

تأثير بعض النفايات اللاعضوية على منحنيات تغير التقلص الحجمي والطولي لمادة البولي استر غير المشبع بعد التصلب

الدكتور هادي معلا*

الدكتور سليمان علي**

نورا بويو***

(تاريخ الإيداع 10 / 12 / 2015. قُبِلَ للنشر في 20 / 4 / 2016)

□ ملخص □

يهدف البحث إلى دراسة تأثير إضافة النفايات غير العضوية (بودرة رخام - بودرة زجاج) على منحنيات تغير التقلص الحجمي والطولي لمادة البولي استر غير المشبع، بينت التجارب أن العينات الناتجة تتعرض للتقلص الحجمي والطولي ولحدوث تدرجات متتالية في قيم التقلص الحجمي. وأن مواد الإضافة المستخدمة (بودرة الرخام - بودرة الزجاج) تؤثر مهما تكن نسبتها على سلوك التصلب لمادة البولي استر غير المشبع وهذا يعني بالواقع تأثير هذه المواد على مفهوم التقلص الحجمي والطولي. من الضروري دراسة قيم التقلص الحجمي والطولي لأنها تؤثر على حجم المنتج المراد تصنيعه وهذه القيم ينبغي أخذها بعين الاعتبار عند التصميم بحيث أنه ينبغي إضافة هذا المقدار من التقلص لأبعاد القوالب المصممة كي نتجنب التباينات المحتملة الحدوث في المنتج النهائي. بينت النتائج الأولية أن قيمة التقلص الحجمي في كتلة البولي استر النقي وكذلك البولي استر الحاوي على 80% بودرة رخام وصلت حتى (5%) حتى حدوث التصلب، وأن المنحنيات تميل إلى الاستقرار تقريباً بعد مضي ثلاثة أسابيع على حادثة التصلب الأولي.

الكلمات المفتاحية: التقلص الحجمي، البولي استر غير المشبع، بودرة رخام، بودرة زجاج

*مدرس - قسم هندسة التصميم والإنتاج - كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.
**مدرس - قسم هندسة التصميم والإنتاج - كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.
***طالبة ماجستير - قسم هندسة التصميم والإنتاج - كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

The effect of some inorganic waste on the volumetric and longitudinal shrinkage curves at unsaturated polyester resin

Dr. Hadi Moualla *
Dr. Suliman Ali **
Noura bobo ***

(Received 10 / 12 / 2015. Accepted 20 / 4 / 2016)

□ ABSTRACT □

This research aims to study the effect of adding inorganic waste (Marble powder - glass powder) on the volumetric and longitudinal shrinkage curves at unsaturated polyester resin, tests showed that samples exposed to volumetric and longitudinal shrink and occurrence of consecutive gradients in volumetric shrinkage values. Whatever the ratio of the added materials (marble powder - the glass powder) will effect the behaviour of the unsaturated polyester hardening, that means it will effect the volumetric shrinkage.

It is necessary to study the volumetric and longitudinal shrinkage values because they affect the product size to be dealt with, this value should be taken into account in the design so that should be added this amount of volumetric shrinkage to the dimensions to designed templates in order to avoid potential variations occurring in the final product. Preliminary results showed that the value of volumetric shrinkage got up (5%) and the curves tend to stability, almost three weeks after the initial hardening incident.

Key words: volumetric shrinkage, unsaturated polyester, marble powder, glass powder

* Assistant Professor, Design & Product Engineering ,Faculty of Electrical &Mechanical Engineering, Tishreen University , Lattakia ,Syria.

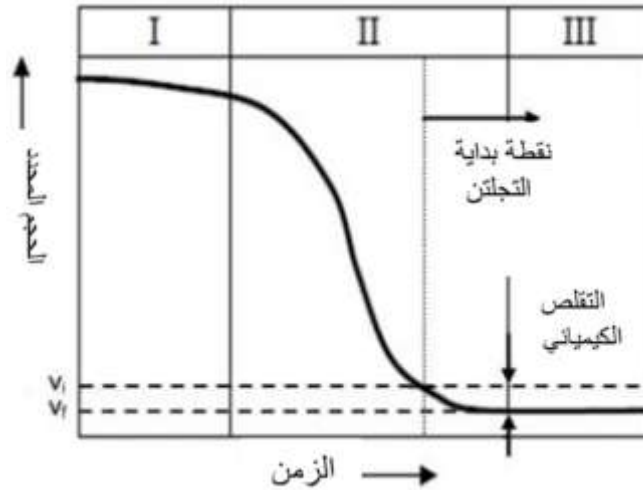
** Assistant Professor, Design& Product Engineering ,Faculty of Electrical &Mechanical Engineering, Tishreen University , Lattakia ,Syria.

*** Postgraduate Student, Design& Product Engineering, Faculty of Electrical &Mechanical Engineering, Tishreen University , Lattakia , Syria.

مقدمة:

يتحول البلاستيك المتصلب حرارياً إلى مادة صلبة قاسية بإعطائه طاقة أو مادة محفزة كالكاتالست أثناء حدوث التصلب.

تمر عملية التصلب بثلاث مناطق رئيسية، ويوضح الشكل (1) مخطط التقلص الحجمي خلال عملية التصلب لمادة البولي استر غير المشبع UPR حيث يبين أن السبب الأساسي هو انخفاض الطاقة الحرارية نتيجة لتحول قوى فاندرفالس إلى روابط مشتركة. 1.



الشكل (1) منحنى تغير الحجم النوعي خلال مراحل التصلب لمادة UPR

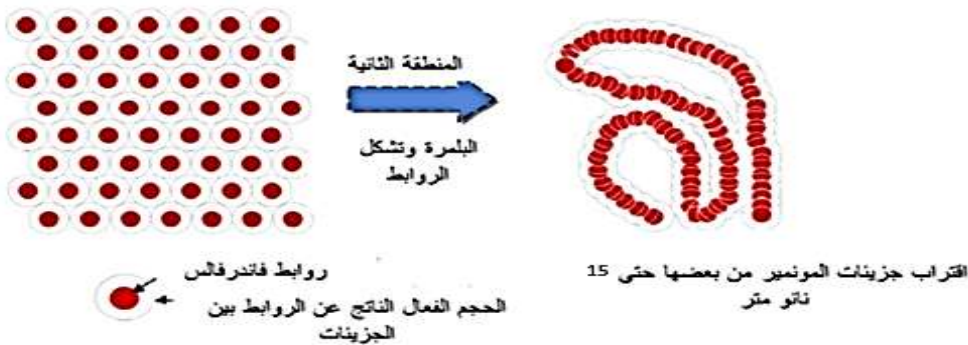
vi: حجم الراتنج عند نقطة التجلت

vf: حجم الراتنج عند انتهاء التصلب 100%

المنطقة الأولى: يسلك فيها الراتنج سلوك مائع لزج، يمكن أن نعتبر أن جزيئات المونيمر في هذه المنطقة تسلك سلوك مادة كيميائية جزيئاتها مترابطة وتتوضع إلى جانب بعضها البعض مترابطة بقوى فاندرفالس كما هو موضح بالشكل 2.

