دراسة الخصائص الميكانيكية والحرارية لمتراكبات نانوية لـZrO_2/PMMA

نجيبة عبد الله الحمداني نور ظايف الشواك

الجامعة المستنصرية / كلية التربية/ قسم الفيزياء

الخلاصة

تم في هذا البحث تحضير المتراكبات النانوية للبوليمر المطاوع للحرارة (بولي مثيل ميثااكريلايت، PMMA) والمدعم بالجسيمات النانوية (اوكسيد الزركونيوم، ZrO_2) وبطريقة صب المحلول. تم تحضير المتراكبات النانوية بكسور وزنية مختلفة (1,1.5,2.5,3,5wt%) باستخدام الكلوروفورم كمذيب. ثم دراسة بعض الخصائص الفيزيائية للنماذج المحضرة المتمثلة بالخصائص الميكانيكية (ألشد, الصلادة) و الخصائص الحرارية (درجة الانتقال ألزجاجي التوصيلية الحرارية). اشارت نتائج الخصائص الميكانيكية زيادة في قيمة اجهاد الشد، والصلادة بزيادة النسبة الوزنية (التركيز) لـ ZrO_2 وان اعظم صلادة كانت عند نسبة 1 % لـ ZrO_2 . كذلك اظهرت نتائج الخصائص الحرارية زيادة في درجة الانتقال الزجاجي والتوصيلية الحرارية بزيادة نسبة ZrO_2 وان اعظم توصيلية كانت عند نسبة تدعيم 1% لـ ZrO_2 .

الكلمات المفتاحية: بولي مثيل ميثااكريلايت PMMA، اوكسيد الزركونيوم ZrO_2, الجسيمات النانوية, الخصائص الميكانيكية والحرارية.

Study Mechanical and Thermal Properties of ZrO2/PMMA Nanocompsites

Najiba Abdullah Al-Hamadani Noor Dhaief f Al-Shwak

Received 22 March 2015 ; Accepted 19 April 2015

Abstract

In this research, nanocomposites of thermoplastic polymer (Poly Methyl Methacrylate, PMMA) and nanoparticles reinforcement (Zirconium Oxides, ZrO2) have been fabricated by solution casting method. ZrO2/PMMA nanocomposites have been prepared with different weight fraction (0, 1, 1.5, 2.5, 3 and 5 wt%) of ZrO2 particles with help of chloroform as a solvent. Some physical properties, such as : mechanical properties (tensile strength, hardness), thermal properties (glass transition temperature, thermal conductivity) of prepared samples as

a function of weight fraction(concentration) of ZrO_2 in nanocomposites have been investigated. Mechanical properties showed that the tensile strength and hardness increases with increasing ZrO_2 concentration, and the hardness reached their maximum value at 1 wt% of ZrO_2. Thermal properties results shown increase in glass transition temperature and thermal conductivity as ZrO_2 weight fraction increase, and the thermal conductivity reached highest value at 1 wt% of ZrO_2.

Key word: Poly (Methyl Methacrylate)PMMA, Zirconium Oxides ZrO2, nanoparticles, Mechanical and Thermal Properties.

