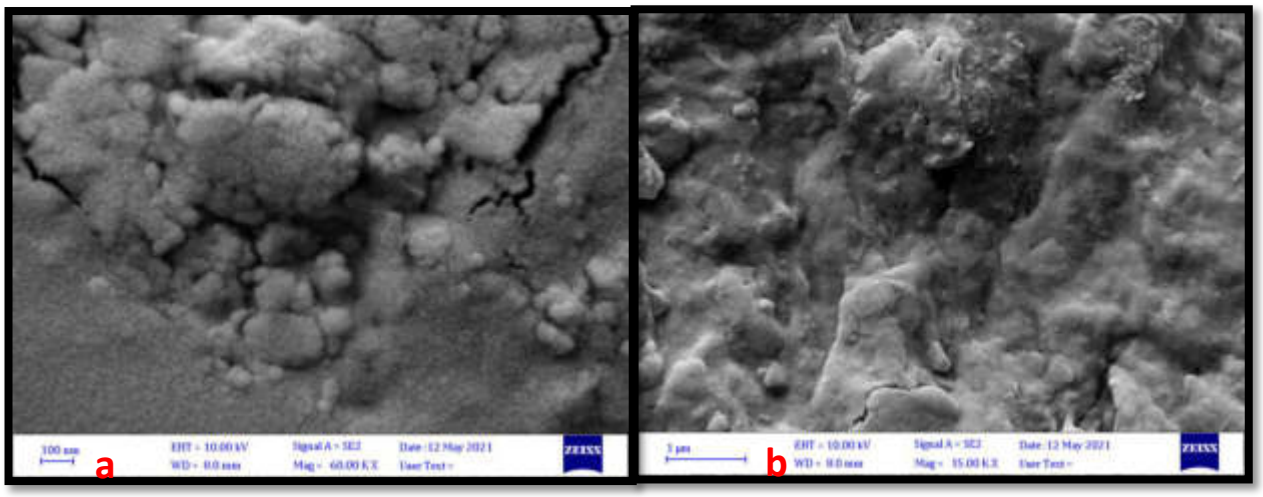
الشكل (4-15):- صورة سطح الكسر (PMMA-ZrO_2 NPs) (0.02%).



الشكل (4-16):- صورة سطح الكسر (PMMA-ZrO_2 NPs) (1.0%).



الشكل (4-17):- صورة سطح الكسر (PMMA-MWCNTs) (0.02%).



الشكل (4-18):- سطح الكسر (PMMA - MWCNTs) (1.0%)

(1-4-4) الاستنتاجات Conclusions

1 - اوضحت النتائج تحسنا في الخصائص الميكانيكية لبوليمر البولي ميثيل ميثااكريلايت (PMMA) المدعم وبكلا المضافين (MWCNTs، ZrO_2 NPs) من المواد النانوية، ففي اختبار الصلاة بطريقة (Shore D) قد ازداد التحسن الميكانيكي تدريجياً بزيادة نسب التدعيم بعد إضافتهما إلى مادة اساس البوليمر PMMA، وبنفس النسب الحجمية ولكلا المتراكبين، وقد بينت النتائج ان نماذج البوليمر المدعمة بأنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (PMMA-MWCNTs) لها قيم مقاومة للصدم أعلى نسبة لتلك النماذج المدعمة بثنائي أوكسيد الزركونيوم النانوي (PMMA-ZrO_2 NPs) ولنفس نسب التدعيم الحجمية وان هذه الزيادة الملحوظة بلغ اكبر مقدارا لها (90.26 and 88.5) على التوالي وعند نسبة التدعيم النانوية (0.08%) ومن كلا المضافين والاقل صلادة عند نسبة التدعيم (0.02%) وبمقدار (88 and 63.35) ولكلا المتراكبين مقارنة بصلادة العينة النقية التي بلغ مقدار صلادتها (44.8)، وهذا يعتبر مؤشراً إيجابياً لتأثير الدقائق النانوية في تدعيم مادة المتراكبات البوليميرية بازدياد نسب التدعيم الحجمية وبمقدار ما يقارب ضعف ما كانت عليه. وان سبب ذلك هو زيادة تأثير مقياس الصلادة مع زيادة محتوى نسب التدعيم الحجمية وزيادة قوة الكسر وذلك مما يؤدي الى زيادة مقاومته للتشوه أيضًا.

2- اما بالنسبة لاختبار تاثير مقاومة الصدمة وفقا للنتائج فقد وجد أن نماذج البوليمر المدعمة بأنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (PMMA-MWCNTs) لها قيم مقاومة للصدم أعلى نسبيا من تلك النماذج المدعمة بثنائي أوكسيد الزركونيوم النانوي (PMMA-ZrO_2 NPs) ولنفس النسب الحجمية. فقد تصل قيم قوة تأثير الصدم إلى الحد الاعلى من قيمها عند نسبة التدعيم الحجمية (0.08%) ولكلا المضافين ولنفس الكسر الحجمي اذ انها بلغت أعلى مقاومة صدم لهما عند القيمة (3580 kJ/m^2 and 2430) ولكلا المتراكبين المدعمين وعند نفس النسبة (0.08%) ايضا، مقارنة مع قيمة قوة تأثير الصدمة للعينة PMMA النقية، باعتبارها (كعينة مرجعية)، اذ عندها قد بلغت (830 kJ/m^2) ، وهذا ما يكسبها خواصا ميكانيكية جيدة مقارنة بعينة (PMMA) النقية .

