

## تحضير مادة مركبة بوليمير الايبوكسي - هباب الفحم ودراسة خواصها البنيوية والميكانيكية

سامر كيلاتي<sup>(1)</sup> و رفيع جبره<sup>(2)</sup>

تاريخ الإيداع 2013/06/06  
قبل للنشر في 2013/10/30

### الملخص

يتناول هذا البحث تحضير مادة مركبة من بوليمير الايبوكسي و هباب الفحم ودراسة تأثيره في بعض خصائص سلوك البلمرة ولاسيما تفاعل التصالب ومردوده وبعض خصائص المادة المركبة مثل درجة حرارة الانتقال الزجاجي للبوليمير ( $T_g$ ) وبعض الخصائص الميكانيكية كمعامل يونغ ( $E$ ) ومقاومة الانعطاف ( $\sigma$ ). وُصِف تفاعل التصالب ودرجة حرارة الانتقال الزجاجي باستخدام جهاز التحليل المسعري التفاضلي الماسح (DSC)، وأجريت الاختبارات الميكانيكية بواسطة جهاز الاختبارات الميكانيكية العامة. بينت النتائج العملية أن إضافة هباب الفحم يسبب زيادة في سرعة تفاعل التصالب وانخفاضاً في درجة حرارة التفاعل وفي مردوده. من جهة أخرى، بين تغير بعض الخصائص وجود تركيز حرج لهباب الفحم الناقل مع بوليمير الايبوكسي. يقع هذا التركيز ضمن المجال (5 - 10%)، ويؤثر بشكل مباشر في درجة حرارة الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) ومعامل يونغ ( $E$ ) إذ لوحظ ازدياد كل منهما بعد هذا المجال. بالمقابل، تنخفض مقاومة الانعطاف مع زيادة نسبة هباب الفحم.

**الكلمات المفتاحية:** المواد المركبة، بوليمر الايبوكسي، هباب الفحم، درجة حرارة الانتقال الزجاجي، التحليل المسعري التفاضلي الماسح، معامل يونغ.

<sup>(1)</sup>ماجستير في الفيزياء، <sup>(2)</sup>أستاذ، قسم الفيزياء التطبيقية، المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا، سورية.

## Preparation of Epoxy polymer - Carbon Black composite and characterization of its structural and mechanical properties

S. kelani<sup>(1)</sup> and R. jabra<sup>(2)</sup>

Received 06/06/2013

Accepted 30/10/2013

### ABSTRACT

In this research work, an epoxy polymer- Carbon Black composite has been prepared and characterized regarding the effects of adding carbon black to epoxy polymer on some structural properties such as polymerization behavior, cross-linking reaction time and yield and some properties e. g. glass transition temperature (Tg), Young modulus (E) and flexural strength ( $\sigma$ ).

The cross-linking reaction and glass transition temperature were studied by Differential Scanning Calorimetry (DSC), and the mechanical tests were done by Universal Testing Machine.

The experimental results showed that the presence of Carbon Black in epoxy polymer caused the increase of curing reaction rate and the decrease of the reaction temperature peak and its yield. The addition of carbon black induces the appearance of a critical Carbon Black concentration in epoxy polymer which occurs in the range (5 - 10 wt %). This critical concentration affects the glass transition temperature and Young modulus.

**Key words:** Composites, Epoxy polymer, Carbon black, Glass transition temperature, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Young modulus.

---

<sup>(1)</sup> MSC in physics, <sup>(2)</sup> Prof., Applied Physics Department, Higher Institute of Applied Science and Technology (HIAST), Syria.

## المقدمة

احتل بوليمير الايبوكسي خلال العقود الأخيرة مكانة مرموقة بين البوليميرات عموماً. ولا يعود ذلك لحجم إنتاجه المتواضع مقارنة بالسوق العالمية للبوليميرات، وإنما لخواصه وأدائه المتميزين في عدد من التطبيقات التكنولوجية المتطورة؛ مما يجعله يصنف بامتياز ضمن البوليميرات الهندسية. ومن أبرز التطبيقات التي لا مناص لها، استخدامها في الطلاءات والدهانات المتخصصة واللواصق الإنشائية وتصنيع المواد المركبة لتطبيقات الطيران والفضاء.

