مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الهندسية المجلد (36) العدد (6) 2014
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Engineering Sciences Series Vol. (36) No. (6) 2014

تأثير زمن التخزين والتقادم بالظروف الطبيعية على التصلب ومنحنيات الامتصاصية لمركبات البولي استر غير المشبع المسلحة بالألياف الزجاجية

الدكتور رامي منصور*
الدكتورة لطيفة الحموي**

(تاريخ الإيداع 22 / 10 / 2014. قُبِل للنشر في 24/ 12 / 2014)

□ ملخّص □

يهدف البحث إلى دراسة تأثير المعالجة الحرارية على تصلب البولي استر غير المشبع المسلحة بالألياف الزجاجية، ودراسة تأثير زمن التخزين وزمن التعرض للتقادم الطبيعي على منحنيات الامتصاصية. أظهرت نتائج الاختبارات صعوبة تحقيق التصلب الكامل لمادة الأساس المدروسة، وأن العينات المخزنة لمدة ثلاث سنوات تبدي مقاومة للتحلل بالماء العذب والماء المالح أكبر من العينات المخزنة لمدة ثلاثة أشهر أو المعرضة للتقادم لمدة ثلاث سنوات، كما أظهرت نتائج الاختبارات أن الامتصاصية في طبقة رقيقة جداً ولا يمكن منعها بزيادة عدد طبقات التسليح.

الكلمات المفتاحية: امتصاصية البولي استر غير المشبع – التخزين – التقادم

* أستاذ — كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية – قسم التصميم والإنتاج – جامعة تشرين– اللاذقية – سورية.
** أستاذ مساعد– كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية – قسم التصميم والإنتاج – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الهندسية المجلد (36) العدد (6) 2014
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Engineering Sciences Series Vol. (36) No. (6) 2014

The Effect of Storage Time & Aging in Natural Environment on Curing & Absorption's Curves of Reinforcement Unsaturated Polyester Resin with Fiberglass

Dr. Rami Mansour*
Dr. Latifa al-Hamwi**

(Received 22 / 10 / 2014. Accepted 24 / 12 / 2014)

□ ABSTRACT □

This research aims to study the effect of heat treatment on curing of reinforced Unsaturated Polyester Resin (UPR) with fiberglass, and to study the effect of storage time and the time of exposure to natural aging on curves absorption.

The results showed that it is very difficult to reach a fully curing to UPR matrix, and

Storage samples for three years reveal resistance to degradation in fresh and seawater comparing with storage samples for three months, or aging by exposed to environmental for three years. The results showed also that the absorption occurs by thin film, and not prevent by increasing the layers of reinforcement.

Keywords: Absorption of UPR; Storage; Aging.

* **Professor; Department of Design & Production; Faculty of Mechanical & electrical Engineering; University of Tishreen, Lattakia, Syria.**

** **Associate Professor; Department of Design & Production; Faculty of Mechanical & electrical Engineering; University of Tishreen, Lattakia, Syria.**

مقدمة:

تستخدم مركبات البولي استر غير المشبع (Unsaturated Polyester Resin) UPR المسلحة بالألياف الزجاجية على نطاق واسع بصناعة الزوارق والمركبات البحرية ذات التطبيقات المتميزة الأداء كاليخوت، والزوارق الترفيهية، وبالرغم من التقدم الكبير الذي حدث في هذا المجال، إلا أنها ما تزال منتجات تجارية وتعاني من مشاكل، يمكن تلخيصها بتدهور السطح الخارجي بمرور الزمن، والانخفاض النسبي بالخواص الميكانيكية – الفيزيائية والكيميائية، وتشير الدراسات إلى أن معظم المشاكل التي تعانيها مركبات UPR تعتمد بشكل أو بآخر على تركيب المادة الأولية المستخدمة، وطريقة تصنيعها، ودرجة تصلبها، والسطح النهائي للمنتج ، والبيئة المحيطة به، والعمر الافتراضي الذي يجب أن يحققه المنتج النهائي.

أهمية البحث وأهدافه:

تعتبر دراسة الامتصاصية لمركبات UPR وتأثير عوامل التخزين والوسط المحيط من الدراسات الهامة التي تبرز تأثير عيوب التصنيع والبيئة المحيطة على خواص المنتج النهائي بمرور الزمن، وتقدم اقتراحات حلول للعديد من المشاكل التي تصيب مثل هذه المركبات بهدف زيادة العمر الاستثماري لها.

الدراسة المرجعية

تهدف الدراسات الخاصة باختيار مواد الإضافة (المادة البادئة Catalyst والمادة المسرعة Accelerator) اللازمة لحدوث تصلب مادة UPR إلى تحقيق خصائص فيزيائية – ميكانيكية جيدة للمنتج النهائي. بعض هذه الدراسات [1,2,3] تتناول البحث دارسةً النسب المثلى لمواد الإضافة التي تحقق تصلباً مثالياً، وبعضها الآخر يتناول تأثير هذه المواد على خواص المنتج النهائية، وبالمحصلة يمكن القول إن الأبحاث التي تتناول مواد الإضافة لمادة UPR كثيرة وجميعها تهدف إلى توجيه خصائص المنتج بالاتجاه الذي يحقق خواص جيدة ومقبولة.

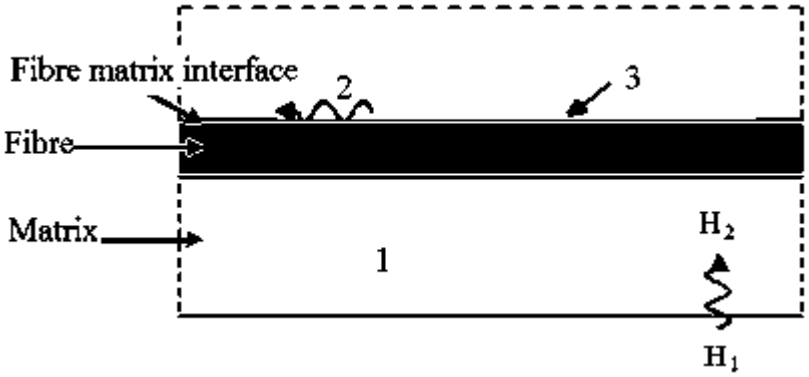
تتصف مواد UPR بإمكانية تصلبها على البارد، وعلى الساخن استناداً إلى نوعية مواد المضافة[4]، وتشير الدراسات إلى أن التفاعلات الحاصلة بين مكونات المزيج ناشرة للحرارة، وإن الإفراط بنسبة المادة البادئة يساهم بزيادة حدة هذه التفاعلات الكيميائية، وبالتالي فإنّ الارتفاع الحاد بدرجة حرارة المزيج، والحصول على منتجات ممتلئة بالعيوب الماكروية والميكروية (Micro and Macro cracks)، في حين يؤدي الإقلال بنسبة المادة البادئة البيروكسيدية إلى تباطؤ التفاعلات الكيميائية، وحدوث التصلب غير الكامل (Partially Cure) لمادة UPR [5,6].

يشير بعض الباحثين إلى أن تحقيق التصلب الكامل (Fully Cure) غير ممكن [6,7]، وتركز معظم الدراسات على الاختيار الدقيق لنسب مواد الإضافة الداخلة في تركيب الخليط، وتعتبر أن ذلك يمكن أن يحقق التصلب الكامل بالمفهوم النسبي [1,2,3]، وتشير بعض الدراسات إلى ضرورة إجراء معالجة حرارية للمنتج النهائي بالدرجة $60C^{o}$ لمدة تتراوح بين (4÷2) ساعة، في حين تشير بعض دراسات أخرى إلى ضرورة استخدام خليط من مواد الإضافة، أو إجراء معالجة حرارية لاحقة بعد انتهاء التصلب ، أو المعالجة بالأمواج الميكروية Micro Wave، أو بأحواض تسخين لتحقيق التصلب الكامل بالمفهوم النسبي [8,9,10,11,12,13,14].

تختلف الميكانيزمات الواصفة لآليات الامتصاصية في مركبات UPR المسلحة بالألياف الزجاجية حيث تشير الدراسات إلى تأثر الامتصاصية بنوعية مادة الأساس المستخدمة، وإلى الانعكاس المباشر لهذه العملية على خواص المتانة لهذه المركبات.

حسب Mannberg [15] إن القوة الدافعة لانتقال الماء بالانتشار في مركبات UPR المسلحة بالألياف الزجاجية تتمثل بتدرج التركيز، وفي حالة البوليميرات يتم انتقال الرطوبة إلى داخل صفيحة ما إذا تعرض مركب جاف نسبياً لبيئة رطبة، وتشير الدراسة نفسها إلى أن المواد المركبة تتصف بوجود بنية ميكروية معقدة Micro Structure، وانقطاعات عند السطوح الحدية الفاصلة بين مادة (الأساس / الليف)، وفراغات بين المواد المختلفة الداخلة بتشكيل المركب.