3- ومن جهة اخرى فقد أظهرت نتائج اختبار الانحناء الزيادة هنا تكون زيادة تدريجية مع زيادة نسب التدعيم الحجمية ولكلا المضافين (MWCNTs،ZrO_2 NPs)، اي بعد تدعيم البوليمر وبنفس النسب الحجمية ولكلا المضافين، وقد وُجد ان هذا التحسن في معاملات مقاومة الثني (Bending Strength) يتقدم وصولا عند نسبة التدعيم (0.08%) كحد اقصى ولكلا المضافين اذ يبلغ (63 and 53 MPa) على التوالي، بينما بلغت قيم مقاومة الثني عند النسبة (0.02%) ايضا ولكلا المتراكبين (33 and 32.25 MPa) بعد ما كانت تبلغ للعينة النقية (20.25MPa). بينما اظهرت نتائج اختبار الانحناء ازديادا في مقداره بزيادة نسب التدعيم الحجمية

للمواد المدعمة من قيمها عند نسبة التدعيم (0.08%) ولكلا المضافين ولنفس الكسر الحجمي اذ انها بلغت أعلى قيمة لمعاملات يونك عند (0.03 and 0.008 Gpa) على التوالي ولكلا المتراكبين PMMA-(MWCNTs)، (PMMA-ZrO_2NPs) ولنفس النسبة الحجمية (0.08%) ايضا، مقارنة مع تأثيرمعاملات يونك الانحنائية للعينة (PMMA) النقية، باعتبارها (كعينة مرجعية)، اذ عندها قد بلغت (0.003Gpa)، بينما بلغت ادنى قيم لمعاملات يونك للعينات المتراكبة المدعمة (0.01 and 0.004 Gpa)على التوالي ولكلا المتراكبين المدعمين بالمضافين النانويين المذكورين آنفا وعند نسبة التدعيم الحجمية (0.02%) .

4- بينما في اختبار الكلال نجد ان عدد مرات تحسن عمر الكلال للمتراكبات المدعمة بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (PMMA-MWCNTs)هي الاعلى بالمقارنة مع المتراكبات المدعمة بثنائي اوكسيد الزركونيوم النانوي (PMMA-ZrO_2 NPs)، وان نسبة التحسن قد ازدادت بمقدار (13 and 10) مرة وعلى التوالي مقارنة مع مادة (PMMA) النقية .

5- ان سبب الانخفاض في الخواص الميكانيكية عند ازدياد نسب التركيزات العالية يُعزى بسبب التوزيع غير المتجانس للمواد النانوية داخل المادة البوليمرية للمواد المتراكبة النانوية كدالة لزيادة نسب الكسور الحجمية من الجسيمات النانوية المدعمة .

6 - كما بينت نتائج فحص المورفولوجية من خلال المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM) لسطح الكسر تأثير اضافة انابيب الكربون متعددة الجدران النانوية ودقائق ثنائي أوكسيد الزركونيوم النانوي على الخصائص التركيبية للبوليمر بولي ميثيل ميثااكريلايت وذلك يؤدى الى تحسن الخصائص الميكانيكية واقتراب سلوك كلا المتراكبين (PMMA-MWCNTs)،(PMMA-ZrO_2 NPs) من سلوك المواد اللدنة بالمقارنة مع شكل سطح الكسرلبوليمر(PMMA) الذي كان يميل لشكل الكسر للمواد الهشة (Brittle).

7- لوحظ تأثير التدعيم بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (PMMA-MWCNTs) وبدقائق اوكسيد الزركونيوم في تحسن العديد من الخصائص الميكانيكية ومنها الصلادة والصمة ومقاومة الكلال ومقاومة الانحناء مما يؤكد التأثير الايجابي لعملية التدعيم.

8- إن العينات المدعمة بأنابيب الكربون متعددة الجدران النانوية (PMMA-MWCNTs) لها صلادة ومقاومة صدمة ومتانة انحناء ومعامل مرونة اكبر من العينات المدعمة بدقائق اوكسيد الزركونيوم (PMMA-ZrO_2 NPs).

(2-4-4)الدراسات المستقبلية Future works

- دراسة الخصائص الكهربائية والبصرية والتأثيرية الحرارية والمغناطيسية لمادة البولي ميثيل ميثا اكريلات و متراكباتها المدعمة بكلا من دقائق ثنائي اوكسيد الزركونيوم وانابيب الكربون متعددة الجدران النانوية.

- دراسة وتطبيق ما درس في هذا البحث من خصائص متميزة لمادة (PMMA) الاساس في تطبيقات طبية عصرية ومتطورة كاستبدال عظم الورك وفي صناعة اطقم الاسنان والتعويضات السنية وغيرها من التطبيقات العملية في مجالات الحياة العملية المختلفة.

- دراسة تأثير الغمر ولكلا المتراكبين (PMMA-MWCNTs)،(PMMA ZrO_2 NPs) في كلا من الماء، الكازولين، (Hcl) في محلول (NaOH) القاعدي.