المقدمه

نظرا للحاجة الملحة الى مواد ذات مواصفات عالية في التقنيات الحديثة غير الموجودة في المواد التقليدية ظهرت المواد المتراكبة والتي تعرف على انها المواد المحضرة من خلط مادة اواكثر بنسب وزنية اوحجمية وتدعى مادة الدعم مع المادة المضيفة او الاساس وتخلط جيدا لغرض تجانسها، ويشترط في اختيار المواد ان لا يحدث تفاعل كيميائي بين مادة الاساس واي من المواد الداعمة داخل المتراكب المحضر وان كل مادة تحتفظ بخواصها الاساسية التي كانت تملكها منفردة، حيث ان صفات المواد المتراكبة هي دالة لصفات مكوناتها وكمياتها والشكل الهندسي لها (شكل التدعيم وحجمه وتوزيعه واتجاهه)، ومن الجدير بالذكر إن مادة الأساس ومادة التدعيم لا تؤدي وظيفتها الأساسية إن لم يكن بينهما رابطة قوية. والمادة الناتجة ستتمتع بخواص تختلف عن خواص العناصر المكونة لها فيما لو استخدمت كلاً على انفراد من حيث خفة الوزن والمتانة العالية ،ولذا للحصول على الخصائص الامثل في المواد المتراكبة يتم اختيار عناصرها بحيث يكون مختلفا بشكل كبير ولكن في النتيجة خصائصها متكاملة [1-3] . اظهرت بعض الدراسات تحسن واضح في بعض الخصائص الميكانيكية ودرجة الانتقال الزجاجي لمتراكبات من جسيمات نانوية من Ta_2O_5,ZnO_2,Al_2O_3 ومادة الاساس PMMA وخصوصا في التراكيز الواطئة [4,5,6], في حين اظهرت دراسات اخرى العكس من ذلك ، والسبب في ذلك يعود الى التوزيع غير المتجانس للجسيمات النانوية داخل مادة الاساس وقوة الترابط بين مادة التدعيم ومادة الاساس[7] . تهدف الدراسة الحالية الى دراسة بعض الخصائص الميكانيكية والحرارية لمتراكبات نانوية ذات الاساس البوليمري PMMA مدعمة بجسيمات ZrO_2 النانوية.

الجزء العملي

1. المواد المستخدمة

تم استخدام بولي مثيل ميثااكريلايت كماده هذا البحث وبوزن جزيئي 15000 وعلى شكل حبيبات ومن انتاج شركة (HIMEDIA) الهندية. وتم اسخدام اوكسيد الزركونيوم كمادة تقوية حيث يعد اوكسيد الزركونيوم ZrO_2 وبحجم حبيبي يتراوح (40-50nm) مجهز من قبل شركة (HONGWU).

2. طريقة تحضير المتراكبات النانوية

في الدراسة الحالية تم تحضير اغشية مادة بولي مثيل مثااكريلايت PMMA ومتراكباتها النانوية باستخدام طريقة المحلول، حيث تم تحضير اغشية PMMA عن طريق اضافة وزن معين من بولي مثيل مثااكريلايت واذابته بكمية من الكلوروفوم باستخدام الخلاط المغناطيسي لمده تتراوح 40 دقيقة وبعد ذلك صب المزيج في قوالب زجاجية ويوضع القالب على سطح معتدل الى ان يتبخر المذيب ونحصل على اغشية PMMA.تم تحضير المتراكبات لاغشية PMMA عن طريق اذابة وزن معين من PMMA بمذيب الكلوروفوم لمدة 40 دقيقة باستخدام الخلاط المغناطيسي، تم اخذ وزن معين من الجسيمات الناونية لـ ZrO_2 وخلطه مع كمية معينة من مذيب الكلوروفورم باستخدام الخلاط المغناطيسي ثم بأستخدام الموجات فوق السمعية و لمدة ساعة وفي درجة حرارة الغرفة وذلك لتفريق الجسيمات عن بعضها، حيث ان من المعروف ان الجسيمات النانوية تميل الى التكتل بسبب المساحة السطحية العالية لها، ولتفريق هذه الجسيمات عن بعضها تحتاج الى زمن اطول من تفريق الجسيمات ذات الاحجام الكبيرة، ثم خلطة مع محلول PMMA باستخدام الموجات فوق السمعية لمدة 40 ساعة للحصول على توزيع متجانس من ZrO_2 داخل المحلول، ومن ثم صب المزيج في قوالب خاصة معدة لهذا الغرض، ويترك الى ان يتبخر المذيب ونحصل على اغشية PMMA و ZrO_2/PMMA . تم تحضير النماذج بسمك 200 µm للفحوصات الحرارية والميكانيكية

3. القياسات

3-1 القياسات الميكانيكية

- **الشد**

في هذا الاختبار استخدم جهاز اختبار الشد من نوع (JIANQIAO TESTING EQUIPMENT) حيث يتم تثبيت العينة في الموضع المخصص لها بين الفكين لمسك العينة بثبات وضمان عدم تحركها في اثناء اجراء الاختبار ، عند تشغيل الجهاز تبدا المقابض بشد العينة من الاعلى والاسفل وبقيمة تحسب من خلال شاشة الجهاز لحظة كسر (فشل) العينة . وهنا تم اجراء اختبار الشد لكل مادة متراكمة بوليمرية محضرة وحسبت متانة الشد القصوى لها من خلال المعادلة (1).

$$\delta = \frac{F}{A'} \qquad (1)$$

حيث: δ : متانة الشد القصوى، F : القوة عند الفشل، A' : مساحة المقطع العرضي.