حسب [16] أيضاً إن هذه المتغيرات في بنية المواد المركبة يفسر وجود ميكانيزمات عدة تشترك بنقل الرطوبة والتحكم بانتشارها، ويوضح الشكل (1) بنية مادة الأساس البوليميري وليف التسليح وسطوح الفصل بينهما، كما ويبين أيضاً أن ميكانيزم انتقال الرطوبة يشير إلى وجود مادة الأساس في وسط رطب، وأن الاختلاف بمحتوى الرطوبة يسبب انتقالها إلى داخل مادة الأساس، وحسب المصدر نفسه يعتمد الشكل العام الواصف لتغلغل الماء أو المحاليل إلى مادة الأساس البوليميرية على قانون فيك الثاني (Law Second Fick) الذي يعتبر أن معدل الانتشار يتناسب طرداً مع تدرج الرطوبة، ويشير السهم المبين بالشكل (1) بين H_1 و H_2 إلى أن تركيز الرطوبة عند H_1 أعلى منه في H_2.



الشكل (1) – شكل تخطيطي يوضح بنية مادة الأساس وليف التسليح وسطح الفصل [32]

تؤكد الدراسات [16,17] إلى أن وجود الماء في البوليمير هو مقدمة لتحطم المادة المركبة، وهذا بدوره سبب لانحراف الامتصاصية عن سلوك فيك، وبالنسبة إلى مادة البولي استر غير المشبع فإن هذا الانحراف يحدث بسبب العمليتين الآتيتين:

1 – إماهة أو انحلال روابط الاستر Ester Bond والتغيرات الحاصلة في خواص المادة

2 – عملية التلدين Plasticization والضرر الميكانيكي الميكروي Micromechanical damage بسبب التأثيرات المتآزرة للحرارة والإجهادات والمحاليل الممتصة

يتطور انتشار الرطوبة في مادة الأساس وصولاً للألياف ، كما هو موضح بالشكل (1)، مسبباً تحطم رابطة مادة الأساس / الليف، وبالنتيجة ضياع جزء من متانة الارتباط على المستوى الميكروسكوبي، كما وتنتقل الرطوبة المتغلغلة بشكلٍ موازٍ للألياف على سطوح الفصل بين مادة الأساس / الليف، ونتيجة لهذا يمكن للتحطم أن يحدث في الألياف ذاتها (No.3)، وبعد وصول الرطوبة إلى الألياف تقوم بانتزاع الأيونات منها والامتزاج معها منتجة بذلك مادة قلوية تحفز وتحرض الليف مسببة فيه العيوب Flaws، وهذا ما يخفض مقاومة المادة بشكل واضح [17].

الدراسات التي تتناول تأثير الرطوبة أو المحاليل الممتصة على خواص منتجات البولي استر غير المشبع كثيرة، ويعود السبب في هذا إلى التأثير الضار للامتصاصية على هذه الخواص، مهما بلغت نسبتها، ولهذا السبب تشغل أبحاث الامتصاصية مكانة هامة في حقل الدراسات الخاص بمركبات UPR.

تناول Liao وزملائه في دراستهم [18] منحنيات الامتصاصية لمركبات (UPR / الألياف الزجاجية– UPR / الألياف الكربونية)، وبين الباحثون أن المركبات المدروسة كافّةً قد تعرضت لبعض أشكال الضرر الفيزيائي وللتحطم الكيميائي، وأن الضرر الفيزيائي في المواد المركبة يظهر على شكل تشققات في مادة الأساس البوليميرية، أو عند المناطق الحدية الفاصلة بين مادة الأساس/الألياف نتيجة لتأثير انفعال الشد الناتج إما عن الانتباج أو عن التفكك الكيميائي لمادة الأساس. بين الباحثون في دراستهم أيضاً أنه من النادر حدوث الضرر في مركبات UPR/ الألياف عند غمرها بماء البحر، وأن الضرر الممكن حدوثه في مثل هذه المركبات يحتاج لدرجات حرارة أكبر من (50–70)C°.

بينت Apicella وزملاؤها [19] في دراستهم إلى تعرض راتنجات البولي استر إيزوفتاليك (Isophthalic Polyester Resin) للتحلل إلى مجموعات الاستر عند غمرها في ماء البحر، ونتيجة لذلك يتفكك البولي استر غير المشبع إلى أنواع من البولي استرات المنخفضة الوزن الجزيئي، وإلى الستيارين والغليكول، وللتحقق من ذلك قام الباحثون بإجراء التحليل الكيميائي لعينة من ماء البحر التي غمرت بها العينات بالتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء وذلك بعد زمن غمر قدره بين 16 و100 يوم، وقد بينت نتائج التحليل وجود كمية كبيرة من المواد العضوية لم تكن موجودة في الماء قبل الغمر.

درس Javier وزملاؤه [20] تغير كل من مقاومة الشد العظمى (Tensile Strength) ومعامل المرونة (Modulus of Elasticity) لمادة الأساس الإيبوكسيدية بدلالة نسبة الرطوبة الممتصة لمدة 290 days. ووجد الباحثون تناقص بمقاومة الشد لمادة الأساس بزيادة الرطوبة الممتصة من 85 MPa إلى 65MPa بنسبة مقدارها 23.5%، كما بين الباحثون أن صلابة مادة الأساس قد تناقصت أيضاً بمقدار 16.4%، وأن هذه التغيرات بالقيم المدروسة تكون كبيرة بعد مرور 20 يوم على زمن التعرض للرطوبة .

وتشير النتائج الواردة في دراسة Boisseau وزملائه [21] إلى تغير إجهاد التحطم (Failure Stress) بدلالة زمن الغمر بماء البحر لعينات مصنوعة من مادة الأساس الإيبوكسيدية مع أنواع مختلفة من الألياف، كما بينت إحدى النتائج الواردة في هذه الدراسة إلى انخفاض إجهاد التحطم بزيادة نسبة ماء البحر الممتصة.

بينت نتائج الدراسة التي قام به Michelle وزملاؤه [22] أن الرطوبة الممتصة من الصفائح المصنوعة من الإيبوكسي /ألياف الكربون تسبب حدوث تغير لوني لا عكوس في مادة الأساس، وأن توافر الحرارة والرطوبة معاً يحدثان تغيرات في درجة حرارة تزجج مادة الأساس وبالصلابة، وهذا بدوره يؤثر في مقاومة الشد للصفائح. أظهرت نتائج اختباراتهم أيضاً إلى الارتباط بين الماء الممتص وشكل التحطم (Fracture Mode) بسبب التأثير الفاصل للرطوبة (Debonding) عند المناطق الحدية (Interface) بين الألياف ومادة الأساس، واستخدم الباحثون في دراستهم المجهر الالكتروني والماسح الضوئي وإجراء التحليل الديناميكي على العينات المدروسة.

أهداف البحث

بناءً على الدراسات المرجعية السابقة الذكر يمكننا أن نلخص هدف البحث بالنقاط الآتية:

1 – دراسة امتصاصية مركبات UPR المسلحة بالألياف الزجاجية

ولتحقيق ذلك تم دراسة النقاط الآتية:

1 – دراسة تأثير عدد طبقات التسليح على منحنيات الامتصاصية

2 – دراسة تأثير التخزين في جو المخبر على منحنيات الامتصاصية

3 – دراسة تأثير التقادم في الوسط الخارجي على منحنيات الامتصاصية

المواد المستخدمة بالبحث وطرائق الاختبار

1 – البولي استر غير المشبع للاستخدام العام

(TOPAZ – 1110 TP, GENERAL PURPOSE RESIN – UNSATURATED POLYESTER RESIN) وأساسه الفثاليك أنهدريد Pathalic Anhydride المصنع في المملكة العربية السعودية وله المواصفات الآتية:

– نسبة الستيارين (3 ± 38)

– زمن تجلتن (Gel Time = 10 ÷ 20 min) عند محتوي لمادة MEKP = 1.5

– درجة حرارة عظمى (Peak Exotherm = 150 ÷ 165 Cº)

2 – مادة بادئة بيروكسيدية: ميثيل إيثيل كيتون بيروكسد (Methyl Ethyl Keton Peroxide).

3 – مادة مسرعة: الكوبالت نفثنات (Cobalt Naphthanate).