المصادر

References

[1] S. L. Kakani and A. Kakani, **" Material Science "** Published by New Age International (P) Ltd., Publishers),2004 .

[2] R.J. Crawford, **" Plastics Engineering "** , 3ed , UK, St Edmunds bury press Ltd, 2002 .

[3] أوهام محمد حميد السعدي، **" دراسة تأثير التدعيم بالالياف على الخصائص الفيزيائية لمواد متراكبة "** رسالة ماجستير، الجامعة التكنولوجية، ٢٠٠٠.

[4] عبد اللطيف صالح نجم، **" دراسة خاصية الانثناء لبولي مثيل ميتا اكريلك المدعمةبالألياف الزجاجية "**، رسالة ماجستير، جامعة بغداد – كلية العلوم – قسم الفيزياء، ٢٠٠٧.

[5] R. F. Gibson, "**Principles of Composite Material Mechanics**", Mc . Graw Hill, Inc, NewYork, 1994.

[6] R. P. Sheldon, "**Composite Polymeric Material ",** School of Materials Science Publishing, London, vol. 87, 1983.

[7] J.P. Banerjee. and S. Banerjee, "**Physics of Semicondustors Nanostructures",** 1st Edition**,** CRC Press **,** 2019.

[8] H. Geng , " **Semicondustors ManuFacturing Handbook** " The Mc Graw-Hill Company, 2005.

[9] R. J. C. Ford , "**Plastics Engineering**", 2nd ed, Pergamon Press, U.K, 1987 .

[10] K. K. Chawla, **"Composite Materials: Science and Technology"**, Springer, New York, 2012.

[11] خليل ثابت الراوي، **"تأثير الكسر الحجمي للألياف على الخواص الميكانيكية والحرارية لمادة متراكبة وأخرى هجينة"** ، رسالة ماجستير ، الجامعة التكنولوجية ، ٢٠٠٠ .

[12] L. D.Carrandi,**"Polymer Nanocomposites",** Master In Nanoscience Low Dimensional Systems and nanostructures,2008.

[13] Y. L. Huanga ,C.M. Maa ,S. M. Yuena, C.Y. Chuanga ,H. Ch. Kuanb, Ch. L. Chiangc and Sh.Y. Wua,**" Effect of maleic anhydride modified MWCNTs on the morphology and dynamic mechanical properties of its PMMA composites "**, Materials Chemistry and Physics,AlSEVIER,Vol.129,No.Issue3,PP.1214-1220,2011.

[14] T. E. Motaung , A. S. Luyt, M. L. Saladino, D. C. Martino, and E. Caponetti,**"Morphology, mechanical properties and thermal degradation kinetics of PMMA-zirconia nanocomposites prepared by melt compounding"** , XPRESS Polymer Letters, Vol.6, No.11 , pp.871–881, 2012 .

[15] N. S Ihab and M. Moudhaffar,**"Evaluation the effect of modified nano-fillers on some properties of heat cured acrylate denture base material" ,** Journal of Baghdad College Dentsitry,23, 2011.

[16] R. Ormsbya , T. McNallya, Ch. Mitchella,and , N. Dunnea**, " Incorporation of multiwalled carbon nanotubes to acrylic based bone cements: Effects on mechanical and thermal properties"**, Journal of The Mechanical Behaivior of Biomedical Materials Vol. PP. 136 – 145 , 2012.

[17] M. Negahdary, A. Tamijani,A.Asadi,and S.Ayati ,**"Syntheses of Zirconia Nano Particles and Their Ameliorative Roles as Additives Concrete Structures"**,Journal of Chemistry,ArticleID.314862,pp.7,2013.

[18] M. A. Ahmed, **"Effect of Zirconium Oxide Nano Fillers Addition on the Flexural Strength, Fracture Toughness, and Hardness of Heat-Polymerized Acrylic Resin"**,World Journal of Nano Science and Engineering,Vol No.4, PP. 50-57, 2014.

[19] S. I. Salih, J. K Oleiwi and Q . A. Hamad **,“ Comparative Study the Flexural Properties and Impact Strength for PMMA Reinforced by Particles and Fibers for Prosthetic Complete Denture Base”**, the Iraqi Journal for Mechanical and Material Engineering, Vol.15, No.4, pp. 288- 307, 2015.

[20] S.I.Salih ,J. K Oleiwi,andQ.A.Hamad ,**“Numerically and Theoretically Studying of the Upper Composite Complete Prosthetic Denture”**,Eng.and Tech.Journal,Part(A),Vol.33, PP .No.1023-1037,2015.

[21] H. K. Hameed and H .A . Rahm ,**“The Effect of Addition Nano Particle ZrO_2 on Some Properties Of Autoclave Processed Heat Cure Acrylic Denture Base Material”**, J Bagh College Dentistry, Vol. 27, No.1, 2015 .

[22] N. A. Al-Hamadani and N. D . Al-Shwak , **“Study Mechanical and Thermal Properties of ZrO_2/PMMA Nanocompsites”,**DIYALA JOURNAL FOR PURE SCIENCES ISSN: 2222-8373, Issue 2 . Vol . 12 No. 2 , pp. 1-10 , 2016.

[23] W. A. Hussain and F. S. Hashim , **“ Effect of Additives on Impact Strength of Denture Base Resin”**, Iraqi Journal of Science, Vol.58, No.2B, pp. 860-867, 2017.

