

## تأثير المائتات العضوية على منحنيات التصلب لمركبات البولي استر غير المشبع

الدكتور رامي منصور \*

الدكتور علي هترة \*\*

( قبل للنشر في 2005/1/6 )

### □ الملخص □

يهدف هذا البحث إلى دراسة تأثير درجة الحرارة ودرجة الحموضة PH لمائتات عضوية تم تحضيرها من أنواع مختلفة من الأعشاب ، ودراسة نسبة المالى على منحنيات التصلب للبولي استر غير المشبع. تظهر النتائج أن مادة بيرو كسيد البنزويل ، المستخدمة كمادة بادئة للتفاعل ، تؤثر بحدّة على سلوك منحنيات التصلب، وأن درجة الحرارة العظمى  $T_{max}$  التي تحدد انتهاء التفاعل بين العناصر الداخلة بتركيب المزيج تزداد بزيادة نسبة هذه المادة . تظهر النتائج أيضاً أن درجة حرارة تسخين (وسط التجربة) تعطي التأثير نفسه الذي تبديه المادة البادئة للتفاعل، وأن المعلومات التي يمكن الحصول عليها تساعدنا في عملية الإنتاج التكنولوجي. أظهرت التجارب أن المائتات العضوية لديها قيم مختلفة لدرجة الحموضة PH وهذا الاختلاف ليس لديه تأثير واضح على منحنيات التصلب، وأن نسبة المالى العضوي تبدي تأثيرات مختلفة على هذه المنحنيات، ومن الضروري دراسة كل نوع بشكل مستقل

\* أستاذ مساعد في قسم هندسة التصميم والإنتاج الميكانيكي - كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية - جامعة تشرين - اللاذقية - سوريا

\*\* مدرس في قسم هندسة التصميم والإنتاج الميكانيكي - كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية - جامعة تشرين - اللاذقية - سوريا

## The Effect of Organic Fillers on the Curing Curves of Unsaturated Polyester Composites

Dr. Rami Mansour\*  
Dr. Ali Hatra \*\*

(Accepted 6/1/2005)

### □ ABSTRACT □

The aim of this paper is to study the effect of temperature and PH value of the organic fillers, which are prepared from different kinds of grass, and filler percentage on the hardening curve of the unsaturated polyester resin. The results show that the benzoyl peroxide, which is used like initiator, strongly affects on the the curve behavior and  $T_{max}$ , which define the finishing of reaction between compenents (unsaturated polyester resin + styrol + benzoyl peroxide), icreases by increasing percentage of benzoyl peroxide. The results also show that the temperature of heating gives an effect similar to that of the initiator, and the information which we obtains from these curves help us in the technology production. the experiments show that the organic fillers have different PH value, and this difference doesn't have a clear effect on the hardening curves, and the percentage of organic filler shows different effect on the these curves, this is why it is necessary to study evrey kind independently.

---

\*Assosiate Proffessor, Design And Production Department – Faculty Of Mechanicl And Electrical Engineering - Tishreen University -Lattakia - Syria

\*\*Lecture, Design And Production Department– Faculty Of Mechanicl And Electrical Engineering - Tishreen University - Lattakia - Syria

## مقدمة:

ينتمي البولي استر غير المشبع إلى مجموعة البلاستيك المتصلب حرارياً *Thermosetting resins* (البولي فورمالدهيد - اليوريا فورمالدهيد - الفينول فورمالدهيد - الميلامين فورمالدهيد - راتنجات الإيبوكسي... الخ) التي تتصف بعدم قابليتها للتصنيع مرة أخرى بسبب البنية الفراغية الشبكية المتصلبة التي تمتلكها بنية المنتج النهائي [1] .

تمتلك مواد البلاستيك المتصلب حرارياً خواص ميكانيكية - فيزيائية وكيميائية متميزة. وتتصف بشكل عام ، بمقاومة عالية لتأثير الأحماض والقلويات وللمذيبات الشديدة التركيز ، بالإضافة إلى المقاومة العالية للحرارة ولاسيما ، تلك الحاوية منها على ألياف تسليح بداخلها مثل الألياف الزجاجية بكافة أنواعها. كما تتصف بعازليتها العالية للكهرباء ، وبعدم قابليتها للذوبان والإنصهار ..... الخ [2] .

تمتلك مواد البولي استر غير المشبعة الأولية *Unsaturated polyester* العديد من الميزات الهامة قبل تصلبها مثل:

- اللزوجة المناسبة التي تسمح باستخدامها على نطاق واسع بعملية التشكيل بالسكب
- خاصية التصلب حتى بدرجات الحرارة العادية ، كما هي بدرجات الحرارة العالية
- عدم إطلاقها مواد متطايرة أثناء حدوث التفاعل ، وبعد حدوث التصلب

تتم عملية تصلب البولي استر غير المشبع بإضافة مركبات بيروكسيدية *Peroxide* (مثل : بيروكسيد البنزويل - بيروكسيد ميثيل إيثيل كيتون - بيروكسيد سيكلوهكسانون - الكوبالت نفتات... الخ) حيث تقوم هذه المواد بدور المواد البادئة للتفاعل *Initiator*. تتلخص عملية التصلب بتشكيل جسور مستعرضة *Cross-linking* بين الجزيئات العملاقة *Macromolecular* لمادة البولي استر والمادة الشابكة ، ونتيجة لهذا تتشكل البنية الفراغية اللاعكوسة في المنتج النهائي.

يوضح الشكل (1) آلية تشكل الجسور العرضية بين الجزيئات العملاقة للبولي استر غير المشبع ومادة السستيرول الموجود فيه بوجود مادة حفازة مثل بيروكسيد البنزويل [3].

يستخدم عادة كمادة مذيبة للبولي استر غير المشبع السستيرول بحدود 30% ، وكمادة شابكة يستخدم علاوة على السستيرول مواد أخرى مثل : فنيل توليول ، وثنائي فنيل البنزويل ، والفنيل أسينات ، والميثيل ميتاكريلات ، وذلك حسب الخواص المراد تحقيقه في المنتج النهائي .