4 – ألياف زجاجية عشوائية Chopped Strand Fiber Glass بنسبة وزنية 35%

تحضير عينات الاختبار

تم تحضير ألواح من مادة UPR المسلحة بطبقة واحدة وبعدة طبقات من الألياف الزجاجية العشوائية (Chopped Mat) بطريقة الدهان اليدوي (Hand Lay–up) بنسب ثابتة للمادة البادئة (1%MEKP) وللمادة المسرعة الكوبالت نفثنات (1%)، وقد وضعت الألواح المحضرة مباشرة بفرن حراري لإجراء التصلب على الساخن بدرجات حرارة المعالجة الحرارية نفسها، وبعد حدوث التصلب للعينات المصنعة أجريت المعالجة الحرارية وفق النظام الآتي:

درجة حرارة الفرن (Cº 100, 80 , 60 , 40) –أزمنة معالجة مختلفة min (60 , 45 , 30, 15)

تم تخزين جزء من العينات في جو المخبر غير المكيف، حيث درجة الحرارة الوسطى صيفاً Cº 28 والرطوبة النسبية الوسطية 75%، ودرجة الحرارة شتاءً وسطياً Cº 15 والرطوبة النسبية 50%، وقد وضعت العينات كافة في صندوق مغلق من الكرتون ضمن خزانة طيلة فترة التخزين.

عرض الجزء الآخر من العينات للتقادم الطبيعي بالوسط الخارجي لمدينة اللاذقية – سوريا التي تقع على خط عرض 35.5 لعدة سنوات حيث تعاقبت عليها الظروف الجوية خلال هذه الفترة، وتجدر الإشارة إلى أن الموقع الذي اختير لوضع العينات عبارة عن سطح مكشوف يخضع لكافة التغيرات الحاصلة بالنهار. وأن الظروف الخارجية الوسطية حسب مصادر الأرصاد الجوية بمدينة اللاذقية هي.

طرائق البحث ومواده:

1 –أجري اختبار الشد على آلة شد نوع Test موجودة في جامعة دمشق بسرعة شد (2 mm/min) وحضرت عينات الشد استناداً للمواصفة القياسية ISO 6259

2 –تم اقتطاع عينات من الألواح المحضرة بالأبعاد المبينة بالجدول (1) بهدف إنشاء منحنيات الامتصاصية النسبية بدلالة الزمن.

الجدول (1) – أبعاد عينات اختبار الامتصاصية

أبعاد عينات الامتصاصية المأخوذة من ألواح مسلحة بطبقة تسليح واحدة – تخزين بالمخبر لمدة ثلاث سنوات			
رقم العينة	الطول (mm)	العرض (mm)	السماكة (mm)
1	30.44	28.59	1.43
2	30.33	29.30	1.40
أبعاد عينات الامتصاصية المأخوذة من ألواح مسلحة بطبقتي تسليح – تخزين بالمخبر لمدة ثلاث سنوات			
3	29.10	28.65	2.64
4	30	29.89	2.40
أبعاد عينات الامتصاصية المأخوذة من ألواح بثلاث طبقات تسليح – تخزين بالمخبر لمدة ثلاث سنوات			
5	39.5	38	4.1
6	39.90	38.05	4.05
أبعاد عينات الامتصاصية المأخوذة من ألواح مسلحة بطبقة واحدة – تقادم طبيعي لمدة ثلاث سنوات			
7	24.71	23.77	1
8	24.77	23.90	1.1

وقد حسبت الامتصاصية النسبية بالعلاقة الآتية:

$$M(\%) = \frac{M_2 - M_1}{M_1}.100$$

حيث أن M_1 – الوزن الابتدائي للعينة قبل الغمر بالماء مقدراً (gr)

M_2 – وزن العينة عند الزمن (t) مقدراً (gr)

وتم حساب الامتصاصية النسبية لعينيتين واعتماد المتوسط الحسابي.

3 –استخدم لقياس الوزن ميزان بدقة 0.001 واستخدم لتجفيف العينات قبل عملية الوزن ورق من السللوز النقي 100%، وللتأكد من جفاف العينات تم تكرار عملية التجفيف عدة مرات.

4 – استخدم لعملية المعالجة الحرارية فرن كهربائي نوع memmert مؤتمت مزود بمؤقت مع إمكانية التحكم بالزمن ودرجات الحرارة.

5 – بياكوليس رقمي بدقة قياس 0.01

الشكل (2) العينات المعرضة للتقادم الطبيعي

الشكل (3) – عينات من UPR المسلحة بطبقة وطبقتين وثلاث طبقات من الألياف الزجاجية

العشوائية – العينات معرضة للتجفيف الطبيعي لمدة ثلاث أشهر بظروف المخبر

الشكل (4) – الأوعية المغلقة المستخدمة باختبار الامتصاصية

النتائج والمناقشة:

يعتبر البحث عن نظام التصلب الأمثل الهدف الرئيس للعاملين في مجال مركبات UPR، ويبين Baley [9] في دراسته إمكانية الوصول إلى الحالة القريبة من الحالة الصناعية عن طريق المعالجة الحرارية الدورية، ويؤكد أن هذه الطريقة لا تحقق تصلب كامل، حيث قام بعد التصلب مباشرة بوضع العينات في وعاء يحوي ماء بحر طبيعي درجة

حرارته (40 Cº)، ودرس خواص الراتنج وتأثير ماء البحر بالفحص الميكروسكوبي، وقد أظهرت النتائج أن التغيرات الميكروسكوبية للراتنجات ذات محتوى الستيارين المنخفض صغيرة جداً بالمقارنة مع البولي استر الأورثوفتاليك القياسي.

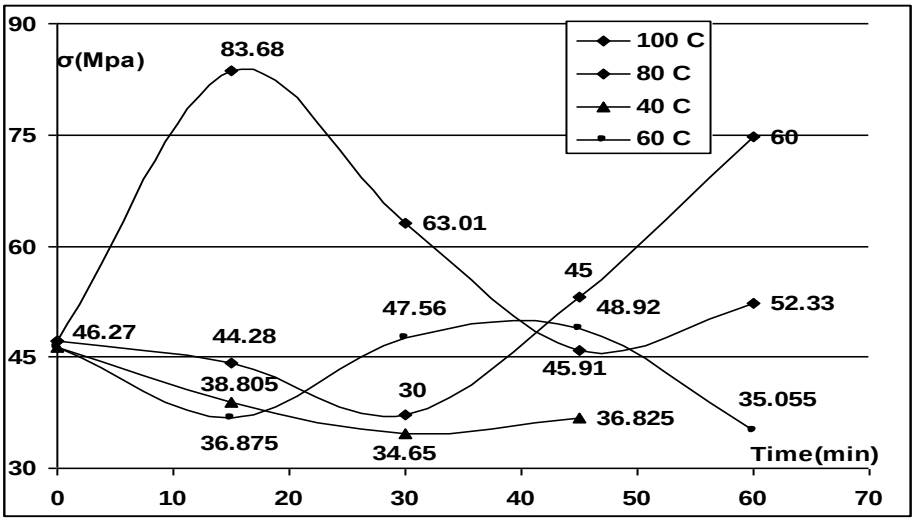
في دراسة أخرى تناولت Sharma وزملائها [23] تدهور مركبات البولستر المسلحة بالألياف الزجاجية بتأثير الصدمة الهيدروحرارية، واستخدم نسب للألياف %(65 – 60 – 55) ، وعالج جزء من العينات بماء درجة حرارته 50Cº لمدة 30 min، والجزء الآخر بماء درجة حرارته 100 Cº لمدة 30 min، وأجرى اختبارات الصدمة بدرجة حرارة الغرفة، ووجد أن الانخفاض بقيم إجهاد القص تراوح بين %(27÷ 10) استناداً لنسبة الألياف، وأن الضرر حساس لسرعة الصدمة حيث يزداد التدهور بزيادة هذه السرعة.

قام Peter وزملاؤه بدراستهم [24] بصنع عينات من البولي استر غير المشبع في غرفة تسخين حرارية وذلك عند درجات حرارة معطاة، وعالج هذه العينات حراريا، وبعد ذلك تركها في درجة حرارة الوسط المحيط، ثم أجريت اختبارات ميكانيكية مختلفة مثل اختبار الشد والانحناء والصدم، وكنتيجة لهذه الاختبارات تم تحديد كيفية تأثير درجة الحرارة الابتدائية على الخواص الميكانيكية لعينات البولي استر بدلالة للزمن، وتم تقييم النتائج ومقارنتها مع البيانات المأخوذة في درجات حرارة مختلفة، وتحديد الفترات الزمنية المتلاحقة اللازمة للمعالجة استناداً لقيم اللزوجة المقاسة خلال تصلب عينات الراتنج.

تحقق Dhakal في دراسته [25] من متانة مركبات (بولي استر/ألياف زجاجية، بولي استر/ ألياف كربون، فينيل استر/ألياف زجاجية، فينيل استر / ألياف كربون) المستخدمة بكثرة في مجال الصناعات البحرية بطريقة الدهان اليدوي (Hand lay–up) واستنتج الباحثون أن معظم التراكيب المستخدمة في الصناعة البحرية يتم صنعها في درجة حرارة الغرفة ونتيجة لهذا يكون التصلب جزئي وغي كامل.