[24] J. B. Fathima, A. Pugazhendhi, and R. Venis, **“ Synthesis and characterization of ZrO_2 nanoparticles-antimicrobial activity and their prospective role in dental care”**, Microbial pathogenesis, Vol. No.110, PP. 245-251, 2017.

[25]A.Al-kawaz,**“Effect Dispersibility of MWCNTs on the Mechanical and Tribological Performance of Polymer Nanocomposite Coating ”,** Jubes ,More Citation Formats , vol. 26, no. 2, pp. 1 - 7, 2018.

[26] G. Ergun , Z.Sahin and A. S. Atao,)**“ The effects of adding various ratios of zirconium oxide nanoparticles to poly (methyl methacrylate) on physical and mechanical properties ” ,** Journal of Oral Science, Vol. 60, No. 2,pp. 304-315, 2018.

[27] R. M. Al Badr,**“Effect of addition ZrO_2 nanoparticles to dental composites on the physical and mechanical properties ”,** International Journal of Scientific and Engineering Research, Vol. 9, No. 6, pp. 1288-1293, 2018.

[28] M. M. Gad, A. M. Al-Thobity, A. Rahoma, R. Abualsaud, F. A. Al-Harbi, and S. Akhtar,**“Reinforcement of PMMA denture base material with a mixture of ZrO_2 nanoparticles and glass fibers**”, International journal of dentistry, 2019.

[29] S.Zidan,N. Silikas,A.Alhotan, j .Haider and J. yates ,**“ Investigating the Mechanical Properties of ZrO_2-Impregnated PMMA Nanocomposite for Denture-Based Applications ”**, Materials, Vol.12, No. 8, pp. 1344, 2019.

[30] S.A.ALWAHAB, J. M. MOOSA and S. M. MAJEED,**“Studying the Influence of Nano ZnO and Nano ZrO_2 Additives on Properties of PMMA Denture ”**, P J M H S, Vol. 14, NO.2, pp.796 - 799, 2020.

[31] I. M. Aldwimi1, A. O. Alhareb ,and H. M. Akil1**,“Effect of HNTs and MWCNTs Nanotubes on the Impact Strength and Hardness of PMMA Denture Base ”**, AIP Conf. Proc. 2332, pp. 100001-1–100001-11 , 2021.

[32]Kreith F.,**“Mechanical engineering hand book”**Compsites by vector LTD, press ,CRC A.green hun,1999.

[33] M. M. Schwartz, **"Composite Materials Hand Book"**, Mc Graw Hill Company, New York, 1984.

[34] P.A. Thornton and V. J. Colangelo**, "Fundamentals of Engineering Materials"**, Prentice - Hall, Inc,1985.

[35] P. Tatterasall and M. W. Pilling, **"J. of material science"**, Vol. 14, No. 9, pp. 1326 – 1338, 1979.

[36] J. G. Morely, **"High Performance of Fiber Composites"**, University of Netting ham, Academic press, England U.K ,1987.

[37] K- Kyo Jang and M Yiu-Wing **"Engineered interfaces in fiber reinforced composites"**, Department of Mechanical Engineering, Elsevier, 1st Ed, 1998 .

[38] أحمد مكي علي **"دراسة الخواص الميكانيكية لمواد مركبة باستخدام مسحوق معدني** "رسالة ماجستير ، قسم هندسة المكائن والمعدات الجامعة التكنلوجية ، 2001 .

[39]P. M. Jean,Z. Gerald and W. Kurz**,"Introduction to Materials Science",** Ch 15 polymer Structures, University of Tennessee, Dept. of Materials Science and Engineering, .Elsevier, 2002.

[40] رنا مهدي صالح العبيدي ، **" دراسة الخواص الميكانيكية لبعض المتراكبات الهجينة متعددة "** رسالة ماجستير ، الجامعة التكنولوجية ، قسم العلوم التطبيقية ، 2004 .

[41] B.S.Mitchell,**"An Introduction To Materials Engineering And Science"**, A John Wiley and Sons, Inc, pp. 99, 2004.

[42] W. D Callister and D. G. Rethwisch , " ***Materials science and engineering: an introduction*** "New York: John wiley and sons , 7th Ed,Vol.7, , pp. 665-715 , 2007.

[43] J. W.Weeton , M. P. Dean, and L. T. Karyn,"**Engineering's Guide to Composite Material**", published by American society for metals, U.S.A.1987.

[44] B.Harris,**"Engineering Composite Material",**Institute of Materials London,1999.

[45] A.Kumar and R.K.Gupta,"**Fundamentals of polymer engineering**", Second Edition, Marcel Dekker, Inc., USA, 2003.

[46] A.Calhoun and A. Peacock, "**Polymer Chemistry**", University polytechnic of Bucharest, Hanser Gardner Pub, 2006 .

[47] سلمان خليفة ، " اللدائن المقساة بالحرارة ، سلسلة شذى لعلم البلاستك " , سوريا 1996 .

[48] A. M. Sura,**"Effect of Glass Additive on Wearing Resistance of Polymer on (Polymer–Glass) Composites"**, M.Sc Thesis, University of Baghdad, 2013.

[49] O.George," **Principle of Polymerization"**,4th Ed. University of New York, 2004.

