مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الهندسية المجلد (38) العدد (4) 2016
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Engineering Sciences Series Vol. (38) No. (4) 2016

تأثير المادة البادئة والمادة المسرعة على الخواص الميكانيكية للبولي استر غير المشبع

عامر الأزكي*

(تاريخ الإيداع 28 / 3 / 2016. قُبِل للنشر في 15/ 8 / 2016)

□ ملخّص □

يهدف البحث إلى دراسة تأثير مواد الإضافة (الميثيل إيثيل كيتون بيروكسيد MEKP + الكوبالت نفتنات) على القيم المميزة لمنحنيات الشد (إجهاد الشد والاستطالة النسبية عند التحطم) لعينات من البولي استر غير المشبع، المسلحة وغير المسلحة بطبقة من الألياف الزجاجية العشوائية.

أظهرت نتائج الاختبارات أن البارامترات المدروسة (إجهاد الشد والإستطالة النسبية عند التحطم) تتأثر بوضوح بمواد الإضافة وأن النسب المثلى للعينات غير المسلحة المحضرة على البارد هي: (1% MEKP + 1% Cobalt Naphthenate) و (0.8% MEKP + 1% Cobalt Naphthenate) وللعينات المسلحة بطبقة من الألياف الزجاجية والمحضرة على البارد هي: (1% MEKP + 0.8% Cobalt Naphthenate) و (0.2–0.4) % ((MEKP + 1% Cobalt Naphthenate).

أظهرت الاختبارات أيضاً أن أفضل قيم للشد عند التحطم يمكن الحصول عليها عند تحضير العينات على الساخن بدرجة حرارة 100 C° وذلك بعد حدوث التصلب في الفرن والمعالجة الحرارية عند هذه الدرجة لمدة زمنية 15 min.

* ماجستير –قسم هندسة التصميم والإنتاج – كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الهندسية المجلد (38) العدد (4) 2016
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Engineering Sciences Series Vol. (38) No. (4) 2016

The effect of catalyst and accelerator on mechanical properties Of Unsaturated Polyester Resin (UPR)

Amer Al Azki*

(Received 28 / 3 / 2016. Accepted 15 / 8 / 2016)

□ ABSTRACT □

This search aims to study the effect of additive materials (Ethyl Methyl Keton Peroxide MEKP , Cobalt Naphthenate) at the important values of (stress-strain) curves (stress and elongation at break) for the preparing specimens from reinforced and non-reinforced with fiber glass unsaturated polyester resin.

The result showed that the investigated parameters are clearly affected with using additive materials and the optimum concentration for non-reinforced specimens which was curing in room temperature was (1% MEKP + 1% Cobalt Naphthenate) and (0.8% MEKP + 1% Cobalt Naphthenate), and for reinforced specimens with fiber glass was:(1% MEKP + 0.8% Cobalt Naphthenate) and ((0.2-0.4) % MEKP + 1% Cobalt Naphthenate).

The results showed also that it is possible to get the better values of tensile stress at break when the specimens was curing in oven at 100 C^{o} and treated at this temperature for 15 min

*Master in Department of Design and Production, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Tishreen University, Syria,

مقدمة:

يتألف البولي استر غير المشبع UPR من البولي استر الخطي الحاوي على كمية مختلفة من مونومير التشابك cross – linking ، التي تتراوح نسبته عادة بين 33% و 45% وذلك استناداً للزوجة الريزين المطلوبة والغاية التصنيعية المخصص لها، ومن المادة المانعة للتفاعل inhibitor التي تستخدم عادة لمنع حدوث أي تفاعلات تشابك في الريزين خلال فترة التخزين، ويعتبر مونومير الستيارين styrene أكثر أنواع المونوميرات المستخدمة في UPR [1]

أهمية البحث وأهدافه:

تحدد الخواص الميكانيكية للبولي استر المتصلب بدرجة الحرارة الأكسوثرمية العظمى وبزمن الوصول إليها من خلال تفاعلات التشابك التي تؤدي إلى تصلب UPR وتحوله إلى كتلة صلبة غير قابلة للتليين، وحالما يتم تحريض تشكل الجذور الحرة بواسطة مادة بادئة Catalyst تبدأ عملية البلمرة، وتقوم الحرارة المتولدة عن بدأ التفاعلات بتنشيط عملية التشابك، ويتجلى ذلك بزيادة لزوجة المزيج وانخفاض في سيولته ، وبالنهاية فإنه عند الوصول إلى درجة الحرارة العظمى فإن البوليمير يكون قد تصلب.

تظهر بعض الدراسات [2] أن تصلب مركبات UPR على البارد يتطلب زمناً طويل نسبياً، من أسبوع حتى عدة أسابيع وذلك استناداً لنسب المواد الإضافة المستخدمة في المزيج، ، وأن زمن الوصول إلى درجات الحرارة العظمى على منحنيات التصلب تشير فقط إلى حدوث تصلب أكبر بقليل من 90%، وعلى الرغم من ذلك فإن منحنيات التصلب تعتبر دليلاً هاماً على حدوث التصلب ، وأساساً حقيقياً للبحث عن النظام التكنولوجي الأمثل لعملية التشكيل.

تثبت الدراسات أيضاً [3] أن مواد الإضافة في مركبات UPR ، مهما بلغت نسبتها، تؤثر بشكل واضح على البارامترات الأساسية لمنحنيات التصلب، وأن استخدام كميات صغيرة من المادة البادئة لا يحقق التصلب الكامل لمادة UPR بدرجة حرارة الغرفة، لأن تشكل الجذور الحرة اللازم لبدء عملية البلمرة يكون بطيئاً جداً، كما تظهر أنه لزيادة سرعة تشكل الجذور ينبغي زيادة كمية المادة البادئة المستخدمة [4]، أو مزج كمية مناسبة منها مع مادة مسرعة مثل الكوبالت نفتنات أو الكوبالت أوكتوات، بهدف تسريع وتعزيز تفاعلات البلمرة في المزيج، ونتيجة لذلك ترتفع درجة الحرارة الأكسوثرمية العظمى

يسبب الإفراط بزيادة نسبة كل من المادة البادئة والمسرعة للبولي استر غير المشبع UPR حدوث إفراط بدرجة الحرارة الأكسوثرمية (Overly exothermic)، وهذا بدوره يؤدي لنشوء مشاكل عديدة تتمثل بحدوث التقلص Shrinkage وبتشكل تشققات بنيوية Cracking [5].

