

تحضير ودراسة تأثير دقائق أكسيد الزنك النانوية على بعض الخواص

الميكانيكية والحرارية لراتنج الايبوكسي

كاظم نوري عبد

المديرية العامة للتعليم المهني، وزارة التربية، بغداد، العراق.

doc_nori@yahoo.com

الملخص

حضرت الدقائق النانوية لأوكسيد الزنك بثلاثة طرائق مختلفة، تضمنت الطريقة الأولى مزج محلول من نترات الزنك سداسية ماء التبلور مع محلول من هيدروكسيد الصوديوم (0.4N) بنسبة (2:1) (نموذج N1)، وتضمنت الطريقة الثانية مزج محلول من بيكربونات الأمونيوم مع محلول كبريتات الزنك (0.2 M) بنسبة (1:2) (نموذج N2) وأما الطريقة الثالثة فقد تم فيها مزج محلول من نترات الزنك سداسية ماء التبلور مع محلول من هيدروكسيد الصوديوم (0.6N) بنسبة (2:1) (نموذج N3) وباستخدام محلول من النشأ كعامل مثبت للدقائق النانوية. شخّصت الدقائق النانوية المحضرة باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD)، كما تم استخدام تقنية المكروسكوب الإلكتروني النافذ (TEM) لتحديد أحجام الجسيمات النانوية. تم تصنيع متراكبات نانوية من خلال مزج الدقائق النانوية لأوكسيد الزنك المحضرة بالطرائق الثلاثة مع راتنج الايبوكسي . تمت إضافة أوكسيد الزنك النانوي بنسب (2% , 4% , 6% , 8% , 10%) لكل متراكب من المتراكبات الثلاث وأجريت الاختبارات لكل واحد منها. اتضح من خلال الاختبارات الميكانيكية ان قيمة الصلادة بمقياس شور للمتراكب EP + N3 كانت افضل قياسا إلى مثيلاتها للمتراكبات الأخرى المحضرة (EP , EP + N1 , EP + N2) حيث بلغت قيمتها (103.38). بلغت قيمة مقاومة الانضغاط للمتراكب (EP + N3) (163.71 MPa). أما التوصيلية الحرارية فقد بلغت قيمتها للمتراكب المذكور ($6.41 \text{ W m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$) مما يدل على خواصه الحرارية الجيدة. لقد بينت الدراسة استجابة راتنج الايبوكسي لتكوين متراكبات مهمة مع جسيمات أوكسيد الزنك النانوية.

الكلمات الدالة: متراكبات نانوية، أكسيد الزنك، راتنج الايبوكسي، الخواص الحرارية و الميكانيكية.

DOI: <http://doi.org/10.32894/kujss.2019.14.4.7>

Preparation and Study the Effect of Nano Zinc Oxide Particles Upon Some Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin

Kadhim N. Abed

General Directorate for Vocational Education, Ministry of Education, Baghdad, Iraq.

doc_nori@yahoo.com

Abstract

Nanoparticles of zinc oxide are prepared by three different chemical methods. The first one includes mixing of zinc nitrate (hexa – H₂O) with solution of sodium hydroxide (0.4N) at a ratio of (2:1) (sampleN1). In the second method, ammonium bicarbonate solution mixed with zinc sulfate (0.2M) at a ratio of (1:2) (sampleN2). The third method includes mixing of zinc nitrate (hexa – H₂O) with sodium hydroxide (0.6N) at a ratio of (2:1) (sampleN3), were solution of starch added as fixing agent for nanoparticles. The nanoparticles examined by X-ray diffraction technique. in addition to transmission electronic microscope to determine the volume of nanoparticles. Composites are prepared by mixing nanoparticles of zinc oxide with epoxy resin. Mechanical properties measurement showed that the hardness value of the sample (EP+N3) was (103.38) due to Shore is better than the values of the other prepared samples (EP, EP+N2, EP+N1). Also, the composite (EP+N3) showed good compressive strength which was (163.71 MPa). The value of thermal conductivity of the mentioned composite was (6.41W m⁻¹ °K⁻¹) which indicates good thermal properties. However, the study showed that the Epoxy resin has a good response to form important composites with zinc oxide nanoparticles.

Keywords: Nano composites, zinc oxide, epoxy resin, mechanical and thermal properties.

DOI: <http://doi.org/10.32894/kujss.2019.14.4.7>

1. المقدمة:

أكسيد الزنك مركب شبه موصل، له تركيب بلوري سداسي (Hexagonal) والأصرة التي تربط بين الذرات أصرة تساهمية، ولكن المساهمة الأيونية في الأصرة تكون اكبر وصفة الاستقطاب أقوى. وهو مركب ابيض اللون، يصفر عند التسخين بسبب تشوهات الشبكة البلورية، كما انه أكسيد امفوتيري [1].

يعتبر ZnO من أكاسيد التوصيل الشفافة الذي يمتاز بنفاذية عالية في المنطقة المرئية للطيف، فضلا عن امتلاكه توصيلية كهربائية جيدة للنوع السالب منه (n-type) ويعود ذلك إلى وجود عيوب موضعية طبيعية ذات طاقة واطئة، مثل ذرات زنك بينية وفراغات وأكسجينية أو وجود الهيدروجين، أما أكسيد الزنك من النوع الموجب (p-type) فهو ذو أهمية كبيرة في التطبيقات الالكتروبصرية ويمكن الحصول عليه بواسطة التشويب بأحد العناصر الآتية (Li, Na, N, Pi, As, Sb). تعد راتنجات الايبوكسيد من المواد ذات الوزن الجزيئي المنخفض مع التكاثر المتعدد لأبيكلورهيدين مع الفينولات، ولا تتأثر بفعل الكلور والأحماض وتلتصق جيدا بسطوح المعادن، وهي سائلة ذات لون أصفر أو بني، ومن المميزات الأساسية للمواد المركبة الأيبوكسية انخفاض مقدار تقلصها الحجمي عند الانجماد، وتستعمل لحشو الملفات والأجزاء الأخرى في الأجهزة الكهربائية، بالإضافة لذلك تتسم بارتفاع متانتها الميكانيكية ومقاومتها ضد الماء والمذيبات، ولإكساب الراتنجات الأيبوكسية حالة جامدة تستعمل انهديدات حامض الماليك وحامض الفثاليك، وكذلك مواد أخرى مثل الريدين، ومن المواد المساعدة على التجمد على البارد مادة البوليتيلين بوليامين التي تدخل في تركيب الراتنجات الأيبوكسية بنسبة (6.5%) [2]. تستعمل الراتنجات الايبوكسية في صناعة أصماغ ولدائن وطلاءات ومواد مركبة عازلة للكهرباء.