وفي الأعوام الأخيرة، تزايد الاهتمام بالطلاءات المضادة للتآكل، والطلاءات الناقلة كهربائياً التي تعتمد على المواد المركبة النانوية وتتكون بشكل رئيس من البوليميرات والدقائق النانوية الناقلة كهربائياً التي تؤدي اصطفائياً إلى تحسين بعض الخصائص أو توليد خصائص جديدة. وفي هذا المجال، تسمح الطلاءات المركبة الناقلة باستخدام طرائق أخرى في تطبيق الطلاء مثل طريقة الترسيب الكهربائي المهبطي ( cathodic electro deposition) (CED) التي توفر كميات كبيرة من الطلاء مقارنة بالطرائق الأخرى [1].

فيما يخص اللواصق، تتمتع لواصق الايبوكسي، فضلاً عن مقاومتها الكيميائية والميكانيكية العاليتين، بقوة التصاق عالية تسمح باستعمالها في التطبيقات الإنشائية.

وفي مجال المواد المركبة، تتسع بشكل ملحوظ استعمالات الايبوكسي مع الألياف المتنوعة مثل ألياف الزجاج والكربون في تطبيقات الطيران والفضاء.

تناول هذا العمل تحضير مادة مركبة من الايبوكسي وهباب الفحم ليس حصراً من أجل التطبيقات الإنشائية وإنما من أجل التطبيقات الوظيفية. إن إضافة هباب الفحم إلى بوليمير الإيبوكسي يؤدي إلى تغيير ملحوظ في سلوك هذا البوليمير الذي ينتقل من عائلة المواد العازلة إلى عائلة المواد ذات الناقلية الكهربائية المرغوب فيها عدد من التطبيقات الهندسية نذكر منها: تحسين مقاومة التقادم تجاه الأشعة فوق البنفسجية (UV) إذ يؤدي هباب الفحم دوراً مثبتاً ضوئياً وتبديد الشحنات الكهربائية الساكنة والتجيب الكهربائي. ويمكن من جهة أخرى، تحسين بعض الخصائص الميكانيكية للبوليمير كمقاومة التمزق والقصافة [2,3].

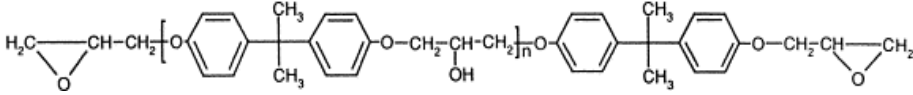
ونظراً إلى أهمية دراسة تأثير هباب الفحم في الخصائص البنيوية والميكانيكية والكهربائية لهذه المادة، قام العديد من الباحثين بدراسة الخصائص المختلفة لعدد من المواد المركبة (بوليمير الإيبوكسي - هباب الفحم الناقل). ففي عام 2008، قام Th. V. Kosmidou وزملاؤه بدراسة الخصائص الميكانيكية والبنيوية للمادة المركبة بوليمير الإيبوكسي (D.E.R.332) مع هباب الفحم الناقل وباستخدام عامل التصالب ثلاثي إيتلين رباعي أمين (TETA)، وقد وجدوا تأثيراً غريباً لهباب الفحم في درجة حرارة

الانتقال الزجاجي التي تزداد مع نسبة هباب الفحم حتى تبلغ قيمة عظمى عند التركيز (0.7 wt%) ثم تعود لتتناقص بعد هذا التركيز [4]. كما دُرِس تصنيع أطلية من هذه المواد المركبة للسطوح المعدنية المختلفة بواسطة تقنية الترسيب المهبطي [1]. طُبِّقت أيضاً هذه المادة في تحضير طلاءات مضادة للتآكل على ألواح من الفولاذ وعُرِّضت لوسط ملحي من كلوريد الصوديوم تركيزه (3%) خلال أزمنة مختلفة. وقد لوحظت مقاومة هذه السطوح للتآكل وزيادة في درجة حرارة الانتقال الزجاجي مع زيادة نسبة هباب الفحم في البوليمر [2].