حالة المونيمر السائل (المنطقة الأولى)

البلاستيك المتصلب حرارياً (المنطقة الثالثة)



الشكل (2) مراحل تحول مادة UPR إلى الحالة الصلبة ويظهر فيه

I - المجال الأول: المادة بالحالة السائلة ، II - مرحلة البلمرة ، III - البلاستيك المتصلب حرارياً

المنطقة الثانية: تعبر عن مرحلة التصلب للراتنج، والتي تبدأ بعملية البلمرة، حيث تخضع سلاسل البوليمر للتشكيل ويظهر لدينا الفروع التي تنمو خطيا (البلمرة). تتحد السلاسل الجزيئية مع بعضها لتشكل روابط تسمح بتشكيل البنية الثلاثية الأبعاد الجزيئية [3].

تؤدي عملية البلمرة والروابط المتشكلة عبر الفروع إلى تخفيض درجات الحرية وتخزين طاقة حرارية وهذا يعني أن المونوميرات تصبح مقيدة الحركة وتشكل وحدات متقاربة كما هو موضح بالشكل (2). علاوة على ذلك تتحول روابط قوى فاندرفالس بين الجزيئات إلى روابط تساهمية، حيث نلاحظ زيادة في الصلابة (قساوة كيميائية) وانخفاض الحجم (تقلص كيميائي) في هذه المرحلة. في حال تم التصلب في درجة حرارة مرتفعة فإن ذلك يتطلب تبريد إضافي ينتج عنه تقلص إضافي (حراري)، هذا التقلص ينتج عن ثلاثة عوامل [4]:

- الانتشار الحراري أثناء المعالجة في درجة الحرارة العالية.
- انكماش المادة عند الانتهاء من المعالجة.
- انكماش الراتنج خلال عملية التبريد اللاحق.

يفترض أن يحدث التقلص الكيميائي للراتنج عند نقطة التجلت وأن ينتهي هذا التقلص الخطي حالما تنتهي عملية المعالجة.

على كل حال، إن التقلص الناشئ يتناسب بشكل مباشر مع درجة حرارة التصلب [5,7] وهو يحدث عندما تتحول الروابط بين الجزيئات من روابط فاندرفالس إلى روابط تساهمية.

المنطقة الثالثة: تمثل نهاية عملية المعالجة.

يعرف التقلص بنتائجه الخطيرة المحتملة، وهذا يعتمد بشكل أساسي على التطبيقات المراد استخدام الراتنج فيها بعد انتهاء التقلص، وتبقى اجهادات متبقية في البنية تؤدي إلى فشل المنتجات مثل (اجهادات الفتل، تشكل الشقوق، قوى الترابط الضعيفة) [3]، [8]، [10].

يعتمد العمل التجريبي على علاقات رياضية تعبر عن خشونة سطح المنتج النهائي الناتج عن تقلص البنية الداخلية، وطريقة تشكل نسيج هذه البنية [10,11].

تم تطبيق تقنيات متنوعة لقياس تغير الأبعاد الحجمي بين روابط الراتنج، وهناك طريقتين عامتين لقياس تقلص الراتنج الحجمي:

- مقياس الحجم.

- مقياس التقلص الخطي (المحوري).

المقياس الحجمي: يعتمد على قياس التغير في الحجم بواسطة مقياس شعري زئبقي، حيث يملئ مقياس التقلص الشعري بالراتنج، ويحاط بسائل غالبا (الزئبق) موجود ضمن أنبوب شعري خارجي [6,8,12,14].

عندما يتغير حجم الراتنج يتغير مستوى السائل في الأنبوب الشعري، هذا التغير في ارتفاع الزئبق يشير إلى التغير الحجمي.

أما مقياس تغير التقلص الحجمي الخطي: يتطلب قياس تغير الأبعاد الحجمي في عينات الراتنج ويتأثر بالتوتر السطحي والانقباض في البنية حتى نصل للقيمة النهائية للتقلص الحجمي [10,15].

أهمية البحث وأهدافه:

تؤثر قيم التقلص الحجمي على حجم المنتج المراد التعامل معه وهي قيمة ينبغي أخذها بعين الاعتبار عند التصميم بحيث ينبغي إضافة هذا المقدار من التقلص الحجمي لأبعاد القوالب المصممة كي نتجنب التباينات المحتملة الحدوث في المنتج النهائي، واستناداً إلى ما سبق ذكره فالهدف من هذا البحث دراسة تأثير المائات اللاعضوية على الاستقرار البعدي لعينات ثخينة الجدران، ودراسة منحنيات التغير الحجمي والطولي لعينات البولي استر غير المشبع وتأثير إضافة نفايات غير عضوية (بودرة زجاج - بودرة رخام) على هذه المنحنيات.

طرائق البحث ومواده:

تم تحضير العينات داخل المخبر في جو غير معزول بدرجة حرارة تتراوح بين $20-25$ C° حيث وضعت كمية مناسبة من UPR للعمل مقدارها 20g بعد ذلك تم يدويا مزج البولي استر غير المشبع مع بودرة الرخام وبودرة الزجاج حتى تمام التجانس وفق النسب (40-50-60-80) % بناء على الدراسات المرجعية مع العلم أننا نسعى دوماً إلى زيادة نسبة المادة المائنة بهدف تخفيض التكلفة الاقتصادية والمحافظة على الخواص المطلوبة، ثم إضافة كل من المادة البيروكسيدية MEKP والمادة المسرعة Cobalt Naphthanate مع المزج المستمر لمدة لا تتجاوز دقيقة والصب في القوالب المطلوبة.



عينات البولي استر غير المشبع النقي



بولي استر غير مشبع مع بودرة

رخام 2



بولي استر غير مشبع مع بودرة

رخام 1



بولي استر غير مشبع مع بودرة

زجاج B



بولي استر غير مشبع مع بودرة

زجاج A

الشكل (3): العينات المستخدمة في البحث

وقد استخدمت المواد التالية لتحضير هذه العينات:

(a) البولي استر غير المشبع

TOPAZ-1600 AT (H.G.T) (MARBLE GRADE (LOW EXOTHERM) PRE-ACCELERATED)

مخصص بالسوق السورية لتصنيع الرخام الصناعي، له المواصفات الفيزيائية الموضحة في الجدول (1):

الجدول (1) المواصفات الفيزيائية للبولي استر غير المشبع المستخدم.

شفاف سائل	الحالة الفيزيائية
أصفر	اللون
لاذعة	الرائحة
450-650%	الكثافة عند 30 C°
34 C°	نقطة الوميض
20-15minutes	زمن التجلت

(b) المادة البادئة:

بيروكسيد الميثيل إيثيل كيتون (MEKP) - نوع BUTANOX-M-50 بنسبة 1% من مادة UPR [16].

(c) المادة المسرعة:

محلول يحتوي على 6% كوبالت نفتات CobaltNaphthanate بنسبة 0.5% من مادة UPR [16].

(d) بودرة الرخام:

البودرة المستخدمة هي ناتج نفايات معامل الرخام وقد تم نخل هذه النفايات واستخدم نوعين من الحبيبات بودرة الرخام 1 أقطار جزيئاتها ($75\mu\text{m} < D < 212\mu\text{m}$) وبودرة رخام 2 قطر الجزيئات فيها ($D < 75\mu\text{m}$) بهدف دراسة تأثير تغير أقطار الجزيئات على الخواص المدروسة.