تم تحضير أكسيد الزنك النانوي من قبل الباحثين (A. Asghar et al, 2017) [3] بطريقة الترسيب البسيط عند درجة حرارة واطئة من تفاعل نترات الزنك وهيدروكسيد الصوديوم بوجود النشا كمانع للتكتلات بين الدقائق، وتم الحصول على دقائق كروية من الأوكسيد يتراوح حجمها (10 - 20)nm. تم تشخيص الأوكسيد الناتج بواسطة التقنيات (XRD, SEM, FTIR)، التي أكدت ان جسيمات أكسيد الزنك النانوية المحضرة لها تركيب نانوي.

قام (Mohan AC and Renjanadevi B, 2016) [4] بتحضير دقائق الزنك النانوية من كبريتات الزنك خماسية ماء التبلور وهيدروكسيد الصوديوم بوجود الكحول متعدد الفينيل كمادة خافضة للتوتر السطحي ودراسة تأثير تلك الدقائق

على الخواص. الميكانيكية لراتنج الايبوكسي وتحديد مقاومة الشد (Tensile Strength) التي تضاعفت قيمتها مقارنة بمقاومة الشد لراتنج الايبوكسي بمفرده. ولضمان انتشار جسيمات الأوكسيد النانوية في راتنج الايبوكسي تمت معاملة المتراكب النانوي بالأمواج فوق الصوتية.

توصل الباحثون (Tuan et al, 2016) [5] إلى ان المتراكب النانوي الناتج من إضافة دقائق الزنك النانوية إلى راتنج الايبوكسي يمتاز بالاستقرارية الحرارية وهو مؤشر إلى مقاومة التفكك في درجات الحرارة العالية، ولم تتحقق هذه النتيجة عند إضافة الدقائق النانوية لأكاسيد Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 إلى راتنج الايبوكسي.

اجرى الباحثون (M. Boopalan et al, 2013) [6] مقارنة للخواص الميكانيكية لمتراكب أوكسيد الزنك النانوي – راتنج الايبوكسي بعد تحضيره بإضافة نسب مختلفة من الأوكسيد (1, 3, 5 and 7%) وعمل النماذج بطريقة المقابلة البسيطة، وتوصلوا إلى ان قيم مقاومة الانحناء (flexural strength) ومقاومة الشد (tensile strength) ومقاومة الصدم (impact strength) قد تحسنت عند نسب الإضافة من 1% إلى 5% ثم تبدا بعدها بالنزول، ويعود ذلك السلوك ربما إلى تجمع جسيمات الأوكسيد داخل مادة راتنج الايبوكسي وعدم انتظام انتشارها عند التراكيز العالية.

قام الباحثون (B. Shashidhara et al, 2013) [7] بتصنيع أوكسيد الزنك النانوي من خلاات الزنك $Zn(CH_3COOH)_3 \cdot 2H_2O$ باستخدام الماء والكحول المثيلي كمذيبات. تم تشخيص الناتج بواسطة (XRD) الذي اظهر بناء بلوريا سداسيا الذي يمثل البناء البلوري لجسيمات أوكسيد الزنك النانوي، وان القمم الحيودية في مخطط الأشعة السينية كانت ضيقة مما يدل على التبلور الجيد للجسيمات. عند استخدام الماء كمذيب فان شكل الجسيمات الناتجة صفائحية، أما عند استخدام الميثانول فان الجسيمات تكون على شكل قضبان نانوية. وبصورة عامة فان نوع المذيب وقيم (PH) يؤثران على البنية البلورية لجسيمات أوكسيد النانو المحضرة.

في البحث الحالي تم تحضير أوكسيد الزنك النانوي بثلاث طرق مختلفة حيث استخدم الأوكسيد الناتج من كل طريقة في تحضير متراكب نانوي بإضافته إلى راتنج الايبوكسي بنسب مختلفة ودراسة بعض الخواص الميكانيكية والحرارية للمترابكات المتكونة وتم تشخيص الأوكسيد الأكثر ملائمة لتكوين افضل المترابكات وبالتالي تحديد افضل الطرق المعتمدة لتحضير أوكسيد الزنك النانوي. وهو الناتج من تفاعل نترات الزنك مع هيدروكسيد الصوديوم بوجود النشأ والذي ساهم في

تحسين خواص المترابك النانوي. تم تطبيق معادلة شيرر لتحديد الحجم النانوي وكانت النتائج متطابقة بدرجة كبيرة مع النتائج المتحققة باستخدام تقنية المجهر الإلكتروني النافذ (TEM).

أهمية البحث: استخدمت دقائق أكسيد الزنك النانوية لتكوين مترابكات مع راتنج الايبوكسي لتحسين بعض خواصه ومنها التوصيلية الحرارية. ان الحرارة الفائضة المتكونة في المنظومات الإلكترونية والكهربائية بسبب التردد العالي للدوائر المتكاملة فيها يؤدي إلى عدم استقرار عمل تلك المنظومات وتلفها أحيانا، ولم تتمكن البوليمرات المستخدمة في تصنيع الأجزاء الكثيرة منها في حل المشكلة بسبب انخفاض التوصيلية الحرارية لها والتي هي بحدود $(0.1 \text{ W m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1})$ ، أما افضل قيمة للتوصيلية الحرارية للمترابكات المحضرة فقد بلغت $(6.41 \text{ W m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1})$ وهي قيمة تلي متطلبات تبديد الحرارة الفائضة للأنظمة الإلكترونية والكهربائية الحديثة ومن ثم استقرارها أثناء العمل. الخاصية المهمة الأخرى هي الصلادة وهي ذات تأثير مباشر وخاصة في عمليات الطلاء بالمترابكات النانوية حيث كلما ازدادت قيمتها ازدادت قيمة مقاومة جهد التمزق (wear stress) وبالتالي زيادة قوة التراص بين الجسيمات على سطح المادة الطلائية المتكونة من المترابك النانوي لأوكسيد الزنك والايوكسي مما يؤدي إلى زيادة مقاومتها للتغيرات البيئية، بالإضافة إلى المحافظة على ثبات لونها. أما بالنسبة لمقاومة الانضغاط فقد أشرت النتائج ازدياد قيمتها عند زيادة نسبة إضافة دقائق أكسيد الزنك النانوية لتصل إلى (149.55 MPa) وهذا يؤدي إلى إعاقة حركة الانخلاعات (Dislocations) داخل المترابك النانوي، مما يؤدي إلى تقليل إمكانية حدوث التشوه اللدن (Plastic Deformation) وهو الحالة التي فيها لا يعود الجسم إلى وضعه الطبيعي بعد زوال القوة المؤثرة.