## مواد البحث وطرقه

### 1- المواد المستخدمة

- بوليمير الإيبوكسي (Epikote 828) من إنتاج شركة (Shell) للكيمياويات، وهو عبارة عن سائل متوسط اللزوجة يُحضَّر من تفاعل مركب البيسفينول A- مع مركب إيبكلور هيدرين، ولا يحتوي على محلات ويبلغ وزنه المكافئ (184- 190 g/eq.) وكثافته (1.16 g/cm<sup>3</sup>) عند درجة الحرارة 25°C. تظهر الصيغة التالية التركيب الكيميائي لبوليمير الإيبوكسي (Epikote 828) الذي يُطلق عليه ثنائي غليسيديل إيتير بيسفينول-A (DGEBA) (DiGlycidyl Ether Bisphenol - A):



- عامل النقية (Ancamine 2280) لبوليمير الإيبوكسي، وهو عبارة عن مركب أميني حلقي أليفاتي لونه مائل إلى الأصفر ووزنه المكافئ الأميني (110 g/eq.) وكثافته (1.08 g/ml) عند درجة الحرارة (25°C). يستخدم هذا المركب كعامل نقسية في بوليميرات الإيبوكسي في درجة الحرارة العادية.

- هباب الفحم الناقل (CCB)، (Raven@500)، وهو عبارة عن هباب فحم من إنتاج شركة (Alexandria Carbon Black Company SAE (ACB) - مصر، تقع أبعاد دقائقه الأولية ضمن المجال (25 - 75 nm) ويمتاز بناقليته الجيدة ويستخدم بشكل عام لزيادة ناقلية بعض المواد البوليميرية وتلوينها. ويتميز عموماً بسطح نوعي كبير يقع ضمن المجال (10- 650 m<sup>2</sup>/g).

### 2- طرق تحضير العينات

يُسخن بوليمير الإيبوكسي إلى درجة الحرارة (90°C) وذلك لتقليل لزوجته، ثم يضاف هباب الفحم إلى البوليمير بشكل تدريجي ويُعثر باستخدام محرك كهربائي متغير

السرعات حيث تضبط السرعة على (2000 rpm) مدة 30 دقيقة؛ وذلك لتقليل حجم تجمعات هباب الفحم وبعثرته جيداً ضمن البوليمير.

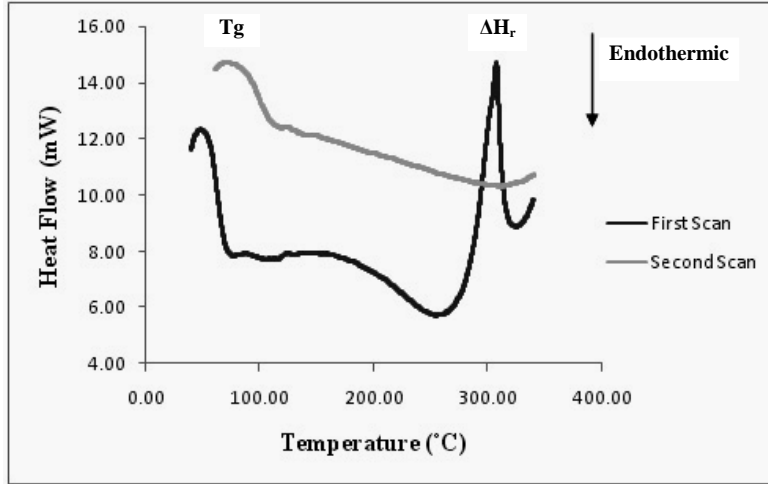
يُعرض المزيج لأمواف فوق صوتية تواترها (35 KHz) مدة زمنية قدرها (10-15) دقيقة؛ وذلك لزيادة تبعثر هباب الفحم، ثم يضاف عامل التقسية إلى المزيج بشكل تدريجي وبسرعة تحريك (50 rpm). يُطبق بعد ذلك تفريغ قدره (-70 KPa) على العينات لمدة (15-20 min) للتخلص من الفقاعات الهوائية المحتجزة ضمن المزيج [4].