بناءً على ما سبق ذكره يمكن القول : إنّ الدراسات التي تتناول مفهوم التصلب الكامل كثيرة وعديدة وجميعها تهدف إلى البحث عن السبل التي تحسن من الخصائص الميكانيكية – الفيزيائية لمركبات UPR، وإن هذا التحسن يتحقق كلما اقتربنا من التصلب الكامل.

أظهرت نتائج الاختبارات المبينة بالشكل (5) أن درجات حرارة المعالجة تبدي تأثيرات مختلفة على قيم إجهاد الشد عند التحطم، حيث يلاحظ أن المعالجة بالدرجة 40Cº لا تبدي تأثيراً إيجابياً على قيم هذا الإجهاد ، وكذلك هو الأمر بالنسبة للدرجة 60 Cº حيث نلاحظ وجود قيمة حدية عظمى للمنحني عند الزمنmin 45 إلا أن قيمة إجهاد الشد يساوي تقريباً إجهاد الشد للعينات غير المعالجة، أما الدرجة 80Cº فتبدي تأثيراً محسناً ولكن بعد زمن للمعالجة 60 min حيث يلاحظ تحسن بقيم الإجهاد من 46.27MPa حتى القيمة 60MPa، أما النتيجة المميزة فتظهر عند المعالجة بالدرجة 100 Cº حيث يلاحظ تحسن بإجهاد الشد عند التحطم بعد زمن معالجة قدره 15 min من 46.27MPa حتى 83.68MPa.



الشكل (5) – منحني تغير إجهاد الشد لمركبات البولي استر غير المشبع المسلحة

بطبقة واحدة من الألياف الزجاجية بدلالة زمن المعالجة الحرارية ودرجات حرارة المعالجة

عند نسب ثابتة لمادة البيروكسيد MEKP 1% ونسبة ثابتة للكوبالت نفتنات 1%

يؤول التحسن الملحوظ بقيم إجهاد الشد، عند المعالجة الحرارية بالدرجة C° 100 لمدة min 15، إلى تحسن تصلب البولي استر غير المشبع لأن حرارة المعالجة تساهم، إلى جانب المادة البادئة البيروكسيدية بزيادة درجة التشابك بالمنتج عن طريق تأمين جذور حرة إضافة للجذور الحرة المقدمة من المادة البادئة. وهذه النتيجة لا تعني بالمطلق تحقيق التصلب الكامل وإنما تمكننا من اعتبار أن التصلب أفضل ما يمكن، وبناءً على هذه النتيجة تم تحضير كافة العينات بالبحث وفق الأسلوب التالي:

1 – نسبة المادة البادئة البيروكسيدية MEKP 1% والمسرعة Cobalt Naphthanate 1%

2 – كافة العينات محضرة بطريقة الدهان اليدوي

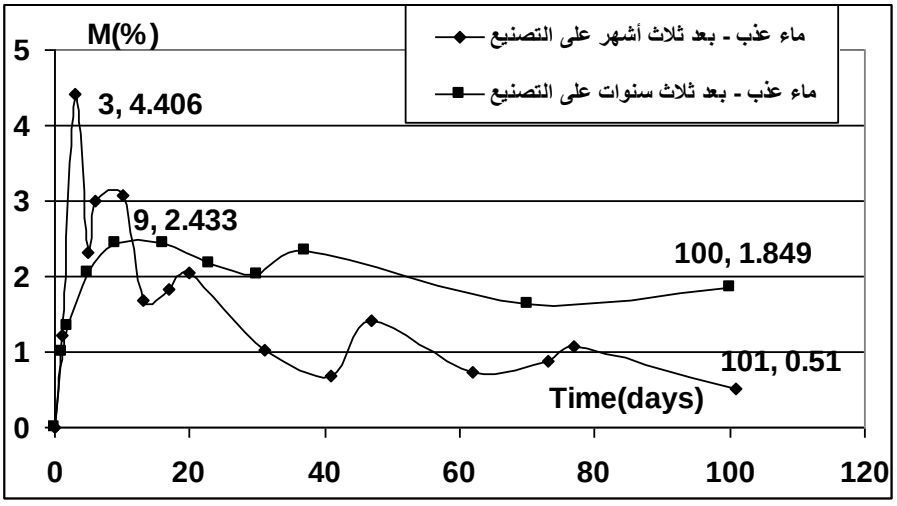
3 – تم تحضير العينات على البارد وقبل تصلبها وضعت بفرن حراري بهدف تحقيق التصلب على الساخن لمادة UPR، وبعد حدوث التصلب بالفرن تتم المعالجة الحرارية وفق نظام المعالجة الحراري التالي:

1 – زمن المعالجة الحرارية بعد التصلب 15 min

2 – درجة حرارة المعالجة C° 100

من الأهداف الرئيسة لهذا البحث أيضاً تبيان فيما إذا كان نظام تشكيل العينات المعتمد يحقق التصلب المثالي القريب من التصلب الكامل لمادة UPR.

أظهرت نتائج الاختبارات المبينة بالشكل (6) والتي أجريت على عينات مخزنة لأزمنة متفاوتة (ثلاثة أشهر – ثلاث سنوات) وجود اختلاف واضح بالسلوك العام لمنحنيات الامتصاصية بالماء العذب، حيث يلاحظ بالنسبة للعينات المخزنة لمدة ثلاث أشهر، في جو المخبر، أن الامتصاصية العظمى تحدث بعد 3 أيام وتبلغ %(4.406) لتعود بعد ذلك للانخفاض لتبلغ 0.51% بعد غمر بالماء لمدة 100 يوم. فيما يتعلق بالعينات المخزنة لمدة 3 سنوات، في ظروف تخزين ثابتة، يلاحظ أن سلوك منحني الامتصاصية أكثر استقراراً، بالمقارنة مع منحني الامتصاصية للعينات المخزنة لمدة ثلاث أشهر، مع ملاحظة أن قيم الامتصاصية العظمى تبلغ % 2.4 بعد مرور تسعة أيام على زمن الغمر، مع حدوث انخفاض هادئ بقيمة الامتصاصية



الشكل (6) – منحنيات الامتصاصية لمركبات البولي استر المسلحة بطبقة واحدة من الألياف الزجاجية العشوائية

العظمى بعد هذا الزمن لتبلغ قيمة الامتصاصية 1.84% بعد غمر بالماء لمدة 101 يوم. ويمكن تفسير الانخفاض الحاصل بالامتصاصية لتحلل مادة البولي استر غير المشبع بالماء العذب وهذا ما تطابق مع الدراسة المرجعية [26]، وبمقارنة مقدار الانخفاض الحاصل بامتصاصية العينات المخزنة لمدة 3 سنوات مع تلك المخزنة لمدة 3 أشهر يمكننا أن نستنتج أن عملية التخزين قد أكسبت بنية العينات استقراراً وثباتاً، وهذا دليل على استمرار عملية تصلب مادة UPR باستمرار التخزين، ودليل على أن النظام الحراري الذي استخدم في تحضير العينات، وعلى الرغم من تحقيقه قيم عالية لإجهاد التحطم، إلا أنه لم يحقق التصلب الأمثل لبنية عينات UPR المصنوعة بالمخبر. وبناءً على المنحنيات المبينة بالشكل (6) تم حساب النسبة المئوية المنحلة من المادة خلال يوم واحد، وقد تبين أن سرعة انحلال العينات المخزنة لمدة ثلاثة أشهر بالماء العذب أكبر بحوالي 6.4 مرة من سرعة تفكك العينات المخزنة لثلاث سنوات والمغمورة في نفس الوسط. تؤكد هذه النتيجة استمرار حادثة التصلب خلال فترة التخزين الطويلة، وهذا ما أكسب بنية العينات مقاومة لتغلغل الماء. واستناداً للقيم المبينة على الشكل (6) نحسب التالي:

1 – ماء عذب – 3 سنوات تخزين

$$\frac{M_9\% - M_{100}\%}{\Delta t(days)} = \frac{2.433 - 1.849}{93} = 0.00641\left(\frac{\%}{day}\right)$$

حيث إن: M_9 – النسبة المئوية للامتصاصية عند الإشباع وتتحقق بعد مرور 9 أيام

M_{100} – النسبة المئوية للامتصاصية بعد 100 يوم غمر بالماء

Δt – فرق الزمن مقدراً بالأيام منذ لحظة بدء التحلل عند القيمة العظمى للامتصاصية وانتهاءً عند 100 يوم.