[50] ماالكوم ب .ستيفنس، " **كيمياء البلمرة** "، جامعة الموصل كلية العلوم، ترجمة قيس عبد الكريم- وكاظم غياض , 1984 .

[51] C. A. Harper**,** "**Handbook of plastics, elastomers and composites ",** Mc Graw-Hill,4th ed, New york, 2002.

[52] M. R. Ahmed,"**Effect of Recycling in Post-Consumer Polystyrene Cups "**, Thesis, Plastics Technology, 2016.

[53]J. P. Pascault and R. J. J. Williams**,**"**Epoxy Polymers "** WILEYVCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim , Germany, 2010.

[54] G.Al - Adam"**Technology and Polymer Chemistry ",** University of Basrah,College of Science,1983.

[55]P. M. Jean, Z. Gérald and W. Kurz ,“ **Introduction to MaterialsScience”**,Ch15 Polymer Structures, University of Tennessee Dept. of Materials Science and Engineering, Elsevier, 2002.

[56] P.S. Malcom , “**Polymer Chemistry: An Introduction ”**. 3rd ed.; Oxford University Press: NY, pp167–176, 256–276.

[57] D. Hull, “**An Introduction to Composite Materials ”,**1st Ed, Camberidge University Press, U.K ,1981.

[58] معهد بحوث البتروكيمياويات مركز البوليمرات، المملكة العربية السعودية، بحث الدكتور –جمال الرفاعي و الدكتور فارس السويدي،2012 .

[59] A.Charles and Harper, “**Handbook of Plastic Processes",** John Wiley and Sons, 2005.

[60] A. M. Abdelghany, E. M. Abdelrazek,A.ElShahawy , and A. A. Al-Muntaser, "**FTIR and UV/Vis. Spectroscopy: A Key for Miscibility Investigation of PVC/PMMA Polymer Blend”,** Middle East Journal of Applied Sciences,Vol.5, No.5, pp.36-44 , 2015.

[61]M. M Demir ,M. Castignolles,P. G. Wegner, G.**“PMMA/zinc oxide Nanocompositesprepared by in-situ bulk polymerization”,** Macromolecular Rapid Communications.Vol.27,No.10,PP.763–770,2006.

[62]N. M. Mare and K.C.Krishan, **“Mechanical Behavior of Material”,** Prentice - Hall, Inc , 1999.

[63] P. Spasojevic, M. Zrilic, V. Panic, D. Stamenkovic, S. Seslija, and S. Velickovic ,**“The Mechanical Properties of a Poly (methyl methacrylate) Denture Base Material Modified with Dimethyl Itaconate and Di-n-butyl Itaconate ”**,International Journal of Polymer Science,Vol.2015,ArticleID 561012 , pp.1–9,2015.

[64] S. Nandi ,P. Mukherjee, R. Subbasis, B. Kundu, D. Kumar, and D. Basu,“ **Local antibiotic delivery systems for the treatment of osteomyelitis–A review”**, Materials Science and Engineering,Vol.29, No.8, pp.2478–2485, 2009.

[65] D. Dorranian, Z. Abedini,A. Hojabri, and M. Ghoranneviss, **”Effects of Oxygen RF Plasma on Properties of Poly Methyl Methacrylate Polymer”**,Iranian Physical Journal,Vol.2 , No.1, pp.17-21, 2008 .

[66] محمد شريف الاسكندراني، مجلة عالم المعرفة ” **تكنلوجيا النانو من اجل غد افضل** “ ، العدد 174 (ابريل2030) .

[67] بريادي، ذنون محمد عزيز وال آدم، كوركيس عبد،” **كيمياء الجزيئات الكبيرة المحدث**“،جامعة بغداد كلية العلوم، ص 24 ، 1989 .

[68] جهاد مصطفى عبد الكريم، ” **تحضير ودراسة متراكبات بوليمرية مدعمة بمواد نانوية** “،رسالة ماجستير، جامعة بغداد، 2016 .

[69]R.P .Singh ,M .Zhang, andD, Chan,“ **Toughening of abrittle thermosetting polymer Effects of reinforcement particle size and volume fraction”**, J. Materials Science, Vol. 37 pp. No..781-788, 2002.

[70] C. Buzea, Ivan.I. Pacheco Blandino and K. Robbie,**“Nanomaterials and nanoparticles Sources and toxicity”**, Biointerphases, vol.2, No.4, pp. 1-103, 2007.

[71] en.WiKiPedia.org/wiki/Carbon-nanotube.

[72] C. Kittel,**“Introduction to solid state physics”**, 7th, ed ,John Weily and sons,Inc, New York , 1996.

[73] I. Takesue, J. Haruyama, N . Kobayashi, S. Chiashi, S. Maruyama, T. Sugai and H. Shinohara**, "Superconductivity in Entirely End-Bonded Multiwalled Carbon Nanotubes**, Physical Review Letters, Vol. 96, pp. No. 57001-57005, 2006.

[74] محمود، محمد سليم صالح، " **تقنية النانو وعصر علمي جديد** " مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية ، 2015 .

[75] R. Mueller, R. Jossen, S. Pratsinis, M. Watson, and M. Akhtar, **"Zirconia Nanoparticles Made in Spray Fames at High Production Rates",** Journal of the American Ceramic Society,Vol.87, No.2,pp. 197–202, 2004 .