يصب المزيج في قوالب تفلونية ذات أشكال متناسبة مع القياسات المراد إجراؤها، ثم تخضع العينات إلى برنامج حراري لاستكمال عملية التقسية حيث توضع العينات في فرن وتضبط درجة الحرارة على (100°C) مدة ساعتين. يُعدُّ زمن التصالب المدة الزمنية بين زمن إضافة مركب التقسية وزمن تصلب مزيج العينة. حُدِّد هذا الزمن على 6 عينات لكل درجة حرارة وحُسب المتوسط.

### 3- طرائق القياس

– حساب درجة التصالب ( $\alpha$ ) ودرجة حرارة الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) لبوليمير الأيبوكسي:

يعطي جهاز التحليل المسعري التفاضلي الماسح (DSC) المنحنى البياني لتغيرات الانتالبية (enthalpy) كتابع لتغير درجة الحرارة كما في الشكل (1):



الشكل (1) قياس درجة حرارة الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) باستخدام جهاز (DSC)

ومن خلال هذا المخطط الحراري، نستنتج الانتالبية المتبقية ( $\Delta H_f$ ) الناتجة عن تفاعل الجزء غير المتصالب من الأيبوكسي ودرجة حرارة الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) كما يأتي:

فيما يتعلق بالانتالبية المتبقية ( $\Delta H_r$ )، تُحسب من المسح الأول للعينة وذلك بواسطة البرنامج الخاص بجهاز (DSC) وذلك بإجراء تكامل عددي للمساحة المغلقة المحددة بين خط القاعدة للمخطط الحراري والقمة الناشئة للحرارة المرافقة لتفاعل تصالب الايبوكسي. وبتطبيق الطريقة نفسها على عينة من مزيج الايبوكسي والمقسي غير متفاعلة، يمكن حساب الانتالبية الكلية ( $\Delta H_T$ ) لتفاعل التصالب [5].

تُحسب درجة التصالب ( $\alpha$ ) لبوليمير الايبوكسي أو المادة المركبة المحضرة من العلاقة الآتية [6]:

$$a = 1 - \frac{\Delta H_r}{\Delta H_T}$$

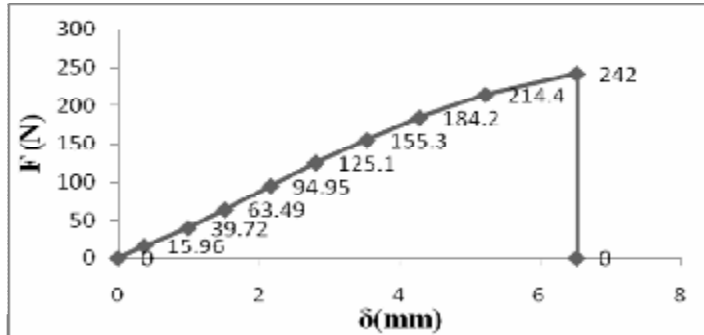
تُحسب درجة حرارة الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) من المسح الثاني للعينة وذلك من خلال التغير الحاصل في ميل منحنى الانتالبية [7].

#### - حساب الخواص الميكانيكية:

تُحضّر العينات الخاصة باختبار الانعطاف وفق المواصفة (ASTM-D790) إذ تكون العينة المحضرة على شكل متوازي مستطيلات أبعاده (128mm x 10mm x 4mm).

توضع عينة الاختبار على جهاز الاختبارات الميكانيكية وتُستند من طرفيها على محورين اسطوانيين المسافة بينهما ( $L$ ). تُحدد سرعة تطبيق القوة بمعدل (2 mm/min). يعطي جهاز القياس منحنى تغير القوة المطبقة بدلالة انحناء العينة ( $\delta$ ). ويستمر الجهاز في تطبيق قوة متزايدة حتى تنكسر العينة.

يعطي المخطط التالي الشكل العام لمنحنى القوة - انحناء الناتج عن جهاز الاختبارات الميكانيكية في اختبار الانعطاف للمادة المركبة ايبوكسي - (5%) هباب الفحم:



الشكل (2) الشكل العام لمنحنى القوة-انحناء الناتج عن جهاز الاختبارات الميكانيكية في اختبار الانعطاف.