تشير الدراسات [6] إلى أن استخدام كمية صغيرة من المادة البادئة قد يسبب التصلب غير الكامل بسبب عجز هذه الكمية عن تأمين الجذور الحرة اللازمة لنشوء الروابط العرضية بين جزيئات البولي استر غير المشبعة، وهذا بالواقع ينعكس سلباً على كثافة هذه الروابط، وبالتالي على مجمل الخواص الميكانيكية، كما تشير أيضاً إلى أن النسبة بين الأحماض المشبعة وغير المشبعة في UPR ترتبط ارتباطاً وثيقاً بكثافة الروابط العرضية المحتملة الحدوث بين جزيئات UPR ولهذا السبب فإنه من الضروري تحديد نسب المواد المضافة(البادئة والمسرعة) وتأثير نظام التصنيع المعتمد (على البارد – على الساخن) كي نتمكن من الحصول على المنتج النهائي بالخواص الفيزيائية – الميكانيكية المطلوبة.

استناداً للدراسة النظرية السابقة الذكر عمدنا في بحثنا هذا إلى دراسة تأثير المادة البادئة MEKP والمادة المسرعة، الكوبالت نفتنات، على الخواص الميكانيكية الممثلة بقيم إجهاد الشد والاستطالة النسبية عند التحطم بهدف الاختيار الأمثل لنسب مواد الإضافة الداخلة في تركيب مركبات البولي استر غير المشبع غير المسلحة والمسلحة بطبقة من نسيج من الألياف الزجاجية العشوائية.

طرائق البحث ومواده:

1 - مادة البولي أستر غير المشبع(Unsaturated polyester resin) إنتاج شركة Zhejiang Tianhe Resin Co Ltd- Made in China ولها المواصفات التالية للمركبات التي تحوي على 1% (MEKP+1% cobalt nafthanate) بدرجة حرارة الوسط المحيط عند الاختبار25C° (5):

اللون	شفاف
زمن التجلتن عند الدرجة 30^0	11 min
زمن درجة الحرارة الأكسوثرمية العظمى عند الدرجة 30^0	31 min
درجة الحرارة الأكسوثرمية العظمى عند الدرجة 30^0	118 C°
اللزوجة عند الدرجة 30^0	400- 600 MPa. S

2 - المادة البادئة: بيروكسيد الميثيل إيثيل كيتون (MEKP) - نوع Butanox -M-50

3 - المادة المسرعة: محلول الكوبالت نفتنات الحاوي على نسبة 6% كوبالت.

طريقة الاختبار والأدوات المستخدمة في البحث

تم تقطيع عينات اختبار الشد من ألواح من البولي استر غير المشبع المحضرة بطريقة السكب للمركبات غير المسلحة بالألياف الزجاجية ومن الألواح المحضرة بطريقة الدهان اليدوي (Hand-layup) حيث تم مد طبقة من البولي استر غير المشبع بوساطة فرشاة دهان يدوية على لوح زجاجي، ومن ثم مد طبقة من نسيج الألياف الزجاجية العشوائية يليها طبقة أخرى من البولي استر بوساطة بالفرشاة فوق طبقة النسيج الليفي.

تم اقتطاع عينات اختبار الشد بأبعاد mm (200 x 20) وفق المواصفة القياسية (ASTM D638) وبعد ذلك تركت العينات بدرجة حرارة الغرفة (وسطياً حوالي C° 20) لإستكمال التصلب قبل إجراء اختبار الشد لمدة شهرين على الأقل.

تم تحضير نوع آخر من الألواح المسلحة بالألياف الزجاجية ضمن فرن حراري محكم الإغلاق بدرجة حرارة C° 100 حيث وضعت العينات لتتصلب في الفرن منذ اللحظة الأولى وبعد ذلك أجريت معالجة حرارية لها لأزمنة مختلفة min (15, 30, 45, 60).

أجريت اختبارات الشد على آلة نوع

instron corporation (series IX automated materials testing system 1.38) واعتمدت سرعة الشد بما يتوافق والمواصفة القياسية العالمية 2 mm|min

النتائج والمناقشة

أظهرت النتائج الأولية أن منحنيات التصلب تتأثر بوضوح باختلاف نسب المادة البادئة MEKP والمادة المسرعة المستخدمة Cobalt Naphthenate، وأن تأثير هذه النسب يظهر بوضوح على سرعة عملية تصلب مادة البولي استر غير المشبع، ويوضح الجدول (1) تأثير نسب كل من المادة البادئة والمسرعة على قيم كل من زمن التجلتن وزمن الوصول إلى درجة الحرارة العظمى ودرجة الحرارة العظمى الناتجة في المزيج عند انتهاء التصلب.

الجدول (1) – تأثير نسب المادة البادئة والمسرعة على القيم المميزة لمنحنيات التصلب

Time (min)				
MEKP (%)		1%	1.25%	1.5%
Gel Time (min)	at 0.2% cobalt naphthenate	21	10	5
	at 1% cobalt naphthenate	11	5	3
Peak Time (min)	at 0.2% cobalt naphthenate	44	28	28
	at 1% cobalt naphthenate	31	21	20
T max (C°)	at 0.2% cobalt naphthenate	103	114	115
	at 1 % cobalt naphthenate	118	118	128

يلاحظ بوضوح من الجدول (1) تأثير المادة البادئة MEKP على الأزمنة المميزة لمنحنيات التصلب حيث يلاحظ انخفاض زمن التجلتن (gel time) بشكل كبير عند زيادة نسبة البيروكسيد من 1% حتى 1.5 % وعند نسب عالية ومنخفضة لمادة الكوبالت نفتنات، وأن مقدار الانخفاض الحاصل في هذا الزمن يعادل تقريباً النصف عند ازدياد كمية البيروكسيد بنسبة 0.25 %، وهذه النتيجة مهمة من الناحية العملية لأنها تؤكد على ضرورة الاختيار الأمثل لنسبة البيروكسيد بما يتوافق وطبيعة عملية التشكيل المراد القيام بها. يبين الجدول (1) أيضاً أن تأثير نسبة البيروكسيد على زمن انتهاء التفاعل (peak exothermic time) يبدو واضحاً عند مقارنة نتائج النسبتين (1.25%, 1%) بيروكسيد حيث يلاحظ انخفاض واضح بزمن انتهاء التفاعل وثباته عند ازدياد نسبة البيروكسيد عن 1.25 %، وهذه النتيجة أيضاً مهمة من الناحية العملية لأنها ترتبط مباشرة بزمن دورة الإنتاج، وتعبر بشكل أساسي عن دور نسبة البيروكسيد على زمن نضج المزيج.