- **الصلادة**

من أجل حساب الصلادة تم استعمال جهاز الصلادة نوع (Shore-A)،من نوع (TIME GROUP INC ISO 9001 model TH200) ، ويكون عبارة عن جهاز يدوي يتكون من نابض محمل بأداة غرز بشكل ابرة تخترق سطح العينة وبعدها يسجل الرقم الذي يظهر على شاشة الجهاز حيث تم تسجيل اربع قراءات في مواقع مختلفة وثم حساب المعدل له.

2-3 القياسات الحرارية

- **التوصيلية الحرارية**

لغرض قياس التوصيلية الحرارية للعينات، فقد تم استخدام طريقة قرص لي (Lee's disk) الخاصة بحساب التوصيلية الحرارية للمواد العازلة، وباستخدام الجهاز المصنع من قبل شركة (Griffen and George) والذي يتألف من ثلاثة أقراص (A,B,C) ومسخن كهربائي (Heater) يربط إلى دائرة كهربائية، بحيث توضع العينة بين القرصين (A,B)، ويوضع المسخن الكهربائي (heater) بين القرصين (B,C) وعند تشغيل مجهز القدرة تسخن الأقراص ويبدأ انتقال الحرارة من القرص (B) إلى القرص (A) من خلال العينة، وعند الوصول إلى حالة الاتزان الحراري تسجل قراءة المحارير الموجودة في الأقراص وهي (T_A, T_B, T_C) ، وبتطبيق المعادلات (2) و(3) نحصل على قيمة التوصيلية الحرارية (k_t) [8] .

$$k\left[\frac{T_B-T_A}{ds}\right] = e\left[T_A+\frac{2}{r}\left[T_A+\frac{1}{4}ds\right]T_A+\frac{1}{2r}ds\,T_B\right] \qquad (2)$$

(e) : تمثل كمية الطاقة الحرارية المارة عبر وحدة مساحة القرص لكل ثانية ($W/m^2.K$) وتحسب من العلاقة الاتية:

$$IV = \pi r^2 e(T_A+T_B)+2\pi re\left[d_AT_A+ds\frac{1}{2}(T_A+T_B\ )+d_BT_B+d_CT_C\ \right] \qquad (3)$$

حيث ان T_A,T_B,T_C : درجة حرارة الأقراص C,B,A على التوالي، d: سمك القرص (m)، I: التيار المار(Ampere)، V:

الفولتية المجهزة (Volt)، r : نصف قطر القرص (m).