يعطي هذا المنحنى الخصائص الميكانيكية الآتية:

1- القوة العظمى والإجهاد الأعظمي (maximum force): هي النقطة التي تمثل الحد الأعلى من القوة الذي تتحملة المادة قبل أن تنكسر - النقطة (242N - 6.54mm) في هذا المنحنى.

2- قوة الكسر (rupture force): هي النقطة التي يحدث عندها انكسار العينة، وهي تنطبق في هذا المنحنى على القوة العظمى - النقطة (243N - 6.54mm).

3- معامل يونغ (young modulus): يمثل معامل مرونة المادة (E)، ويحسب من معرفة ميل الجزء الخطي من المنحنى السابق بتطبيق العلاقة الآتية:

$$E = \frac{F}{\delta} \cdot \frac{L^3}{4bd^3}$$

إذ يمثل (L) المسافة بين المسندين، (b) عرض العينة، (d) ارتفاع العينة. وتبلغ قيمة معامل يونغ في الشكل (2) (E = 0.6 GPa).

4- مقاومة الانعطاف (Flexural Strength): وهي خاصية ميكانيكية مميزة للمواد بشكل عام، وتعطى بالعلاقة الآتية:

$$\sigma_{fs} = \frac{3L F_{max}}{2bd^2}$$

إذ يمثل (L) المسافة بين المسندين، (b) عرض العينة، (d) ارتفاع العينة، (F<sub>max</sub>) القوة العظمى التي تتحملها العينة قبل أن تنكسر [8].

### النتائج والمناقشة

#### 1- التوصيف البنيوي.

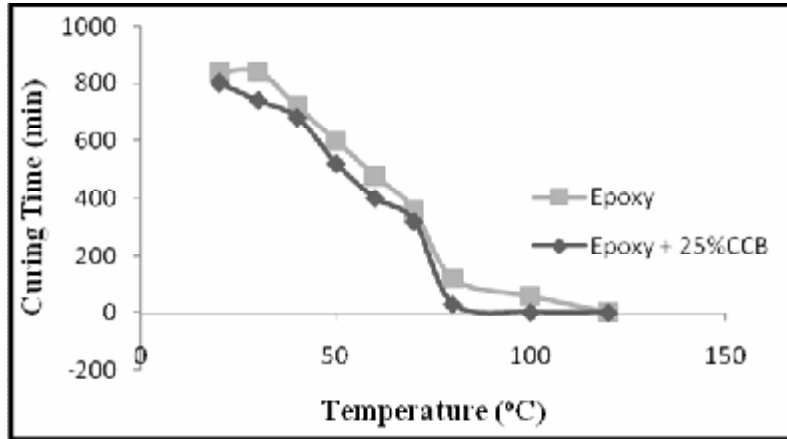
– دراسة تأثير إضافة هباب الفحم (CB) إلى بوليمير الإيبوكسي في زمن تفاعل تصالب المادة المركبة (Epoxy-CCB) ومردوده.

يبين الجدول (1) نتائج التجربة:

الجدول (1) تأثير إضافة هباب الفحم (25wt%) إلى بوليمير الإيبوكسي في زمن تفاعل التصالب.

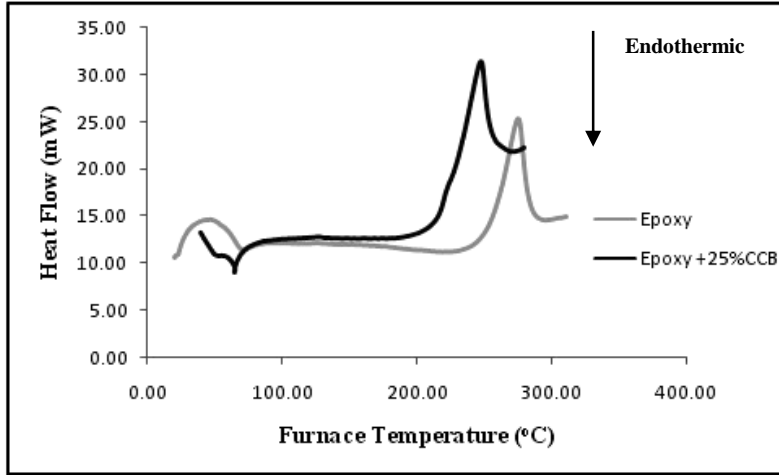
رقم التجربة (No)	عدد العينات (n)	درجة الحرارة (°C)	متوسط زمن تفاعل تصالب الإيبوكسي (min)	متوسط زمن تفاعل تصالب المادة المركبة (min)
1	6	20	840	800
2	6	30	840	740
3	6	40	720	680
4	6	50	600	520
5	6	60	480	400
6	6	70	360	320
7	6	80	120	30
8	6	100	60	2
9	6	120	2	1

