

تأثير المادة البادئة والمادة المسرعة على منحنيات التصلب للبولي إستر غير المشبع

الدكتورة لطيفة الحموي*

الدكتور رامي منصور**

عامر الأزكي***

(تاريخ الإيداع 19 / 1 / 2010. قُبل للنشر في 2 / 6 / 2010)

□ ملخص □

يهدف البحث إلى دراسة تأثير كل من المادة البادئة (الميثيل إيثيل كيتون بيروكسيد MEKP) والمادة المسرعة، الكوبالت نفتتات، على منحنيات التصلب لمادة البولي إستر غير المشبع، والحصول على طيف واسع من هذه المنحنيات بهدف الاختيار الأمثل لبارامترات العملية التكنولوجية. أظهرت نتائج الاختبارات أن منحنيات التصلب تتأثر بوضوح بمواد الإضافة المستخدمة، وأنه يمكن الحصول على قيم منخفضة لدرجة الحرارة الأكسوترمية وعالية لكل من زمن التجلت وزمن الوصول إلى درجة الحرارة العظمى عند استخدام نسب منخفضة لكل من المادة البادئة والمسرعة، والعكس صحيح. أظهرت نتائج الاختبارات أيضاً إمكانية التحكم بسرعة تصلب البولي إستر غير المشبع من خلال التحكم بنسب مواد الإضافة الضرورية لعملية التصلب.

الكلمات المفتاحية: تصلب البولي إستر غير المشبع، مزائج المواد البادئة والمسرعة.

* أستاذ مساعد - قسم هندسة التصميم والإنتاج - كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.
** أستاذ مساعد - قسم هندسة التصميم والإنتاج - كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.
*** طالب دراسات عليا (ماجستير) - قسم هندسة التصميم والإنتاج - كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

The Effect of Catalyst and Accelerator Material on Curing Curves of Unsaturated Polyester Resin (UPR)

Dr. Latifeh Alhamwi *
Dr. Rami Mansour **
Amer Al Azki ***

(Received 19 / 1 / 2010. Accepted 2 / 6 / 2010)

□ ABSTRACT □

This search aims to study the effect of the catalyst (MEKP) and the accelerator (Cobalt Naphthanate) on curing curves of Unsaturated polyester resin and getting a wide specter from these curves to purpose optimization parameters for process technology.

The results showed that the curing curves are affected clearly by using additive materials, and it is possible to get low values for exothermal temperature and high values for gel time and exothermal peak time when we use low percentage catalyst and accelerator and vs.

The results showed also that it is possible to control the curing speed of unsaturated polyester by control the percentage of additive materials (catalyst, accelerator).

Key words: Curing unsaturated polyester resin , Blends of catalyst and accelerator

* Associate Professor, Department of Design and Production, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Tishreen University, Syria

** Associate Professor, Department of Design and Production, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Tishreen University, Syria

*** Postgraduate Student , Department of Design and Production, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Tishreen University, Syria

مقدمة:

يتألف البولي استر غير المشبع التجاري UP من البولي استر الخطي الحاوي على كميات مختلفة من مونوميرات التشابك (cross – linking)، التي تتراوح نسبتها عادة بين 33% و 45%، وذلك استناداً للزوجة المطلوبة والغاية التصنيعية المخصص لها، ومن المادة المانعة للتفاعل (inhibitor) التي تستخدم عادة لمنع حدوث أي تفاعلات تشابك في الرزين قبل استخدامه بعملية التصنيع [1].

تتصف راتنجات البولي استر بالخصائص القيمة الآتية:

- (1) لزوجة مناسبة
- (2) خاصية التصلب كما بدرجات الحرارة العادية، كذلك بدرجات الحرارة المرتفعة
- (3) لا تطلق مواد متطايرة
- (4) لديها خواص متانة وعازليه كهربائية ممتازة
- (5) مقاومة كيميائية عالية.

أهمية البحث وأهدافه:

تتم عملية تصلب راتنجات البولي استر غير المشبعة بالبلمرة المشتركة بين البولي استر غير المشبع والستيرول، ونتيجة لعملية تصلب الراتنج يتم الحصول على بنية شبكية تمر عادة بطورين:

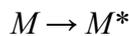
1 - تكوين البولي أسترات المنخفضة الوزن الجزيئي ذات البنية الخطية.

2 - بالطور الثاني فإن البولي استر الناتج يتفاعل مع المذيب

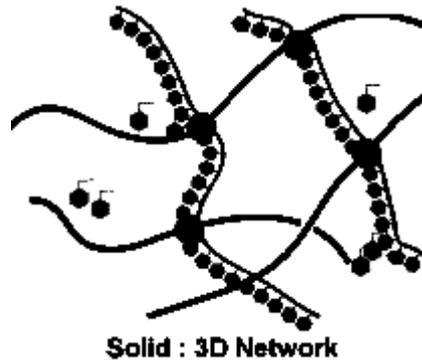
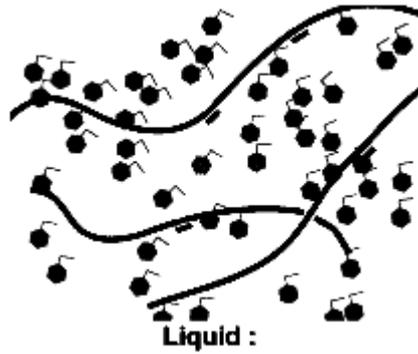
يمكن تحقيق تصلب راتنجات البولي استر غير المشبع بوساطة الحرارة أو بالأشعة فوق البنفسجية أو بمساعدة مواد تقسية مختلفة [2]، وكمواد بادئة للتفاعلات يستخدم بشكل رئيس البيروكسيدات العضوية، وكمواد مسرعة لتأثير هذه البيروكسيدات تستخدم المركبات الأمينية والمركبات الحاوية على المعادن مثل الكوبالت نفتنات... الخ

يستخدم إضافة للكوبالت نفتنات مسرعات أساسها الفاناديوم، وهي تمتلك الأفضلية لكونها لا تلون المنتج النهائي، ويستخدم أيضاً المسرعات الأمينية مثل ثنائي ميثيل أنيلين وثنائي إيثيل أنيلين.