2 – ماء عذب – 3 أشهر تخزين

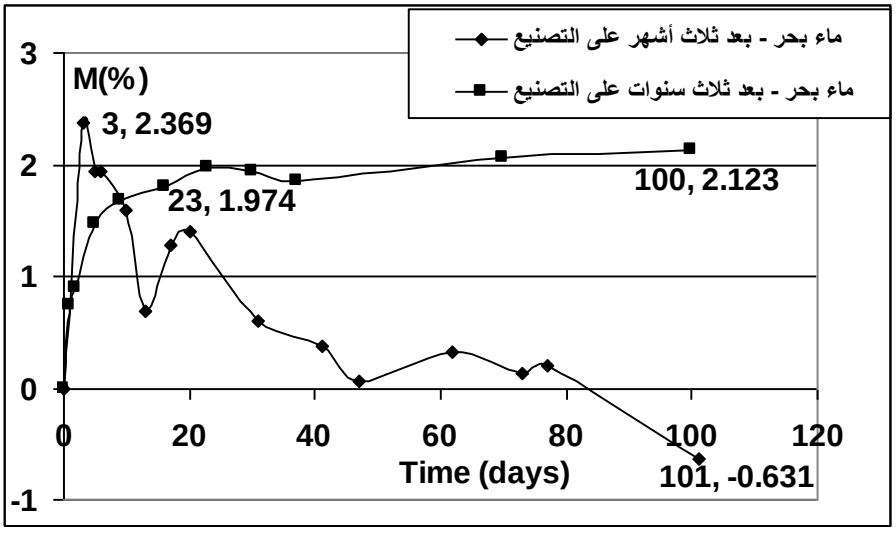
$$\frac{M_3\% - M_{100}\%}{\Delta t(days)} = \frac{4.406 - 0.51}{97} = 0.0401\left(\frac{\%}{day}\right)$$

حيث إن: M_3 – النسبة المئوية للامتصاصية عند الإشباع وتتحقق بعد مرور 3 أيام

M_{100} – النسبة المئوية للامتصاصية بعد 100 يوم غمر بالماء

Δt – فرق الزمن مقدراً بالأيام منذ لحظة بدء التحلل عند القيمة العظمى للامتصاصية وانتهاءً عند 100 يوم.

أجريت دراسة مشابهة على نوع آخر من الأوساط المائية (ماء البحر)، ويوضح الشكل (7) تغير منحنيات الامتصاصية بدلالة زمن الغمر بماء البحر، وكما هو واضح من الشكل أن قيم الامتصاصية لماء البحر للعينات المخزنة لمدة ثلاثة أشهر أصغر من قيم الامتصاصية بالماء العذب، وأن منحني الامتصاصية له نفس مسار منحني الامتصاصية للعينات المغمورة بالماء العذب، أما فيما يتعلق بمنحني الامتصاصية لماء البحر للعينات المخزنة لمدة ثلاث سنوات فإننا نلاحظ من الشكل (7) الوصول إلى 1.974% بعد زمن غمر مقداره 23 يوماً، وحدوث تزايد صغير خطي تقريباً لتبلغ % 2.123 بعد زمن غمر قدره 100 يوم، ويمكن القول إن العينات قد اكتسبت تصلباً إضافياً نتيجة للتخزين لمدة 3 سنوات، ونتيجة لذلك اكتسبت مقاومة للتحلل بماء البحر، وهذا ما يؤكده استمرار التزايد الوزني للعينات المخزنة لمدة ثلاث سنوات.



الشكل (7) – منحنيات الامتصاصية لمركبات البولي استر المسلحة بطبقة واحدة من الألياف الزجاجية العشوائية

من جهة أخرى تبين نتائج الغمر بماء البحر للعينات المخزنة لمدة ثلاثة أشهر أن ماء البحر قد سرع من تحلل عينات الاختبار حيث يلاحظ انخفاض حاد بقيم الامتصاصية بعد مرور 100 يوم على زمن الغمر بالنسبة للعينات المخزنة لمدة ثلاث أشهر، ونشير هنا إلى انخفاض بوزن عينات الاختبار نتيجة التحلل بماء البحر لتصبح أصغر من وزن عينات الاختبار قبل الغمر بالماء.

تظهر النتائج الواردة في المنحنيات (6,7) تباين واضح برد فعل العينات المحضرة بنفس الأسلوب تجاه الأوساط السائلة المستخدمة، ويمكن استناداً إليها أن نستنتج أن عملية التخزين قد زادت من كثافة التشابك وحسنت من البنية الداخلية، وهذا ما أكسب مادة UPR مقاومة للتحلل في الأوساط المدروسة، ويمكن استناداً إلى المنحنيات المبينة بالشكل حساب النسبة المئوية لمادة UPR المتحللة بماء البحر باليوم واحد خلال فترة الغمر 100يوم، وتظهر نتائج الحسابات أن نسبة المادة المتحللة بماء البحر للعينات المخزنة لمدة ثلاثة أشهر أصغر بالمقارنة مع تلك المغمورة بالماء العذب.

1 – ماء بحر – 3 أشهر تخزين

$$\frac{M_3\% - M_{100}\%}{\Delta t(days)} = \frac{2.369 - (-0.631)}{79} = 0.037\left(\frac{\%}{day}\right)$$

حيث إن: M_3 – النسبة المئوية للامتصاصية عند الإشباع وتتحقق بعد مرور 3 أيام

M_{100} – النسبة المئوية للامتصاصية بعد 100 يوم غمر بالماء

Δt – فرق الزمن مقدراً بالأيام منذ لحظة بدء التحلل عند القيمة العظمى للامتصاصية وانتهاءً عند 100 يوم.

2 – لم يلاحظ حدوث تحلل بماء البحر للعينات المخزنة لمدة ثلاث سنوات.

تتعرض المنتجات البلاستيكية إلى التقادم نتيجة عوامل متعددة مثل: درجة الحرارة والأوكسجين والأوساط الكيميائية الفعالة وتأثير الإجهادات الميكانيكية...الخ، ونتيجة لهذا تحدث تغيرات لا عكوسة بالبنية وبالمظهر الخارجي، وتناقص بمجمل الخواص وبالعمر الاستثماري للمنتج النهائي.

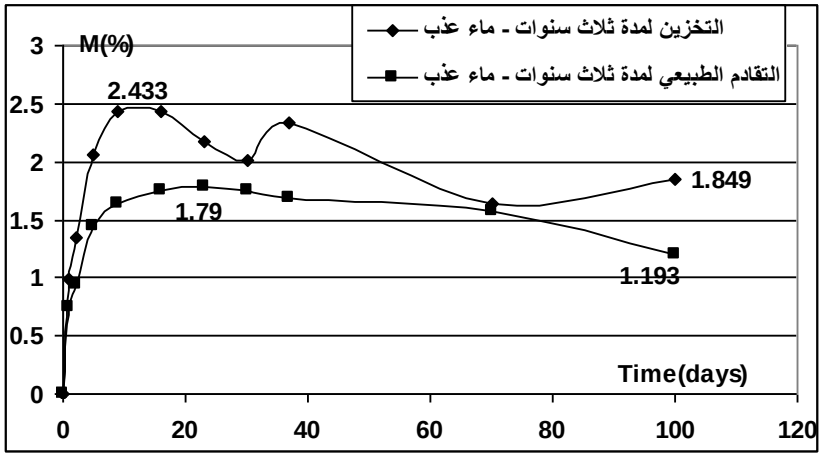
وحسب Ганчева [27] تعتمد عملية تقادم البوليميرات على العوامل الآتية:

1 – البنية والتركيب الكيميائي. 2 – الظروف التكنولوجية لعملية التصنيع. 3 – شكل وأبعاد وحالة سطح المنتج. 4 – الإجهادات الداخلية. 5 – درجة الحرارة. 6 – طبيعة الأشعة المؤثرة

7 – طبيعة الوسط المحيط

وحسب ذات المصدر [27] تعتبر عمليات التحطم التي تحدث بتوفر الإشعاعات ودرجة الحرارة والضوء والأوكسجين والأوزون والماء وغازات مختلفة، وأيضاً البكتريا والإجهادات الميكانيكية من أشد عمليات التقادم التي يمكن أن تحدث في المنتجات البلاستيكية الموجودة في مثل هذه الظروف. ويشير Noemi وزملائه [28] في بحثهم إلى أن الاستثمار الناجح للمواد المركبة يعتمد على الظروف البيئية المحيطة بها لأنها قد تسرع من تدهور هذه المركبات، كما أظهرت نتائج اختباراتهم التي أجريت على راتنج صناعي أن البكتريا قادرة على استخدام الراتنج كمصدر للكربون، ولكن سمية هذه المركبات منعت من النمو المتزايد للبكتريا، ويعتبر Amuthakkannan وزملائه في بحثهم [29] أن دراسة الخواص الميكانيكية للمواد البوليميرية المسلحة بالألياف في ظروف مختلفة للوسط المحيط مهمة جداً لأنه عندما تكون المواد ذات مقاومة عالية للتقادم فإنها تكون مناسبة للاستخدام لعمر استثمار طويل، ويبين الباحثون إلى أن الدراسات التي تتناول تأثيرات الرطوبة على المركبات البوليميرية المسلحة كثيرة ومتنوعة، وفي دراستهم تم غمر مركبات البولي استر غير المشبع المسلحة بألياف البازلت (Basalt Fiber) بماء البحر والماء العادي بهدف دراسة تأثير الامتصاصية على الخواص الميكانيكية.