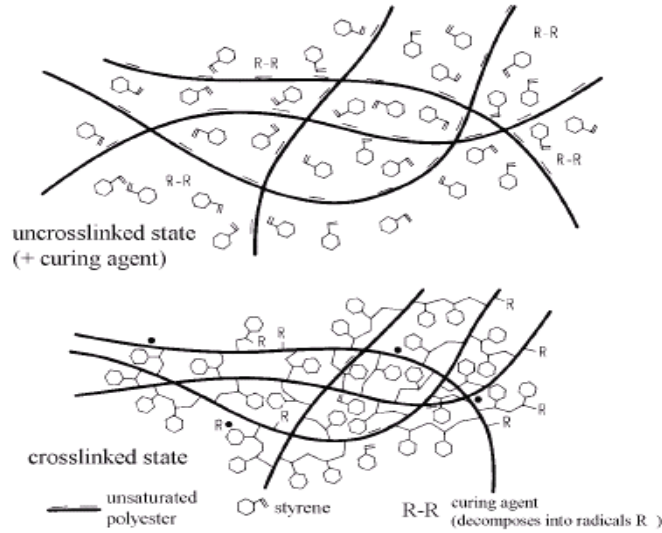
تتميز التفاعلات الحاصلة أثناء عملية التصلب بأنها تفاعلات ناشرة للحرارة *Exothermic reaction* حيث يمكن أن تصل درجة حرارة المزيج إلى أكثر من 200 C. يمكن لعملية التصلب أن تتم على البارد ، أي بدرجة حرارة الغرفة ، أو على الساخن وذلك وفقاً لمقتضيات عملية التصنيع .

يمثل منحنى تصلب البولي استر غير المشبع *Hardening curve* بمنحني العلاقة الواصف لتغير درجة الحرارة بدلالة الزمن (( *T, t* . التي تمر أثناء التصلب على البارد بالمراحل الرئيسة التالية [4] :

- المرحلة الأولى وتسمى بالمرحلة التحريضية وفيها تبقى لزوجة البولي استر غير المشبع الحاوية على مادة بيروكسيد البنزويل ثابتة تقريباً. تتصف العلاقة في هذه المرحلة بثبات درجة حرارة المزيج تقريباً *T* بدلالة الزمن

t. تعتبر هذه المرحلة من المراحل الهامة لأنها تعبر عن الزمن المسموح به لإنجاز الترتيبات المتعلقة بتحضير الخليط ، قبل بدء عملية تشكيله .

- المرحلة الثانية وفيها يحدث تحول بحالة المادة من السائلة اللزجة إلى الهلامية Gel ، وتعتبر مرحلة انتقالية من الحالة اللزجة للمادة ، إلى الحالة الصلبة. يرافق هذا التحول إرتفاع بسيط بدرجة حرارة المادة وزيادة واضحة في لزوجة البولي استر غير المشبع ، ونتيجة لذلك يفقد المزيج قدرته على التشكيل حيث يصبح قابلاً للتفتت
- المرحلة الثالثة وهي مرحلة نضج الخليط أو تصلبه. وتتسم بحدّة التفاعلات الكيميائية بين عناصر الخليط (البيروكسيد - البولي استر غير المشبع - الستيرول). تتميز هذه المرحلة بارتفاع حاد بدرجة حرارة المزيج ، وتحدث خلال زمنٍ صغيرٍ جداً بالمقارنة مع أزمنة المجالات الأخرى. تعبر درجة حرارة نهاية هذه المرحلة عن انتهاء التفاعل في المزيج ، ولهذا السبب فإن  $T_{max}$  تعتبر من معايير المقارنة الهامة
- المرحلة الرابعة وهي مرحلة التبريد حيث يتم إجراء التبريد إلى تلك الدرجة التي يمكن عندها نزع المنتج من قالب التشكيل .



الشكل (1) - آلية حدوث التصلب في البولي استر غير المشبع

تظهر الدراسات أن استخدامات البولي استر غير المشبع في الحياة العملية متنوعة وعديدة. فالخواص المميزة لهذه المادة جعلتها تلقى رواجاً في الكثير من التطبيقات الصناعية. يشكل مجال تصنيع الأخشاب الصناعية إحدى المجالات التطبيقية الهامة لاستخدام البولي استر غير المشبع ، إلى جانب المواد المعروفة الأخرى مثل : راتنجات (فينول فورمالدهيد phenol formaldehyde ، واليوريا فورمالدهيد Urea formaldehyde ... الخ) ، ولاسيما استخدامها بالمعالجات المسبقة لكافة العناصر السللوزية المنشأ قبل عملية التشكيل النهائي للمركب مثل : القشور ، القطع الخشبية ، مطحون النفايات السللوزية ، وكافة أنواع الألياف الحاوية في تركيبها الأساسي على السللوز والليغنين [5].

Doss وآخرون [6] تناولوا في دراستهم عملية تشريب خشب البور بأنواع مختلفة من راتنجات البولي استر غير المشبع. قام الباحثون بتشبيع خشب البور بمزيج من راتنج البولي استر غير المشبع والستيرول. أما عملية التصلب فتمت بتأثير المادة المحرصة المضافة % (0,1-0,2) بيروكسيد البنزويل و (1%) بيروكسيد

ميثيل - إيثيل كيتون. بيّن الباحثون في نتائجهم أن الخواص الفيزيائية لمادة خشب البور تتحسن بشكل ملحوظ ، وإن نوع المادة الحفازة المستخدمة تؤثر على خواص مركب البوليمير - الخشب. لاحظ الباحثون أيضاً أنه نتيجة لعملية التشريب بالبولي استر غير المشبع يزداد كل من إجهاد الضغط والقساوة ، وكذلك مقاومة الانحناء السناتيكي

*Yosilisa* وآخرون [7] درسوا عملية إشباع قشور الخشب بالبولي استر غير المشبع حيث تمت عملية تحضير القشور من خلال المعالجة بالمذيبات عن طريق غمرها لمدة ساعتين في الكحول الإيثيلي ، بعد ذلك إجراء عملية إشباعها بغمرها في راتنج البولي استر غير المشبع الحاوي على نسبة (1%) بيروكسيد البنزويل لمدة قدرها ساعتين بالفراغ (بالخلخلة). يتم تشكيل المزيج الناتج مع رقائق الخشب باستخدام لاصق البولي أوريثان حتى يتم الحصول على ألواح تستخدم بإنتاج الموبيليا.