تشكل المونوميرات، في أثناء تفاعلات البلمرة جذور حرة تحمل السلسلة، ويتم الحصول على الجذر الحر بالتأثير من الخارج بطاقة كافية لقطع الرابطة المشتركة وتشكيل الجذر الحر وفق الآتي:

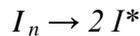


تظهر المصادر العلمية [3] أن عملية بدء البلمرة تتم بعدة طرائق، فعندما يستخدم التسخين وسيلة لبدء تشكل الجذر الحر، فإن عملية البدء تدعى بالحرارية، وهي تتم بوجود الستيارين أو الميثيل ميتاكريلات، أما عندما يتم بدء البلمرة بتعريض المزيج للأشعة فوق البنفسجية فعندها تدعى البلمرة بالأشعة الضوئية، وهذه الطريقة تلقى استخدامات محدودة بسبب تعقيدات الأجهزة المستخدمة، كما ويمكن لعملية البلمرة أن تتحقق عند تعريض المزيج لأشعة روتجن أو لأشعة γ وفي هذه الحالة تدعى العملية بالبلمرة الإشعاعية، وهي غير مستخدمة صناعياً بسبب الحاجة إلى أجهزة خاصة.



إن أكثر الطرائق استخداماً في التطبيقات الصناعية عند البلمرة الراديكالية (Radical Polmerzation) هو استخدام المواد البادئة، وهي مركبات يمكنها عند التسخين أو عند توفر مواد أخرى أن تتفكك وأن تشكل الجذور الحرة الكفيلة بتحقيق عملية البلمرة [4]. تدعى هذه المركبات بالمواد البادئة (Initiators)، وفي هذه المواد فإن جزيئه واحدة من المادة البادئة تتفكك إلى جذرين حرين وتظهر المعادلات التالية تسلسل عملية البلمرة باستخدام المواد البادئة

1 - تفكك المادة البادئة I_n إلى جذور حرة

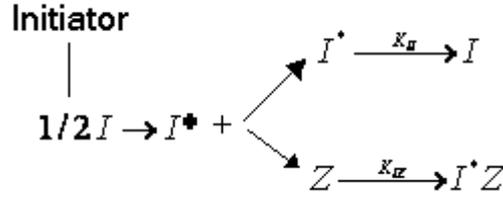


2 - بدء عملية بلمرة المونومير (M) من الجذور الحرة المتشكلة



من المهم ذكره هنا أن الجذور الحرة المتشكلة عند تفكك المادة البادئة لا تسهم كلها بعملية البلمرة لأن جزءاً منها يمكنه أن يرتبط من جديد بجذر حر آخر من المادة البادئة، وجزء آخر يتخامد تأثيره نتيجة ارتباطه بالمادة المثبطة (Inhibitor) المانعة للتفاعلات الكيميائية الموجودة أصلاً في مادة UPR بهدف منع حدوث التصلب خلال زمن

التخزين، وهذا ما يؤكد ضرورة البحث عن النسب المثلى للمادة البادئة التي تحقق متطلبات العملية التكنولوجية. يظهر المخطط الآتي التفاعلات الممكنة الحدوث بين الجذور الحرة الناتجة عن المادة البادئة:

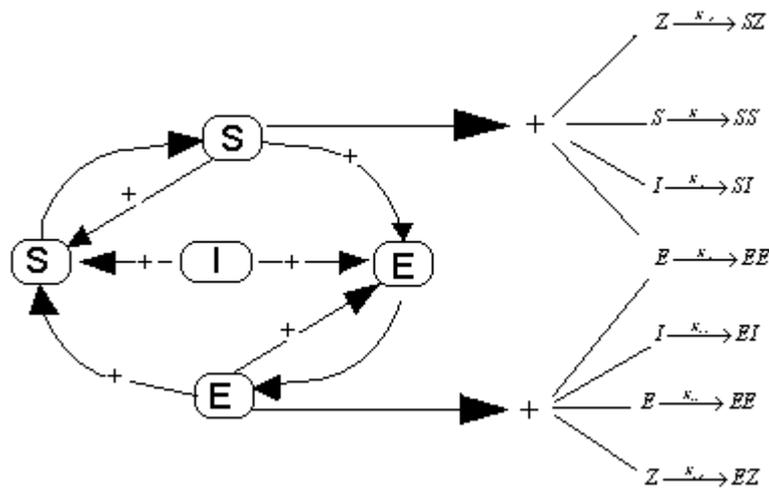


حيث I المادة البادئة ، Z المادة المثبطة.