بهدف قراءة التغيرات الحاصلة لتأثير الوسط المحيط على منحنيات الامتصاصية أجريت اختبارات على عينات مخزنة لمدة ثلاث سنوات، وأخرى معرضة للتقادم بالظروف الطبيعية لمدة ثلاث سنوات، وتشير النتائج المبينة بالشكل (8) إلى تحسن مقاومة العينات للامتصاصية نتيجة التقادم بالظروف الطبيعية، والسبب يعود إلى استمرار حادثة التصلب نتيجة المعالجة الحرارية التي تتعرض لها العينات بتأثير أشعة الشمس والأشعة فوق البنفسجية



الشكل (8) – منحنيات الامتصاصية لمركبات البولي استر المسلحة بطبقة واحدة من الألياف الزجاجية العشوائية

وبناءً على النتائج المبينة بالشكل (8) تم حساب النسب المئوية لانحلال مادة UPR بالماء العذب خلال يوم واحد، وتظهر الحسابات أن النسبة المئوية لانحلال العينات المخزنة لمدة ثلاث سنوات أصغر من النسبة المئوية للعينات المتقادمة والمغمورة بالماء العذب بنسبة 82% وهذا الفرق يعبر بالواقع عن الضرر الذي سببه التقادم الحاصل بتأثير العوامل الجوية على بنية العينات.

1 – عينات مخزنة لمدة ثلاث سنوات:

$$\frac{M_9 - M_{100}\%}{\Delta t(days)} = \frac{2.433 - 1.849}{91} = 0.00641\left(\frac{\%}{day}\right)$$

حيث إن: M_9 – النسبة المئوية للامتصاصية عند الإشباع وتتحقق بعد مرور 9 أيام

M_{100} – النسبة المئوية للامتصاصية بعد 100 يوم غمر بالماء

Δt – فرق الزمن مقدراً بالأيام من لحظة بدء التحلل عند القيمة العظمى للامتصاصية وانتهاءً عند 100 يوم.

2 – عينات معرضة للتقادم الطبيعي لمدة ثلاث سنوات:

$$\frac{M_{23} - M_{100}\%}{\Delta t(days)} = \frac{1.79 - 1.193}{77} = 0.00775\left(\frac{\%}{day}\right)$$

حيث إن: M_{23} – النسبة المئوية للامتصاصية عند الإشباع وتتحقق بعد مرور 23 يوم

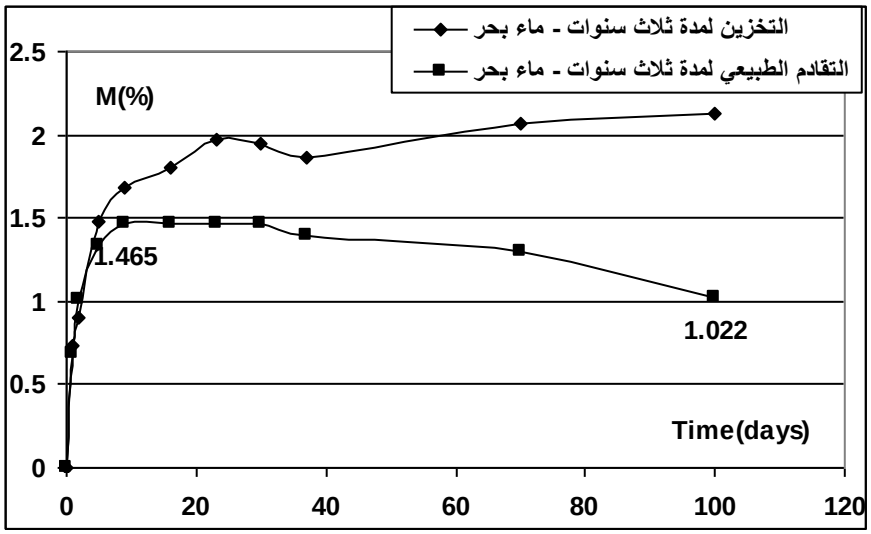
M_{100} – النسبة المئوية للامتصاصية بعد 100 يوم غمر بالماء

Δt – فرق الزمن مقدراً بالأيام من لحظة بدء التحلل عند القيمة العظمى للامتصاصية وانتهاءً عند 100 يوم.

يمثل الانخفاض الحاصل بالامتصاصية بدلالة زمن الغمر الكمية المتحللة من البولي استر غير المشبع في الأوساط المستخدمة (ماء بحر – ماء عذب)، وتشير النتائج أن كل وسط يبدي تأثيراً خاصاً على المركبات المدروسة، وجميعها تؤثر بشكل سلبي على الخواص وإن بدرجات مختلفة، ويبقى العمل على تحديد الفقد الكمي بالخواص المدروسة رهناً للعديد من العوامل التصنيعية والاستثمارية، ومن المنحنيات المبينة بالشكل (9) يمكن القول إن تأثيراً

إيجابياً لعملية التقادم تجلى بالقيم المنخفضة للامتصاصية، مقارنة مع قيم الامتصاصية للعينات المخزنة لمدة ثلاث سنوات، وبتأثيرٍ سلبيٍ تجلى بالقيم النسبية العليا للبولي استر المنحل في الماء بدلالة زمن الغمر.

بشكلٍ مشابه أجريت مقارنة لسلوك منحنيات الامتصاصية عند الغمر بماء البحر بين العينات المخزنة لمدة ثلاث سنوات وتلك المعرضة للتقادم الطبيعي لذات الفترة، ومن الشكل (9) يلاحظ أن العينات المتقادمة قد بدأت بالتحلل مباشرة بعد الوصول إلى القيمة العظمى للامتصاصية، بينما العينات المخزنة لمدة ثلاث سنوات تبدي مقاومة أعلى للامتصاصية حيث أنها لم تصل لحالة الإشباع طيلة فترة الغمر، على الرغم من أن قيم الامتصاصية النسبية أعلى بالمقارنة مع الامتصاصية للعينات المعرضة للتقادم لمدة ثلاث سنوات



الشكل (9) – منحنيات الامتصاصية لمركبات البولي استر المسلحة بطبقة واحدة من الألياف الزجاجية العشوائية

ومن الشكل (9) يمكن حساب النسبة المئوية للمادة المتحللة من العينات المدروسة خلال يوم واحد، وفقط للعينات المعرضة للتقادم لمدة ثلاث سنوات بالعلاقة:

$$\frac{M_9 - M_{100}\%}{\Delta t(days)} = \frac{1.465 - 1.022}{91} = 0.00486\left(\frac{\%}{day}\right)$$

حيث إن: M_9 – النسبة المئوية للامتصاصية عند الإشباع وتتحقق بعد مرور 9 أيام

M_{100} – النسبة المئوية للامتصاصية بعد 100 يوم غمر بالماء

Δt – فرق الزمن مقدراً بالأيام منذ لحظة بدء التحلل عند القيمة العظمى للامتصاصية وانتهاءً عند 100 يوم.

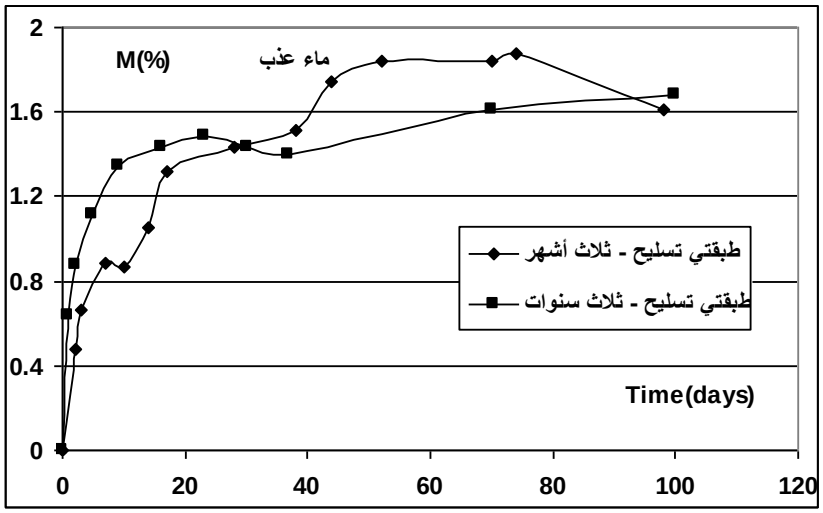
ومن مقارنة هذه النتيجة مع قيمة النسبة المئوية للمادة المنحلة بيوم واحد للعينات المتقادمة لمدة ثلاث سنوات والمغمورة بالماء العذب نستنتج أن التقادم لم يبدل من السلوك العام للامتصاصية، حيث امتصاصية كافة العينات لماء البحر أقل منها في الماء العذب.