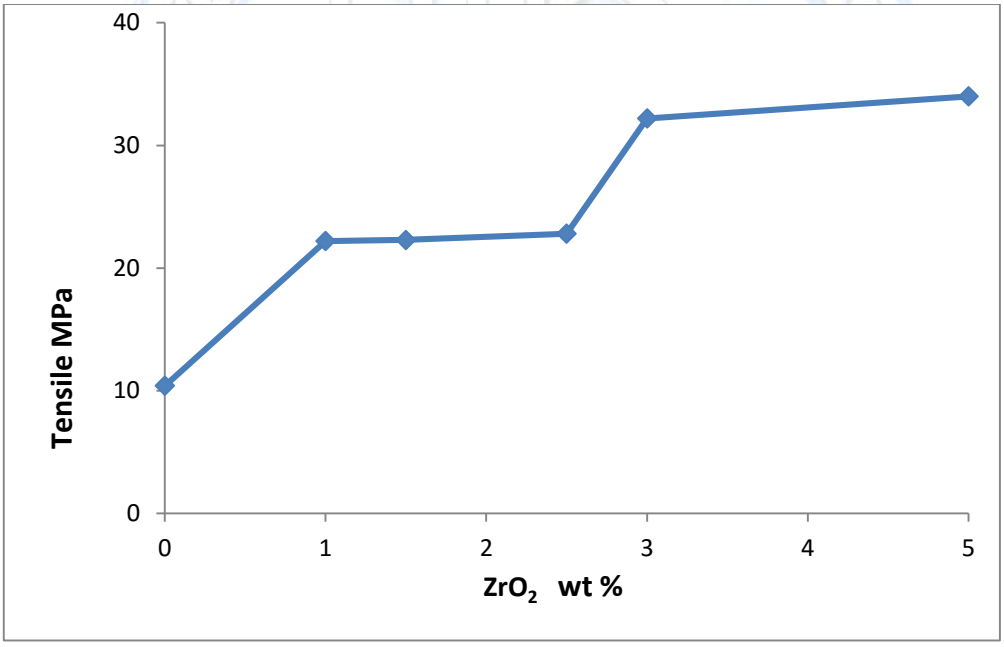
- **درجة الانتقال الزجاجي T_g**

لقياس درجة الانتقال الزجاجي استخدمنا جهاز المسح المسعري الحراري التفاضلي DSC المصنع من قبل شركة (SHIMADZU) هي التقنية الحرارية التي تستخدم لتشخيص المواد عن طريق تحديد سلوكها الحراري (درجة حرارة العينة) حيث يتم تعريض العينة للحرارة مع عينه اخرى مرجعية وتسجيل سلوكها الحراري التفاضلي ويتم تسجيل درجات الحرارة ورسمها بيانياً باستخدام حاسوب وبرامجيات حديثة حيث معرفة درجة التحول الزجاجي للبوليمير.

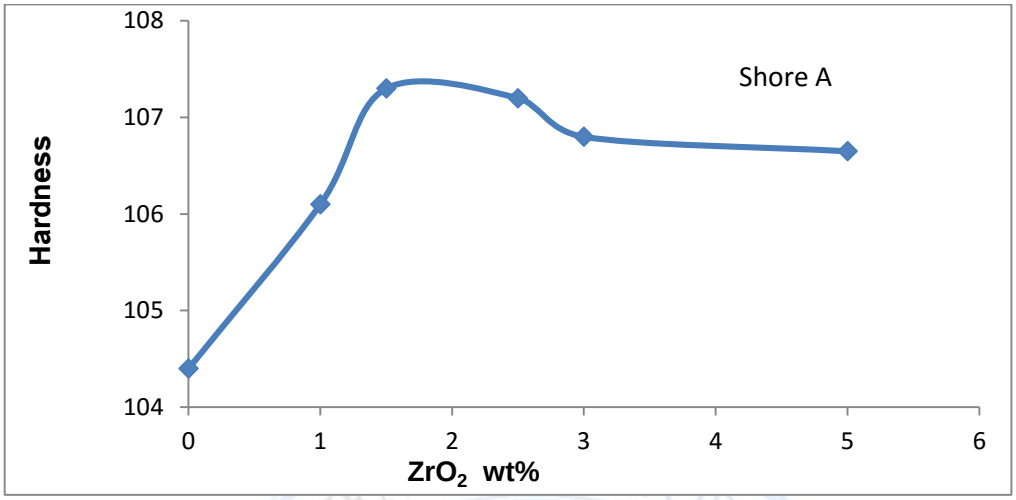
النتائج والمناقشة

يتضمن هذا الجزء عرض النتائج التي تم الحصول عليها من خلال الاختبارات التي أجريت على المواد لمتراكبة المحضرة و المتمثلة بالاختبارات الميكانيكية والحرارية ومناقشتها.من خلال الشكل (1) نلاحظ ان اجهاد الشد لأغشية بولي مثيل ميثااكريلايت PMMA بحدود 10 MPa وهذه النتيجة تتفق مع البحوث السابقة [9], وان اجهاد الشد لأغشية بولي مثيل ميثااكريلايت PMMA و متراكباتها النانوية المدعمة ب ZrO_2 يزداد مع زيادة النسب الوزنية ل ZrO_2 ويعود ذلك لإجهاد