*Tega* وآخرون [8] بينوا في براءة اختراعهم إنتاج مواد مركبة من (البوليمير - الخشب) واستخدموا في دراستهم خشب الأوكالبتوس ذات الرطوبة 10% الذي يتم تسخينه بالدرجة 175 مئوية لمدة قدرها ساعتين وذلك لتقليل الرطوبة حتى النسبة 5% ، بعد ذلك يتم إشباع المادة الخشبية بالبولي استر غير المشبع (50%) والستيرول (10%) وبيروكسيد البنزويل (4%) في جهاز مفرغ من الهواء ، وذلك لزمن قدره ساعة واحدة ، وإجراء عملية تشكيل المزيج الناتج في مكبس بضغط 0,2Mpa ودرجة حرارة  $t = 130\text{ c}^\circ$  لزمن قدره 20 min . بالنتيجة حصلوا على منتج ذو قساوة حسب برينل 0,85 M pa .

*Revenn* وآخرون [9] بحثوا تأثير مكونات حبيبات المائي الخشبي ذات الأقطار الوسطية (من 125 حتى  $500\ \mu\text{m}$ ) على الخواص الفيزيائية (الكثافة - الرطوبة - القساوة) ، وعلى الخواص الميكانيكية للمواد المركبة. قام الباحثون بتحضير مركبات من خشب الحور والبولي استر غير المشبع ، استخدموا في دراستهم نوعين من خشب الحور: الأول الحور الطبيعي ، أما الثاني فهو معالج حرارياً لزمن قدره ساعة واحدة وبدرجة حرارة  $260\text{ c}^\circ$  مئوية. بينت نتائج اختبارهم أن قساوة المركبات الناتجة من خشب الحور الطبيعي هي أكبر من تلك للحور المعالج حرارياً ، أما الخواص الفيزيائية فهي أيضاً تتناقص نتيجة لعملية المعالجة. لاحظ الباحثون أيضاً أن البعد المثالي لجزيئات الخشب هو بين (0,75-1,5)mm ، حيث أنه في هذه الحالة تتحسن الكثافة ، وكذلك مقاومة الماء والخواص الميكانيكية .

تثبت الدراسات التجريبية [10,11] أن استخدام مواد الإضافة تؤثر بشكل أو بآخر على منحنيات التصلب ، وعلى سلوك منحنيات التصلب. لهذا السبب فإنه من الضروري دراسة تأثير أي مادة إضافة مهما يكن نوعها أو كميتها على سلوك التصلب كي يتمكن من التحكم بعملية التشكيل .

تمثل دراسة سلوك تصلب مادة البولي استر غير المشبع مرحلة أساسية قبل بدء استثمارها في الصناعة والسبب في هذا إلى كون التصلب عملية ناشرة للحرارة بسرعة ، وإلى وجود تفاوتات بسماكات معظم المنتجات المراد تصنيعه. إن توفر هذان السببان عند التصنيع يؤديان إلى تشكل إجهادات داخلية مفرطة وحدوث تشققات على كامل المنتج بسبب التفاوت في درجة الحرارة ، وأحياناً إلى نشوء فقاعات هوائية ضمن كتلة المنتج النهائي. لهذا السبب فإنه من الضروري تحديد منحنيات التصلب قبل الاستخدام لأنها تمكننا من استقرار العديد من القيم الهامة للعملية الإنتاجية. فالتجارب العملية تثبت أن إنتاج بعض القطع يمكن أن يتم على البارد (بدرجة حرارة

الوسط المحيط) حيث أن الوصول إلى التصلب النهائي يتطلب عدة ساعات ، في حين أنه في الكثير من العمليات الإنتاجية فإن عملية التشكيل تترافق مع عملية التسخين محددة مسبقاً بهدف تجنب حدوث العيوب الداخلية .

### هدف البحث:

استناداً إلى ما ذكر حرصنا في بحثنا على دراسة سلوك التصلب على الساخن لمركبات البولي استر غير المشبعة الحاوية على مواد مالئة عضوية طبيعية مختلفة بالنوع ، تم تجميعها من الطبيعة. بهدف دراسة تأثيرها على منحنيات التصلب .

### المواد المستخدمة بالبحث:

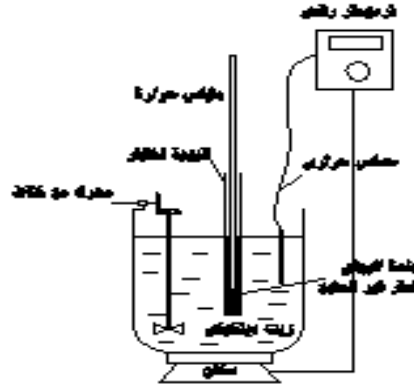
- 1- البولي استر غير المشبع Polyester – Resin based mastics ذو الأسم التجاري super mastics – إنتاج إيطاليا. يتكون من مواد مكرنة راتنجية – ستيرين ضمن بولي استر ريزين – لا يحتوي على البنزول ، التوليل أو الكسيلول
- 2- مادة بيروكسيد البنزويل – معجون أبيض اللون – قابلة للامتزاج بشكل جيد مع البولي استر
- 3- مواد مالئة عضوية وهي عبارة عن نفايات عضوية كثيرة الانتشار في المنطقة الساحلية – سوريا – نفايات جذر نبات التبغ المزروع بكثرة في المنطقة الساحلية.
- الاسم العلمي : Nicotiana – الفصيلة : Solanaceae
- نفايات ذرى المكناس وهي نوع من الأعشاب البرية الكثيرة الانتشار
- الاسم العلمي : Sorghum, Vulgaris – الفصيلة : Graminaf – الجنس : Sorgum
- ورق الشوفان القاسي المتوفرة بالغابات الطبيعية
- الاسم العلمي : Averia Sativa – الفصيلة : Graminae
- ورق السنديان : الاسم العلمي : Quercus Calliprinos – الفصيلة : Fageae
- تم طحن هذه النفايات الجافة وتحويلها إلى بودرة ناعمة غير متجانسة ، وذلك بعد تخزينها عدة أشهر

### الأدوات المستخدمة بالاختبارات :

- 1- أنابيب اختبار مقاومة للحرارة
- 2- ميزان حرارة زئبقي عادي ذات تدريجات خارجية يقيس حتى  $300^{\circ}\text{C}$
- 3- سخان كهربائي يمكن معايرة درجة حرارة التسخين بواسطة الترمومتر الرقمي
- 4- حوض معدني
- 5- زيت سيلكوني يتحمل حرارة حتى  $250^{\circ}\text{C}$  بوسط مكشوف وحتى  $300^{\circ}\text{C}$  في وسط مغلق
- 6- ترمومتر رقمي يحتوي على حساس يمكن بواسطته التحكم بدرجة حرارة وسط الاختبار
- 7- مقياسية رقمية

## أسلوب الاختبار

يتم وضع الزيت السيلكوني في الحوض المعدني ، الذي بدوره يوضع على سخان كهربائي المرتبط بالثرمو متر الرقمي بهدف معايرة درجة الاختبار المطلوبة ويوضع حساس الثرمو متر الرقمي في الحوض الساخن .