هدف البحث: اهتم الباحثون بإيجاد افضل الطرق لتحسين خواص راتنج الايبوكسي الذي يمتلك معامل احتكاك عالي ومقاومة ضعيفة للتمزق (wear resistance) بالإضافة إلى انخفاض التوصيلية الحرارية له، مما يجعله محدود الاستخدام في الكثير من التطبيقات. تضمن البحث تحضير دقائق الزنك النانوية بثلاث طرق ومن ثم دراسة إمكانية تحسين بعض الخواص الميكانيكية والحرارية لراتنج الايبوكسي من خلال إضافة تلك الدقائق اليه.

2. الجزء العملي:

تم تحضير دقائق الزنك النانوية من أكسيد الزنك بثلاث طرائق مختلفة ثم تصنيع متراكبات نانوية عن طريق مزج الدقائق النانوية المحضرة مع راتنج الايبوكسي وتحضير النماذج بالمقابلة اليدوية البسيطة.

جدول 1: المواد الكيميائية المستخدمة (المواصفات الأساسية والمنشأ).

المنشأ	المواصفات	النقاوة	المادة
Xiaxian.Yunli Chemicals Co. Ltd.,China	بلورات عديمة اللون , الوزن الجزيئي 297.51 الكثافة 2.065 gm cm^{-3} قابلة للذوبان في الماء والكحول	98%	1- نترات الزنك $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Ycheng Jinhe Industrial Co.Ltd.,China	بلورات عديمة اللون الوزن الجزيئي 40 الكثافة 2.13 gm cm^{-3} قابلة للذوبان في الماء بدرجة عالية	99%	2- هيدروكسيد الصوديوم NaOH
Hopkin and Williams Co.Ltd.,England	مسحوق بلوري ابيض الوزن الجزيئي 161.47 الكثافة 3.54 gm cm^{-3} تنوب جيدا في الماء	99.5%	3- كبريتات الزنك ZnSO_4
VWR Chemical Company ,England	مسحوق بلوري ابيض الوزن الجزيئي 79.06 الكثافة 1.58 gm cm^{-3} تنوب في الماء	99%	4- بيكاربونات الأمونيوم NH_4HCO_3
Quick mast 105 Base , DCP Company, Bulgaria	سائل شفاف، كثافته 1.16 gm cm^{-3} التوصيلية الحرارية $1.26 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 1	98%	5- راتنج الايبوكسي

جدول 2: الأجهزة المستخدمة (المواصفات الأساسية والمنشأ).

المنشأ	النوع والمواصفات	اسم الجهاز
Holmarc Co., India	HO-ED-M-O3 Brass Disc ,230V 5 Amp AC , with Heating Unit 50V Operating Voltage	1- قرص لي لقياس التوصيلية الحرارية Lee's Disc
ZwickRoell Co., USA	3117 Shore D with drag pointer as per ISO 7619-1, ISO 868	2- مقياس شور للصلادة Shore Hardness Tester
Chander Engineering Co., USA	4207 D Digital type, Max. loading rate 178 kN/min, with controller.	3- مقياس جهد الانضغاط Compressive Strength Tester
SHIMADZU Co. , Japan	XRD-7000 3 kV , Source CuK _α Scanning system $\theta/2\theta$ linkage mode, θ , 2θ independent mode.	4- جهاز الفحص بواسطة الأشعة السينية X - Ray Diffractometer
Hitachi Group Co. , Japan	HT7800 , 120 kV , high resolution HD screen camera direct magnification: $\times 2,000$	5- المجهر الإلكتروني النافذ Transmission Electron Microscope

2.1 طرائق تحضير الدقائق النانوية لأوكسيد الزنك:

تم تحضير ثلاث نماذج من أوكسيد الزنك النانوي بثلاث طرق مختلفة وكما مذكور في أدناه , ولغرض التمييز بينها

تمت تسميتها (ZnO-N3 , ZnO-N2 , ZnO-N1).

2.1.1 تحضير النموذج ZnO - N1:

تم تحضير النموذج من تفاعل نترات الزنك سداسية ماء التبلور (100 ml) مع هيدروكسيد الصوديوم (250 ml) (0.4N) ثم تجفيف الراسب عند درجة 100°C لمدة ساعتين، حيث تم الحصول على دقائق أوكسيد الزنك النانوية [8].

2.1.2 تحضير النموذج ZnO-N2:

تم تحضير النموذج من تفاعل محلول بيكربونات الأمونيوم (126 ml) مع محلول كبريتات الزنك (0.2M) (100 ml) وتم الحصول على راسب ابيض من كربونات الزنك والتي تم تجفيفها عند درجة حرارة 100°C لمدة ساعتين، ثم كلستها عند درجة حرارة 500°C لمدة ساعتين، وفي النهاية تم الحصول على راسب ذي لون اصفر باهت سرعان ما تحول إلى اللون الأبيض عند التبريد، وهي الدقائق النانوية لأوكسيد الزنك [9].

2.1.3 تحضير النموذج ZnO -N3:

تم تحضير النموذج بإذابة (0.5 gm) من النشا في (500 ml) الماء المقطر وإضافة محلول نترات الزنك (10 ml) ومحلل هيدروكسيد الصوديوم (10 ml) (0.6N) اليه وتجفيف الراسب عند 80°C لمدة ساعتين وهو دقائق أوكسيد الزنك النانوية [10].

2.2 طرائق تحضير المترابكات:

2.2.1 طريقة التحضير:

تم اتباع طريقة القولية اليدوية في عملية تحضير القوالب والتي اشتملت على المترابكات الآتية :-

- 1- المادة المترابكة الأولى :- الايبوكسي المدعم بأوكسيد الزنك النانوي ZnO - N1 المحضر بالطريقة (أولاً) .
- 2- المادة المترابكة الثانية :- الايبوكسي المدعم بأوكسيد الزنك النانوي ZnO - N2 المحضر بالطريقة (ثانياً) .
- 3- المادة المترابكة الثالثة :- الايبوكسي المدعم بأوكسيد الزنك النانوي ZnO - N3 المحضر بالطريقة (ثالثاً) .

تم استخدام راتنج الايبوكسي (Epoxy Resin)، وهو من الراتنجات المتصلدة بالحرارة، ويمتاز بخواص ميكانيكية عالية من حيث خاصية المتانة، وهو مقاوم جيد للتآكل الكيماوي، بالإضافة إلى قابليته الحيدة على الالتصاق مع الكثير

من الألياف. تم إضافة أكسيد الزنك النانوي بنسب (2% , 4% , 6% , 8% , 10%) لكل مترابك من المترابكات الثلاث وإجراء الاختبارات لكل واحد منها .