(e) مطحون نفايات الزجاج:

- تم تنقية أجزاء الزجاج وإزالة الشوائب والإضافات منه .
 - غسل أجزاء الزجاج في أحواض مياه بها منظفات صناعية لإزالة الشحوم والدهون والملوثات الأخرى.
 - تجفيف أجزاء الزجاج في أحواض التجفيف.
 - طحن أجزاء الزجاج في مخبر تجريب المواد في كلية الهندسة المدنية.
- تبين أثناء تشكيل العينات ترسب حبيبات الزجاج بسبب عدم التجانس لذلك تم نخل بودرة الزجاج الى حبيبة ذات قطر A ($D < 150$) وعينات ذات قطر B ($150\mu\text{m} < D < 300\mu\text{m}$) .

النتائج والمناقشة:

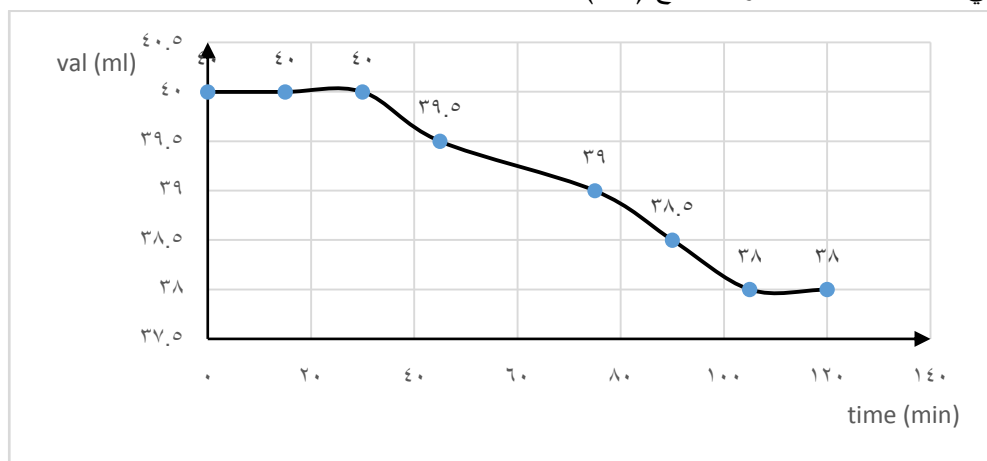
تتعرض مواد البولي استر غير المشبع عند تصلبها إلى جملة من التغيرات في البنية الداخلية حتى تشكل البنية الفراغية الثلاثية الأبعاد اللاعكوسة.

فكما هو معلوم تمر مثل هذه المواد بعدة مراحل أولها المرحلة التحضيرية حيث يتم بواسطة مواد مساعدة بادئة تزويد كتلة البولي استر غير المشبع بالجذور الحرة إضافة إلى تزويد الستيارين المضاف لهذه الجذور. تتطلب هذه العملية فترة زمنية وتتصف فيها المادة بالمحافظة على لزوجتها الابتدائية قبل الانتقال إلى المرحلة الثانية وهي مرحلة بدء التجلت (gelation)، في هذه المرحلة تبدأ جزيئات البولي استر غير المشبع المنخفضة الوزن الجزيئي بالتربط مع بعضها البعض لتشكيل جزيئات أطول وكذلك مونوميرات الستيارين تتحد مع بعضها لتشكيل جزيئات صغيرة من البولي استر [18].

تتصف هذه المرحلة بزمن قصير نسبياً حيث تبدأ في نهاية هذه المرحلة حدوث التشابكات بين الجزيئات الطويلة للبولي استر مع بعضها بواسطة جذور البولي ستيرين المستعرضة. وتتصف هذه المرحلة بانتشار كبير لدرجة الحرارة وبسرعة عالية جداً بالمقارنة مع المراحل السابقة حيث في نهاية هذه المرحلة تسجل أعلى درجة حرارة للمزيج.

تعتبر درجة الحرارة العظمى عادة عن انتهاء التفاعلات الحاصلة بين مكونات المزيج بنسبة عادة تتراوح بين (90-95) % ويعني هذا بقاء جزء من المادة في حالة طورية مختلفة عن الجسم الصلب المتشكل، وبنسبة التفاعلات الكيميائية الحاصلة، يتعرض خليط البوليمر غير المشبع أثناء هذه التحولات الفيزيائية إلى حدوث تقلصات طولية وحجمية في شكل المنتج.

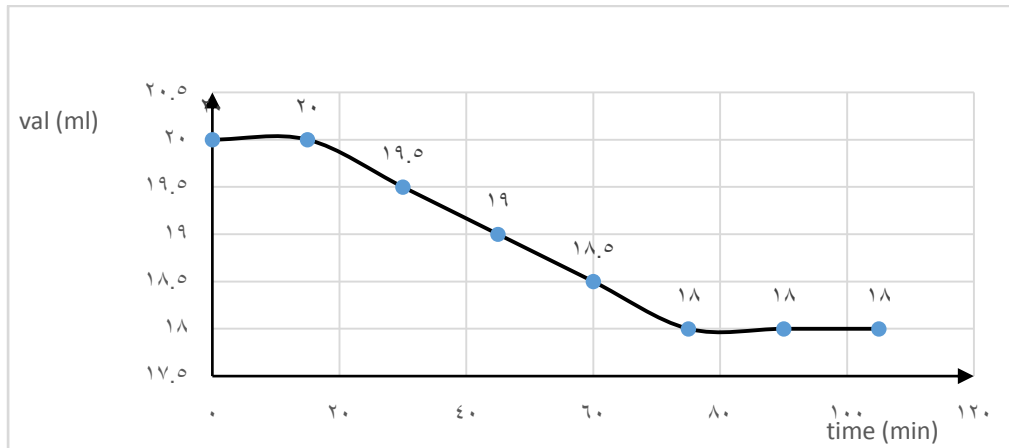
يوضح الشكل (4) منحنى تغير التقلص الحجمي بدلالة الزمن، وكما هو واضح من الشكل (4) حدوث تناقص متتالي بحجم العينة المدروسة من (40 ml) حتى (38 ml) بدلالة زمن التصلب لتستقر بعدها هذه القيمة. تدل قيمة الاستقرار على انتهاء عملية التصلب نظرياً، كما وتبين النتائج المبينة بالشكل (4) أيضاً أن قيمة التقلص الحجمي الحاصل بالعينة المدروسة تبلغ (5%) .



الشكل (4) منحنى تغير التقلص الحجمي أثناء التصلب بدلالة الزمن للبولي استر غير المشبع النقي marble grade

تؤثر مواد الإضافة مهما تكن نسبتها على سلوك التصلب لمادة البوليمر غير المشبع وهذا يعني بالواقع تأثير هذه المواد على مفهوم التقلص الحجمي. ويبين الشكل (5) منحنى تغير التقلص الحجمي للبوليمر غير المشبع الحاوي على نسبة (80%) نفايات بودرة الرخام. وكما هو واضح حدوث تناقص حجمي متتالي بمقدار أعظمي (5%). بمقارنة الشكلين (4) و(5) نرى أن مراقبة منحنى تغير التناقص الحجمي يمكننا أيضاً من قراءة بعض الأزمنة الهامة مثل الزمن اللازم لحدوث التصلب الكامل في العينة.