يبين الشكل (3) تغير زمن تفاعل التصالب بدلالة درجة الحرارة لكل من الإيبوكسي والمادة المركبة (Epoxy - CCB):



الشكل (3) تغير زمن تفاعل التصالب بدلالة درجة الحرارة لكل من الإيبوكسي والمادة المركبة.

يبين الشكل (4) المخطط الحراري باستخدام جهاز التحليل التفاضلي المسعري الماسح للإيبوكسي والمادة المركبة.



الشكل (4) المخطط الحراري لجهاز (DSC) لكل من بوليمير الإيبوكسي والمادة المركبة (Epoxy-CCB).



كما بيّن الجدول (2) كمية الحرارة المنتشرة عن تفاعل ما تبقى من بوليمير الإيبوكسي مع المقسي (Ancamine 2280) ( $\Delta H_T$ )، وكمية الحرارة المنتشرة عن التفاعل الكلي بين بوليمير الإيبوكسي والمقسي (Ancamine 2280) ( $\Delta H_T$ )، ودرجة التقيسة ( $\alpha$ ) (degree of cure) ومردود التفاعل (yield %) لكل من بوليمير الإيبوكسي والمادة المركبة (Epoxy – CCB).

الجدول (2) نتائج تحليل منحنيات التحليل المسعري التفاضلي الماسح (DSC).

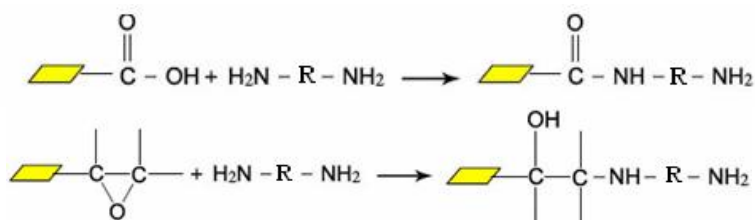
رقم التجربة (No)	التركيب الكيميائي	$\Delta H_T$ (J/g)	$\Delta H_T$ (J/g)	درجة التقيسة ( $\alpha$ )	مردود تفاعل التصالب (%)
1	Epoxy	-47	-278	0.83	83
2	Epoxy + CCB	-66	-278	0.76	76

### مناقشة النتائج

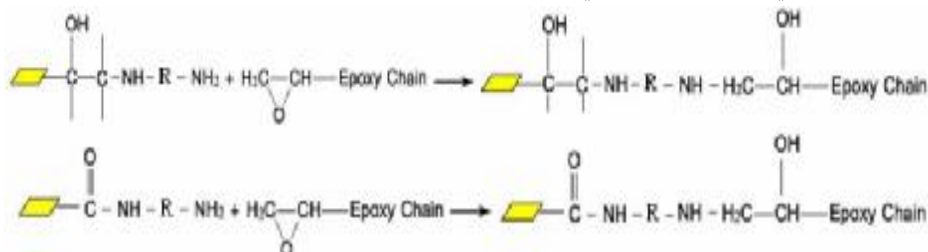
نلاحظ من النتائج السابقة أن وجود هباب الفحم في بوليمير الإيبوكسي أدى إلى تناقص زمن تفاعل التصالب، وهذا يدل على زيادة سرعة تفاعل التصالب إذ نلاحظ من مخططات جهاز (DSC) لكل من بوليمير الإيبوكسي والمادة المركبة (Epoxy - CCB) أن المجال الحراري لتفاعل التصالب في حالة بوليمير الإيبوكسي يقع عند (255-285 °C) في حين يكون هذا المجال لتفاعل تصالب المادة المركبة عند (225-255 °C). ويشير ذلك إلى أن تفاعل التصالب أصبح يحدث عند درجة حرارة أخفض بنحو 30 درجة مئوية. ومن جهة أخرى، نلاحظ أن مردود تفاعل تصالب بوليمير الإيبوكسي ينخفض ظاهرياً بوجود هباب الفحم حيث بلغ مردود تفاعل التصالب للإيبوكسي نحو (83%) في حين بلغ هذا المردود للمادة المركبة (Epoxy-CCB) نحو (76%) من أجل شروط المسح نفسها. إن ذلك يدل على أن هباب الفحم يؤدي دوراً في زيادة سرعة تفاعل التصالب وخفض درجة حرارته وتناقص مردوده ظاهرياً لأن قمة تفاعل التصالب تحدث عند درجة حرارة أقل بـ 30°C. يوحي ذلك إلى ضرورة وضع كمية إضافية من عامل التصالب لتعديل النقص المحتمل في مردود التفاعل.