2.2.2 العينات المستخدمة:

تم تقطيع المترابكات إلى عينات قرصية الشكل بأبعاد 2 mm سمك و 40 mm قطر ملائمة للاختبار بطريقة قرص لي (Lee's Disc Method). أما عينات اختبار الصلادة واختبار الانضغاطية فقد تم تقطيعها على شكل متوازي المستطيلات أبعادها 10x10x20 mm.

2.3 الاختبارات:

2.3.1 اختبار التوصيلية الحرارية Thermal Conductivity Test:

تم استخدام طريقة قرص لي (Lee's Disc) الخاصة بحساب التوصيلية الحرارية للمواد العازلة .

2.3.2 اختبار الصلادة Hardness Test :

تضمنت تقنية الفحص بطريقة Shore D وتم تدوين قيم الصلادة المؤشرة.

2.3.3 اختبار مقاومة الانضغاط Compressive Strength Test

تم إجراء الاختبار باستخدام مقياس جهد الانضغاط والحصول على قيم مقاومة الانضغاط للعينات من خلال حساب قيمة الإجهاد (σ) وحساب قيمة الانفعال (ϵ) في كل قراءة .

3. النتائج والمناقشة:

3.1 حجم الدقائق النانوية (Volume of Nanoparticles) : تم حسابها بتطبيق معادلة دي باي شرر (Debye –

Sherer) [11]:

$$D = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

حيث إن :

D: الحجم البلوري (nm)

λ : الطول الموجي للأشعة السينية (قيمته 1.5406 \AA)

k : ثابت قيمته (0.94)

θ : زاوية الانحراف درجة (deg.)

β : العرض الكلي لنصف الارتفاع الأعظم (FWHM) (Rad.)

3.2 FWHM (Full Width at Half Maximum): ويقاس بوحدة (Radian) بعد ضرب قيمته بوحدة الدرجة

(degree) بالمقدار $(\pi/180)$. يوضح الشكل 1-c الطريقة التقليدية لحساب قيمته المتمثلة بمقدار عرض نصف القمة

والمؤشر مقابل منتصف الارتفاع $I_{Max}/2$ [12].

3.3 مقاومة الانضغاط (Compressive Strength): تعرف على إنها أقصى إجهاد تتحمله المادة الجاسئة (Rigid

Material) تحت الضغط العمودي، وهذه المقاومة تقاس تجريبيا من القوة المسلطة عموديا على وحدة المساحة للمقطع

العرضي الابتدائي للعيينة المعرضة للحمل وتقاس بوحدة (N/mm^2) كما في العلاقات الآتية [13]:

$$\sigma_{max} = \frac{F_{max}}{A} \quad (2)$$

حيث إن :-

σ_{max} : يمثل أقصى إجهاد (مقاومة أنضغاط) $(N \text{ mm}^{-2})$

F_{max} : أقصى حمل مسلط يبدأ بعده النموذج بالتشوه (N)

A : مساحة المقطع العرضي الابتدائي المعرض للحمل (mm^2)

إن النسبة بين الإجهاد والانفعال هي مقدار ثابت ويسمى هذا المقدار بمعامل المرونة (Modulus of Elasticity)

أو معامل يونك (Youn'g Modulus) ويمكن التعبير عنه بالصيغة الآتية :-

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (3)$$

حيث إن :-

E: تمثل معامل يونك (Nm^{-2})

$\Delta\sigma$: التغير في الإجهاد (Nm^{-2})

$\Delta\varepsilon$: التغير في الانفعال

3.4 التوصيلية الحرارية (Thermal Conductivity) :

في الحالة المستقرة، ان معدل انتقال الحرارة بالتوصيل يحسب من المعادلة الآتية [14]:

$$H = kA \left[\frac{T_2 - T_1}{x} \right] \quad (4)$$

حيث ان :

k = التوصيلية الحرارية للنموذج $\text{W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$

A = مساحة المقطع العرضي للنموذج cm^2

$T_2 - T_1$ = فرق درجات الحرارة $^\circ\text{K}$

x = سمك النموذج cm

معدل فقدان الحرارة يحسب كما يأتي [13] :

$$H = mc \frac{dT}{dt} \quad (5)$$

حيث ان :

m : كتلة قرص البراص gm

c : الحرارة النوعية للبراص $\text{J kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$

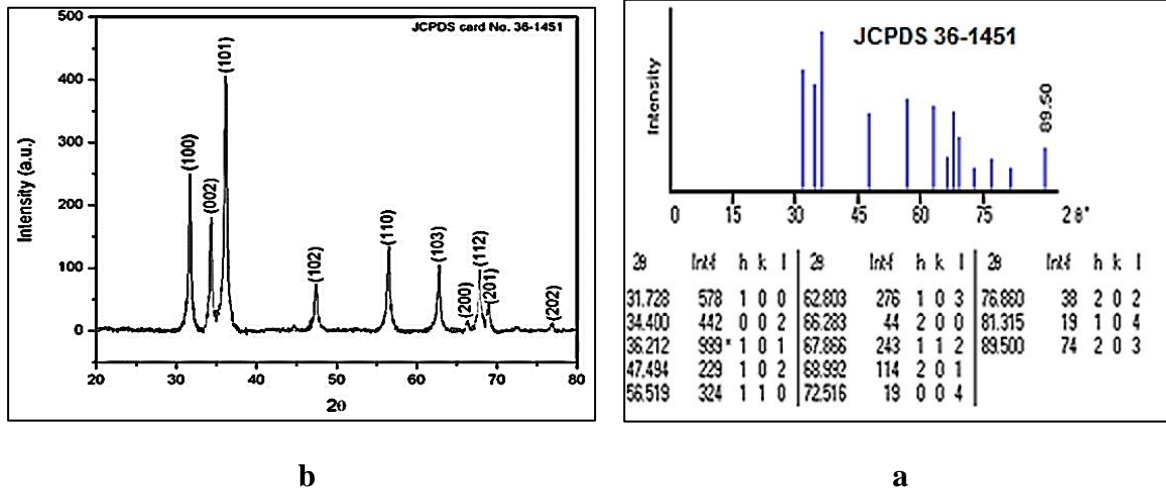


Fig. 1: (a): Standard JCPDS card of bulk ZnO with hexagonal structure (JCPDS- 36-1451) **(b):** The XRD pattern of zinc oxide nanoparticles **(c):** FWHM demonstration.