الشكل (5) يظهر أنه لحدوث تصلب كامل للبوليمر غير المشبع النقي يحتاج إلى أكثر من (100) دقيقة، في حين أن المركبات الحاوية على البوليمر غير المشبع مع نفايات بودرة الرخام تتطلب زمن مقداره (75) دقيقة، لأن بودرة الرخام تلعب دور الجسم الماص للحرارة وبما أن التفاعلات الحاصلة هي تفاعلات ناشرة للحرارة فإن بودرة الرخام تقوم بامتصاص جزء من الطاقة الحرارية الناتجة وهذا ما يهدئ من حدة التفاعلات.



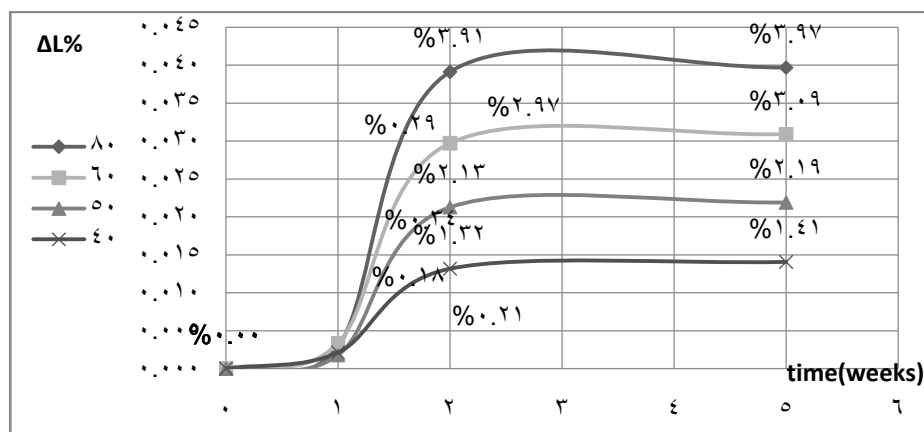
الشكل (5) منحنى تغير التقلص الحجمي أثناء التصلب للبولي استر غير المشبع marble grade الحاوي على نسبة (80%) نفايات بودرة الرخام

نتيجة قراءة المنحنيين (4) و(5) نرى أنه من الضروري دوما قراءة مقدار التناقص الحجمي الحاصل في أي مركب أساسه البولي استر غير المشبع، نظرا للتقلصات المتتالية أثناء عملية التصلب وخاصة إذا كانت تطبيقات هذه المركبات تقع ضمن مجال السباكة.

ينبغي أن نشير هنا إلى أن قيم التقلص الحجمي في مركبات UPR النقية وفي مركبات UPR الحاوية على 80% نفايات بودرة رخام متساوية وهذا يدل، بشكل أولي وليس نهائي، على أن قيم التقلص الحجمي خاصة بمادة الأساس لا تتعلق بنوع وكمية المادة المألثة المضافة، كما أن تأكيد عدم تأثير المادة المألثة على مقدار التناقص الحجمي يتطلب بالواقع إجراء دراسات معمقة ودقيقة.

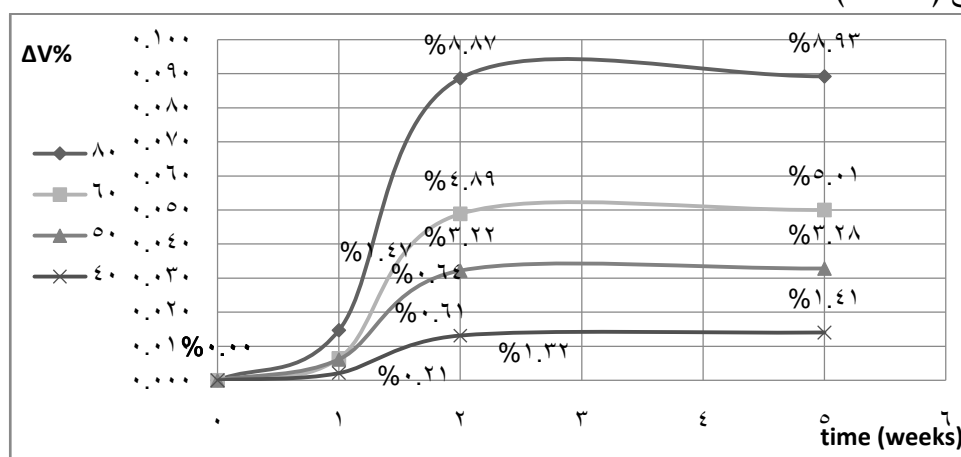
إن درجة الحرارة العظمى المسجلة عادة بمنحنيات التصلب لا تعبر بالمطلق عن انتهاء التفاعلات الجارية ضمن مكونات الخليط، فالدراسات [17] تشير إلى استمرار عملية التصلب وتغير بالخواص الفيزيائية - الميكانيكية بعد حدوث التصلب الأولي المشار له بمنحنيات التصلب، كما وتشير أيضا إلى ضرورة استخدام إجراءات خاصة تساعد على استكمال التصلب مثل المعالجة الحرارية أو تخزين المنتجات لزمان طويل قبل استثمارها، في ظروف خاصة من رطوبة نسبية ودرجة حرارة، للاقترب قدر الإمكان من مفهوم التصلب الكامل Fully curing عند فترات زمنية متعددة . وبناءً على هذا تمت مراقبة تغير كل من التقلص الطولي والحجمي لعينات اسطوانية الشكل (ارتفاعها 32.22 mm - قطرها 31.17 mm) بهدف حساب التغيرات الحاصلة في أبعاد مثل هذا النوع من المنتجات التي تنتمي في الواقع إلى المنتجات الثخينة الجدران.

يظهر الشكل (6) مقدار التقلص الطولي بعد التصلب الحاصل في عينات الاختبار بدلالة نسبة المادة المألثة (نفايات بودرة الرخام التي قطر جزيئاتها $(D < 75 \mu m)$))، وكما هو واضح من الشكل حدوث تقلص طولي حتى الأسبوع الثاني من عملية التصنيع وحدث استقرار لاحق بالطول بدلالة الزمن.