[76] H. H. Hassen**," Study Of Mechanical And Physical Properties Of Carbon Nanotubes (CNTs) Compositie Material For Applications In Chemical"** M.Sc .Thesis, Department of Chemical Engineering, university of Technology 2012

[77] I. M. Further,"**Titanium and Zirconium in Organic Synthesis"** Wiley-VCH Verlag GmbH and Company. KGaA, Germany,2002.

[78] O.Mangla and S.Roy, **"Monoclinic Zirconium Oxide Nano-structures Having Tunable Band Gap Synthesized under Extremely Non-Equilibrium Plasma Conditions"** MDPI Proceedings Journals,Vol. 3 No. 10, pp. 1–7, 2018.

[79] J. J. Bone,**" Zirconuim Dioxide",** Class and Ceramics,Vol. 38, No. 2, pp. 60-63, 1991.

[80] M. Sci**,** C, Kennedy. R , C, Urbani and C. Garvie **," In Vivo Behavior of Zirconia-Hydroxyapatite Ceramic Implant in Dogs a Clinical, Radiographic, and Histological Study",**Journal of Biomaterials Applications, Vol.13, pp. N_O. 546-552 , 2011.

[81] M. A. Gondal, T. A. Fasasi, U. Baig, and A. Mekki**, " Effects of oxidizing media on the composition, morphology and optical properties of colloidal zirconium oxide nanoparticles synthesized via pulsed laser ablation in liquid technique",** Journal of nanoscience and nanotechnology, Vol. 18, No. 6, PP. 4030-4039, 2018.

[82] M.A.Rajab,S. A. Salman, and M. N. Abdullah, **"Effect Nanoparticles and Fibers Types on Hybrid Blend Composite Materials Behavior of Epoxy and Phenol-Formaldehyde"** *Int. J. Nanoelectron.Mater.*, vol. 13, no. 1, pp. 91–100, 2020.

[83]F.AshMichael , R.H.Jones David, **"Engineering Materials"** Cambridge university / England sth ed , 2002.

[84] M. A. Meyers, K. K. and Chawla، **"Mechanical Behavior of Materials",** 2nd Ed., Cambridge University Press, 2009.

[85] Collins D.J.,**"Damage detection in composite materials using acoustic emission and self-sensing fiber"**,Department of Metallurgy and Materials School of Engineering,The Univercity of Birmingham, 2009.

[86] سيناء إبراهيم حسين ألشمري ، **" قياس معامل يونك ،متانة الصدمة والتوصيلية الحرارية لمتراكبات الايبوكسي والبولي استر غير المشبع المدعمة بطبقات هجينية بأليـاف الكفلر والكاربون"** رسالة ماجستير ، كلية العلوم ،جامعة بغداد 2005 .

[87] رولا،عبد الخضير عباس الصافي**" دراسة الخصائص الحرارية والميكانيكية لمادة النوفولاك ومتراكباتها "** رسالة ماجستير , قسم العلوم التطبيقية ، الجامعة التكنولوجية، 2001 .

[88] بيلي ف. ، ترجمة الدكتورحسين باقر رحمه الله،**" مبادئ هندسة المواد"**، جامعة البصرة، 1985 .

[89] G.A.Dieter, translated by I. K.Abdul Razak, and M. A.Abdul Wahab,**"Mechanical Metallurgy",**University of Technology, Department of Production Engineering and Minerals, 1994.

[90]W.David,**"Metal Structure and Thermal Properties and Transactions"**,translated by Jafar Al-Haidari and Adnan Nama, Baghdad University of Technology, 1989.

[91] S.Siti and A. G. Supri **" LDPE-Isophthalic Acid-Modified Egg Shell Powder Composites (LDPE/ESPI) "**,Journal of Physical Science, Vol. 20, No. 1, pp. 87-98, 2009.

[92] D. R.Askeland and P. P.Phule , **" The Science & Engineering Of Material"** 4th ed. PWC , 2004.

[93] فائق حماد عنتر , هند صلاح حسن ، **" دراسة خواص الكلال لمتراكب ايبوكسي – الياف زجاجية"** ، جامعة الانبار / كلية العلوم ، كلية التربية للعلوم الصرفة، مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة . المجلد السابع ، العدد الثاني لسنة 2013 .

[94] L. Norton **," Fatigue Failure Theories"**1998.

[95] D. Roylance **,"Introduction To Composite Materials "** Institute of Technology Cambridge,2000.

[96] هند وليد عبد الله **" دراسة خاصيتي الكلال والانثناء لراتنج الايبوكسي المدعم بألياف الكفلر والزجاج ومتراكبات هجينة** ، رسالة ماجستير، كلية العلوم للبنات، جامعة بغداد، 2012.

[97] K.J.Majeed**,"Fatigue Behavior of E-glass Fibers/Epoxy Composites"** Ph. D. Thesis, University of Baghdad, Iraq , 2005.

[98] W.Bolton**,"Engineering Materials Technology"** 3th ed , Butter Worth-Heinemann ,1998.

[99] M.H. B. Hasan ,“ **Fatigue Behavior of Carbon Fiber Reinforced Epoxy and Unsaturated Polyester Composites** ”,M.Sc in Physics, University of Baghdad, Iraq , 2009.