الشد العالي لمادة التدعيم الذي بحدود (248 MPa) كذلك نتيجة قوة ارتباط مادة التدعيم بمادة الاساس, وكما نلاحظ ان هذه الزيادة غير ملحوظة في النسب العالية، وربما يعود السبب ايضا الى التجانس غير المنتظم لمادة التدعيم داخل المادة الاساس في التراكيز العالية. نفس السلوك حصل علية بعض الباحثين عند تحضير متراكبات PMMA و جسيمات نانوية من SiO_2 [10]. نلاحظ من الشكل (2) زيادة كبيرة في قيمة الصلادة بعد اضافة المادة النانوية ZrO_2، ويعود السبب في ذلك الى الصلادة العالية لجسيمات ZrO_2 وكذلك الى قوة الارتباط بين جسيمات مادة التدعيم ومادة الاساس، لان الدقائق الصغيرة اثناء تغلغلها الى داخل مادة الاساس والى الفراغات البينية والمسافات البينية يؤدي الى زيادة مساحة التماس ومن ثم زيادة الترابط فيما بينهما وبالتالي الى زيادة الصلادة. كما نلاحظ من الشكل ان الزيادة ليست مستمرة في النسب العالية وان اعظم قيمة للصلادة حصلت عند النسبة الوزنية 1% وربما يعود السبب في ذلك الى التوزيع غير المتجانس للمادة النانوية داخل المادة الاساس في التراكيز العالية[11].



شكل (1) يوضح تغير قيم اجهاد الشد لمتراكبات PMMA بتغير نسبة ZrO_2.

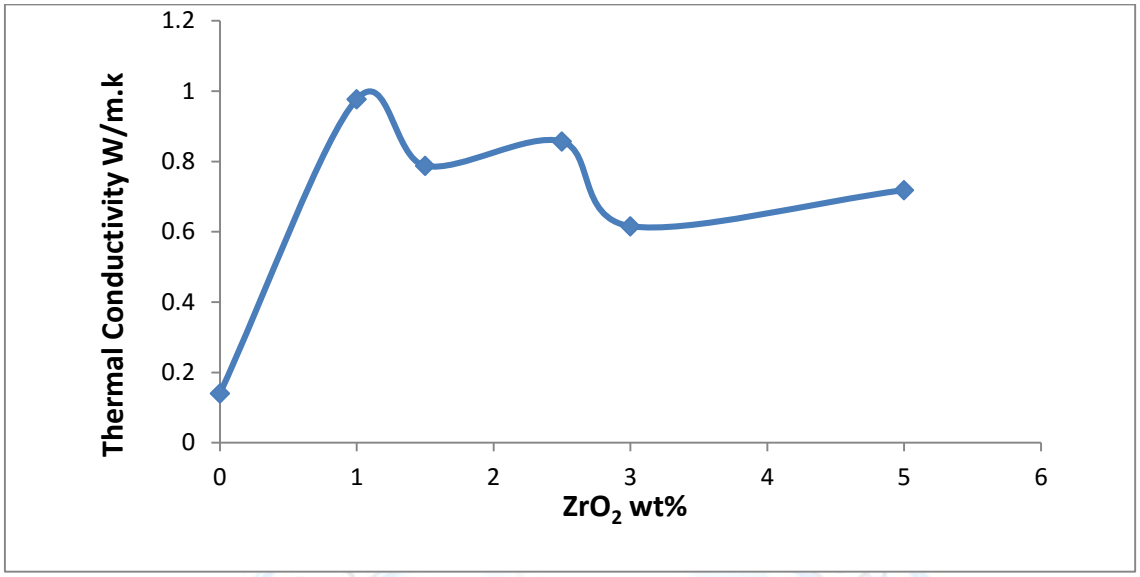


شكل (2) يوضح تغير قيم صلادة Shore-A لمتراكبات PMMA بتغير نسبةZrO_2.