الشكل (6) مقدار التقلص الطولي بعد التصلب الحاصل لمركبات UPR الحاوية على نسب مختلفة من نفايات بودرة الرخام ($D < 75 \mu m$)

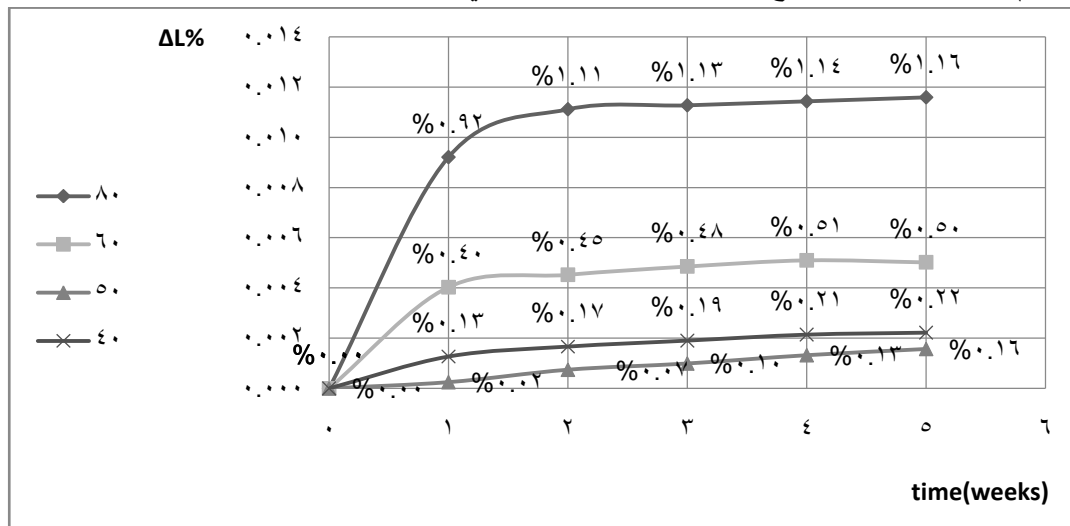
كما ويشير الشكل (6) أيضا إلى وجود تأثيرات متباينة لنسبة المالى المستخدم حيث نلاحظ أن القيم العظمى للانكماش الطولي تعود لتلك المركبات الحاوية على نسبة عظمى من بودرة الرخام وهي في الشكل (6) تعود للنسبة (80%) حيث تبلغ قيمة التقلص الطولي (3.97%)، وإن أقل قيمة للانكماش الطولي (1.41%) تعود للمركبات الحاوية على (40%) من هذه البودرة، وهذا يحتاج لدراسة معمقة أكثر كي نستطيع تقديم التفسيرات الملائمة. إن تحليل نتائج الشكل (6) تظهر أن ازدياد نسبة نفايات بودرة الرخام، كمادة مألثة، يسبب زيادة في مقدار التقلص الطولي للعينات الاسطوانية. وبشكل مشابه يظهر الشكل (7) مقدار التقلص الحجمي الحاصل لمركبات UPR الحاوية على مادة مألثة وهي نفايات بودرة الرخام ($D < 75 \mu m$)، حيث نلاحظ أن مقدار التقلص الحجمي يبلغ قيم عظمى (8.93%) عند النسبة (80%) وأن أصغر القيم هي تلك التي تعود للمركبات الحاوية على (40%) من البودرة حيث تبلغ (1.41%)



الشكل (7) مقدار التقلص الحجمي بعد التصلب الحاصل في مركبات البولي استر غير المشبع الحاوية على مادة مألثة وهي نفايات بودرة الرخام ($D < 75 \mu m$)

إن هذا التأثير لبودرة الرخام يمكن تفسيره استنادا لتأثير المادة المألثة على سرعة عملية التصلب، وإلى مفهوم قدرة الترطيب للبولي استر غير المشبع حيث يلاحظ أن النسبة (40%) لها قابلية تشتت وانتشار ضمن مادة الأساس بشكل أفضل من النسبة (80%) التي يمكن لها أن تتكثرت ضمن البولي استر غير المشبع وتشكيل مزيج غير متجانس،

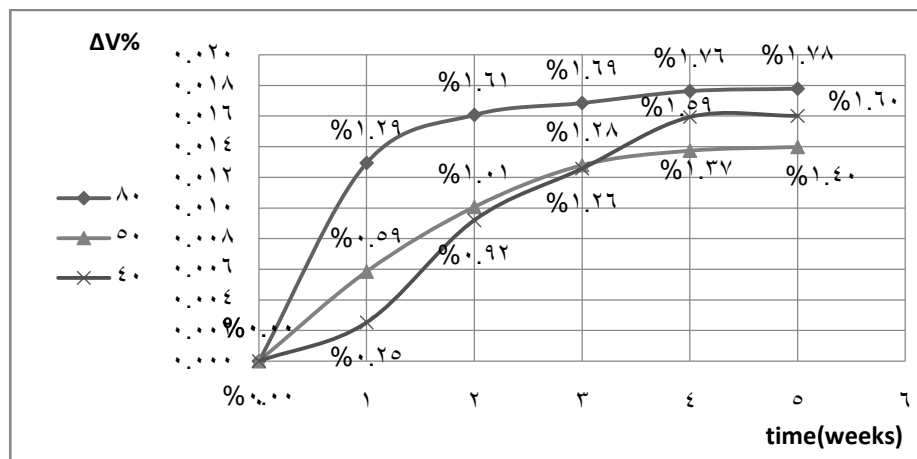
ولتأكيد هذا ينبغي إجراء دراسات موسعة ميكروسكوبية، كما يلاحظ من الشكلين (6،7) أن تأثير النسبة 40، 50 % على التقلص متدرج أي كلما زادت النسبة زاد التقلص ونسبة الزيادة هي حوالي 2% بين كل نسبة وأخرى. بهدف دراسة تأثير قطر حبيبات نفايات بودرة الرخام على مقدار التقلص الطولي و الحجمي لمركبات UPR عند استخدامها بنسب مختلفة فقد تم استخدام نفايات لبودرة الرخام بقطر ($75\mu\text{m} < D < 212\mu\text{m}$)، والشكل (8) يظهر تأثير جزيئات نفايات بودرة الرخام ذات القطر الكبير على منحنيات التقلص الطولي بدلالة الزمن مقدرا بالأسابيع ، وكما هو واضح من الشكل (8) حدوث زيادة بشكل عام بمقدار التقلص الطولي بزيادة نسبة المادة المألثة، حيث يوضح الشكل (8) أن النسب العالية للمادة المألثة تسبب الحصول على استقرار بمقدار التقلص الطولي بعد مضي أسبوعين من زمن التصلب الأولي (1.16%)، في حين نلاحظ أنه عند النسب المتدنية (40-50%) حدوث تزايد طفيف بمقدار التقلص الطولي بدلالة الزمن يلاحظ من الشكل (8) أيضا أن قيم التقلص الطولي تتراوح بين (0.16_0.22) بعد مرور خمس أسابيع على حدوث التصلب الابتدائي.



الشكل (8) منحنيات التقلص الطولي بعد التصلب لمركبات UPR الحاوية على نسب مختلفة من بودرة الرخام ($75\mu\text{m} < D < 212\mu\text{m}$) بدلالة الزمن

بمقارنة نتائج الشكلين (6و8) نجد أن المنحنيات متشابهة من حيث السلوك العام، ويلاحظ استقرار في قيم التقلص تقريبا بعد الأسبوع الثاني من ترك العينة بعد التصلب، كما ويوضح الشكل (8) أن قيم التقلص الطولي أصغر من مثيلاتها المبينة بالشكل (6)، والسبب في ذلك يعود إلى الاختلاف بحجم جزيئات المألث المستخدم (نفايات بودرة الرخام).