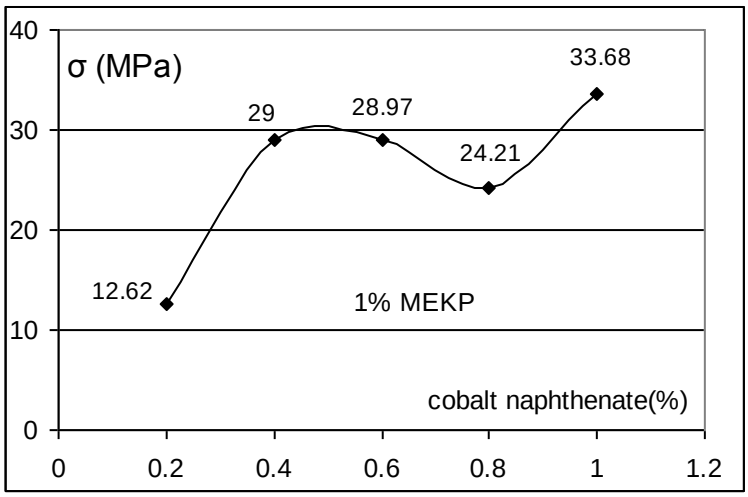
تظهر النتائج الواردة بالجدول (1) أيضاً أن زيادة نسبة البيروكسيد يؤدى إلى زيادة درجة الحرارة العظمى الناتجة عن التفاعلات الكيميائية الحاصلة بين مكونات المزيج، ويبدو هذا التأثير جلياً عند النسبة المنخفضة لمادة الكوبالت نفتنات (0.2%) حيث تزداد درجة حرارة نضج المزيج تقريباً بمقدار (10C°) عند تغير نسبة البيروكسيد ضمن المجال MEKP (1% → 1.5%)، ونفس الزيادة يمكن ملاحظتها عند ارتفاع نسبة الكوبالت نفتنات حتى (1%)، ومن الضروري ذكره هنا أن ارتفاع نسبة الكوبالت يؤدي إلى زيادة T_{max}.

تظهر الدراسات [7] أن نسب كل من المادة البادئة والمسرعة المعتمدة تتراوح من (0.2 – 1) % للمادة المسرعة وبنسبة للمادة البادئة تتراوح من 1% حتى 2%، والسبب في تأرجح هذه النسب يعود إلى اختلاف التطبيقات العملية لمزيج UPR، فإذا كان الهدف هو تأمين مزيج للاستخدام في صناعة القوارب، أي وجود مساحات سطحية كبيرة، عند استخدام طريقة الدهان اليدوي (Hand–layup) أو البخ اليدوي (Spray–layup) فإن السعي لتحقيق

أزمنة تصلب كبيرة، أحياناً ساعتين يعتبر هدفاً أساسياً، أما إذا كان الهدف تحقيق تصلب سريع للمزيج، كما هو الحال عند استخدام آلات الحقن، فإن التصلب السريع يعتبر ضرورة تكنولوجية وعندها نعمد إلى استخدام النسب العالية.

تتصف مواد البولي استر بشكل عام بأنها تمتلك خواص فيزيائية – ميكانيكية ممتازة، كما وتختص كل مادة بخواصها النوعية التي تميزها عن الأخرى، والسبب في هذا هو الاختلاف الحاصل بالتركيب الكيميائي ولاسيما بنوعية ونسب الأحماض المشبعة وغير المشبعة المستخدمة في تحضير البولي استر غير المشبع، وبنوع المونومير المضاف كمادة شابكة بين جزيئات UPR والذي يكسبها اللزوجة الخاصة بها والمناسبة للعملية التكنولوجية المخصصة لها، إضافة لهذه العوامل فإن تحديد النسب المثلى لكل من المادة البادئة والمسرعة والبحث عن أسلوب التصنيع المناسب يعتبران أمران هامان في البحث عن الشروط التي تحقق الخواص الميكانيكية الممتازة للمنتج النهائي.

يظهر الشكل (1) منحني تأثير نسبة المادة المسرعة، الكوبالت نفتنات، على إجهاد الشد وذلك عند نسبة ثابتة للمادة البادئة 1% وذلك لمركبات البولي استر غير المشبع وغير المسلحة المتصلبة على البارد. كما هو واضح من الشكل أن زيادة نسبة الكوبالت نفتنات يحسن بوضوح قيم إجهاد الشد عند الانقطاع وأن أفضل القيم يتم الحصول عليها عند النسبة 1% كما ويلاحظ حدوث استقرار نسبي تقريباً للقيم الواقعة ضمن المجال من 0.4% حتى 1% والسبب في ذلك ينحصر بالدور الأساسي للمادة المسرعة التي تساهم بشكل أساسي فقط بتسريع إنتاج الجذور الحرة اللازمة لعملية التشابك.



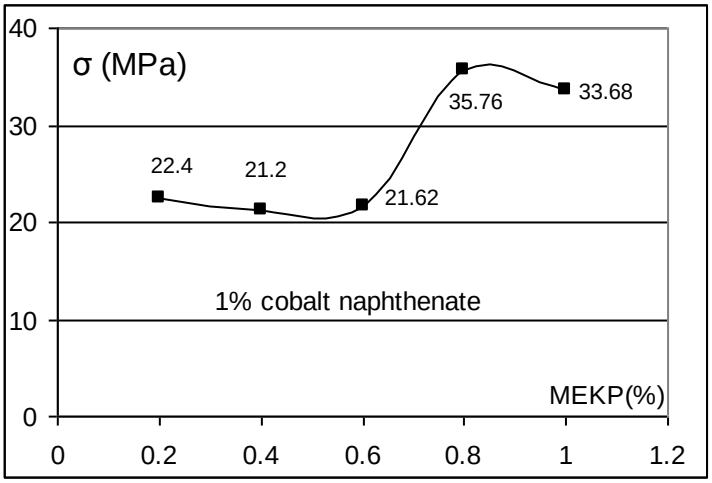
الشكل (1) منحني تغير إجهاد الشد عند التحطم لعينات مصنوعة من البولي استر غير المشبع وغير المسلحة بألياف زجاجية بدلالة نسبة الكوبالت نفتنات التصلب على البارد – أجري الاختبار بعد مرور شهرين على تحضير العينات

تظهر هذه النتيجة بوضوح أنه يمكن استخدام نسب منخفضة من الكوبالت نفتنات تبدأ من 0.4% وبما أن النسبة 1% تحقق أعلى قيم لإجهاد الشد عند الانقطاع فقد اعتمدت لتكون نسبة أساسية لمختلف عينات البحث.

أن الكوبالت نفتنات هي إحدى مكونات المزيج ولهذا السبب كان من الضروري استقراء تأثير المادة البادئة المستخدمة بالبحث وهي مادة الميتيل ايتيل كيتون بيروكسيد (MEKP) على إجهاد الشد عند الانقطاع لكون هذه

المادة تعتبر المنتج الأساسي للجذور الحرة بين مونومير الستيارين وجزيئات البولي استر غير المشبع، وهي التي تساهم بشكل رئيسي بتشكيل البنية الفراغية الثلاثية الأبعاد اللا عكوسة.

يظهر الشكل (2) منحني تغير إجهاد الشد عند الانقطاع بدلالة نسب البيروكسيد MEKP وذلك عند نسبة ثابتة للكوبالت نفتنات 1%، وكما هو واضح من الشكل حدوث تحسن بقيم إجهاد الشد عند الانقطاع عند النسبتين 0.8% و 1% MEKP وأن قيم إجهاد الشد تبقى ثابتة تقريباً حتى النسبة 0.6% MEKP.