الشكل (2) - مخطط توضيحي لجهاز الاختبار

يتم وضع مركبات البولي استر غير المشبعة في أنابيب الاختبار الحرارية ، بحيث أن كل أنبوب يحتوي على النسبة المدروسة. يوضع بعد ذلك أنبوب الاختبار في الزيت المسخن مسبقاً إلى درجة الاختبار. يتم قياس درجة حرارة الخليط الموجود في أنبوب الاختبار بواسطة الميزان الحراري العادي وبواسطة الميقاتية يتم رصد تغير درجة حرارة المزيج بدلالة الزمن .

## النتائج والمناقشة:

تتنوع التطبيقات الهندسية لمركبات البولي استر غير المشبع المسلحة بالألياف الزجاجية في الصناعة ، ولاسيما في صناعة أجزاء السيارات والطائرات ، وكذلك في صناعة القوارب والكثير من أجزاء الماكينات والآلات. تظهر المعلومات المدونة في العديد من المقالات العلمية أن دراسة سلوك التصلب للبولي استر غير المشبع يشكل المرحلة الأولى في أي دراسة لأنها تعكس سلوك عملية التشكيل .

في الحقيقة إن دراسة سلوك التصلب يمكننا من حساب العديد من بارامترات عملية التصلب الحرارية - الكيميائية. عرض Kosrar وآخرون [12] في دراستهم نموذجاً عن عملية التصلب على الساخن بإجراء الدراسة على كبسولات اسطوانية الشكل مصنوعة من الزجاج ، والآخر من النحاس ، ووضحوا أنه بواسطة هذه المنحنيات وبمساعدة منحنيات المسح الكالوريمتري التفاضلي Differential scanning calorimeter يمكنهم حساب العديد من البارامترات الحرارية الهامة في الدراسة ، واقتروا نموذجاً رياضياً لوصف الدراسة التجريبية Yong وآخرون بينوا في مقالاتهم [13] أنه يمكن تخفيض درجة حراري التفاعل الأكسوثرمي الناشئ من تفاعل البيروكسيد مع البولي استر غير المشبع من خلال إضافة المادة البادئة للتفاعل (بيروكسيد البنزويل) للمادة المائلة الممثلة بالألياف الزجاجية (fiber glass) بدلاً من إضافته لمادة البولي استر مباشرة. وأجروا في دراستهم مقارنة بين الحالتين التاليتين :

- الحالة الأولى وتتمثل بإضافة البيروكسيد مباشرة إلى البولي استر غير المشبع ، ومن ثم إضافة المزيج الناتج إلى الألياف الزجاجية. في هذه الحالة فإن درجة حرارة الخليط تصل إلى  $140^{\circ}\text{C}$  وبينوا أن هذه الدرجة العالية تسبب حدوث تحطمت جزئية في مادة الأساس
  - الحالة الثانية وتتمثل بإجراء التحفيز المسبق (pre-catalyzation) ومن ثم إشباع الألياف الزجاجية بالبولي استر غير المشبع ، وبينوا أنه من خلال هذا الإجراء يمكن تخفيض درجة حرارة النضج حتى  $123^{\circ}\text{C}$  ، ونتيجة لهذا تتحسن الخواص الميكانيكية المدروسة (الشد - الضغط - القص )
- اقترح الباحثون أيضاً في دراستهم مودلاً رياضياً لعملية نضج الريزين حرارياً - كيميائياً وبينوا أنه يمكن التخفيف من حدة التفاعلات الأكسوتيرمية من خلال إجراء عملية التحفيز المسبق .
- Natov وآخرون [11] درسوا تأثير كل من السيكلوهكسانون والأمونياك والماء وبعض المواد المائنة على منحنيات التصلب وبينوا أن مواد الإضافة مهما يكن نوعها وكميتها تبدي تأثيراً واضحاً على سلوك التصلب والخواص الفيزيائية - الميكانيكية للمنتج النهائي .
- لا تقتصر دراسة سلوك التصلب على البولي استر غير المشبع ، وإنما تشمل معظم أنواع البلاستيك المتصلب حرارياً. فالعديد من المقالات العلمية تتناول هذا الموضوع لاعتباره يشكل نواة حقيقية لعملية التشكيل الأمثل ، ولعملية الحصول على منتجات ذات خواص مثلى. Matjaz وآخرون [14] تناولوا في بحثهم دراسة نضج الفينول فورمالدهيد (phenol - formaldehyde) وذلك بهدف صياغة موديل كيناتيكي بسيط لعملية نضج الريزول (simple kinetic model) المستخدم في عملية إنتاج الألواح الصناعية المؤلفة من عدة طبقات من الألياف المشربة بمادة الريزول. وضح الباحثون في دراستهم أن عملية التقوية تتم بواسطة عملية التشريب بالراتجات المتصلبة حرارياً (الإيبوكسيد - السيلكون - الميلامين وراتنج الفينول فورمالدهيد) ، التي يتم تحقيق عملية نضجها عند ضغط ودرجات حرارة عالية بهدف إنتاج الخلائط المتجانسة. بين الباحثون أنه في حالة إنتاج الألواح الصناعية فإنه من الضروري استخدام راتجات ذات زمن نضج بطيء ، وإن أكثر الأنواع فعالية هي راتجات الريزول - الفينوليك مع الفينول بنسبة 1:1.5 التي تتصلب مع بعضها مكونة خليط متجانس عند درجات حرارة عالية .