3.5 تشخيص دقائق أكسيد الزنك النانوية بتقنية حيود الأشعة السينية (XRD)

أجريت فحوصات الأشعة السينية للنماذج المحضرة، لغرض تحديد حجم الدقائق النانوية للأكاسيد بالإضافة إلى

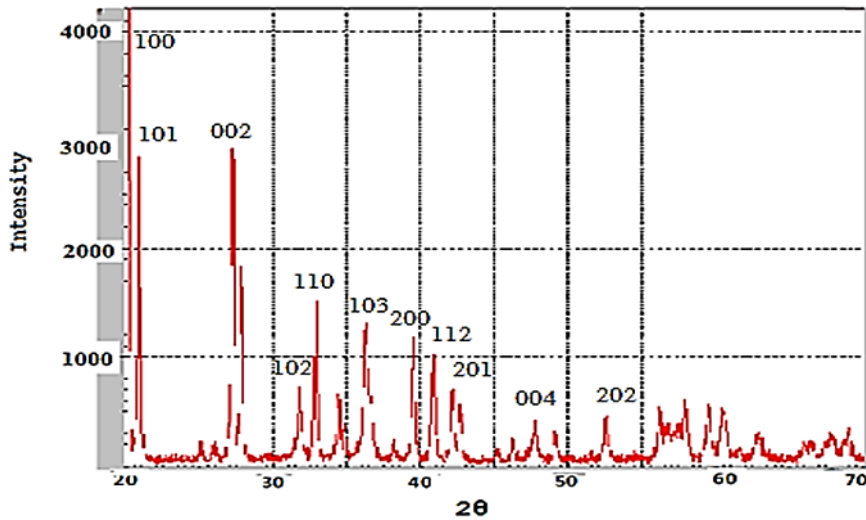
نقاوتها. تمت مطابقة النتائج مع المواصفة العالمية (JCPDS 36 -1451) Joint Committee on Powder

Diffraction Standards. كما مبين في الشكل a1 و b [11].

وفيما أدناه نتائج الفحوصات:

3.5.1 أوكسيد الزنك ZNO-1:

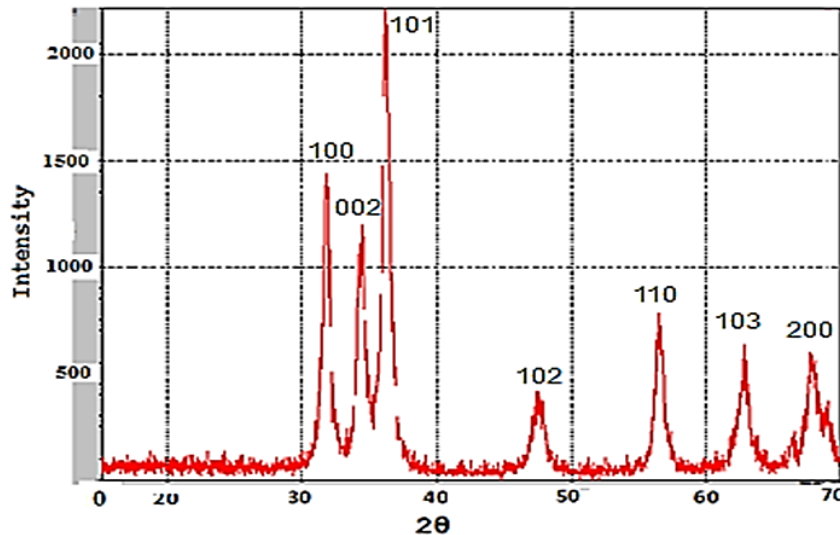
إن نتائج حيود الأشعة السينية لأوكسيد الزنك النانوي (N1) لم تتطابق مع المواصفة العالمية - (JCPDS 36 1451) وكذلك مع المخطط النموذجي Fig. (1-b). إذ إن نتائج قيم زوايا الحيود (2θ) لأعلى القمم للشكل 1 كانت التوالي، (20.1510 , 20.8836 , 27.1952) عند المستويات البلورية (002) (101) (100)، وكانت قيمة العرض الكلي لنصف الارتفاع الأعظم للقيمة FWHM بلغت (0.3611 Rad.). عند تطبيق معادلة دي باي شرر فان الحجم النانوي للجسيمات الناتج (23.78 nm). يعود السبب الرئيسي لهبوط قيمة (2θ) كما مبين في المخطط إلى ان المسافة بين طبقات الذرات (d) في قانون Bragg $n\lambda = 2d \sin(\theta)$ تتناسب عكسيا مع زاوية الحيود (θ)، وحيث ان عملية التجفيف تمت في درجة حرارة 100°C ولمدة ساعتين فان ذلك أدى إلى زيادة في قيمة (d) ونقصان في قيم (θ) وبالتالي زحف القمم (Peaks) نحو اليمين [15].



شكل 1: حيود الأشعة السينية لأوكسيد الزنك N1.

3.5.2 أكسيد الزنك ZNO-2:

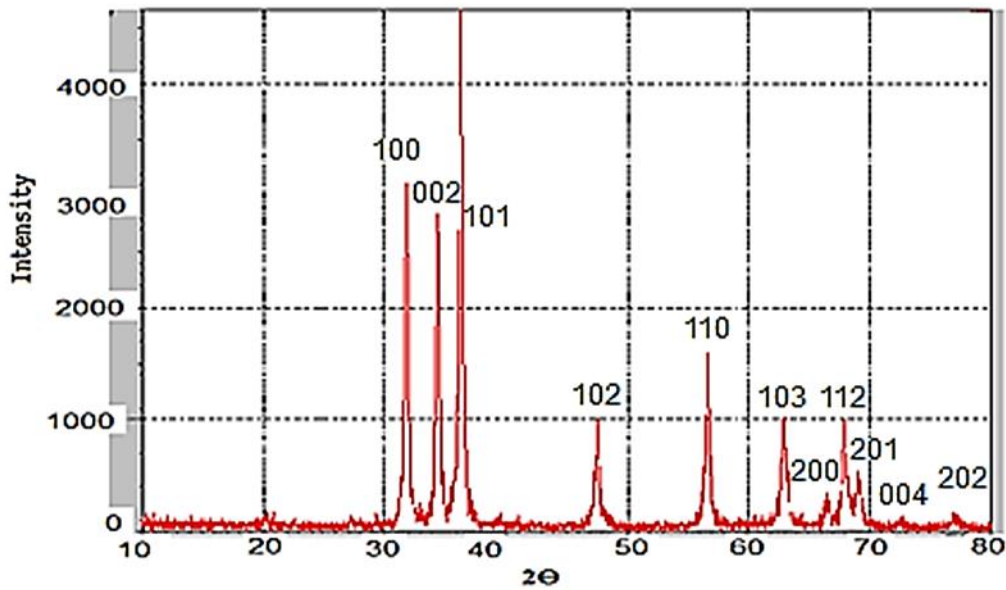
إن نتائج حيود الأشعة السينية لأوكسيد الزنك النانوي (N2) أعطت تطابقاً بدرجة مقبولة مع المواصفة العالمية (JCPDS 36-1451)، إذ إن نتائج قيم زوايا الحيود (2θ) لأعلى القمم للشكل 2 كانت 37.425 , 35.775 , 32.529 (deg.) عند المستويات البلورية (101) (002) (100) على التوالي، وكانت قيمة العرض الكلي لنصف الارتفاع الأعظم للقمّة FWHM بلغت (0.8598 Rad.). عند تطبيق معادلة دي باي شرر فإن الحجم النانوي الناتج (11.36 nm). من الملاحظ وجود اختلافات في قيم (2θ) مقارنة بالمواصفة العالمية المذكورة بالإضافة إلى عدم وجود القمم الحيودية (112), (201), (004), (202) مما يؤدي عدم وضوح السلوك الكامل لجسيمات الزنك النانوية في منطقة حيود الأشعة السينية [15] ويرجع السبب في ذلك إلى أن تعرض النموذج لدرجة حرارة عالية ($500\text{ }^\circ\text{C}$) أثناء عملية الكلسنة أدى إلى تفككه جزئياً مع نقصان الحجم النانوي لأوكسيد الزنك، وبالتالي فإن الجسيمات الصغيرة تتحد مع بعضها وتضمحل الحدود البينية بين تلك الجسيمات مما يؤدي إلى تغيرات في الأطوار والتراكيب البلورية وتسلك المادة وكأنها جسم صلب غير متبلور جزئياً مع احتمال انتشار ذرات الزنك داخل المادة ونتيجة لذلك فإن القمم في مخطط الأشعة السينية تظهر الجزء المتبلور فقط مع غياب القمم الأخرى بسبب الجزء غير المتبلور [16,17].



شكل 2: حيود الأشعة السينية لأوكسيد الزنك N2.

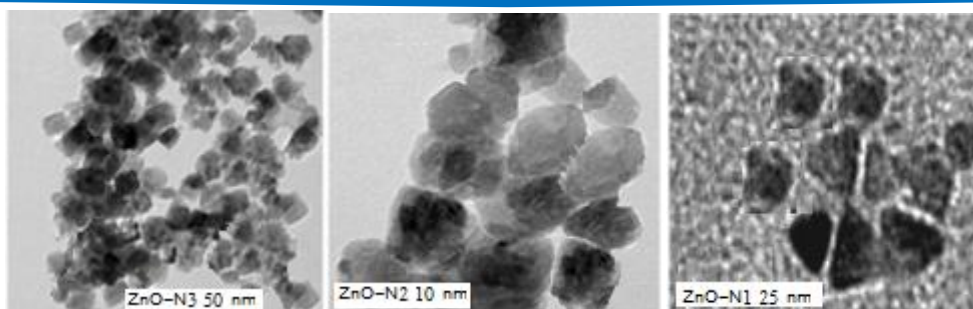
3.5.3 أوكسيد الزنك N3-ZNO:

إن نتائج حيود الأشعة السينية لأوكسيد الزنك النانوي (N3) بينت تطابقا كبيرا مع المواصفة العالمية - (JCPDS 36 1451). إذ إن نتائج قيم زوايا الحيود (2θ) لأعلى القمم للشكل 3 كانت (31.880 , 34.474 , 36.281) عند المستويات البلورية (101) (002) (100) على التوالي، وكانت قيمة العرض الكلي لنصف الارتفاع الأعظم للقمم FWHM بلغت (0.1817 Rad.). عند تطبيق معادلة دي باي شرر فان الحجم النانوي للجسيمات الناتج (nm) (51.69).



شكل 3: حيود الأشعة السينية لأوكسيد الزنك N3.

ووفقا للنتائج المذكورة فان النموذج N3 والمحضر بالطريقة الثالثة هو الأفضل في تحضير المترابك النانوي مع راتنج الايبوكسي. تم استخدام تقنية المجهر الالكتروني النافذ (TEM) لغرض تحديد الحجم النانوي لجسيمات اوكسيد الزنك المحضرة بالطرق الثلاث. الشكل 4 و الجدول 2 يبين النتائج التي تم الحصول عليها من تطبيق التقنية المذكورة.



شكل 4: صور لجسيمات أكسيد الزنك النانوية بواسطة المجهر الإلكتروني النافذ.

جدول 3: حجم الدقائق النانوية باستخدام تقنية المجهر الإلكتروني النافذ (TEM).

نوع المادة	الحجم البلوري بالنانومتر (nm)
ZnO –N1	25
ZnO –N2	10
ZnO –N3	50

جدول 4: حجم الدقائق النانوية المحضرة.

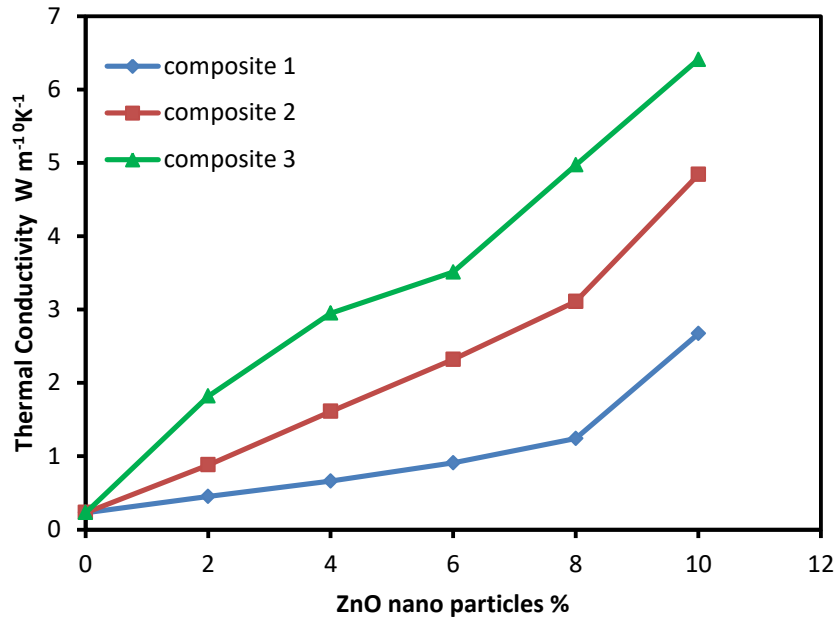
نوع المادة	الحجم البلوري بالنانومتر (nm)
ZnO –N1	23.78
ZnO –N2	11.36
ZnO –N3	51.69

أظهرت النتائج تقارباً واضحاً في الحجم النانوية لجسيمات أكسيد الزنك عند استخدام الطريقتين الأنفتين .