الشكل (2) منحني تغير إجهاد الشد عند التحطم لعينات مصنوعة من البولي استر غير المشبع وغير المسلحة بألياف زجاجية بدلالة نسبة MEKP
التصلب على البارد – أجري الاختبار بعد مرور شهرين على تحضير العينات

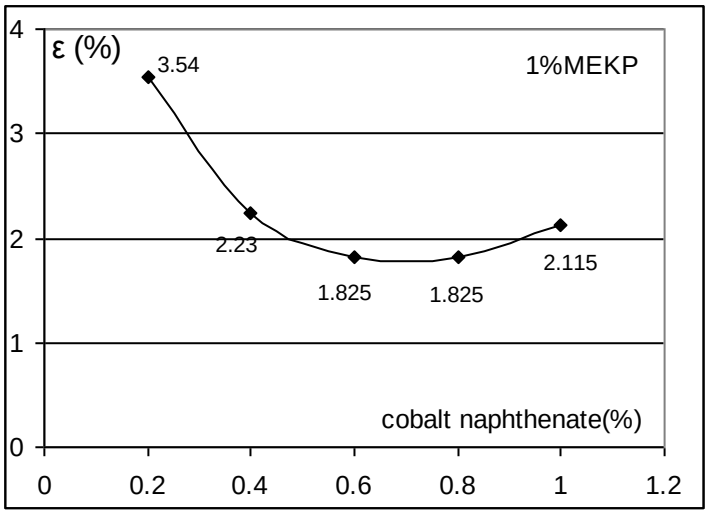
يمكن القول من خلال مناقشة منحنيات الشد عند التحطم المبينة بالشكلين (1,2) أن النسب التي تحقق أفضل قيم لإجهاد الشد عند الانقطاع هي:

1 – (1% MEKP + 1% Cobalt Naphthenate)

2 – (0.8% MEKP + 1% Cobalt Naphthenate)

ولهذا السبب اعتمدت هذه النسب في الدراسات المقبلة عند تحضير عينات الشد المسلحة بالألياف الزجاجية.

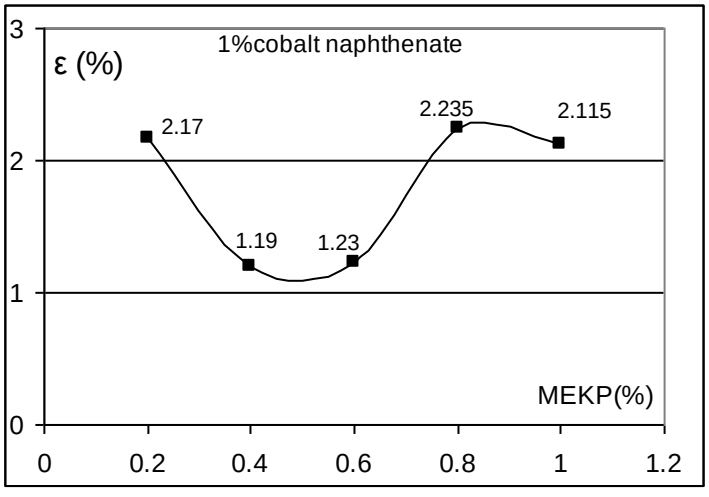
أظهرت نتائج اختبار الشد أن عينات البولي استر غير المشبع قاسية وتشبه بسلوكها عند الشد الزجاج، وقد أظهرت النتائج أن قيم الانفعال النسبي تتراوح بين 1% و 3.5%، كحد أقصى، وهذا ما يعكس بالواقع صفة القصافة التي تتميز بها مثل هذه المركبات.



الشكل (3) منحني تغير الانفعال النسبي عند التحطم لعينات مصنوعة من البولي استر غير المشبع وغير المسلحة بألياف زجاجية بدلالة نسبة الكوبالت نفتنات
التصلب على البارد – أجري الاختبار بعد مرور شهرين على تحضير العينات

يظهر الشكل (3) منحني تغير الانفعال النسبي بدلالة نسب الكوبالت نفتنات للعينات المطابقة للشكل (1)، وكما هو واضح من الشكل حدوث انخفاض في قيم الاستطالة النسبية بزيادة نسبة الكوبالت نفتنات عند ثبات نسبة البيروكسيد MEKP، ويمكن استناداً لهذه النتيجة إهمال التأثير المنخفض لمادة الكوبالت نفتنات على الانفعال النسبي عند التحطم.

يظهر الشكل (4) أيضاً منحني تغير الانفعال النسبي عند التحطم بدلالة نسبة البيروكسيد وذلك عند نسبة ثابتة للمادة المسرعة 1%، وكما هو واضح من الشكل أن قيم الانفعال النسبي متقاربة وأن تأثير البيروكسيد على الانفعال النسبي صغير ويمكن إهماله.

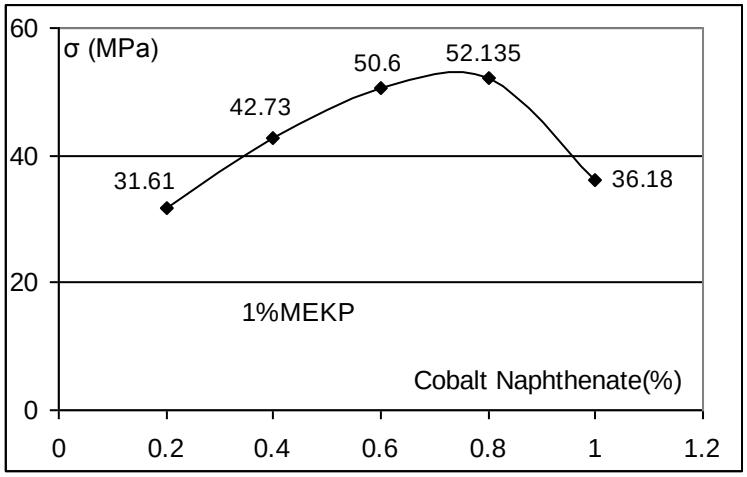


الشكل (4) منحني تغير الانفعال النسبي عند التحطم لعينات مصنوعة من البولي استر غير المشبع وغير المسلحة بألياف زجاجية بدلالة نسبة MEKP
التصلب على البارد – أجري الاختبار بعد مرور شهرين على تحضير العينات

تظهر النتائج المبينة بالشكلين (3,4) أن تأثير كل من الكوبالت نفتنات والبيروكسيد على قيم الانفعال النسبي صغير ويمكن إهماله وهذا ما يتيح العمل بحرية ضمن مجالات النسب المدروسة والاكتفاء فقط بتأثير هذه المواد على قيم إجهاد الشد عند الانقطاع وعلى منحنيات التصلب عند اختيار النسب المثلى الملائمة للعملية التكنولوجية المراد القيام بها.