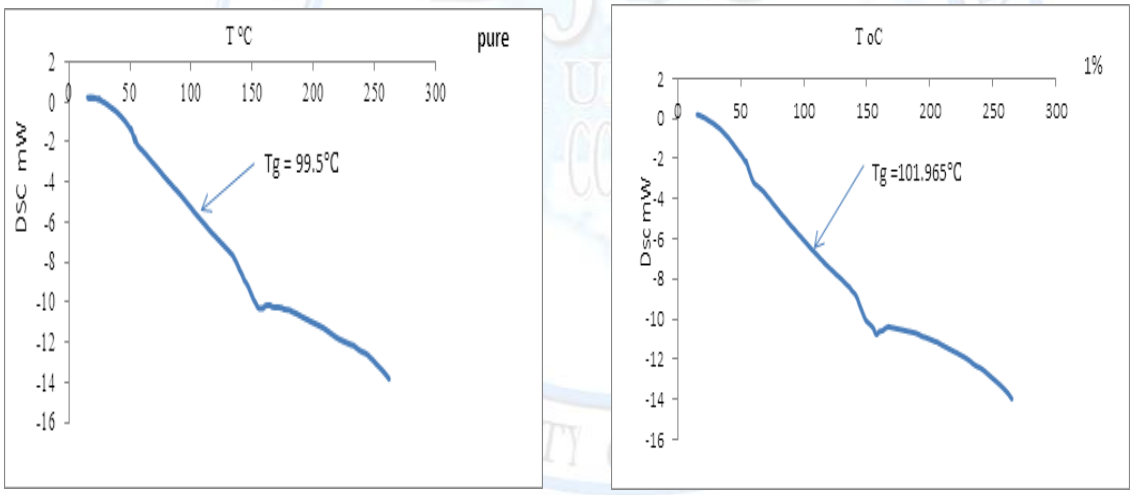
وفي الشكل (3) ان التوصيلية الحرارية زادت بشكل ملحوظ بعد اضافة مواد التدعيم (جسيمات ZrO_2 النانوية)، يعود السبب في ذلك الى ان مواد التدعيم ZrO_2 تمتلك توصيلية حرارية اعلى من التوصيلية الحرارية لمادة الاساس (البوليمر)، نفس السلوك تم الحصول عليه في المتراكبات النانويةPMMA / Al_2O_3 من قبل الباحثين [12]. كما نلاحظ من الشكل ان الزيادة ليست مستمرة وان اعظم قيمة حصلت عند النسبة الوزنية 1%، وربما يعود ذلك الى عدم توزيع الجسيمات النانوية بشكل متجانس داخل مادة الاساس لان الجسيمات النانوية تميل الى التكتل بسبب المساحة السطحية الكبيرة لها [13-15] .

من الاشكال (4 a,b,c,d,e,f) تم حساب درجة الانتقال الزجاجي للمتراكبات البوليمرية PMMA/ ZrO_2 وبنسب وزنية مختلفة ل ZrO_2 . حيث نلاحظ من الاشكال زيادة في درجة الانتقال الزجاجي Tg بزيادة نسبة مادة التدعيم هذا يدل على تحول المادة من حالة الاكثر مرونة الى الاقل مرونة. زيادة Tg دليل على الترابط بين مادة الحشوة ومادة الاساس (البوليمر)، فبزيادة ترابط مادة التدعيم مع المادة الاساس يزداد معدل الوزن الجزيئي تسبب في اعاقة حركة السلاسل البوليمرية ، اي انها تحتاج الى طاقة اعلى لتحريك المجاميع الجزيئية (السلاسل البوليمرية) وبالتالي الى زيادة درجة الانتقال الزجاجي [16].