وضح الباحثان Rija and Judouts في مقالتهما [15, 16] أن العلاقة التي تربط كمية الحرارة الناشئة عن التفاعل الأكسوتيرمي وزمن التفاعل لها الشكل التالي :

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(t, T)$$

حيث أن :

- $Q$  - كمية الحرارة المنبعثة من التفاعل
- $C_p$  - السعة الحرارية الترموديناميكية
- $T$  - درجة الحرارة المطلقة
- $t$  - الزمن
- $f(t, T)$  - بعض توابع الزمن بدلالة الحرارة لأي تحول فيزيائي أو كيميائي



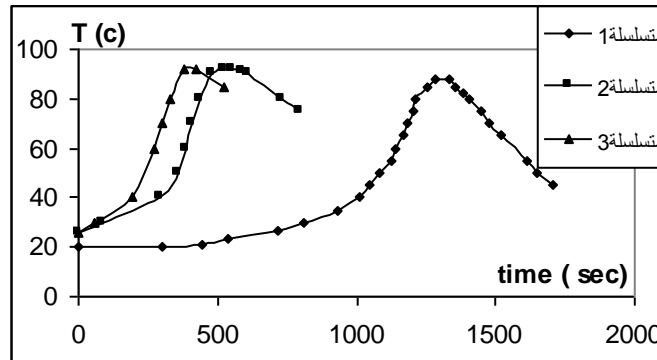
تناولت Katies Torry في دراستها [16] عملية نضج راتنج الفينول فورمالدهيد (PE) والفينول فورمالدهيد الحاوي على الغرافيت كمادة مألثة. بينت الباحثة في دراستها أن الغرافيت لا يؤثر على كيناتيكية نضج الراتنج من خلال دراستها التحليلية على جهاز المسح التفاضلي الكالوريمتري

يذكر Prof Douglas [17] أن منحنيات نضج البولي استر تتغير باختلاف طبيعة مواد الإضافة ، وأن سطح وحجم الألياف والمادة المألثة ، ومعالجتها السطحية تبدل ليس فقط الخواص النهائية للمركب ، وإنما أيضاً منحنيات النضج الكيناتيكية .

وآخرون [18] درسوا تأثير مواد الإضافة على الخواص الميكانيكية ، وعلى امتصاصية الماء لراتنجات البولي استر غير المشبعة الحاوية على مواد مألثة. ولاحظوا أن إجهاد الشد وامتصاصية الماء يزدادان عند إضافة الغلسيرين لهذه المواد ، في حين يتناقص إجهاد الصدمة. بين الباحثون أيضاً أن المركب المكون من راتنج البولي استر و(2%) أيروزول و(1%) غلسيرين و(2%) تالك يتميز بخواص ميكانيكية جيدة ، وامتصاصية للماء منخفضة .

إن المناقشة النظرية السابقة تسلط الضوء على ضرورة إجراء دراسة سلوك التصلب لمادة البولي استر غير المشبع . ولهذا السبب لجأنا في بحثنا هذا إلى دراسة سلوك التصلب لهذه المادة على الساخن ، لأنه وكما هو معلوم أن عملية تشكيل الأخشاب الصناعية تتم في أغلب الحالات على مكابس مزودة بمسخنات وبادارات تبريد بهدف التحكم والسيطرة بعملية تشكيل المنتج النهائي .

بقصد إجراء المقارنات اللازمة بين النتائج كان من الضروري إجراء دراسة التصلب لمادة البولي استر غير المشبع على البارد. تظهر النتائج المبينة بالشكل (3) منحنيات التصلب على بدلالة نسب مختلفة لبيروكسيد البنزويل .



الشكل (3) - منحنيات تصلب البولي استر غير المشبع على البارد بدلالة نسب مختلفة من بيروكسيد البنزويل. سلسلة 1 - 1% ، سلسلة 2 - 2% ، سلسلة 3 - 3%

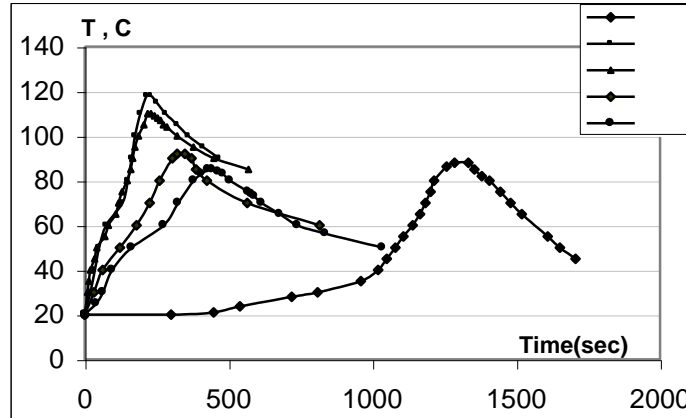
كما هو واضح من الشكل (3) أن زيادة نسبة بيروكسيد البنزويل تسرع من عملية نضج البولي استر غير المشبع ، حيث يلاحظ انخفاض في كافة الأزمنة الرئيسية في منحنيات التصلب ، ولاسيما الزمن اللازم للوصول إلى درجة الحرارة العظمى. إن هذه النتيجة منطقية من وجهة النظر التحليلية طالما أن الدور الأساسي للبيروكسيد هو دور تحريضي لتفاعلات الكيمائية الحاصلة ، ولكن يبقى السؤال الأساسي إلى أي مدى يمكن زيادة نسبة البيروكسيد في المزيج حتى نحقق عملية نضج أسرع ؟

لقد أظهرت الدراسة التجريبية [10] أن استخدام نسبة بيروكسيد تساوي أو تزيد عن 5% يسبب حدوث تشوهات داخلية واضحة بالعين المجردة في المنتج النهائي. لهذا السبب نرى أن تقليل نسبة البيروكسيد يساعد على تحقيق هدف أساسي وهو الحصول على منتج خالٍ من التشوهات الداخلية. لهذا السبب اعتمدنا في بحثنا هذا على اعتبار نسبة البيروكسيد 1% ثابتة في كافة مركبات البولي استر غير المشبع المدروسة، حيث وكما نلاحظ من منحنيات الشكل (3) أن عملية نضج البولي استر على البارد عند هذه النسبة يتطلب زمناً حوالي 21min ، وهذه النسبة تتطابق من حيث الاستخدام مع العديد من المصادر العلمية [13] .

تتم عملية تشكيل العديد من المنتجات المصنعة من البولي استر غير المشبع بطريقة التشكيل الحراري بالكبس ولهذا السبب فإنه من الضروري تحديد منحنيات التصلب للبولي استر غير المشبع بدلالة درجة حرارة وسط التسخين المحيط.