تظهر المصادر العلمية أن الجذور الحرة الناتجة عن تفكك المادة البادئة تدخل في أثناء وجودها ضمن مزيج البولي استر غير المشبع و المادة المذيبة الشابكة بعدد من التفاعلات الكيميائية وتكون بذلك خاضعة لنظرية الاحتمالات وفق النقاط الآتية:

- 1- تفاعل الجذور الحرة للمادة البادئة مع بعضها لتكوين مادة بادئة مستقرة
- 2- تفاعل جذور المادة البادئة مع مونوميرات الستيارين وتشكيل جزيئات ضخمة من البولي ستيارين
- 3- تفاعل الجذور الحرة للمادة البادئة مع جزيئات البولي استر غير المشبع وتشكيل جزيئات طويلة
- 4- تفاعل الجذور الحرة للمادة البادئة مع المادة المثبطة المانعة لحدوث التفاعلات في أثناء التخزين
- 5- تسهم الجذور الحرة المتشكلة من إضافة المادة البادئة إلى نشوء الارتباطات اللازمة لتشكيل البنية الثلاثية الأبعاد اللاعكوسة للمنتج النهائي

يظهر المخطط التالي تفاعلات البلمرة المشتركة، كما هو الحال عند البلمرة المشتركة للبولي استر غير المشبع E بوجود مادة الستيارين S والمادة البادئة I والمثبطة Z ، وهو يوضح التفاعلات المحتملة بين المكونات الداخلة في المزيج كافة.



تحتم احتمالات التفاعلات الممكنة الحدوث ضمن مكونات مزيج البولى استر غير المشبع المحضر للاستخدام ضرورة البحث عن سلوك تصلب هذه المواد نظراً لارتباطها الوثيق بمتطلبات العملية التكنولوجية. استناداً إلى الدراسة النظرية السابقة يتجلى بوضوح دراسة تأثير مواد الإضافة على منحنيات التصلب بهدف إنشاء طيف واسع من هذه المنحنيات بما يمكننا من الاختيار السريع لهذه النسب بما يتناسب مع العملية التكنولوجية، ولهذا وضعت النقاط الأساسية الآتية هدفاً للبحث

-دراسة تأثير كل من المادة البادئة والمسرعة على منحنيات التصلب

-دراسة تأثير هذه المواد على زمن التجلت وزمن الوصول إلى درجة حرارة التفاعلات العظمى ودرجة الحرارة العظمى الناتجة عن هذه التفاعلات.

المواد المستخدمة بالبحث:

1- مادة البولى استر غير المشبع (Unsaturated polyester resin) ولها المواصفات الآتية للمركبات التي تحوي على (1% MEKP+1% cobalt nafthanate) بدرجة حرارة الوسط المحيط عند الاختبار 25°C [5]:

شفاف	- اللون
11 min	-زمن التجلت عند الدرجة 30°
31 min	-زمن درجة الحرارة الأكسوترمية العظمى عند الدرجة 30°
118 $^{\circ}\text{C}$	-درجة الحرارة الأكسوترمية العظمى عند الدرجة 30°
400- 600 MPa. S	-اللزوجة عند الدرجة 30°
Butanox -M-50	2-المادة البادئة: بيروكسيد الميثيل إيثيل كيتون (MEKP) - نوع
	3-المادة المسرعة: محلول الكوبالت نفتات الحاوي على نسبة 6% كوبالت.

طريقة الاختبار والأدوات المستخدمة في البحث:

تم إنشاء منحنى العلاقة (درجة الحرارة- الزمن) باستخدام طرائق تقليدية بجو غير معزول حرارياً (غير أدبياتي) بدرجة حرارة للوسط المحيط بين (20° - 25°)، حيث وضعت مادة البولى استر في كأس من البلاستيك وأضيفت لها كل من المادة البادئة والمسرعة وفق النسب المذكورة في البحث وتم تحريك الخليط يدوياً لمدة لا تتجاوز الدقيقة الواحدة وقد أستخدم للقياس ما يأتي:

أ- ميزان زئبقي بتدرج حتى 200° .

ب- ميفاتية لقياس الزمن

ت- ميزان دقيق بدقة قياس تصل حتى 0.001 [g]

النتائج والمناقشة:

تشكل دراسة منحنيات تصلب البولى استر غير المشبع (UPR = Unsaturated polyester resin) أولى المراحل الأساسية عند الاستخدام في التطبيقات الصناعية، وتظهر الدراسات [6,12,13] أن منحنيات التصلب تمثل عادة بمنحنى العلاقة بين الزمن ودرجة الحرارة $f = (T, t)$ ، وأنها تمر عادة بالمراحل الأساسية الآتية:

1 - المرحلة الأولى وهي المرحلة التحريضية، وفي هذه المرحلة يلاحظ ثبات درجة حرارة المزيج مهما تكن مكوناته بدلالة الزمن، وتستمر حتى الوصول إلى ما يسمى ببداية زمن التجمد (Gel time)، وفي هذه المرحلة يحافظ المزيج على لزوجته ويكون قابلاً للتشكيل. يعتبر زمن هذه المرحلة من الأزمنة المهمة لأنه يتيح المجال لإجراء كافة الترتيبات المتعلقة بعملية المزج والتشكيل دون أن يفقد المزيج لزوجته.

2 - المرحلة الثانية وتدعى بمرحلة التجمد وفيها تتحول كامل كتلة المزيج إلى شكل هلامي، ونتيجة لذلك تفقد المادة مقاومتها للتشكيل وتزداد لزوجتها بحدّة بشكل تصبح عنده قابلة للتفتت عند مسها بأي أداة حادة. تعبر بداية هذه المرحلة عن بدء تفاعلات التشابك بين مكونات المزيج وترصد عادة بتزايد بسيط بدرجة الحرارة.