[100] احمد فرحان احمد الجنابي “ **دراسة تأثير إضافة الجسيمات على خاصية الكلال لراتنج الايبوكسي-** ” , رسالة ماجستير في علوم الفيزياء ، جامعة بغداد ،2005.

[101] G.Totten , **“Fatigue Crack Propagation**” Advanced Materials and Processe ", May 2008 .

[102] S.-N. Wang ,F.-D. Zhang, A.-M. Huang and Q. Zhou, “Distinction of four Dalbergia species by FTIR,2nd derivative IR,and2D-IRspectroscopy of their ethanol-benzene extractives ,‖Holzforschung” ,Vol.70,No.6,pp. 503–510, 2016.

[103] F. T. Infrared and A. Ftir, —What is FTEM ?,‖ Aust.Orienteer, No. 172, pp. 28–29, 2013.

[104] W.S.Lau, **“Infrared characterization for microelectronics”**, World scientific,1999.

[105] D.A.Neamen**,“Semiconductor Physics and Devices”,** Australia, 1992 .

[106] K.K.Singh,**“Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) ”**, Inc ,The Materials Characterization Lab, 2012.

[107] B.S. Majumdar, **“ FE-SEM Principle”,** New Mexico Tech-Mate-rails Department, 2009.

[108] W. Watan, **“ Studying Some of the Mechanical & Thermal Properties of Polyester Reinforced with Ceramic Particles”,** Diyala Journal for Human Science, Vol. 37, pp. 180-197, 2009 .

[109] A. A. Aly , M. M. Mahmoud and A. A. Omar, **“ Enhancement in Mechanical Properties of Polystyrene Filled with Carbon Nano-Particulates (CNPS) ”,** Nano Science and Engineering, Vol. 2, pp. 103-109, 2012 .

[110] D. Khansaa, S. S. noori, A. abd alamer and L. H. Mahmmod, **" Studay themechanical properties of unsaturated polyesters - B4C system ",**The Iraqi Journal For Mechanical And Material Engineering, 14174, 2014 .

[111] Seymours ,**" Polymeric Composites, Vsp. Vtrecht. The Netherlands"** , Aldenpress Oxford, 1990 .

[112] C. Journet, and Bernier,. **"Production of carbon nanotubes",** Applied Physics A-Materials Science and Processing, 67, pp 1-9, 1998.

[113] E.Soliman, and M.R Taha kandillam, **"Improved strength and Toughness of Carbon wanw Fabric Composities with Functionalized MWCNTs "**,Materials 7: -p.p 46.4657, 2014.

[114] S.I.Salih , J. K Oleiwi, and A. S. Mohamed**," Investigation Of Mechanical Properties Of PMMA Composites Reinforced With Different Types Of Natural Powder ",** ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, Vol. 13,No.22, PP. 8889 – 8900, 2018.

[115] سعد ميخائيل إيليا **" دراسة الخصائص الميكانيكية والتوصيلية الحرارية لمادة متراكبة ذات أساس بوليمري مقواة بدقائق الالمنيوم و أوكسيد الالمنيوم"** ، رسالة ماجستير، هندسة المواد الجامعة التكنولوجية ٢٠٠٧.

[116] H.M.Ali, R.A. Rasool,and S. Y. Moustafa,**"Reinforcement Effect of Alumina and Silica on the Mechanical Properties of Mixture Polyesters (Unsaturated Polyester/Polyurethane)"**,Rafidain Journal of Science,Vol. 29, No. 2, pp. 51-63, 2020 .

[117] اريج رياض سعيد و د. سه وينج نور الدين رفيق، **" دراسة الخصائص الميكانيكية لمتراكبات البولي اثيلين المدعم ادقائق مسحوق الصدف"** ، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد (٢٩)، العدد (١٥) ، ص (٦٠٧ - ٦٢٠) ، ٢٠١١.

[118] **H. P Fu, R. Y. Hong, Y. J. Zhang, H. Z. Li , Xu, B Zheng Y, D. G Wei., "Preparation and properties investigation of PMMA/silica composites derived fromSilicic acid",**Polymers Advanced Technologies, pp. 20-84, 2009.

[119]A.C.R. Moloney,**"Fractography and failure Mechanisms of polymer and composite "** Elsevier Applied Science ,London, 1989.

[120]H.H.Thanon,**"Effect of Temperature on Mechanical and Thermal Properties of Polyester Matrix Reinforced by Ordinary Glass Powder",**Al-Rafidain Science Journal,Vol.24,No.3,pp.75-85,2013.

[121] أيناس محي هادي،**" دراسة الخصائص الميكانيكية والحرارية للبولي أستر غير المشبع والمدعم بدقائق سيراميكية"**،رسالة ماجستير، قسم العلوم التطبيقية/الجامعةالتكنولوجية،1999.

[122] Z.SAHIN and Gulfem ERGUN,**"The Assessment of Some Physical and Mechanical Properties of PMMA Added Different Forms of Nano-ZrO_2"**,Journal of Dental and Oral Health ,Vol. 3 Issue 2 • 064 , pp.(10), 2017.

[123] K.J.Samih **"Fatigue damage and life estimation of metal matrix Composite under low temperature"** Ph.D, Thesis ,University of Technology, 2016.