3.6 اختبار التوصيلية الحرارية Thermal Conductivity Test

تم حساب التوصيلية الحرارية (k) للمركبات المحضرة وذلك بتطبيق معادلة فوريير (Fourier Equation). الشكل 5 يبين

العلاقة بين قيم التوصيلية الحرارية للمركبات الثلاث ونسب أكسيد الزنك النانوي لكل مترابك.

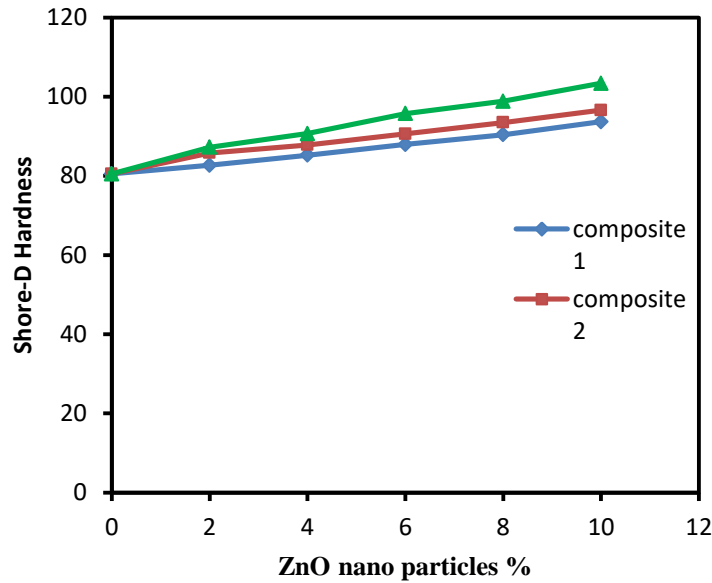


شكل 5: العلاقة بين التوصيلية الحرارية ونسب أكسيد الزنك النانوي.

تزداد قيمة التوصيلية الحرارية بزيادة نسبة أكسيد الزنك النانوي المضاف إلى راتنج الايبوكسي والزيادة تكون كبيرة عند النسبتين 8% و 10% حيث بلغت اقصى قيمة لها $6.41 \text{ W m}^{-1} \text{ 0K}^{-1}$ في حين ان قيمتها للايبوكسي $\text{W m}^{-1} \text{ 0K}^{-1}$ وهي زيادة كبيرة والسبب الرئيسي هو الانتشار الجيد لدقائق الايبوكسي في المتراكب الثالث حيث ان دقائق أكسيد الزنك النانوي ذات حجم اكبر من بقية الدقائق الأخرى وبلغت 50 nm مما يتيح فراغات اكبر كما بينت نتائج الفحص بواسطة المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) وكما موضح في الشكل 4، بالإضافة إلى ان دقائق الأوكسيد وبعد اكتمال الانتشار فانها تبني شبكة توصيل حراري داخلية كفوءة مما يؤدي إلى تحسين التوصيلية الحرارية. تعمل الدقائق النانوية كمادة مألثة تدخل ضمن تركيب شبكة الايبوكسي مما يؤدي إلى تقليل المساحة السطحية للايبوكسي المعرضة لانتقال الحرارة [14]. وحيث ان المساحة المعرضة لانتقال الحرارة (A) تتناسب عكسيا مع التوصيلية الحرارية (k) كما في المعادلة (4)، فان الأخيرة تزداد قيمتها مما يساهم في تحسين خواص المتراكب النانوي.

3.7 اختبار الصلادة :Hardness Test

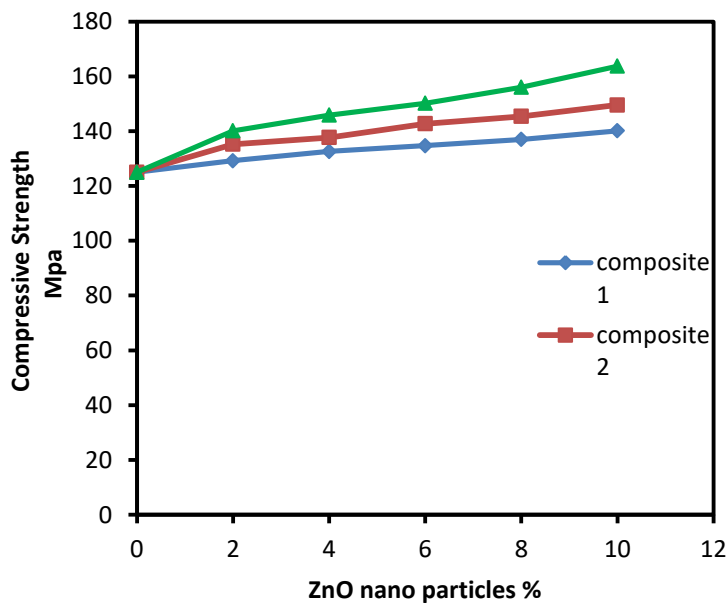
يبين الشكل 6 العلاقة بين الصلادة بمقياس شور للمترابكات الثلاث ونسب أكسيد الزنك النانوي في كل مترابك.



شكل 6: العلاقة بين الصلادة بمقياس شور ونسب أكسيد الزنك النانوي.