3 - المرحلة الثالثة وتستمر حتى الوصول إلى درجة الحرارة العظمى (Peak Exothermal Time) وتتصف بالتفاعلات الكيميائية الحادة بين مكونات المزيج، ونتيجة لذلك ترتفع بحدّة درجة الحرارة خلال زمن صغير نسبياً، ويتم تسجيل أعلى درجة حرارة (Peak Exothermal Temperature) عند الانتهاء من هذه المرحلة. تعبر نهاية هذه المرحلة عن نضج المزيج بنسبة 95% ، حيث يكتسب المنتج في نهايتها خواصه النهائية تقريباً [7] .

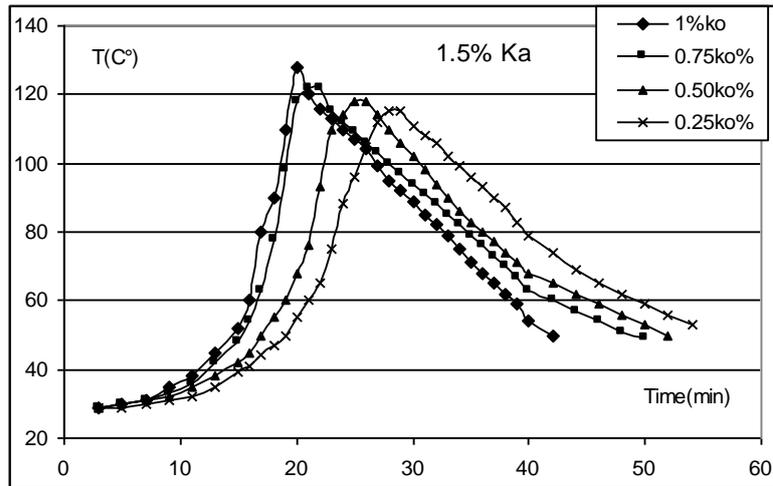
4 - مرحلة التبريد وهي المرحلة التي تلي مباشرة مرحلة نضج المزيج، وترتبط مباشرة بأسلوب التبريد المعتمد (طبيعي - قسري)، وذلك حسب المتطلبات التصميمية للعملية الإنتاجية.

يُعدُّ البحث عن جملة إنضاج أو تصلب المزيج (Curing System) المرحلة الأولى عند التعامل مع UPR، كما ويُعدُّ البحث عن النسب المثلى التي تحقق سلوك تصلب مناسبة وخواص فيزيائية - ميكانيكية جيدة من الأهداف الأساسية الأولى التي يجب العمل عليها بغية اعتمادها أساساً ثابتاً خلال عملية الإنتاج [8].

تتألف جملة التصلب عادة من المادة البادئة (Catalyst) والمادة المسرعة للتفاعل (Accelerator) ويُعدُّ بيروكسيد البنزويل (Peroxide Benzoyl) أكثر أنواع المواد البادئة استخداماً عند التصلب بدرجات الحرارة العالية، كما ويستخدم بيروكسيد الميثيل إيثيل كيتون بيروكسيد (MEKP) عند التصلب بدرجات حرارة الغرفة بالمشاركة مع مركبات الكوبالت مثل الكوبالت نفتات (Cobalt Naphthenate) [9].

تظهر الدراسات [10] أن استخدام نسب منخفضة للمادة البادئة قد لا يمكن المزيج من التصلب بدرجة الغرفة وأنه من الضروري استخدام مادة مسرعة بكمية مناسبة كي يتحقق التصلب، كما وتظهر الدراسة نفسها أنه عند استخدام كميات كبيرة من المادة البادئة قد يسبب حدوث ضرر في المنتج نتيجة للإفراط الواضح في درجة الحرارة الاكسوترومية الناتجة عن حدة التفاعلات الكيميائية، ويتجلى هذا الضرر عادة بزيادة التقلص الحجمي للمنتج وحدوث تشققات ميكروية في المنتج.

يظهر الشكل (1) تأثير الكوبالت نفتات على منحنيات التصلب عند نسبة ثابتة لمادة البيروكسيد MEKP 1.5% وكما هو واضح أن ازدياد نسبة مادة الكوبالت نفتات يسبب تغير واضح بسلوك هذه المنحنيات يتجلى بارتفاع واضح بدرجة حرارة التفاعل العظمى T_{max} وانخفاض في الأزمنة الحدية (زمن التجلت وزمن انتهاء التفاعل الأكسوترومي)، ويفسر هذا التأثير استناداً للدور المسرع لمادة الكوبالت نفتات في تشكيل الجذور الحرة اللازمة لعملية التصلب.

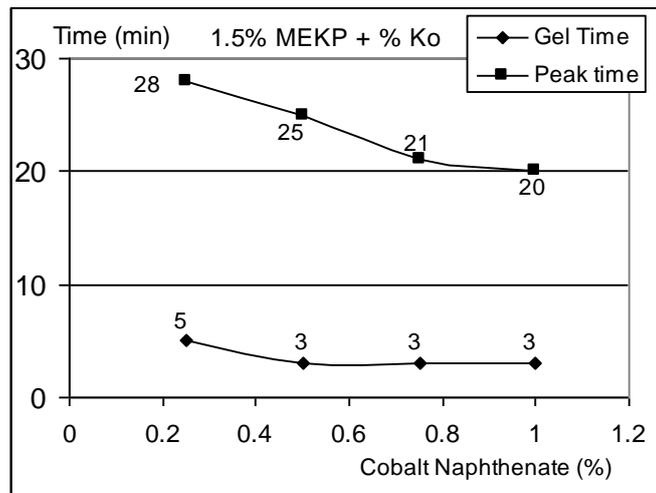


الشكل (1) - منحنيات التصلب لمركبات البولى استر غير المشبع

الحاوية على نسبة ثابتة (1.5% MEKP) ونسب مختلفة من Cobalt Naphthenate

يهدف التحديد الدقيق لمدى تأثير نسبة الكوبالت نفتانات على الأزمنة الأساسية لمنحنيات التصلب تم إنشاء منحنيات العلاقة الواصفة لتغير زمن التجلت أو التجمد (Gel time) وزمن انتهاء التفاعلات الكيميائية (Peak exothermic Time) بدلالة نسبة الكوبالت نفتانات.