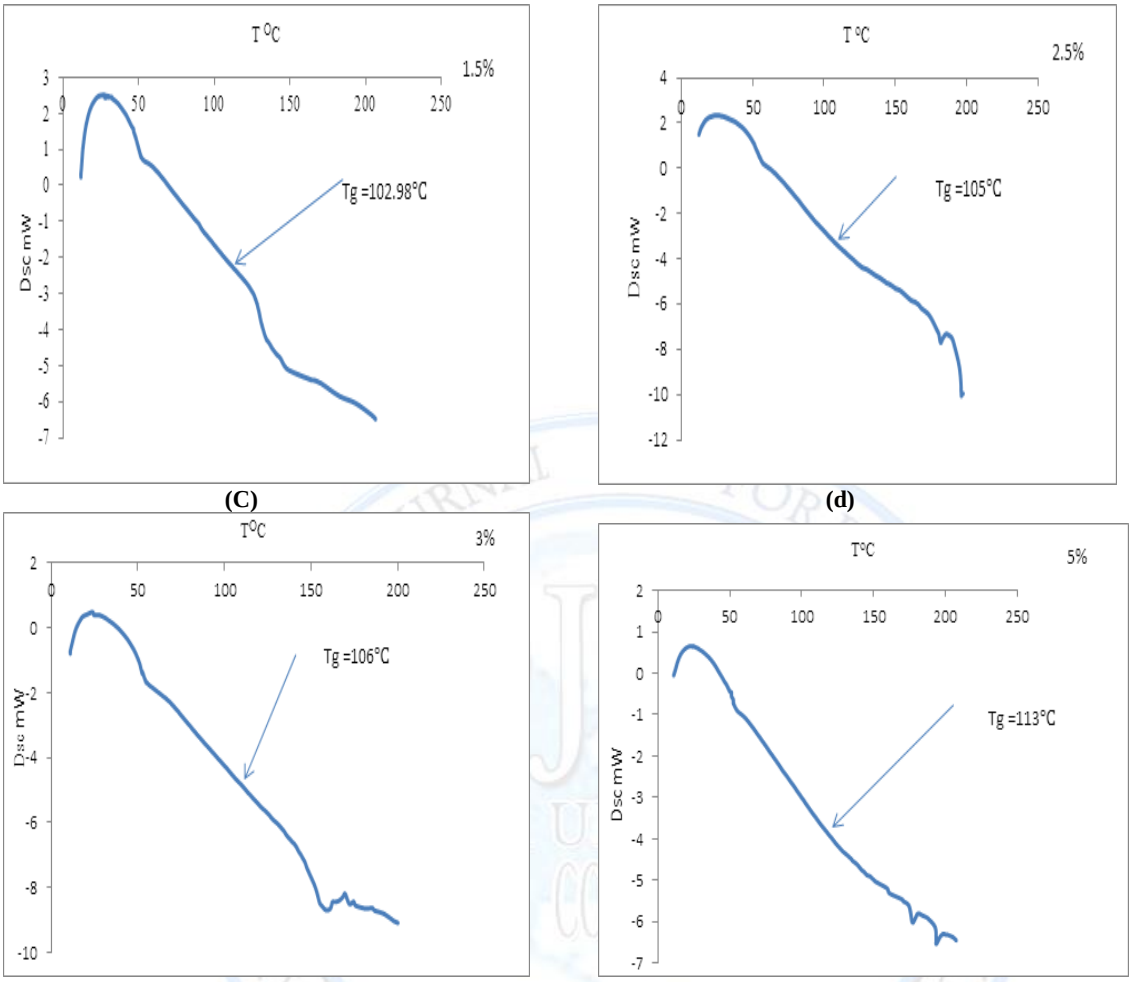
ونفس السلوك حصل علية بعض الباحثين في المتراكبات النانوية لـ PMMA ومواد نانوية(ZrO_2,BNNTs) [9,17].



شكل (3) يوضح تغير التوصيلية الحرارية لمتراكبات PMMA بتغير نسبة ZrO_2 .



(a) (b)



شكل (4) يوضح تغير درجة الانتقال الزجاجي بتغير لمتراكبات PMMA بتغير نسبةZrO_2 .

الاستنتاجات

1- جسيمات ZrO_2 النانوية تسبب زيادة في الخصائص الميكانيكية والحرارية لمتراكبات ZrO_2/PMMA ، وتتدرج الصلادة بالزيادة الى اعلى قيمة عند كسر وزني 1 wt% وعند كسر وزني 1.5 wt% لخاصية التوصيلية الحرارية، و يشير ذلك الى التأثير الايجابي لدقائق ZrO_2 على المادة المتراكبة البوليمرية، ويؤدي الى زيادة وتحسين الخصائص الميكانيكية والحرارية للمادة البوليمرية ، ويعزى ذلك الى قوة الترابط بين مادة الأساس (PMMA) ومادة التدعيم (ZrO_2) و التوزيع المتجانس لجسيمات ZrO_2 في التراكيز الواطئة .

