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

٢٠٢٠م

(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 الصدمةو 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 ميثااكريلايت 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(6.95 ± 94.05 MPa) وبقوة تأثير صدم (0.46 ± 3.8 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.