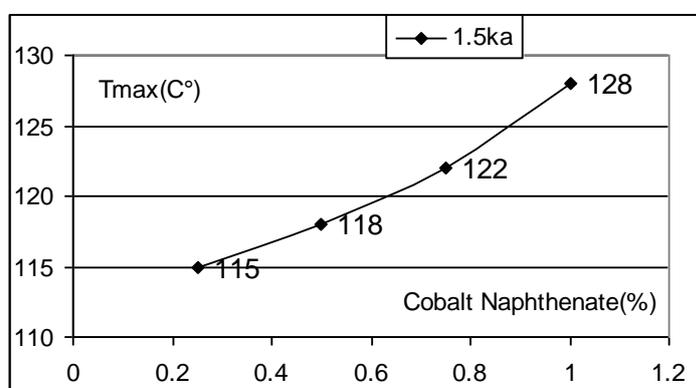
كما هو واضح من منحنيات الشكل (2) أن كل من زمن التجمد وزمن انتهاء التفاعلات يتناقصان بزيادة نسبة الكوبالت نفتانات في المزيج، وهذه النتيجة هامة من الناحية التكنولوجية عند التصنيع. فإذا كان إنقاص هذه الأزمنة مهماً من الناحية العملية فإن زيادة نسبة الكوبالت نفتانات يمكن أن يسهم بتسريع دورة الإنتاج، وهذا هو الحال عند استخدام مثل هذه المواد في التصنيع بآلات الحقن أو عند التشكيل بالكبس، أما إذا كان ضرورياً زيادة زمن بدء تصلب مادة البولى استر غير المشبع فإنه من الضروري العمل على تخفيض نسبة الكوبالت نفتانات، وهذا هو الحال عند استخدام UPR في صناعة المركبات المسلحة بالألياف الزجاجية بطريقة الدهان اليدوي (Hand-layup) أو بطريقة البخ (Spray - layup).



الشكل (2) - منحنيات تغير كل من زمن التجمد (Gel Time) وزمن انتهاء التفاعل (Peak Time)

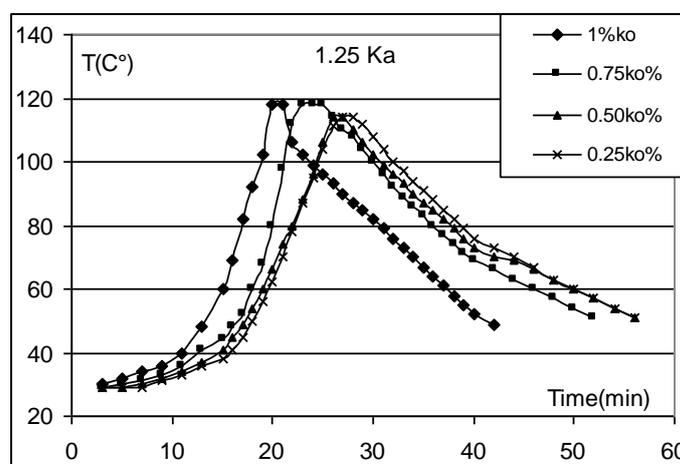
بدلالة نسبة الكوبالت نفتانات عند نسبة ثابتة للبيريوكسيد 1.5% MEKP لمركبات البولى استر غير المشبع

يوضح الشكل (2) أن مقدار الانخفاض الحاصل بزمن التجمد يبلغ 2 min عند زيادة نسبة الكوبالت نفتنتات من 0.2 % حتى 1 %، وأن زمن انتهاء نضج المزيج يتناقص بمقدار 8 min . من الضروري جداً استقرار تأثير قيم درجات الحرارة العظمى الناتجة عن التفاعلات الكيميائية بين مكونات مزيج UPR، وذلك بهدف معرفة حدة التفاعلات الكيميائية الحاصلة. تظهر الدراسات [11] أن استخدام نسب عالية للمادة البادئة (Catalyst) وللمادة المسرعة (Accelerator) تسبب التصلب السريع لمادة UPR وتؤدي إلى حدوث تشوهات بالبنية الداخلية تتجلى بالعين المجردة، وخاصة عندما تتميز المنتجات بوجود تفاوت كبير بسماكة الجدران. يبين الشكل (3) منحنى تغير درجة الحرارة العظمى T_{max} التي تعبر بالواقع عن عملية نضج المزيج، وكما هو مبين أن T_{max} تتزايد بشكل واضح بزيادة نسبة المادة المسرعة من 115 C° عند النسبة 0.25 % كوبالت نفتنتات لتصل إلى 128 C° عند النسبة 1 %، والسبب في هذا يعود إلى الدور الوظيفي المهم لمادة الكوبالت نفتنتات في تسريع عملية التصلب