ويشكل مشابه يوضح الشكل (9) مقدار التقلص الحجمي الحاصل في العينات بدلالة الزمن لمركبات البولي استر غير المشبع الحاوية على نفايات بودرة الرخام بقطر ($75\mu\text{m} < D < 212\mu\text{m}$) حيث يلاحظ عدم استقرار في مقدار التقلص الحجمي بدلالة الزمن، مما يدل على استمرار حادثة التصلب، ويلاحظ أيضا بالمقارنة مع الشكل (7) أن قيم التقلص الحجمي أصغر بكثير من مثيلاتها العائدة للمركبات الحاوية على نفايات بودرة الرخام بقطر ($D < 75$)، وقد استثنينا النسبة 60% لوضوح الشكل لأنها متقاربة جدا مع النسبة 50%.



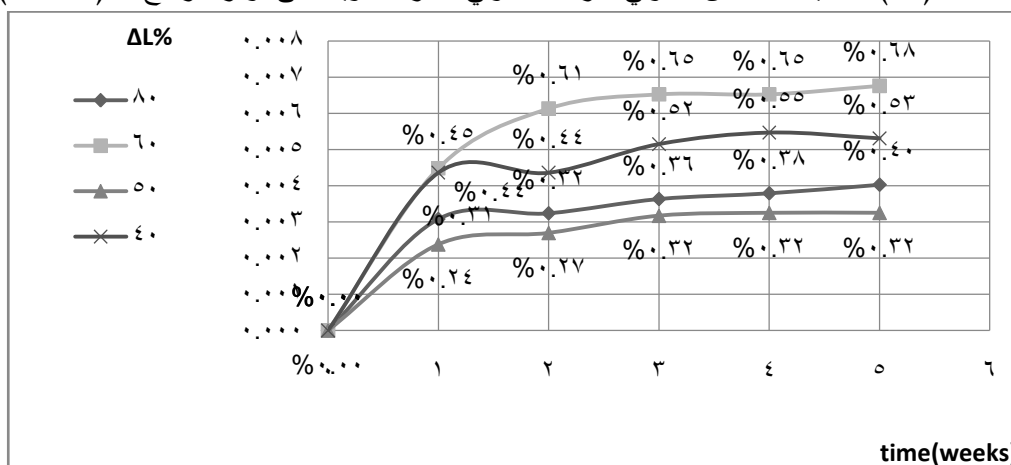
الشكل (9) مقدار التقلص الحجمي بعد التصلب الحاصل في العينات بدلالة الزمن لمركبات البولي استر غير المشبع الحاوية على نفايات بودرة الرخام ($75\mu\text{m} < D < 212\mu\text{m}$)

إن هذه النتيجة غير متوقعة فهي تظهر تأثير حجم المالى على قيم التقلصات الطولية والحجمية، وربما يعود السبب في ذلك إلى المساحات السطحية الكبيرة التي تمتلكها جزيئات البودرة الصغيرة الأقطار، كما ينبغي الإشارة إلى عدم استقرار منحنيات التقلص الحجمي العائدة لبودرة الرخام ($75\mu\text{m} < D < 212\mu\text{m}$) بدلالة الزمن، مما يعني ضرورة إجراء المراقبة لفترات زمنية أطول من المذكورة في المنحنيات والمقدرة بخمسة أسابيع.

تهدف هذه الدراسة البحثية إلى محاولة استثمار النفايات على اختلاف أنواعها، ولهذا السبب استخدمنا في بحثنا

نفايات بودرة الزجاج، الناتجة عن طحن نفايات زجاج النوافذ المنزلية، لأن الهدف الأساس يكمن في البحث عن مركبات ذات استقرار بعدي طولي وحجمي، وبما أن الزجاج من المواد المستقرة بأبعادها فقد لجأنا إلى إضافة هذه النفايات لمركبات UPR ومراقبة كل من التغير الحجمي والطولي للعينات الاسطوانية المصنعة.

يظهر الشكل (10) منحنيات التقلص الطولي لمركبات البولي استر الحاوية على بودرة الزجاج A ($D < 150$)



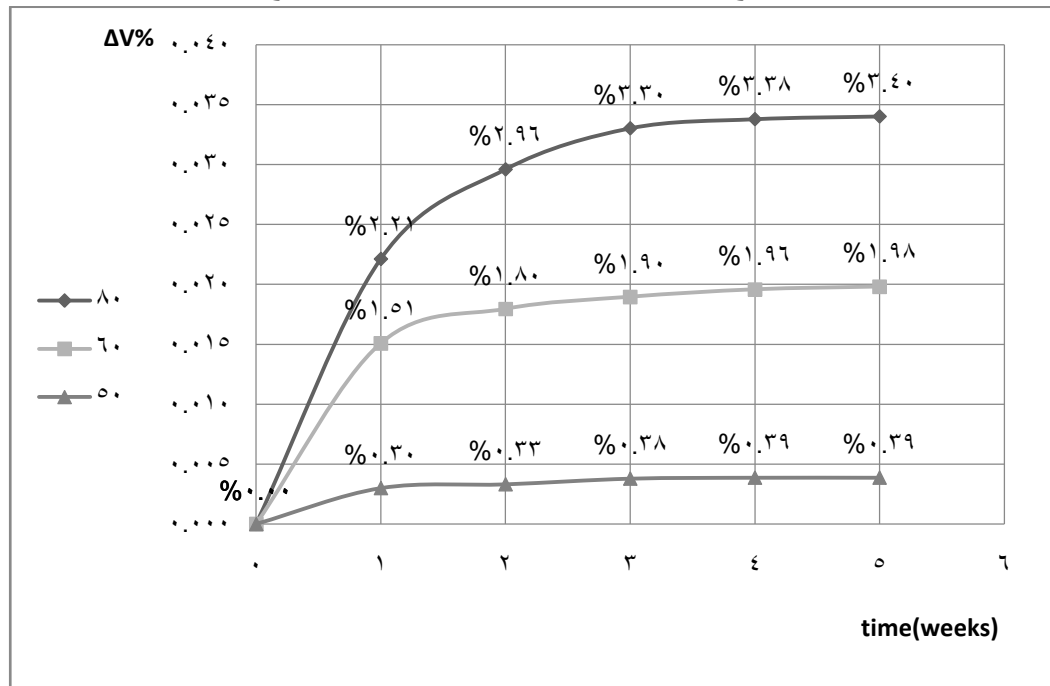
الشكل (10) منحنيات التقلص الطولي بعد التصلب لمركبات البولي استر الحاوية على بودرة الزجاج A ($D < 150$)

وكما هو واضح من الشكل (10) أن هذه المنحنيات مشابهة لتلك المنحنيات الموجودة في الأشكال (6) و(8) حيث يلاحظ ميل التقلص الطولي إلى الاستقرار تقريبا بعد ثلاثة أسابيع. بمقارنة نتائج الشكل (10) مع الشكل (8)

و (6) نلاحظ أن قيم التقلص الطولي صغيرة جدا وهي أقل من الواحد، وتبلغ أعظم قيمة لها ($\Delta l=0.68\%$) عند النسبة (60%) من بودرة الزجاج.