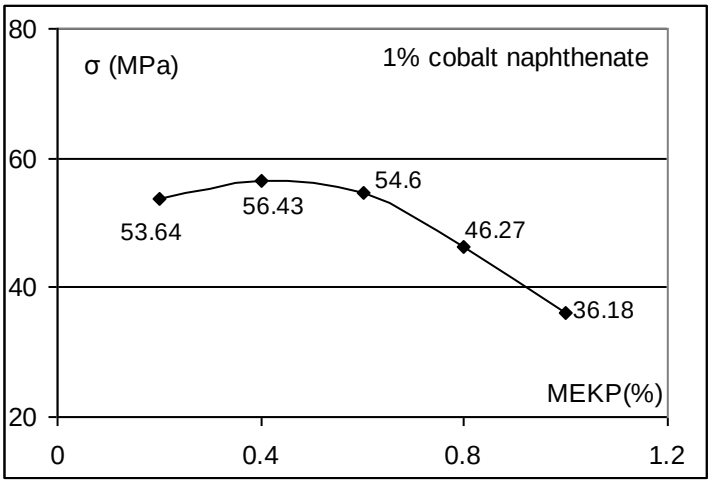
تستخدم مركبات البولي استر غير المشبع المسلحة بالألياف الزجاجية في التطبيقات الصناعية بكثرة، ولهذا السبب تم تحضير عينات على البارد مسلحة بطبقة واحدة من الألياف الزجاجية العشوائية بهدف استقراء تأثير كل من البيروكسيد والمادة المسرعة على إجهاد الشد والاستطالة النسبية عند التحطم.

يظهر الشكل (5) منحني تغير إجهاد الشد عند التحطم لعينات من البولي استر المسلح بالألياف الزجاجية بدلالة نسبة الكوبالت نفتنات، وكما هو واضح من الشكل أن أفضل القيم للإجهاد عند التحطم يتم الحصول عليها عند النسبة (0.8% Cobalt Naphthenate)، وأنه يلاحظ وجود تحسن واضح في قيم إجهاد الشد عند التحطم عند كافة النسب عند مقارنتها مع العينات غير المسلحة المبينة بالشكل (1). إن هذه النتيجة متوقعة وذلك بسبب التأثير المقوي للألياف الزجاجية الذي انعكس على خواص الشد، وهذه النتيجة تتطابق مع المصادر العلمية.



الشكل (5) منحني تغير إجهاد الشد عند التحطم لعينات مصنوعة من البولي استر غير المشبع المسلحة بطبقة من الألياف الزجاجية العشوائية بدلالة نسبة الكوبالت نفتنات التصلب على البارد – أجري الاختبار بعد مرور شهرين على تحضير العينات

من جهة أخرى يظهر الشكل (6) منحني تغير إجهاد الشد عند الانقطاع بدلالة نسبة المادة البادئة MEKP عند قيمة ثابتة لنسبة المادة المسرعة (1%)، وكما هو واضح أن قيم إجهاد الشد عند التحطم تتناقص بزيادة نسبة البيروكسيد وأن أفضل قيم يتم الحصول عليها تقع ضمن المجال من 0.2% حتى 0.6% لمادة البيروكسيد، ومن خلال مقارنة القيم المبينة بالشكلين (5,6) يلاحظ أن أصغر قيمة للشد عند الانقطاع في منحني تأثير مادة البيروكسيد، وهي الموافقة للنسبة 1% MEKP، تكون أكبر من أكبر قيمة في منحني تغير قيم الشد بدلالة تأثير الكوبالت نفتنات للعينات غير المسلحة بالألياف الزجاجية.



الشكل (6) منحني تغير إجهاد الشد عند التحطم لعينات مصنوعة من البولي استر غير المشبع المسلحة بطبقة من الألياف الزجاجية العشوائية بدلالة نسبة البيروكسيد MEKP التصلب على البارد – أجري الاختبار بعد مرور شهرين على تحضير العينات

إن هذه النتائج مهمة من الناحية التطبيقية لأنها تظهر بوضوح أن عملية التسليح بطبقة واحدة من الألياف العشوائية تضفي على العينات المنتجة خواص جديدة لا تتوفر في العينات غير المسلحة، ويتجلى ذلك بوضوح بخواص منحنيات الشد، فمن خلال مقارنة هذه المنحنيات نرى بعض التناقضات في المسار العام حيث نلاحظ أن تأثير البيروكسيد MEKP يسبب تحسناً في الشد بزيادة نسبته في العينات غير المسلحة في حين يؤدي إلى تناقص الشد في العينات المسلحة بالألياف الزجاجية، في حين أن زيادة نسبة الكوبالت تؤدي إلى حدوث تحسن واضح بالشد للعينات المسلحة وغير المسلحة بالألياف الزجاجية.

استناداً للشكلين (5,6) يمكن القول أن أفضل النسب التي تحقق قيم عالية لإجهاد الشد عند الانقطاع للعينات المسلحة بطبقة واحدة من الألياف الزجاجية العشوائية التوزيع هي:

1 – (1% MEKP + 0.8% Cobalt Naphthenate)

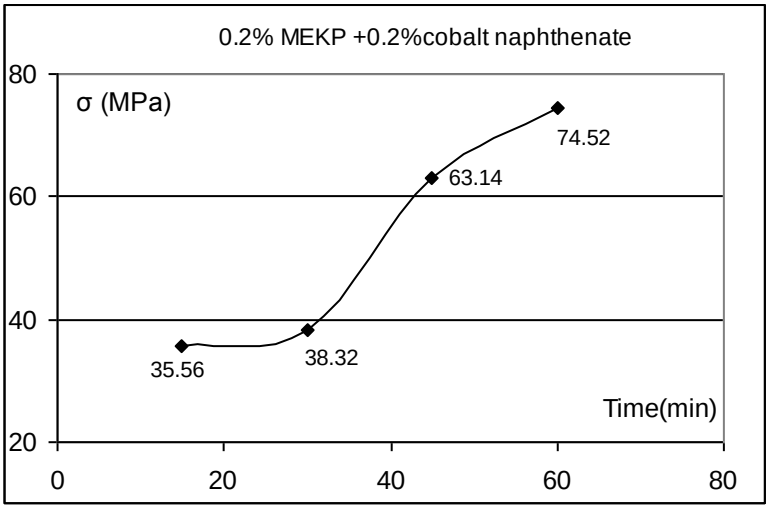
2 – ((0.2–0.4) % MEKP + 1% Cobalt Naphthenate)

وقد اعتمدت هذه النسب في بحثنا هذا أساساً في تحضير كافة العينات بالبحث.