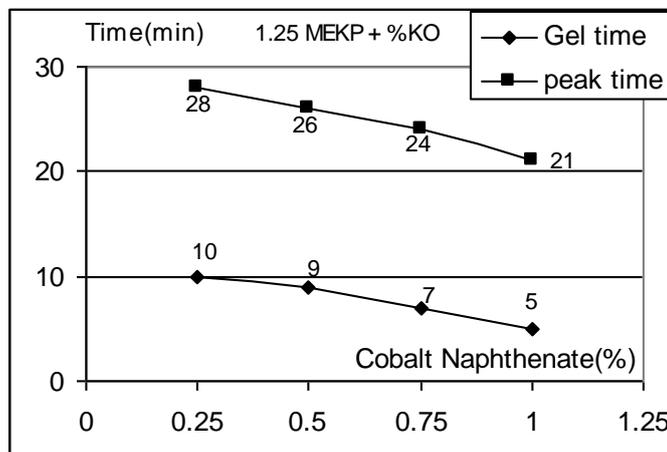
الشكل (3) - منحنى تغير درجة حرارة التفاعل العظمى بدلالة نسبة الكوبالت نفتنتات عند نسبة ثابتة MEKP 1.5 % لمركبات البولي استر غير المشبع

يظهر الشكل (4) تغير منحنيات التصلب بدلالة نسبة الكوبالت نفتنتات، عند نسبة ثابتة لمادة البيروكسيد MEKP 1.25 % بهدف معرفة تأثير نسبة مادة البيروكسيد MEKP على سلوك منحنيات التصلب.



الشكل (4) - منحنيات التصلب لمركبات البولي استر غير المشبع الحاوية على نسبة ثابتة (1.25% MEKP) ونسب مختلفة من الكوبالت نفتنتات

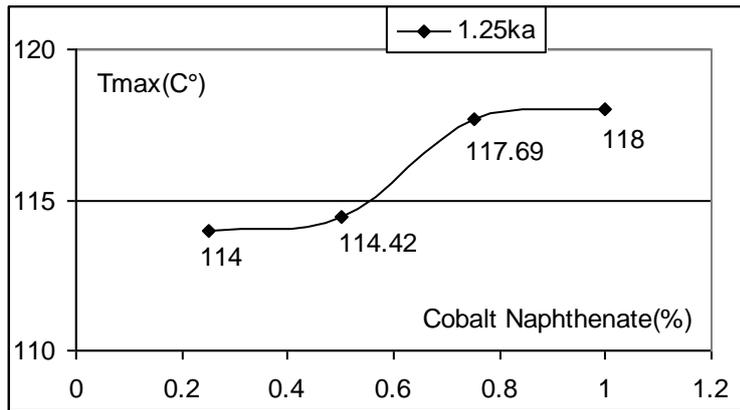
كما هو واضح من الشكل (4)، فإن سلوك منحنيات التصلب مشابه تماماً لسلوك المنحنيات المبينة بالشكل (1) حيث يلاحظ تغير واضح في كل من درجة الحرارة العظمى (T_{max}) وفي الأزمنة المميزة لهذه المنحنيات، زمن التجلت ($gel\ time$) وزمن انتهاء التفاعلات الكيميائية ($peak\ exothermal\ time$).



الشكل (5) - منحنيات تغير كل من زمن التجمد ($Gel\ Time$) وزمن انتهاء التفاعل ($Peak\ Time$) لمركبات البولي استر غير المشبع الحاوية على نسبة ثابتة 1.25% MEKP ونسب مختلفة من الكوبالت نفتتات

يوضح الشكل (5) منحنيات تغير الأزمنة المميزة لمنحنيات التصلب عند نسبة ثابتة 1.25% MEKP ونسب مختلفة لمادة الكوبالت نفتتات، وكما هو واضح من منحنيات زمن التجلت وزمن انتهاء التفاعلات فإنهما يتناقصان بزيادة نسبة الكوبالت نفتتات، وبمقارنة منحنيات الشكل (5) بمنحنيات الشكل (2) يمكن ملاحظة أن انخفاض نسبة MEKP من 1.5% حتى النسبة 1.25% يسبب زيادة بقيم زمن التجلت من 5 min حتى 10 min عند ثبات نسبة الكوبالت نفتتات وزيادة من 3 min حتى 5 min وتظهر مقارنة منحنيات الشكلين أيضاً أن قيم زمن انتهاء التفاعل ($peak\ exothermal\ time$) لا تتأثر باختلاف نسبة المادة البادئة MEKP.

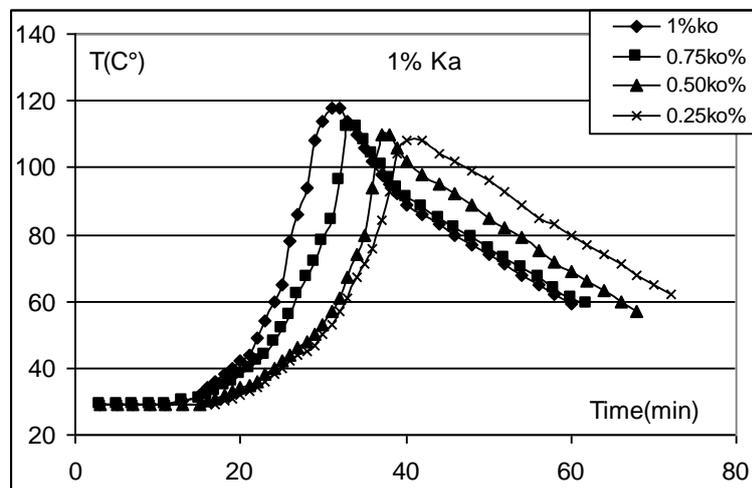
يوضح الشكل (6) تغير درجة الحرارة العظمى عند نسبة ثابتة 1.25% MEKP ونسب مختلفة من الكوبالت نفتتات، ويظهر الشكل أن تزداد بنسبة مادة الكوبالت نفتتات في المزيج، وبمقارنة نتائج الشكل (6) مع الشكل (5) بهدف معرفة تأثير نسبة البيروكسيد على هذا المنحني نجد انخفاض بقيم T_{max} ويظهر هذا بوضوح عند النسبة 1% كوبالت نفتتات.