نؤكد هنا من جديد على أن العينات كافّةً التي استخدمت بالتجارب تعود إلى عينات رقيقة الجدران، وحسب Blaga [30] تؤثر العوامل الجوية فقط في طبقة رقيقة من سطح المادة، ولفهم أفضل لتأثير العوامل الجوية على

الامتصاصية Sorption يجب استخدام عينات رقيقة لتجنب أي خطأ يمكن أن يحدث في النتائج من تأثير المساحات السطحية المفرطة أو الفراغات أو التشققات الميكروية...الخ، ويتناول Kheir [31] في دراسته تأثير عدد الطبقات واتجاه الألياف فيها، ويبين أن رد فعل التركيب يتعلق بعوامل عدة أهمها نوع الليف والراتنج ونوع الترابط.

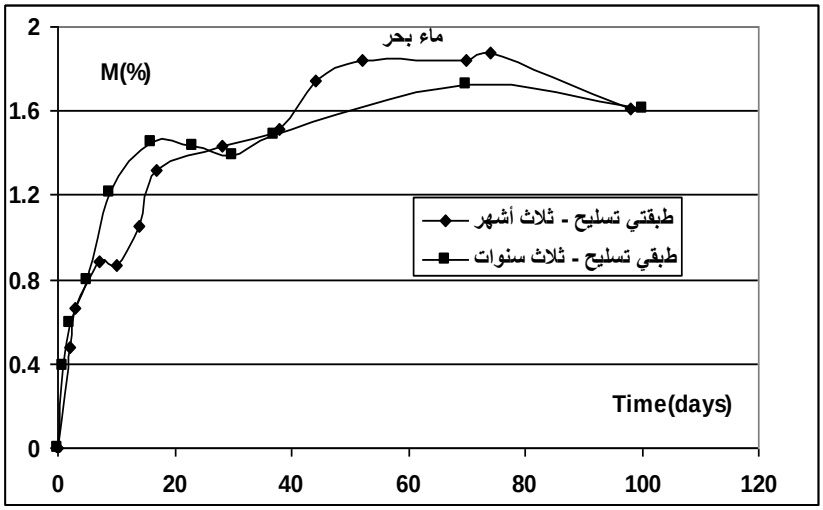
بناءً على نتائج الدراسة التجريبية، التي أجريت على عينات رقيقة، تبين أن تأثير كل من التخزين والتقادم واضحان على هذه العينات، وبما أن هذه الحالة المدروسة في البحث حدية وهدفها فقط مراقبة بنية المادة، وبما أنه لا توجد منتجات مصنعة من مركبات UPR المسلحة بهذه السماكة، فقد أجريت دراسات مشابهة للامتصاصية لتبيان تأثير عدد طبقات التسليح، ومن ثمّ فإنّ السماكة على سلوك منحنيات الامتصاصية لعينات مسلحة بطبقتين وبثلاث طبقات من الألياف الزجاجية.

يبين الشكلان (10,11) منحنيات الامتصاصية لعينات مسلحة بطبقتين من الألياف الزجاجية بدلالة زمن التخزين في ظروف المخبر، وكما هو واضح وجود سلوكيات متباينة لهذه المنحنيات، حيث نلاحظ أن العينات تبدي مقاومة للتحلل أو للتفكك بالمقارنة مع النتائج التجريبية السابقة، وأن القيم العظمى للامتصاصية أصغر من القيم العظمى للامتصاصية لعينات الطبقة الواحدة، وهذه النتيجة تؤكد أن الامتصاصية تتم بطبقة سطحية رقيقة من عينة الاختبار سماكتها أصغر حتى من سماكة العينات ذات طبقة التسليح الواحدة.



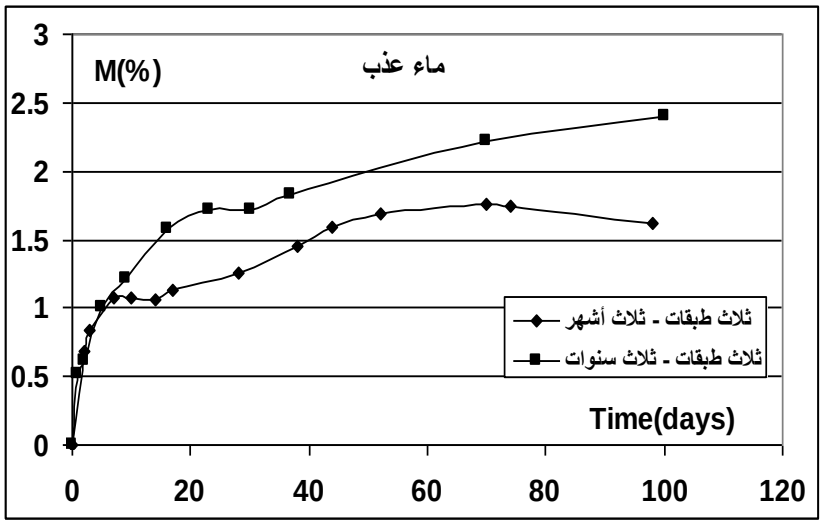
الشكل (10) – منحنيات الامتصاصية لمركبات UPR المسلحة بطبقتين من الألياف الزجاجية بدلالة الزمن بالماء العذب

تظهر النتائج المبينة بالشكلين (10,11) أيضاً أن السلوك العام لمنحنيات الامتصاصية نتيجة الغمر بماء البحر والماء العذب متشابهة تقريباً وهذا يدل على تحسن مقاومة العينات للامتصاصية بزيادة عدد الطبقات من حيث تأثير الأوساط المدروسة السابقة الذكر، وأن فترة الاختبار المقدرة 100 يوم غمر بالماء غير كافية للرصد الدقيق لسلوك منحنيات الامتصاصية في الوسطين المدروسين.

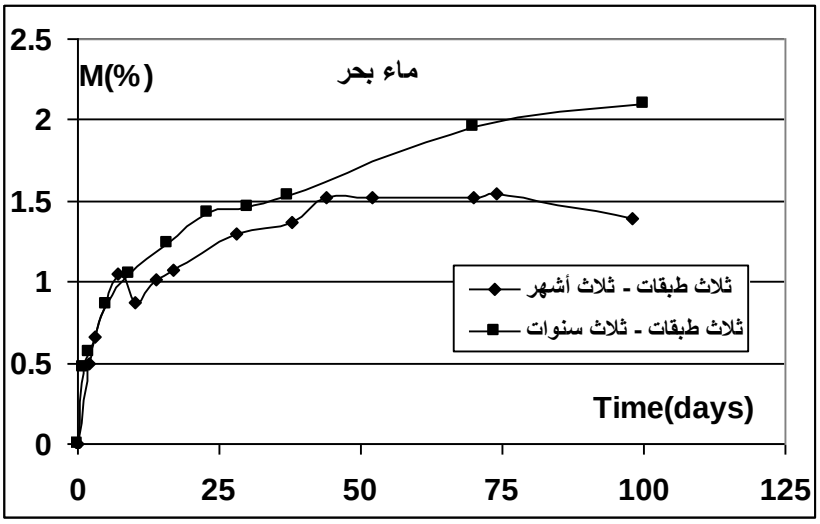


الشكل (11) – منحنيات الامتصاصية لمركبات UPR المسلحة بطبقتين من الألياف الزجاجية بدلالة الزمن في ماء البحر

فيما يتعلق بالعينات ذات الطبقات الثلاث فكما هو واضح من الأشكال (12,13) عدم وصول العينات المخزنة لحالة الإشباع، وإن فترة الاختبار غير كافية لإجراء التقييم الدقيق لتأثير الغمر بالماء، وأنه من الضروري الاستمرار بالغمر لمدة زمنية طويلة كي نتمكن من تبيان فيما إذا المادة المركبة من ثلاث طبقات ستتعرض للتحلل أو سيستمر منحني الامتصاصية بالتزايد حتى الوصول لقيمة ثابتة للامتصاصية.



الشكل (12) – منحنيات الامتصاصية لمركبات UPR المسلحة بثلاث طبقات من الألياف الزجاجية بدلالة الزمن بالماء العذب



الشكل (13) – منحنيات الامتصاصية لمركبات UPR المسلحة بثلاث طبقات من الألياف الزجاجية بدلالة الزمن في ماء البحر

من خلال النتائج التجريبية السابقة الذكر يمكن القول إنّ منحنيات الامتصاصية لمركبات UPR تبدي سلوكيات مختلفة تجاه مجموعة العوامل المدروسة، وتبدو في بعض جوانبها معقدة الوصف بسبب التأثيرات المتباينة أو المركبة أو المتآزرة في بعض الحالات، وخاصة في المركبات المعرضة للتقادم بتأثير العوامل البيئية المختلفة.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات

1 – النظام الحراري المستخدم بالبحث يساهم بتحسين البنية إلا أنه لا يحقق النضج الكامل، وإن الوصول للتصلب الكامل صعب ويتطلب جهوداً إضافية واختبارات مكثفة.