يبين الشكل (10) أن سلوك المنحنيات الناتجة متباين، حيث يلاحظ وجود تأثيرات متباينة لنسب بودرة الزجاج على سلوك التقلص الحجمي وأن أصغر قيمة للانكماش الطولي تعود للنسبة (50%) بودرة زجاج بعد خمسة أسابيع من حادثة التصلب الأولي، وبشكل مشابه يمكن قراءة منحنيات الشكل (11) التي تبين مقدار التقلص الحجمي لمركبات البولي استر غير المشبع الحاوية على بودرة زجاج A.

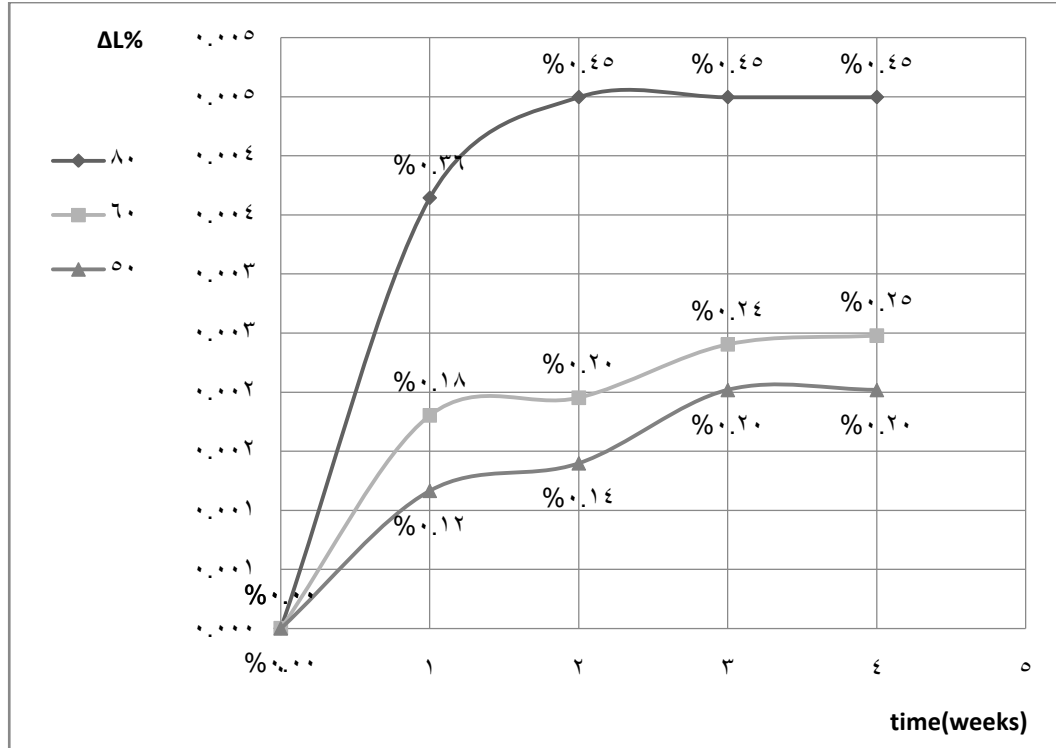
من الشكل (10) نلاحظ أيضاً التأثير المتذبذب لبودرة الزجاج حيث نلاحظ عدم انتظام بترتيب المنحنيات بدلالة نسبة بودرة الزجاج وربما يعود السبب في هذا إلى الصعوبات التي تعرضنا لها عند إضافة بودرة الزجاج حيث بينت التجربة حدوث ترسب لجزيئات الزجاج وهذا ما يفسر التذبذب بترتيب منحنيات التقلص الحجمي. ينبغي أن نشير هنا أنه عند استخدام ناتج عملية طحن الزجاج مباشرة فإن ظاهرة ترسب الزجاج في قعر العبوات المستخدمة في تحضير عينات الاختبار كانت واضحة بالعين المجردة، والسبب في هذا يعود إلى الاختلاف الكبير بين كثافة الزجاج وكثافة UPR، وقد أظهرت التجربة إن فرز الزجاج بناءً على قطر الجزيئات مكننا من تحقيق مزج مقبول للمركبات المدروسة.



الشكل (11) يبين مقدار التقلص الحجمي بعد التصلب لمركبات البولي استر غير المشبع الحاوية على بودرة زجاج A ($D < 150$)

يظهر الشكل (11) أن مقدار التقلص الحجمي يبلغ (3.4%) عند النسبة (80%) بودرة زجاج A بعد مضي خمسة أسابيع على التصلب الأولي، كما أن المنحنيات تميل إلى الاستقرار تقريبا بعد مضي ثلاثة أسابيع على حادثة التصلب الأولي، وقد كانت قيم المنحني 40%، 50% متقاربة حتى درجة الانطباق فاستثنينا النسبة 40% لوضوح الشكل فقط.

بهدف قراءة تأثير حجم بودرة الزجاج على هذه الخصائص المدروسة، استخدم بودرة زجاج B أفطار الجزيئات ($150\mu\text{m} < D < 300\mu\text{m}$)، ويوضح الشكل (12) منحنيات العلاقة بين مقدار النسبة المئوية للانكماش الطولي بدلالة الزمن بعد حادثة التصلب الأولي



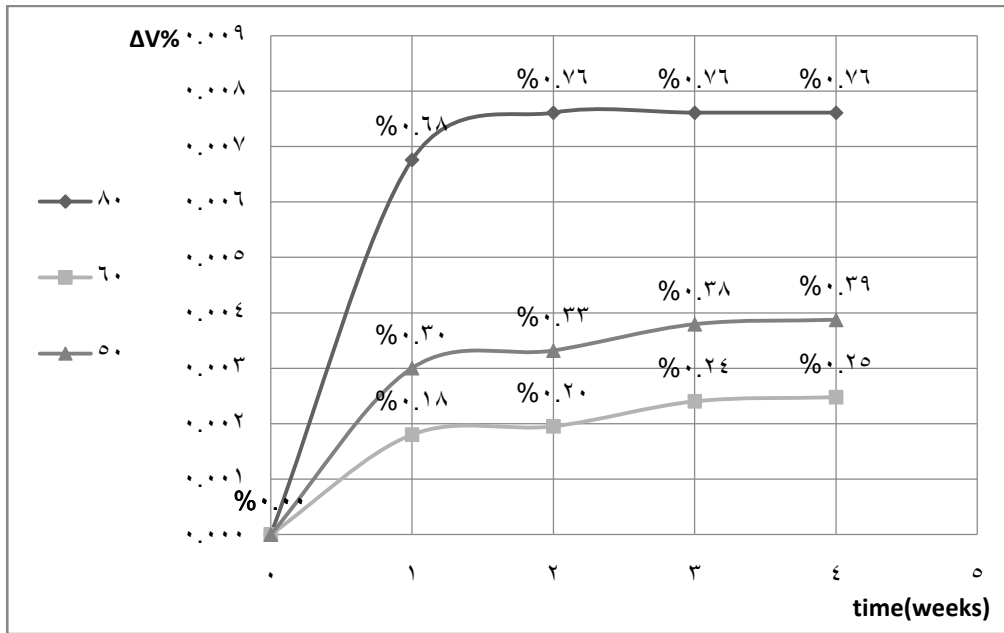
الشكل (12) منحنيات تغير النسبة المئوية للانكماش الطولي لعينات البولي استر بعد التصلب الحاوية على بودرة الزجاج B ($150\mu\text{m} < D < 300\mu\text{m}$) بدلالة الزمن بعد حادثة التصلب الأولي

ومن الشكل (12) نلاحظ ميل المنحنيات للاستقرار بعد الأسبوع الثالث وأن أصغر قيمة للانكماش الطولي تعود للمركبات الحاوية على (50%) بودرة زجاج B في حين تبلغ قيمة التقلص الطولي (0.45%) عند النسبة (80%) بودرة زجاج B.