الشكل (6) - منحنى تغير درجة الحرارة العظمى الناتجة عن التفاعل بدلالة نسبة المسرع cobalt naphthenate عند نسبة ثابتة MEKP 1.25 % لمركبات البولي استر غير المشبع

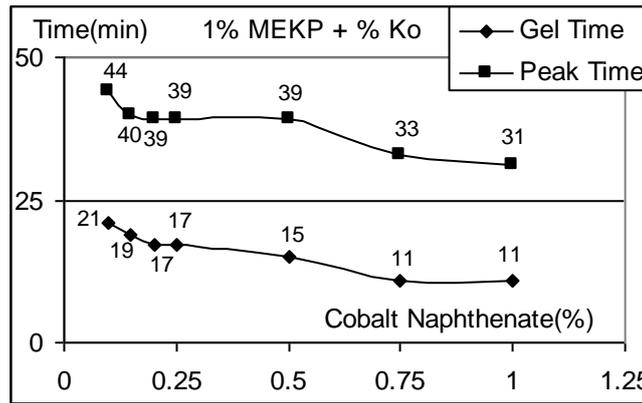
إن النتائج التي تم التوصل إليها بالمنحنيات السابقة الذكر تظهر بوضوح تأثير كل من نسب الكوبالت نفتنات ونسب مادة الكاتاليسـت MEKP لهذا السبب وبهدف استقرار تأثير الكاتاليسـت بشكل أكثر وضوحاً على البارامترات المميزة لمنحنيات التصلب أجريت دراسة منحنيات التصلب عند نسبة أصغر لمادة MEKP من النسب السابقة الذكر الواردة في المنحنيات السابقة MEKP (1.5 % , 1.25%)

يبين الشكل (7) منحنيات التصلب للبولى استر غير المسلح بدلالة نسبة الكوبالت نفتنات وذلك عند نسبة ثابتة لمادة البيروكسيد MEKP 1%، وكما هو واضح أن المنحنيات بشكل عام تبدي تقريباً تغير نظامي بزيادة نسبة البيروكسيد، وأنه يوجد تغير واضح بدرجة الحرارة العظمى T_{max} وفق الأزمنة المميزة لهذه المنحنيات.



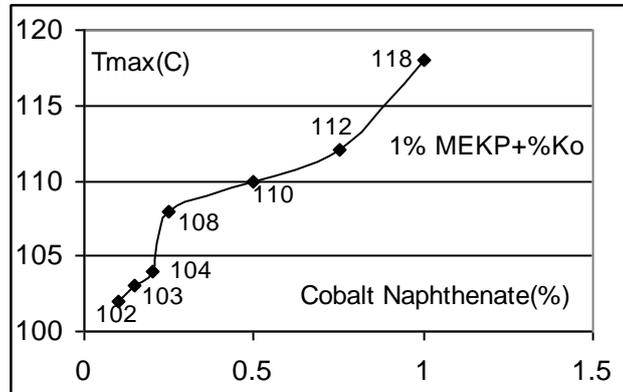
الشكل (7) - منحنيات التصلب لمركبات البولى استر غير المشبع الحاوية على نسبة ثابتة (1%MEKP) ونسب مختلفة من الكوبالت نفتنات

بهدف التأكد من هذه التغيرات بشكل أكثر وضوح، ومعرفة تأثير النسب المختلفة على السلوك العام لهذه المنحنيات فإن الشكل (8) يظهر تأثير النسب المختلفة على الأزمنة الحدية لهذه المنحنيات.



الشكل (8) - منحنيات تغير كل من زمن التجمد (Gel Time) وزمن انتهاء التفاعل (Peak exothermal Time) بدلالة نسبة الكوبالت نفتنات عند نسبة ثابتة 1% MEKP لمركبات البولي استر غير المشبع

كما هو واضح من الشكل أن السلوك العام لتغير كل من منحنى زمن التجلت وزمن انتهاء التفاعل مشابهاً تماماً لسلوك المنحنيات المبينة بالأشكال (2,5) حيث يلاحظ انخفاض بقيم هذه الأزمنة بزيادة نسبة المادة المسرعة، الكوبالت نفتنات، ومن الشكل نلاحظ أيضاً أن قيمة زمن التجلت تنخفض من 21 min عند النسبة 0.1% كوبالت نفتنات لتصبح 11 min عند النسبة 1 %، كما ويظهر الشكل (9) منحنى تغير درجة الحرارة العظمى الناتجة عن التفاعلات عند نسبة ثابتة للبيروكسيد MEKP 1 % ونسب مختلفة لمادة الكوبالت نفتنات، وكما هو واضح أن قيمة T_{max} تزداد بزيادة نسبة الكوبالت نفتنات في المزيج.