يظهر الشكل (4) منحنيات تصلب مركبات البولي استر الحاوية على 1% بيروكسيد البنزويل بدلالة تغير درجة حرارة الوسط المحيط بها. كما هو واضح من الشكل أن زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى تسريع عملية نضج البولي استر، حيث يلاحظ أن تأثير حرارة الوسط مشابه إلى حد ما لدور التأثير المحرض للبيروكسيد على عملية النضج .

يتضح أيضاً من منحنيات الشكل (4) أن زيادة درجة حرارة التسخين يؤدي إلى زيادة درجة الحرارة العظمى  $T_{max}$  المعبرة عن درجة حرارة نضج المزيج، ويعود السبب في هذا إلى زيادة كمية الحرارة المكتسبة من قبل مادة الأساس (البولي استر غير المشبع) بزيادة درجة حرارة وسط التسخين المحيط ، الأمر الذي يسبب زيادة في حدة التفاعلات الكيميائية الحاصلة بين عناصر البولي استر غير المشبع ، وهذا بدوره يعكس على درجة حرارة نضج المزيج العظمى .



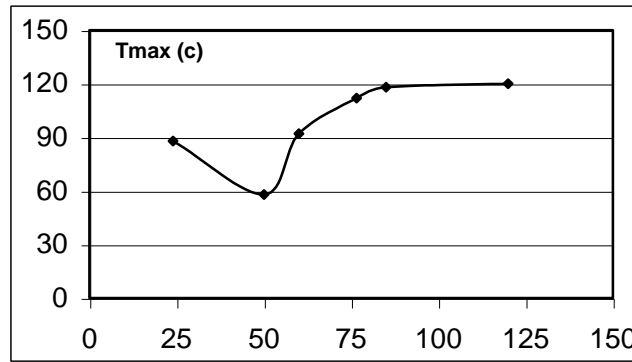
الشكل (4) - منحنيات تصلب البولي استر غير المشبع الحاوي على نسبة ثابتة 1% بيروكسيد البنزويل

بدلالة درجة حرارة الوسط المحيط. سلسلة 1 : التصلب على البارد ، سلسلة 2 : 85 c°

سلسلة 3 : 80 c° - سلسلة 4 : 60 c° - سلسلة 5 : 50 c°

استناداً لسلوك منحنيات التصلب على البارد والساخن يمكننا عملياً إنشاء منحني تغير درجة حرارة النضج العظمى  $T_{max}$  بدلالة درجة حرارة وسط التسخين  $T(c^\circ)$  ، الذي يكتسب مكانة هامة في الحياة الصناعية لأنه يمكننا من التحكم بدرجة حرارة المزيج العظمى وتوجيهها بالاتجاه المناسب لحالة التصنيع.

يمثل الشكل (5) منحنى تغير درجة حرارة المزيج العظمى بدلالة درجة حرارة التسخين. كما هو واضح من الشكل أن زيادة درجة حرارة وسط التسخين ابتداء من درجة حرارة الوسط المحيط حوالي  $(25\ c^\circ)$  حيث قيمة  $T_{max} = 88c^\circ$  حتى الدرجة  $(70\ c^\circ)$  يؤدي إلى انخفاض قيمة  $T_{max}$ . يعود السبب في هذا إلى الفقد الحراري الناتج بالانتقال من مادة البولي استر إلى الوسط المحيط ، في حين نلاحظ أن زيادة درجة حرارة وسط التسخين حتى الدرجة  $(100\ c^\circ)$  يؤدي إلى زيادة  $T_{max}$  التي تصل لقيمة ثابتة تقريباً حوالي  $(120\ c^\circ)$  ، والتي تبقى ثابتة عند هذه الدرجة بالرغم من استمرار تزايد درجة حرارة الوسط المحيط .



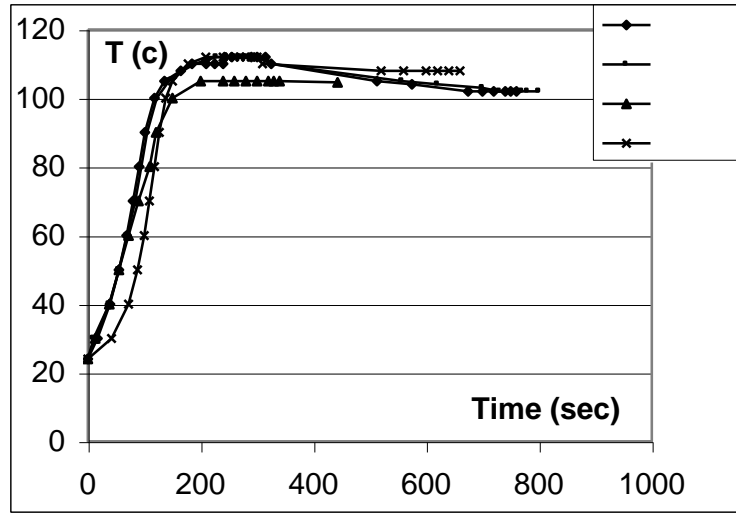
الشكل (5) - تغير درجة حرارة نضج المزيج العظمى  $T_{max}$  بدلالة درجة حرارة الوسط المحيط لمركبات البولي استر غير المشبع الحاوي على نسبة 1% بيروكسيد البنزويل

بقصد دراسة تأثير أنواع مختلفة من المائتات العضوية التي تم جمعها من الطبيعة على عملية التصلب قمنا بتحديد درجة حموضة المائي العضوي بهدف معرفة مدى تأثير هذه الدرجة على منحنيات التصلب. ويظهر الجدول (1) قيم درجة الحموضة للمائتات العضوية المستخدمة بالبحث. كما هو واضح من الجدول أن المائتات العضوية ذات قيم مختلفة لدرجة الحموضة وهي تتراوح ضمن المجال  $PH = (3.95 \div 6.48)$

الجدول رقم (1) : القيم الوسطية لدرجة الحموضة لأنواع المائتات العضوية المستخدمة بالبحث

| درجة الحموضة لأنواع مختلفة من البودرة PH المستخدمة بالبحث |            |               |           |  |
|---|------------|---------------|-----------|--|
| نوع بودرة   | بودرة جذور | بودرة الشوفان | بودرة ذرى |  |
| السنديان  | التبغ      | المكانس       |           |  |
| 4.18  | 5.04       | 6.5           | 5.50      |  |
| 3.70  | 5.10       | 6.5           | 5.6       |  |
| 3.99  | 5.32       | 6.46          | 5.65      |  |
| القيمة الوسطية  | 5.15       | 6.48          | 5.58      |  |