إن الدراسات التي أجريت والمبينة بالأشكال من 1 حتى 6 أجريت عند تصلب العينات على البارد، أي بدرجة حرارة الوسط المحيط، وبهدف دراسة تأثير درجة الحرارة على قيم الشد والاستطالة النسبية عند الانقطاع تم تحضير عينات في فرن حراري وذلك بدرجة حرارة 100 C° وقد اختيرت هذه الدرجة استناداً لدرجات الحرارة المستخدمة عند تصنيع البولي استر في آلات الحقن حيث يتم عادة تسخين قوالب التشكيل حتى الدرجة المذكورة [8].

بهدف معرفة تأثير درجة الحرارة على قيم إجهاد الشد عند الانقطاع تم اختيار نسب منخفضة جداً ومتوسطة وعالية نسبياً لكل من البيروكسيد والكوبالت نفتنات، وقد أجري تحضير ومعالجة العينات حرارياً في جو أدياباتي حيث التبادل الحراري مع الوسط المحيط معدوم.

تظهر النتائج المبينة بالشكل (7) تأثير زمن المعالجة الحرارية على عينات مسلحة من البولي استر غير المشبع الحاوية على نسب ثابتة ومنخفضة من البيروكسيد والكوبالت نفتنات (0.2%+0.2%).



الشكل (7) منحني تغير إجهاد الشد عند التحطم لعينات مصنوعة من البولي استر غير المشبع المسلحة بطبقة من الألياف الزجاجية العشوائية بدلالة زمن البقاء في فرن درجة حرارته 100Cº الزمن مقاس ابتداءً من حدوث التصلب في الفرن – كافة العينات حاوية على نسبة ثابتة من البيروكسيد MEKP 0.2% ونسبة ثابتة من الكوبالت نفتنات 0.2%

كما هو واضح من الشكل (7) فإن المعالجة الحرارية بالدرجة 100Cº تسبب تحسن واضح في قيم إجهاد الشد عند الانقطاع حيث يلاحظ أن قيمة الإجهاد تتضاعف تقريباً بعد مرور زمن مقداره 1 hour على المعالجة بعد حدوث التصلب ضمن الفرن.

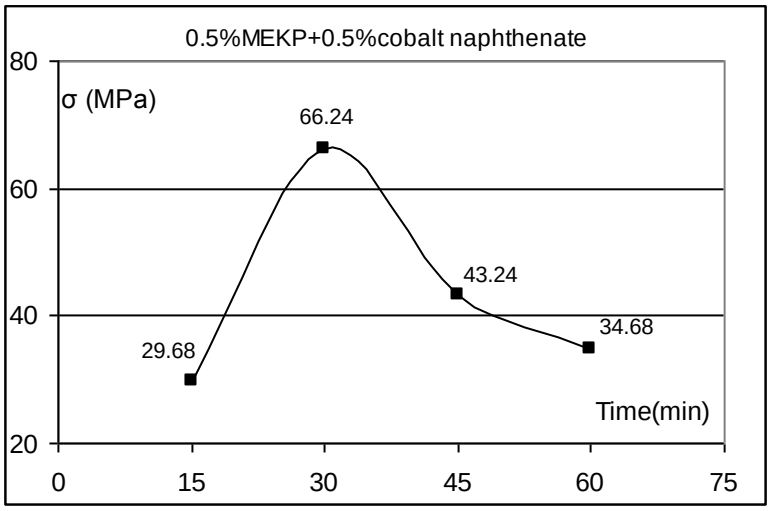
تؤكد هذه النتيجة التأثير المنخفض للنسب المختارة (0.2 % + 0.2%) على حادثة التصلب واستكمال التفاعلات، وتؤكد أيضاً على أنه عند استخدام مثل هذه النسب فإنه من الضروري إجراء التصلب على الساخن ، واستمرار التسخين لزمن محدد، كي تتمكن المادة من تحقيق التصلب المطلوب.

بهدف استقراء تأثير النسب على عملية التصلب على الساخن تم تحضير عينات بظروف مطابقة لظروف تحضير العينات الواردة بالشكل (8) إنما مع استخدام نسب أكبر لكل من المادة البادئة MEKP 0.5% وللمادة المسرعة الكوبالت نفتنات 0.5% .

كما هو واضح من الشكل (8) أن استكمال نضج المزيج بالدرجة 100 Cº عند استخدام النسب الواردة في الشكل يحتاج لزمن معالجة أصغر بالمقارنة مع النسب الواردة في الشكل (7) حيث يلاحظ أن أعظم قيمة لإجهاد الشد يتم الحصول عليها بعد زمن معالجة حرارية قدره 30 min. تظهر نتائج الشكل (8) أيضاً أنه عند إجراء التصلب على الساخن عند استخدام النسب (0.5% MEKP + 0.5% Cobalt naphthenate) فإنه يكفي بقاء العينات في الفرن 30 min للحصول على أفضل النتائج.

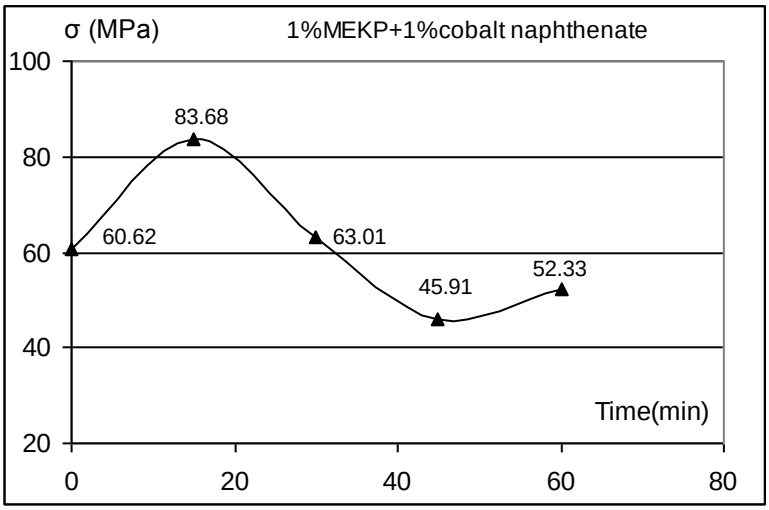
بمقارنة نتائج الشكلين (7,8) يظهر بوضوح تأثير نسب المواد المضافة التي تساهم في تحقيق التصلب على استكمال نضج المزيج، وعلى الخواص الميكانيكية للمنتج النهائي، وضرورة البحث عن النظام الأمثل الذي يحقق التصلب النهائي والكامل للبولي استر غير المشبع المستخدم في عملية التصنيع.

تؤكد نتائج الشكلين (7,8) أن زيادة نسبة البيروكسيد والكوبالت نفتنات تسرع عملياً من نضج المزيج ويتجلى ذلك بوضوح من خلال الزمن اللازم لاستكمال النضج، والذي تم الاستدلال عليه من خلال إجهاد الشد عند الانقطاع.