الشكل (9) - منحنى تغير درجة الحرارة العظمى الناتجة عن التفاعل بدلالة نسبة مادة الكوبالت نفتنات عند نسبة ثابتة MEKP 1 % لمركبات البولي استر غير المشبع

يظهر الجدول (1) تغير كل من زمن التجلت وزمن انتهاء التفاعل ودرجة الحرارة العظمى بهدف إجراء مقارنة لتأثير نسبة MEKP بتغير نسب الكوبالت نفتنات.

الجدول (1) - تغير الأزمنة الحدية ودرجات الحرارة العظمى عند قيم منخفضة وعالية للمادة البادئة والمسرعة

Time (min)		1%	1.25%	1.5%
MEKP (%)				
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

يبين الجدول (1) بوضوح 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%، عند النسب العالية والمنخفضة لمادة الكوبالت نفتات، وأن مقدار الانخفاض الحاصل في هذا الزمن يعادل تقريباً النصف عند زيادة كمية البيروكسيد بنسبة مقدارها 0.25%. إن هذه النتيجة مهمة من الناحية العملية لأنها تؤكد على ضرورة الاختيار الأمثل لنسبة البيروكسيد بما يتوافق وطبيعة عملية التشكيل المراد القيام بها.

يظهر الجدول (1) أيضاً أن تأثير نسبة البيروكسيد على زمن انتهاء التفاعل (peak exothermal time) يبدو واضحاً عند مقارنة نتائج النسبتين (1.25%، 1%) حيث يلاحظ انخفاض واضح بزمن انتهاء التفاعل في حدوث ثبات هذا الزمن عند زيادة نسبة البيروكسيد عن 1.25%، وهذه النتيجة أيضاً مهمة من الناحية العملية لأنها ترتبط مباشرة بزمن دورة الإنتاج، وتعتبر بشكل أساسي عن دور نسبة البيروكسيد على زمن نضج المزيج.

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

الاستنتاجات والتوصيات:

أظهرت الدراسة أنه يمكن التحكم بعملية التصلب لمادة البولي أستر غير المشبع من خلال التحكم بنسب المواد البادئة والمسرعة المضافة للمزيج وأن النسب التي تحقق أزمنة تجلتن وتصلب منخفضة تُعدُّ صالحة للاستخدام في التطبيقات اليدوية، الدهان اليدوي أو البخ.

تظهر النتائج أيضاً ميل مادة البولي أستر للتصلب بشكل سريع عند استخدام نسب عالية من المادة البادئة حيث أظهرت نتائج الاختبارات ارتفاع واضح بدرجة حرارة التفاعل الأوكسوتيرمية وانخفاض بزمن الوصول إلى هذه الدرجة، كما تظهر النتائج أن تأثير الكوبالت نفتات يتجلى بوضوح عند النسب المنخفضة بين 0.4-0.6% وأنه ليس من الضروري التعامل مع النسب العالية من أجل تحقيق التصلب السريع.

أخيراً يمكن القول إنه من الضروري إجراء مثل هذه الدراسة عند التعامل مع أي نوع من البولي غير المشبع، خاصة إذا كان نوعه غير معروف المصدر وذلك بهدف إنشاء الطيف الواسع للتصلب والاختيار الأمثل لمتطلبات العملية التكنولوجية.

المراجع:

1. VOGLER, T. " *INDUSTRIAL RESINS*" The McGraw-Hill *Encyclopedia of Science and Technology*; McGraw-Hill, Inc.; 1992.
2. Modern Plastics Encyclopedia, 1986-1987, 63(10A), October 1986.
3. MENACHEM, S. M.; ATLAS, and ELI M. Pearce, Eds, Plenum, " *Flame Retardant Polymeric Materials*", New York, 1978 .
4. RANDOLPH, A. F.; EDITOR, " *Plastics Engineering Handbook of the Society of Plastics Industry*", Inc., New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1960.
5. " *General purpose polyester laminating resin*", High polymer Chemical product Singapore Pte Ltd ,1993.
6. LENDZE. T, " *Low-velocity impact damage and ultrasonic C-scan technique in glass/polyester composite sandwich panels*", Master degree diploma report, Gdańsk University of Technology, Universite Bordeaux 1, 2005.
7. IMIELIŃSKA, K.; WOJTYRA R. " *Udarowe pękanie hybrydowych kompozytów epoksydowych zbrojonych włóknami szklanymi, węglowymi i aramidowymi, Inżynieria Materiałowa*", 24 nr 3,134, 2003, 127-134
8. HORIE, K.; MITA, I.; KAMBE, H. " *Calorimetric investigation of polymerization reactions; IV. Curing reaction of polyester fumarate with styrene*", J. Polym. Sci. (A-1), **8**, 1970, 2839-2852.
9. JONES, R. " *Method for Preparation of Test Specimens Testing of Resin compositions for Use in Construction*", (BS 6319: Part 1), British Standard (1983).
10. GEORGE, E. forsyth trevose pa. assignor, " *characters of polyester resins*", Philadelphia, 1962.
11. RUFFIER, M.; MERLE, G.; PASCAULT, J.P. " *Influence of processing conditions on shrinkage behavior of low profile unsaturated polyester resins*", 1: Systems fillers, *Polym. Eng. Sci.*, 1993, 466-473.
12. د.رامي منصور، د.علي هترة "تأثير المالنات العضوية على منحنيات التصلب لمركبات البولي استر غير المشبع" - مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية- المجلد (27) - العدد (1) - 2005.
13. د. رامي منصور "تأثير مواد الإضافة على منحنيات التصلب الكينماتيكية لمادة البولي استر غير المشبع" - مجلة جامعة تشرين للعلوم الهندسية - المجلد 17 - العدد (1) - 2001.