تظهر النتائج التجريبية المبينة بالشكل (6) منحنيات التصلب لمركبات البولي استر غير المشبع الحاوية على (1 %) بيروكسيد البنزويل ونسبة ثابتة (30 %) من المواد المائلة. كما هو واضح أن درجة الحموضة تبدي تأثيراً طفيفاً على عملية التصلب ، ولاسيما على درجات حرارة التصلب العظمى ، وأن كافة المركبات على اختلاف أنواع المواد المائلة لديها سلوك واحد لمنحني التصلب حيث يلاحظ أن مسارات هذه المنحنيات متشابهة ، وأنها جميعها تميل بعد  $T_{max}$  لتصبح موازية تقريباً لمحور الزمن عند الدرجة  $100\text{ C}^\circ$  مما يعني أن التفاعل وكأنه يتم في وسط أديباتي .



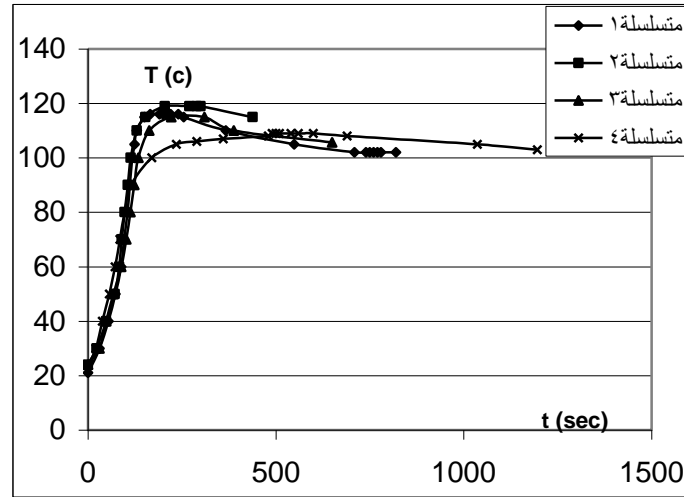
الشكل (6) - منحنيات تصلب مركبات البولي استر غير المشبع الحاوية على 1% بيروكسيد البنزويل

ونسبة 30% مائي عضوي بدلالة درجة حموضة المادة المائلة وذلك عند الدرجة  $100\text{ C}^\circ$

سلسلة 1 - PH = 3.95 - سلسلة 2 - PH = 5.15 - سلسلة 3 - PH = 6.48 - سلسلة 4 - PH = 6.95

تشكل نسبة المائي العضوي ، ولاسيما البودرة المحضرة من نفايات عضوية نباتية ، إحدى النقاط الرئيسية الهامة عند دراسة مركبات (البوليمر - بودرة الخشب) . السبب في هذا هو العامل الاقتصادي الذي تؤمنه هذه المواد عند استخدامها. فكما هو معلوم أن النفايات النباتية رخيصة الثمن ، وذاتية التجديد ولهذا السبب فإن الجهود العلمية منصبة بشكل أو بآخر على زيادة نسبة المواد المائلة المحضرة من هذه النفايات في الجملة البوليمرية (مادة الأساس) بهدف التقليل من الكلفة الإجمالية لعملية الإنتاج. استناداً لهذا حرصنا في دراستنا اللاحقة على رصد تأثير نسبة المادة المائلة على منحنيات التصلب على الساخن لمركبات البولي استر على الساخن .

أظهرت نتائج التجارب المبينة بالشكل (7) التي أجريت على تصلب مركبات البولي استر غير المشبع على الساخن بالدرجة  $100\text{ C}^\circ$  أن بودرة الشوفان المضافة تبدي تأثيرات واضحة على سلوك هذه المنحنيات ، حيث يلاحظ انخفاض درجة حرارة التصلب العظمى بزيادة نسبة هذا المائي ، كما يلاحظ أيضاً أن سلوك منحنيات التصلب بعد  $T_{max}$  تتناقص بشكل انسيابي حتى الدرجة  $100\text{ C}^\circ$  وذلك حتى النسبة 30%.

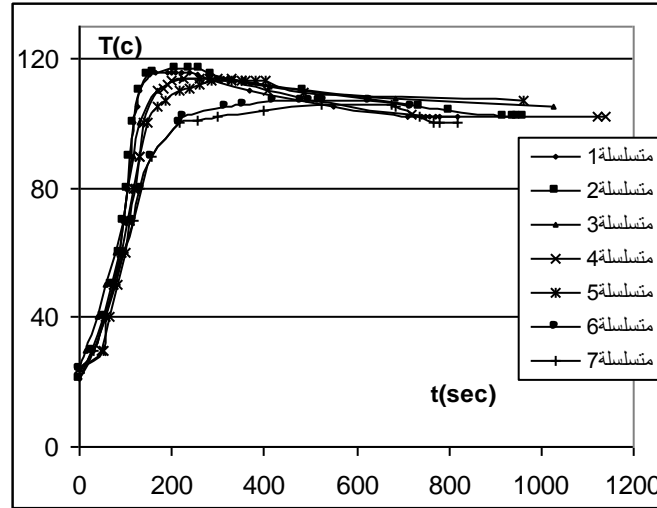


الشكل (7) - منحنيات التصلب لمركبات البولي استر الحاوية على 1% بيروكسيد البنزويل ونسب مختلفة من المائي العضوي بوردرة الشوفان - درجة حرارة وسط الاختبار  $100\text{ C}^\circ$   
سلسلة 1 - 0% - سلسلة 2 - 20% - سلسلة 3 - 30% - سلسلة 4 - 40%

من الملفت للنظر هو سلوك منحنى التصلب عند النسبة 40% حيث يلاحظ أن هذه النسبة تخفف من حدة التفاعلات الكيميائية الحاصلة بين عناصر المزيج بعد الوصول إلى درجة حرارة التصلب العظمى. فكما هو واضح من الشكل أن الوصول إلى  $T_{max}$  يتطلب زمناً أطول عند هذه النسبة بالمقارنة مع النسب الأخرى ، وأن مسار منحنى تغير درجة الحرارة بدلالة الزمن يصبح موازياً تقريباً لمحور الزمن ، وهذا دليل على أن التفاعلات وكأنها تتم تقريباً في وسط أديباتي. إن هذه النتيجة مهمة جداً وهي تؤكد حقيقة هامة أن استخدام نسب كبيرة من المادة المائلة ، وهذا هو الهدف دوماً ، يتطلب أثناء عملية التشكيل بالكبس الحراري تعريض المنتج لزمان أطول كي نضمن حدوث عملية التصلب .