[124] W.Xiao,Z.Wang,Y.Zhang,R.Fang,Z. Yuan, C. Miao,Y, Xuemin, and Y.Jiang,**"Enhanced performance of P(VDF-HFP)-based composite polymer electrolytes doped with organic-inorganic hybrid particles PMMA-ZrO_2 for lithium ion batteries"**,Journal of Power Sources 382 128–134, 2018.

[125] P. Maji , R.B. Choudhary, and M. Majhi **, "Structural, optical and dielectric properties of ZrO_2 reinforced polymeric nanocomposite films of- polymethylmethacrylate(PMMA) "**, Journal of Optik, PP.4823-4848,Vol.127, Issue 11, 2016.

[126] W. S. Lau, Infrared characterization for microelectronics. World scientific, 1999.

[127] D.Watton and P. Lorimer, **"Polymer",** Oxford University Press, New York, Vol.1, PP.1-4, 2000 .

[128]J.P Salventat , S. Bhattacharyya and B.R.Pipes**,"Progress on Mechanines of Carbon Nanotubes and derived Materials "**, J. Nanosci Nanotechnol, Vol. 6 ,No.7, pp.1857-82, 2006.

[129]S,C Tjong , and Y.W. Mai **,"Physical properties and applications of polymer nanocomposities"** ,Woodhead puplishing Limited, 2010.

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
Scientific Research
University of Diyala
College of Science
Department of Physics

Study of Mechanical and Morphological Properties of (PMMA/MWCNTs, Nano ZrO_2) Composites

A Thesis
Submitted to the Council of Sciences College University of Diyala, in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Sciences in Physics

By

Haqi Ismail Abd

(B.Sc. in physics 2006)

Supervised By

Assist Prof. Dr. Olfat A. Mahmood

2021 A.D. **1443 A.H.**

Abstract

The effect of adding both Multi-Wall Carbon Nanotubes (MWCNTs) and Zirconium Dioxide Nanoparticles (ZrO_2 NPs) on some Mechanical and Morphological Properties of methyl methacrylate polymer material were prepared and studied. The method of casting or (Hand Lay-Up Molding) at room temperature was used to prepare pure polymethyl methacrylate (PMMA-Pure) Matrix and two sets of superimposed polymeric samples for each of (PMMA-MWCNTs) ،(PMMA-ZrO_2 NPs) with different selected volume ratios which are(0,0.02,0.04, 0.0.6,0.08V.F%), and it was cut based on the standard dimensions in the International System of Measurements (ASTM), both according to the type of measurement and its dimensions. The mechanical tests and group works started with (Hardness Shore D test, Impact test, Bending test, and fatigue test), as the structural tests represented by infrared spectroscopy (FTIR) and using Fourier transforms, also the morphological test represented by the Magnetism Field-Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) test. It was observed through the results of mechanical results in these with an increase in the proportion of applicants to the results (PMMA-MWCNTs)،(PMMA-ZrO_2 NPs),and for the same volumetric ratio (0.08%), the results, then, are now the direct result of the preference in harvesting for samples supported by tubes and as previous responses in the subject (90.26,88.5) zirconium nanoparticles (NPs PMMA-ZrO_2) for the rider, and, respectively, for the impact resistance test an overview of the same behavior for both composites, with a value of (3580 and 2430 kJ/m^2) for reinforced with carbon nanotubes (PMMA-MWCNTs)and for the composite reinforced with nanoparticles composite (PMMA-ZrO_2 NPs)،and at the same percentage (0.08%) also for both, respectively. Recording the results of the three-point bending test (three-point bending test (PMMA-ZrO_2 NPs), where the maximum values of the bending strength for them reached (53 and 63 Mpa) and at the ratio (0.08%),and corresponding to the largest values of the elastic modulus of the bending junction, which are equal to (0.008 and 0.03Gpa),respectively and for both groups of composites respectively. The study showed the results of fatigue test of the composites. The results of the studied fatigue test for both components (PMMA-MWCNTs) and (PMMA-ZrO_2 NPs) the best stress load and the longest life, the percentage of the ability to bear the stress load and the longest life, (0.08%) the number of cycles/min and at a deviation ratio(3mm), as it reached (6712215

Cycles\min)as for the binary decreases reinforcements by nanoparticles of zirconium oxide (PMMA-ZrO_2 NPs), the best percentage was at (0.08%) and after cycles of (5127810 cycles/min) and with a deviation of (2.5mm), in reality the stress load was The results of all riders are the highest results of the pure substrate (Pure-PMMA), less stress load and the shortest, gradients at it (512781 cycles/min) with a deviation of(2.5mm).The infrared rays (FTIR) results also examined the extensions, the moisture absorption of the bonds and the locations of the aggregates and the extent of the impact of the nano-reinceforment materials on them. Most of the peaks and for most of the absorption bonds on them are that of the bonds are privileged. remain in the same locations except for the wave cycles without any reactions chemical between them. Morphological test results by means of Field Emissions Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) of the fracture surface showed that the (PMMA-MWCNTs) and (PMMA-ZrO_2 NPs) approached the behavior of materials. The ductility compared with the fracture surface shape of PMMA-Pure sample, which tended to the fracture surface shape of Brittle materials.