يساعد اختبار الصلادة بطريقة (Shore – D) على معرفة القدرة الضمنية لكيفية رد فعل سطح المواد البوليمرية ضد الجزيئات الصلبة التي تتحرك عليها، والتي تلعب دورا مهما في تقييم مدى التحمل والقابلية على مقاومة الخدش. وتشير نتائج اختبار الصلادة بالطريقة المذكورة آنفا إلى أن أعلى قيمة لها كانت للنموذج (Ep +N3) وهذا له دلالتان، الأولى إن الطريقة الثالثة لتحضير دقائق أكسيد الزنك النانوية هي أفضل الطرائق المعتمدة، وذلك بسبب استخدام النشا الذي يعمل كعامل مثبت للدقائق النانوية المحضرة [3]. أما الثانية فهي إن دقائق أكسيد الزنك النانوية أثرت إيجابيا في زيادة صلادة المتراكب المذكور، ويعزى السبب في ذلك إلى زيادة التشابك والتراص الذي يقلل من حركة جزيئات راتنج الايبوكسي مما أدى إلى زيادة مقاومة المادة للخدش والقطع فتزداد مقاومتها للتشوه اللدن إذ تعتمد صلادة المواد على نوع القوى التي تربط بين الذرات أو الجزيئات في المادة فكلما كان الربط أقوى فإن قيمة الصلادة تزداد وبذلك فإن الربط القوي عند السطح البيئي بين الطورين الايبوكسي ودقائق أكسيد الزنك النانوية نتيجة لزيادة الترابط التشابكي للخليط والذي ينتج عنه حيز مغلق يعمل على زيادة الصلادة [3] [5].

3.8 إختبار مقاومة الانضغاط :Compressive Strength Test



شكل 7: العلاقة بين مقاومة الانضغاط ونسب أوكسيد الزنك النانوي.

يبين الشكل 7 العلاقة بين مقاومة الانضغاط ونسب أوكسيد الزنك النانوي. أظهرت نتائج القياس ان مقاومة الانضغاط لراتنج الايبوكسي لوحده بلغت (125 MPa). أظهرت النتائج بان اعلى قيمة للمقاومة في جميع الاختبارات تحققت عند المترابك (EP+N3) حيث بلغت (163.71 MPa) مما يؤشر اعلى قوة للتماسك بين جسيمات المترابك، ويعود السبب في ذلك إلى ان النشأ يحتوي على مجاميع O-H والتي تعمل كمادة رابطة لسطوح الجسيمات النانوية وخاصة في المراحل الأولى لتكوينها مما يؤدي إلى زيادة مقاومتها للانضغاط والتشوه [3] [13].

ان مقاومة الانضغاط للمترابكات ترتفع بشكل واضح عند إضافة أوكسيد الزنك النانوي نظرا لتوزيع الحمل على دقائق الأوكسيد المنتشرة بشكل جيد بين جسيمات الايبوكسي، بالإضافة إلى ان تحسين كفاءة الربط بين دقائق الراتنج والأوكسيد يؤدي إلى ازدياد مقاومة الانضغاط.

4. الاستنتاجات:

استنادا للنتائج المتحققة تم التوصل إلى الاستنتاجات الآتية :

- 1 - ان الطريقة الثالثة لتحضير جسيمات الزنك النانوية هي اكثر الطرق ملائمة .
- 2 - ان جسيمات الزنك النانوية أثرت بشكل ملحوظ على خواص الايبوكسي (الصلادة , الانضغاطية والتوصيلية الحرارية) وادت إلى تحسينها .
- 3 - ان المترابك (Ep + N3) ابدى افضل الخواص الميكانيكية والحرارية من المترابكات الأخرى .

المصادر

- [1] P. M .S. Begum, " *Studies on the use of Nano Zinc oxide and modified silica in NR , CR and SBR* ", PhD thesis, Cochin University of Science and Technology, India (2010).
- [2] P. Nagarjuna, M. Smita, W. and S Nayak, "*Synthesis and Modifications of Epoxy resins and their Composites: A review* ", Polymer-Plastics Technology and Engineering, 35(16), 1723 (2014).
- [3] J. Asghar, P. Muzammil, and N. Sathisha, "*Preparation and Synthesis of ZnO Particles by Precipitation method at Low Temperature*", International Journal of Current Research in Science and Technology, 3(8), 19, (2017).
- [4] AC. Mohan, and B. Renjanadevi, "*Effect of ZnO Nanoparticles on Mechanical Properties of Diglycidyl Ether of Bisphenol-A*", Journal of Material Science and Engineering, 5(6), 291 (2016).
- [5] N. Tuan, N. Huyen, and S. Xianming, " *Effect of Nanoparticles on the Thermal and Mechanical Properties of Epoxy Coatings*", Journal of Nano science and Nanotechnology, 16(9), 9874 (2016).



- [6] M. Boopalan, R. Michael, K. Yoganand, and M. Umapathy, "*A study on the Mechanical Properties of Zinc Oxide Reinforced Epoxy Composites*", Asian Journal of Chemistry, 25(5), 2930 (2013).
- [7] B. Shashidhara, B. Shrisla, and K. Naik, "*Synthesis of ZnO nanostructure by solvothermal method*", Scholars Research Library Archives of Physics Researches, 4(2), 61 (2013).
- [8] S. Asmaa, S. Shaimaa, and A. Akram, "*Preparation and Characterization of ZnO nano-particles*", The International 3rd Scientific Conference of the college of Science, Iraq , Journal of University of Kerbala, 13(2), 24, (2015).
- [9] K. Agnieszka, J. Teofil, "*Zinc Oxide from Synthesis to Application*", Materials Journal 7(4), 2833 (2014).
- [10] B. Jayanata Kumar, "*Synthesis and Characterization of ZnO nano-particles*", M.Sc. Thesis, Department of Physics, National Institute of Technology, India, (2009).
- [11] S. Amritpal, M. Neeru, "*Preparation of ZnO nanoparticles by solvothermal process*", International Journal for Science and Emerging Technologies with Latest Trends, 4(1), 49, (2012).
- [12] L. Daniel, Z. Rui "*The Multiscale Fourier Transform*", SEG International Exposition and 88 Annual Meeting, USA, AIP Conf. Proc, 1190, 4176, (2018).
- [13] H. K. Wasan, "*Study of some Mechanical Properties for Polymer Matrix Composites Material Reinforcement with Ceramic Fillers*", Journal of Kerbala University, 11(1) , 126 (2013).



-
- [14] M. Alam, S. Rahman, A. Raquib, and M. Hasan, "*Method for Investigation of Thermal Conductivity of Insulating Materials*", Journal of Mechanical and Civil Engineering, 3(1), 53, (2012).
- [15] W. Yoshio, E. Eiichiro, and S. Kozo, "*X-Ray Diffraction Crystallography*", 1st Edition., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2011).
- [16] E. Mornani, P. Mosayebian, and D. Dorrnian, "*Effect of Calcination Temperature on the Size and Optical Properties of Synthesis ZnO Nanoparticles*", Journal of Ovonic Research, 12(2), 75 (2016).
- [17] E. Louise, F. Wladimir, and S. Douglas, "*Anealing Effect on the Structure and Optical Properties of ZnO Nanostructure*", Journal of Materials Research, 21(2), 25 (2018).