بمقارنة قيم منحنيات الشكل (12) مع منحنيات الشكل (6) و(8) و(10) نرى أن زيادة قطر بودرة الزجاج، على الرغم من المحافظة على النسبة الوزنية المضافة، تمتلك أصغر قيم للانكماش الطولي في مركبات البولي استر غير المشبع.

يبين الشكل (13) منحنيات تغير التقلص الحجمي لمركبات البولي استر الحاوية على بودرة زجاج B بدلالة الزمن بعد حادثة التصلب الأولي.

وكما هو ملاحظ من الشكل (13) ميل المنحنيات إلى الاستقرار بعد الأسبوع الثالث من عملية التصلب الأولي ومن الملفت للنظر هنا أنه بمقارنة منحنيات الشكل (7) (9) (11) مع منحنيات الشكل (13) نلاحظ أن أدنى قيم للانكماش الحجمي تعود للمركبات الحاوية على بودرة زجاج نوع B وهذا يوضح أن زيادة قطر بودرة الزجاج في البولي استر غير المشبع يساهم بشكل أو آخر بتقليل التقلص الطولي والحجمي.



الشكل (13) منحنيات تغير التقلص الحجمي لمركبات البولي استر بعد التصلب الحاوية على بودرة زجاج B
(150µm < D < 300µm) بدلالة الزمن بعد حادثة التصلب الأولي

الاستنتاجات والتوصيات:

- استنادا إلى النتائج التجريبية نرى أنه من الضروري دراسة التقلص الحجمي والطولي أثناء وبعد التصلب ليتم أخذ هذه القيم بعين الاعتبار أثناء تصميم المنتجات بحيث نصل للأبعاد المطلوبة بعد زمن معين من انتهاء التصلب.
- إن الاختلاف بطبيعة المادة المضافة، وينسب هذه المواد في المزيج، بيدي تأثيرا واضحا في منحنيات التقلص الحجمي والطولي، الأمر الذي يعني بالضرورة مراقبة تأثير مادة الإضافة على مثل هذه الخواص مهما كانت نسبتها.
- ونوصي بالبحث بدقة عن نسب كل من المواد البادئة والمسرعة التي تسمح بإنتاج منتجات ثخينة الجدران دون حدوث تشوهات حرارية واضحة المعالم ضمن كتلة المنتج النهائي.
- ضرورة إعادة الدراسة السابقة الذكر على مركبات البولي استر غير المشبع المسلحة بألياف زجاجية قصيرة ودراسة تأثير المعالجة الحرارية لما لهذا الموضوع من أثر على الخصائص المدروسة أثناء استخدام مثل هذه المواد في صناعة النماذج الخاصة بالسباكة كي يتم تجنب التفاوتات بالأبعاد.
- إجراء دراسات موسعة ميكروسكوبية لتوضيح توزيع المادة المضافة مهما كانت نسبتها ضمن البولي استر غير المشبع وتأثيرها على الخواص المدروسة.

المراجع:

1. P.J.SCHUBEL, WARRIOR; C.D.RUDD. *Surface quality prediction of thermoset composite structures using geometric simulation tools* . Plastic, Rubber and Composites, 2007, 36 (10): p.428-437.
2. D.A.T,G.J.PEARSON, M.BRADEN, AND P.V.COVENY. *Prediction of polymerization shrinkage using molecular modeling*. *Journal of polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2003, 41: p.528-548.

3. T.GARSTKAN,ERSOY,K.D.POTTER ,M.R.WISNOM.*In situ measurements of through – the – thickness strains during processing of AS/4 8552 composite*.Composites :Part A,2007,38:P.2517-2526.
4. K.P.PANG JK ,GILLHAM.*Anomalous behavior of cured epoxy resins:Density at room temperature versus time and temperature of cure* .Journal of Applied Polymer Science,1989,37(7):p.1969-1991.
5. J.P.FOUASSIER JF,RABEK.*Radiation curing in polymer science and technology*.Vol.1:Fundamentals and Methods,1993: Kluwer Academic Publishers.
6. I.C.CHOY DJ,PLAZEK.*The physical properties of bisphenol A-based epoxy resins during and after curing*. Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics ,1986, 24:p.1303-1320.
7. P.PRASATYA GB, MCKENNA,S.L.SIMON.*A Viscoelastic Model for Predicting Isotropic Residual Stresses in Thermosetting Materials: Effects of Processing Parameters* .*Journal of Composite Materials*.2001,35(10):p.826-848.
8. K.F.SCHOCH J,P.A.PANACKAL,P.P.FRANK.*Real time measurement of resin shrinkage during cure*.Thermochemica Acta.2004,p.115-118.
9. M.HAYATY MH,BEHESHTY.*Shrinkage,cure characterization and processing of unsaturated polyester resin containing PVAc low_profile additive*.Iranian Polymer Journal,2004,13(5):p.389-396.
10. M.HAIDER P,HUBERT,L.LESSARD.*Cure shrinkage characterization and modeling of a polyester resin containing low profile additives*.Composites :Part A,2007,38:p.994-1009.
11. P.J.SCHUBEL NA,WARRIOR,K.N.KENDALL,C.D.RUDD.*Characterisation of Thermoset Laminates for Cosmetic Automotive Applications:Part 1-Surface Characterisation* .Composites: Part A,2006,37:p.1734-1746.
12. H.YU SG,MHAISILKAR,E.H.WONG.*Cure shrinkage measurement of nonconductive adhesives by means of a thermomechanical analyzer* .Journal Of Electronic Material ,2005,34(8):p.1177-1182.
13. PENN RW. *A recording dilatometer for measuring polymerization shrinkage*.Dental Materials ,1986,2:p.78-79.
14. BEKKEDAHL N.NBS Journal of Research ,1949,42(145-156).
15. I.B.LEEA BH,CHOA,H.H.SONA,C.M.UMA,B.S.LIMB.*The effect of consistency, specimen geometry and a dhesion on the axial polymerization shrinkage measurement of light cured composites*.Dental Materials ,2006,22:p.1071-1079.
16. الأزكي، عامر. *تحسين الخواص الميكانيكية – الفيزيائية لمركبات البولي استر غير المشبع المسلح بالألياف الزجاجية المخصصة لصناعة الزوارق*. جامعة تشرين، سوريا، 2008-2009 .
17. D.U.SHAH,P.J.SCHUBEL.*Evaluation of Cure Shrinkage Measurement Techniques for Thermosetting Resins*. Faculty of Engineering, University of Nottingham, UniversityPark, Nottingham,2010, p.2-6.
18. KUPPUSAMY.R.R.P. *Influence of curing agents on gelation and exotherm behaviour of an unsaturated polyester resin*.Bulletin of Materials Science,India, 2013, pp. 1217–1224.