بقصد التحقق من صحة هذه النتيجة قمنا بدراسة تأثير نسبة بوردرة ذرى المكانس على سلوك منحنيات التصلب على الساخن وذلك عند الدرجة  $100\text{ C}^\circ$ . أكدت النتائج المبينة بالشكل (8) أن زيادة نسبة المائي العضوي تؤدي إلى انخفاض  $T_{max}$ . يظهر الشكل أيضاً أن النسب العالية لبوردرة ذرى المكانس في مركبات البولي استر تؤدي إلى انخفاض درجة حرارة التصلب إلى قيم قريبة من درجة حرارة وسط التجربة ، مع ازدياد واضح بالمقارنة مع النسب المنخفضة في زمن الوصول لهذه الدرجة. يتجلى هذا بشكل واضح عند النسبة (60 ÷ 70%) للمادة المائلة حيث نلاحظ أن التفاعلات الحاصلة بعد الدرجة  $100\text{ C}^\circ$  يصبح تقريباً أديباتي .

إن مقارنة النتائج المبينة بالشكل (8) مع نتائج الشكل (7) تظهر أنه من الضروري عند التعامل مع المائات العضوية دراسة منحنيات التصلب في أوساط مشابهة لأوساط عملية التشكيل كي يتمكن من الرصد الدقيق لكافة التغيرات التي تتعرض لها عملية التصلب أثناء التشكيل. فالمقارنة تظهر أن إضافة نسبة 40% من بوردرة الشوفان تبدي تأثيراً مشابهاً لما تبديه إضافة 60% من ذرى المكانس ، ولاسيما من حيث التأثير على سلوك منحنى التصلب فوق الدرجة  $100\text{ C}^\circ$  ، درجة وسط التجربة ، وهذا يعبر من الناحية التكنولوجية عن مدى تأثير نوعية وكمية المادة المائلة على سرعة عملية التصلب .



الشكل (8) - منحنيات التصلب لمركبات البولي استر الحاوية على 1% بيروكسيد البنزويل ونسب مختلفة من المائ العضوي بدرجة ذرى المكانس - درجة حرارة وسط الاختبار  $100\text{ C}^\circ$   
 سلسلة 1 - 0% - سلسلة 2 - 20% - سلسلة 3 - 30% - سلسلة 4 - 40%  
 سلسلة 5 - 50% - سلسلة 6 - 60% - سلسلة 7 - 70%

### الخلاصة:

تظهر النتائج التجريبية أن مادة بيروكسيد البنزويل ، ودرجة حرارة عملية التشكيل يؤثران بشكل واضح على منحنيات التصلب لمادة البولي استر غير المشبع ، وأن درجة الحموضة للمواد المائنة المستخدمة في حشو مادة الأساس (البولي استر غير المشبع) تبدي تأثيرات طفيفة على هذه المنحنيات .  
 تظهر النتائج التجريبية أيضاً أن نسبة المواد المائنة تبدي تأثيرات متباينة على سلوك منحنيات التصلب وأنه من الضروري استقراء هذه التأثيرات تجريبياً قبل البدء من عملية التصنيع .

## المراجع:

- .....
- 1- MEL M. SCHWARTZ " Composite Materials " Volum I, 1997
  - 2 – R. W .Chan, P. Haasen, E. J. Kramer " Material Science ang Technology " Volum 18, 1997
  - 3 – Dominik V. Rosato " Plastic Processing Data Handbook " pag 57 – 59, 1997
  - 4 – С. Райчева, И .Ненов, Е. Лазарова, Л .Андреева " Ръководство За Упражнение По Физика – Химия " СТ : 96 – 102, 1966
  - 5 – Weter India Polywoods LTD "Patent India N: 157-188/01.02.1988
  - 6 – Doss.N, M.M Elawady, N.E.Elawady and S.H.Mansour " J.Apply.Polym.Sci" p:42, 2589 – 2594, 1991
  - 7 –Yoslilisa. K, N. Yoslio, Y. Yoslinari " Patent, Japan, N: 6221.503/09 Feb 1987
  - 8 – Tega .T and Akio. A " Patent, Japan, N:03.108.601/08 May 1991 "
  - 9 – Revenn. P, R. Guyonnet, J. Bourgois " Die. Ang. Makromol.Chem "N:109,67-80-1991, 9 – May.J.F, R. Guyonnet, J. Bourgois " Die. Ang. Makromol.Chem "N:178,171,1990
  - 11 - Natov.M, Vassileva.St, Abod L " Polymer Engineering and Scince " I, `996, 30
  - 12 -V.Kosar and Z.Gomiz " Chem. Biochem Eng " 15(3)10-108 (2001)
  - 13 -Yong.K.Kim, Armand.F.Lewis, Alex.Fowler " Ultra – Thick Cross section Fiber Reinforced Composite " National Textile Center Reserch Rrief – June 2000  
Yong.K.Kim, Armand.F.Lewis, Alex.Fowler, Mass Dartmouth " Ultra – Thick Cross section Fiber Reinforced Composite " National Textile Center Reserch Annual Report – November 2001
  - 14- Matjaz Krajnc, Janvit Golob " A Kinetic Model Of Resol Curing In Productoin Of Industrial Laminates " Faculty Of Chemistry and Chemical Technology " Ljubljana, Slvenia
  - 15 – Rija and Judouts
  - 16 – Katies. Torry " Influnce Of Thermally Conductive Fillers On The Physical Properties Of Waferboard "
  - 17 – Douglas.J.Garder " Polyester And Vinyl Ester Resin"
  - 18 –Milczarska .D, I. Wanczyk and A.Raszczak " Inter. Polym.Sci.Tech" pag"12, N:2, 111-115, 1985
  - 10 – د. رامي منصور " تأثير مواد الإضافة على منحنيات التصلب الكيناتيكية لمادة البولي استر غير المشبع " مجلة جامعة تشرين للعلوم الهندسية – المجلد 17 – العدد الأول – 2001