الشكل (8) منحني تغير إجهاد الشد عند التحطم لعينات مصنوعة من البولي استر غير المشبع المسلحة بطبقة من الألياف الزجاجية العشوائية بدلالة زمن البقاء في فرن درجة حرارته 100C° الزمن مقاس ابتداءً من حدوث التصلب في الفرن – كافة العينات حاوية على نسبة ثابتة من البيروكسيد MEKP 0.5% ونسبة ثابتة من الكوبالت نفتنات 0.5%

للتأكد من صحة النتائج الواردة في الشكلين (7,8) تم تحضير عينات أخرى من البولي استر غير المشبع المسلحة بطبقة واحدة من الألياف الزجاجية والحاوية على (1% MEKP + 1% Cobalt naphthenate) تظهر النتائج المبينة بالشكل (9) أن قيم إجهاد الشد عند التحطم تتحسن بشكل واضح عند استخدام النسب المذكورة في المزيج حيث يلاحظ ازدياد قيم إجهاد الشد لتبلغ 83.68 MPa بعد زمن معالجة حرارية قدره 15 min. تؤكد النتائج الواردة في الشكل (9) أيضاً أن استكمال نضج المزيج على الساخن يتطلب زمن أصغر بالمقارنة مع النسب الواردة في الشكلين (7,8) حيث يلاحظ استكمال نضج المزيج بعد مرور 15 min في حين تتطلب النسب المنخفضة للبيروكسيد وللمادة المسرعة أزمنة أكبر من ذلك وقد تصل إلى 1 hour.



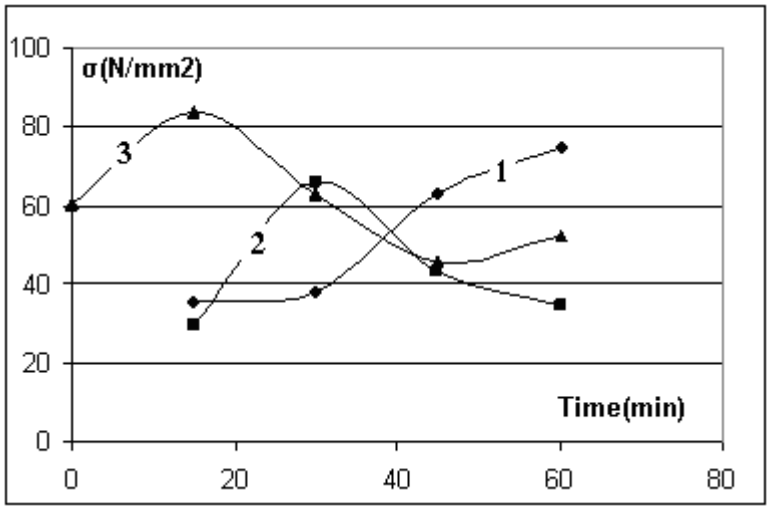
الشكل (9) منحني تغير إجهاد الشد عند التحطم لعينات مصنوعة من البولي استر غير المشبع المسلحة بطبقة من الألياف الزجاجية العشوائية بدلالة زمن البقاء في فرن درجة حرارته 100C° الزمن مقاس ابتداءً من حدوث التصلب في الفرن – كافة العينات حاوية على نسبة ثابتة من البيروكسيد MEKP % 1 ونسبة ثابتة من الكوبالت نفتنات % 1

ترتبط الخواص الميكانيكية التي يمكن الحصول عليها من مركبات البولي استر غير المشبع بشكل وثيق بمفهوم التصلب الكامل أو النضج الكامل للمزيج. تؤكد الدراسات [9] أن عملية النضج الكامل للبولي استر غير المشبع عند التصلب على البارد ممكن ولكنه يتطلب زمناً يتراوح من عدة أسابيع حتى عدة أشهر، والسبب في هذا أن نضج المزيج الذي يستدل عليه بواسطة T_{max} على منحنيات التصلب إنما تدل على حدوث النضج بنسبة تصل حتى 95% من المزيج في حين تبقى نسبة 5% غير متصلبة وتحتاج إلى زمن طويل نسبياً كي تتصلب، وتبقى في المزيج بحالة طورية تختلف عن الحالة الطورية الصلبة التي تشكل القسم الأكبر من منتج البولي استر غير المشبع، وهذا الاختلاف الطوري يسبب، في حالة عدم النضج الكامل، حالة عدم تجانس في بنية المنتج النهائي الأمر الذي يسبب انخفاض في مجمل خواصه النهائية.

استناداً لما ذكر نجد أنه عند إجراء مقارنة بين العينات المتصلبة على البارد ، على الرغم من بقائها شهرين بدرجة حرارة الجو المحيط، وبين العينات التي تم تحضيرها على الساخن أن قيم إجهاد الشد عند الانقطاع في العينات المحضرة على الساخن أكبر من مثيلاتها المحضرة على البارد الأمر الذي يؤول بالواقع إلى مفهوم عدم استكمال نضج المزيج.

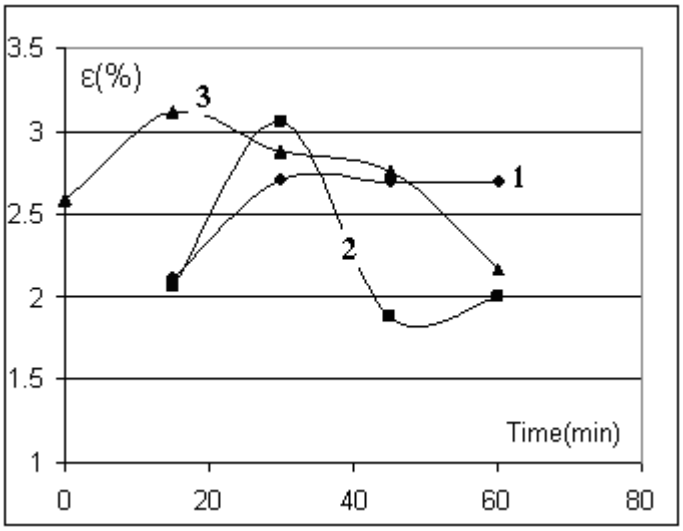
تؤول القيم العالية لإجهاد الشد عند التصلب على الساخن إلى وجود تأثير متآزر لكل من الحرارة والمادة البادئة البيروكسيدية، فكما هو معلوم إن عملية تصلب البولي استر غير المشبع يمكن أن تحدث فيزيائياً دون الحاجة إلى استخدام مواد كيميائية بادئة مساعدة ، ومثل هذه التأثيرات الفيزيائية تكون بالتسخين بمصادر مختلفة بواسطة الأشعة الضوئية الحرارية وبالأشعة فوق البنفسجية ....الخ.