2 – يساهم التخزين باستكمال عملية التصلب حيث يلاحظ حدوث تحسن بالبنية الداخلية، ويؤكد هذا حدوث استقرار نسبي بمنحنيات الامتصاصية.

3 – يسبب التعرض للعوامل البيئية المحيطية انخفاض بمقدار الامتصاصية النسبية، إلا أنه يسرع من تحلل المادة في الأوساط المدروسة

4 – أظهرت نتائج الاختبارات أنه مع اختلاف زمن التخزين أو التقادم تكون امتصاصية العينات للماء العذب أكبر من امتصاصيتها لماء البحر

التوصيات

1 – ضرورة إجراء دراسات الامتصاصية لفترات طويلة تتناسب مع العمر الاستثماري لتطبيقات مثل هذه المركبات

2 – ضرورة إجراء دراسات مطولة لأثر التقادم الطبيعي على منحنيات الامتصاصية .

3 – ضرورة الاستمرار بمراقبة التغيرات الحاصلة بمنحنيات الامتصاصية للعينات المسلحة بطبقتين أو ثلاث طبقات من الألياف الزجاجية بهدف إجراء التقييم الدقيق لهذه المنحنيات .

المراجع:

1 - Jeffery E. Powell, Angela H. Honeycutt - *Reactive Co promoter for Unsaturated Polyester Resins* - Composites Research Journal - Volume 2, Issue 2 Spring, 2008 Page 34

2 - M. Hossein Beheshty , Hassan Nasiri, Mehdy Vafayan - *Gel Time and Exothermal Behavior Studies of an Unsaturated Polyester Resin Initiated and Promoted with Dual Systems* - Iranian Polymer Journal - 14 (11), 2005, 990-999

3 - Marco Monti, Debora Puglia, Maurizio Natali, Luigi Torre, José M. Kenny - *Effect of carbon Nan fibers on the cure kinetics of unsaturated polyester resin: thermal and chemorheological modeling* - Composites Science and Technology - Accepted Date: 19 June 2011 – PP 53

4 -Bradshaw. Li. G, Logan T. Eriksson, Steven W. Balogh - *Design of Experiment Study on Cure Reactivities of a BMC Material Affected by Temperature Levels of Peroxides and Inhibitors* - Composites Research Journal -Volume 1, Issue 4,2007 – pp 1-8

5 – Dela. Caba. K, Guerrero. P – *Kinetic and Rheological Studies of Unsaturated Polyester Cured with Different Catalyst Amounts* – Department Negeniria Quimicay, 22 February 1995

6 - Mehran Hayaty, Beheshty. M. Hossein - *Shrinkage, Cure Characterization and Processing of Unsaturated Polyester Resin Containing PVA c Low-profile Additive* - Iranian Polymer Journal - 13 (5), 2004, 389-396

7 – Baley. C. Davies - *Application of Interlaminar Tests to Marine Composites* – A Review – Applied Composite Materials, 11, 2004,96-126

8 – Katarina Rot – *The Effect of Polyester Resin Composite on Fiber – Matrix Interphase Properties*, University of Ljubjana, 1999

9 – Baley. C, Perrot. Y –*Mechanical Properties of Composites Based on Low Styrene Emission Polyester Resin for Marine Application* – Applied Composite Materials – 2006, Vol.13, p1-12

10 – Paulo. J. Curs – *Effect of Temperature on Mechanical Properties of Polyester Resin* – Journal of Composite Material, 2006

11 –UMESH. KUKADIA – *Room Temparture Curing of Bio-Based Resin and Preparation of Their Composites* - Master Thesis - University College of Borås - School of Engineering – 2008 – pp30

12 – FRANCESCA. LIONETTO, ALFONSO. MAFFEZZOLI - *Relaxations during the Postcure of Unsaturated Polyester Networks by Ultrasonic Wave Propagation, Dynamic Mechanical Analysis, and Dielectric Analysis* - Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 43, 596 – 602 (2005)

13 –AARE. ARUNIIT, JAAN. KERS, ANDRES. KRUMME, TRUNU POLTIMÄE , KASPARK. TALL - *Preliminary Study of the Influence of Post Curing Parameters to the Particle Reinforced Composite's Mechanical and Physical Properties* - ISSN 1392-1320 MATERIALS SCIENCE (MEDŽIAGOTYRA). Vol. 18, No. 3. 2012

14 -Hussein. M. A,Tay. G. S, Rozman. H. D - *Real-Time Cure Monitoring of Unsaturated Polyester Resin from Ultra-Violet Curing* - Journal of Research Updates in Polymer Science, 2012, 1, 32-42

15- Mannberg. P, Holmberg. J. A – *Moisture Absorption and Degradation of Glassfiber/ Vinylester Laminates with internal Flow Layers*- Advanced Composite Letters – 2010, 19(2), 67-76

16 – Shen. CH, Sprnger. GS – *Moisture Absorption and Desorption of composite Materials- In Environmental Effect of Composite Materials* – 1981, Vol.1, 15-33

17 – Camino. G, Luda. M. P, Polishchuk. A. y, Revellino. M – *Comparison of roles of two shrinkage – controlled low- profile additives in water ageing of polyester resin – glass fiber composite* – Polymer Composites , 2000, 21(5), 821-831

18 - Liao. K, Schultheisz. CR, Hunston.DL, Brinson. LC – *Long term durability of fiber reinforced polymer matrix composite material for infrastructure application* – A review, J. Adv. Mater, 1998,54

19 - Apicella. A, Migliares. C, Nicolis. L, Roccotell. S - *The water ageing of Unsaturated polyester – Based Composites – Influence of Resin Chemical Structure* – Composites,!983,387-392

20 - Javier. I, Cauich. Cupul, Alex. Valadez. Gonzalez.Emilio. Perez, and Pedro. J, Herrero. Franco – *Effect of Moisture Absorption on the Micromechanical Behavior of Carbn Fiber – Epoxy Matrix Composites* – 16 International Conference of Composite Materials

21 - Boisseau. Amelie, Davies. Peter, Thiebaud. Frederic – *Sea Water Ageing of Composites for ocean energy Conversion Systems – Influence of Glass Fiber Type on Static Behaviour* – Applied Composite Materials – 2012, Vol.19, N;3-4, 459-473

22 - Mechelle. Leali. Costa, Sergio. Franscino, Muller. De Almeida, Mirabel. Cerqueira. Rezede – *Hygrothermal Effects On Dynamic Mechanical Analysis and Fracture Behavior of Polymeric Composites* – Materials Research – 2005,Vol.8, No;3, 335-340

23 - Sharma. M. Neeti, Ray. B. C – *Structure integrity of Glass* – Department of Metallurgical & Materials Engineering, National Institute of Technology, Rourkela, 679008, India, 2001

24 - PETER. TÖRÖK, ZOLTAN. GOMBOS, LASZLO.MIHALY VAS – *The Effect of Curing Temperature Upon The Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Resin* - Department of Polymer Engineering, Budapest University of Technology and Economics - This paper was supported by the Hungarian Research Fund (OTKA T049069)

25 - Dahkal. H.N, Zhang. Z. Y,Richardson. M.O.W – *Effect of Water Absorption on the Mechanical Properties of Hempfiber Reinforced Unsaturated Polyester* – Department of Mechanical and Design Engineering, University of Portsmouth – 29 June 2006

26 - A. Kootsookos, A.P. Mouritz - *Seawater durability of glass- and carbon-polymer composites* - Composites Science and Technology 64 (2004) 1503–1511

27 – Гачева. Т, Структуа и Свойств На Конструкционните Полимерни Материали – ТЕХНИКА - 1982

28 - Noemi. Mendez- Sanchez, Teresa. J.Cutright, Pizhong Qiao

- *Accelerated weathering and biodegradation of E-glass polyester composites* -

International Bio deterioration & Biodegradation 54 (2004) 289–296

29 - Amuthakkannan. Pandian, Mani. Vairavan, Winowlin. Joppes.Jebbas, Mairmuthu Uthayakumar – *Effect of Moisture Absorption behavior on Mechanical Properties of Basalt Fiber Reinforced Polymer Matrix Composites* – Journal of Composites –Vol.2014, Article ID 587980 ,Pag.8

30 - Blaga. A – *Weathering Study of Glass – Fiber Polyester Sheets by Scanning Electron Microscope* – Polym. Eng. Science, 1972,12,8,P8-53

31 - Kheir.M- *Effect of Fiber Reinforced Polymer in Mechanical Properties* – Journal of Composite Material, 2002

32 -Peter Mannberg – *Non-Linear Behavior of Polymer Composites, Moisture Effect and Accelerated Testing* – Division of Material Science, Department of Engineering Science and Mathematic – Lu Lea University of Technology, Sweden, 2013