2- نقصان في الخصائص الميكانيكية والتوصيلية الحرارية في التراكيز العالية ويعزى ذلك الى التوزيع غير المتجانس لدقائق(ZrO_2) داخل المادة البوليمرية.

المصادر

1. Kreith F.,"Mechanical engineering hand book (section -12-compsites by vector A.green hunt)" , CRC Press LTD.,(1999).
2. Seymour R. B., "Polymer composites", 1st Ed., Utrecht, The Nether Lands, (1990).
3. Kakani s. L., Kakani A., "Material science", New Age International LTD Publishers, (2004).
4. Somov S.I., Reinhardt G,. Guth U., Göpel W.," Multi-electrode zirconia electrolyte amperometric sensors", Solid State Ionics, 136(2000) 543.
5. Ihab N. S., Moudhaffar M., "Evaluation the effect of modified nano-fillers on some properties of heat cured acrylate denture base material", Journal of Baghdad Collage Dentsitry,23(2011)23.
6. Harishanand K.S., Nagabhushan H., Nagabhushana B. M., Panda P., Gupta R., Muruli M. S., Raghavendra N., Vishnu Mahesh K. R.," Comparitive study on mechanical properties of ZnO, ZrO_2 and CeO_2 nanometal oxides reinforced epoxy composites" , Advances in Polymer Science and Technology: An International Journal,3(2013)7.
7. Ash B.J., Siegel R.W., Schadler L.S., " Glass-transition temperature behavior of alumina/PMMA nanocomposites", Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 42(2004) 4371.
8. هناء علي مجيد العزاوي ، " دراسة السلوك الميكانيكي و الحراري لمتراكبات من الصوف الصخري و اسود الكاربون " ، رسالة ماجستير ، علوم تطبيقية - الجامعة التكنولوجية ، 2005 .
9. Zhi C. Y., Bando Y., Wang W.L., Tang C. C., Kuwahara H., Golberg D., "Mechanical and thermal properties of poly methyImethacrylate-BN nanotube compsites",Journal of Nanomaterials,2008(2008)1.
10. Fu H. P., Hong R. Y. , Zhang Y. J., H. Z.Li , Xu B., Y. Zheng , Wei D. G., "Preparation and properties investigation of PMMA/silica composites derived fromSilicic acid", Polymers Advanced Technologies, 20 (2009)84.
11. Khansaa D., noori. S. S., abd alamer A., Mahmmod L. H. ,"Studay themechanical properties of unsaturated polyesters - B4C system ",The Iraqi Journal For Mechanical And Material Engineering, 14(2014) 174.

12. Jasim B. S.,Iscured cured mail I. J.,"The effect of silanized alumina nano –filler addition on some physical and mechanical properties of heat of cured polymethacrylate denture base material, Journal of Baghdad Collage Dentsitry,26(2014)18.

13. Vollenberg P.H.T., Heikens D., "Particle Size dependence of the young's modulus of filled polymers: 1. Preliminary Experiments" ، Polymer, 30(1989) 1656.

14. Chan C.-M., Wu J., Li J.-X., Cheung Y.-K., Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. Polymer, 43(2002**)** 2981.

15. Kovacevic V., Leskovac M., Lucic Blagojevic S., Morphology and failure in nanocomposites. Part II: surface investigation, Journal of Adhesion Science and Technology,16(2002)1915.

16. Mccrum N. G., Buckly C. P., Bucknall C. B.,"Principle of polymer engineering ", 2nd Ed., Jhon Wielly and Son,New York,(1997).

17. Ihab N. S.," Evaluation the effect of nano-fillers (TiO_2, AL_2O_3, SiO_2) addition on glass transition temperature, E-Moudulus and coefficient of thermal expansion of acrylic denture base material", Journal of Baghdad Collage Dentsitry,26(2014)37.