يبين الشكل (10) مقارنة عامة لمنحنيات الشد عند الانقطاع عند التسخين بالدرجة 100C°، كما هو واضح فإن تأثير الحرارة يرتبط بنسبة كل من المادة البادئة MEKP والمادة المسرعة الكوبالت نفتنات، حيث يلاحظ أن استكمال نضج المزيج يتم بشكل أسرع عند استخدام النسب العالية ، وهي تتطابق مع منحنيات الأشكال (1,2) التي تظهر أن أفضل قيم لإجهاد الشد يتحقق عند النسب العالية لكل من المادة البادئة والمادة المسرعة (1% MEKP + 1% Cobalt Naphthenate) وهذا ما أكدته نتائج تسريع نضج المزيج بالتسخين الحراري بالدرجة 100 C°.



الشكل (10) – منحنيات تغير إجهاد الشد عند التحطم لمركبات البولي استر غير المشبع المسلحة بالألياف الزجاجية
بدلالة زمن البقاء في فرن درجة حرارته 100 C° – الزمن مقاساً ابتداءً من لحظة تصلب العينات
1 – العينات حاوية على نسبة 0.2% MEKP + 0.2% Cobalt Naphthenate
2 – العينات حاوية على نسبة 0.5% MEKP + 0.5% Cobalt Naphthenate
3 – العينات حاوية على نسبة 1% MEKP + 1% Cobalt Naphthenate

من جهة أخرى تؤكد نتائج الشكل الدور الأساسي لنسب المواد المضافة على الخواص النهائية للمنتج النهائي حيث يلاحظ أن الحرارة وإن ساهمت في إنجاز التصلب النهائي للمزيج إلا أن نسب المواد المضافة تبدي نفس التأثير على سرعة نضج المزيج وعلى الخواص النهائية للمنتج النهائي.



الشكل (11) – منحنيات تغير الاستطالة النسبية عند التحطم لمركبات البولي استر غير المشبع المسلحة بالألياف الزجاجية
بدلالة زمن البقاء في فرن درجة حرارته 100 C° – الزمن مقاساً ابتداءً من لحظة تصلب العينات
1 – العينات حاوية على نسبة 0.2% MEKP + 0.2% Cobalt Naphthenate
2 – العينات حاوية على نسبة 0.5% MEKP + 0.5% Cobalt Naphthenate
3 – العينات حاوية على نسبة 1% MEKP + 1% Cobalt Naphthenate

أكدت اختبارات الشد التي أجريت على العينات المحضرة على الساخن وجود تأثير واضح لنسب مواد الإضافة البادئة والمسرعة على قيم الانفعال النسبي، ويوضح الشكل (11) تأثير عملية التسخين على قيم منحنيات الانفعال النسبي عند الانقطاع بدلالة زمن التسخين حيث يلاحظ وجود قيم عظمى عند الأزمنة الموافقة لاستكمال نضج المزيج، وتطابق مسارها نسبياً مع مسارات المنحنيات الواردة في الشكل (10).

من المفيد ذكره هنا أنه على الرغم من استكمال نضج مزيج البولي استر غير المشبع بالحرارة فإن قيم الانفعال النسبي صغيرة وهي تعكس بشكل أكيد قصافة المنتجات المصنعة من هذه المركبات، وتؤكد على أن قيم الانفعال النسبي تتراوح بين 1% و 3.5% كحد أقصى.

الاستنتاجات والتوصيات:

1. أظهرت نتائج الإختبارات أن كل من مادة البيروكسيد والمادة المسرعة المستخدمين بالبحث يؤثران بشكل واضح على إجهاد الشد عند الإنقطاع، وإن أفضل النتائج يمكن الحصول عليها عند النسب الواقعة ضمن المجال 1% MEKP (0.8÷) بثبات نسبة الكوبالت نفتنات(1%).

2 .أظهرت النتائج أنه عند تأثير الكوبالت نفتنات بثبات نسبة البيروكسيد (1% MEKP) , يلاحظ تقارب قيم إجهاد الشد عند الإنقطاع عند تغير نسبة الكوبالت ضمن المجال %(0,2−1) وهذا يؤكد عدم ضرورة إستخدام نسب عالية للكوبالت نفتنات عند تحضير العينات على البارد.

3. أظهرت نتائج الإختبارات أن تأثير مواد الإضافة على الإستطالة النسبية ثابت تقريباً وهذا يؤكد أن هذه المواد لا تملك تأثيراً ملدناً وإنما ينحصر تأثيرها فقط في تشكيل البنية الفراغية الثلاثية الأبعاد اللا عكوسة.

4 .أظهرت الإختبارات بوضوح تأثير كل من MEKP والكوبالت نفتنات على إجهاد التحطم عند الإنقطاع في العينات المحضرة من البولي إستر غير المشبع المسلحة بالألياف الزجاجية.

5. دلت نتائج تحضير العينات على الساخن أنه وعلى الرغم من إجراء إختبار الشد بعد تخزين لمدة شهرين على تحضير العينات على البارد فإن عملية نضج المزيج لم تكتمل ، وإن أفضل النتائج يمكن الحصول عليها بعد إجراء المعالجة الحرارية في فرن درجة حرارته c^0 100 لمدة min 15.

6. أظهرت النتائج أنه من الضروري إستكمال نضج المزيج للوصول إلى أفضل الخواص الميكانيكية ومن الضروري أيضاً البحث عن نسب البيروكسيد والكوبالت نفتنات التي تحقق نضج كامل للمادة بهدف الوصول إلى أفضل الخواص. تشير نتائج الإختبارات أيضاً أن منحنيات التصلب لا تعطي مؤشراً كاملاً عن حدوث التصلب الكامل، وأنه من الضروري البحث عن الزمن الذي يحقق تصلباً كاملاً للمنتج قبل طرحه للإستثمار في التطبيقات العملية.

المراجع:

[1] SMITH, C. -*Design of marine structures in composite materials*, Elsevier Applied Science, London, 2005, 110-130.

[2] Li, L.; Sun, X.; Lee, L. -*Thermoset Polymers*, Dow Chemical, Technical Information, 1999, 39(4):646–6.

[3] CZVIKOVSZKY, T. -*The chemistry and technology of the wood reinforced polymer composites*, Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest, 1987, 45-50.

[4] DUTTA, P. K.; HUI, D. -*Creep Rupture of a GFRP Composite at Elevat Temperatures*, Computers and Structures, 2000, 153-161.

[5] KELLY, A.; ZWEBEN, C. -*Comprehensive composite materials*, Oxford, 2000, p12.

[6] GRENTZER, T. H. -Influence of catalyst and reaction exothermon the cure of unsaturated polyester laminates, Polym, Compos, 1992, **5**.

[7] United downs industrial park,cornwall - *FIBRGLASS GUIDE*, TR16HY, 1997.

[8] LING, L. -*Effectof dual-initiator on low temperature curing of unsaturatedpoleyster, Resins,* 2004, 2-9.

[9] GORJI, M.; MIRZADEH, F. -*Theoretical Prediction of the Thermoelastic Properties and Thermal Stresses in Unidirectional Composites*, Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1989, 233-258.