ويعزي بعضهم ذلك إلى أن هباب الفحم يحتوي على سطحه على زمر وظيفية مثل زمر الكربوكسيل والهيدروكسيل والكربونيل والايوكسيد، ويمكن لبعض هذه الزمر الوظيفية كالزمر الكربوكسيلية والزمر الأيوكسيدية أن تتفاعل مع الزمرة الأمينية للمقسي ( $-NH_2$ ) مشكلةً بذلك رابطة مشتركة بين هباب الفحم والإيبوكسي. إن ذلك يؤدي إلى استهلاك جزء من وظائف الأمين على حساب تفاعل التصالب الشبكي إيبوكسي-أمين وتناقص كمية الأمين اللازمة لحدوثه [9]. توضح المعادلات الآتية هذه الآلية:

1- تفاعل زمرة الكربوكسيل ( $-COOH$ ) أو زمرة الإيبوكسيد ( $-C_2H_3O$ ) الموجودة على سطح هباب الفحم مع زمرة الأمين ( $-NH_2$ ) في عامل التصالب [9]:



2- تفاعل زمرة الأمين الثانية (-NH<sub>2</sub>) في عامل التصالب مع زمرة الإيبوكسي (-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O) في بوليمير الإيبوكسي:



إن هذه الآلية المهمة جداً تشير إلى إمكانية الحصول على روابط مشتركة على السطوح البينية بين هباب الفحم وبوليمير الإيبوكسي (Covalent Bonding) الأمر الذي يفيد في الحصول على التصاق جيد هباب فحم - ايبوكسي وتقليل معدل انتشار (diffusion rate) الماء والشوارد إلى داخل البوليمير وتحسين مقاومة المواد المركبة هباب فحم - ايبوكسي تجاه الماء والمواد الكيميائية التي تتسبب في تآكلها أو تآكل الركائز المتوضعة عليها (طلاءات مقاومة للتآكل).

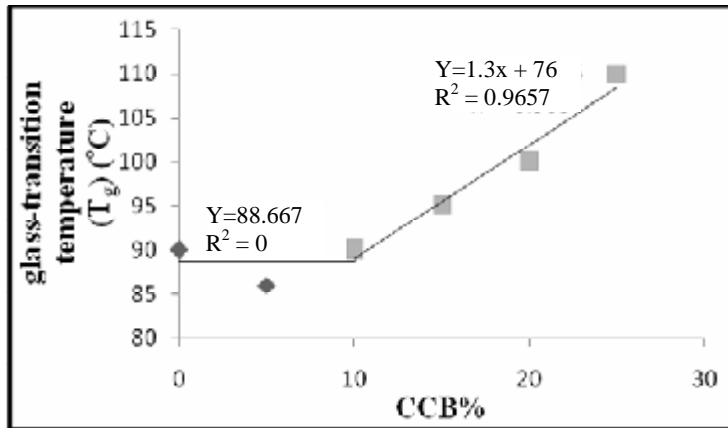
– دراسة تأثير هباب الفحم (CB) في درجة حرارة الانتقال الزجاجي للمادة المركبة (Epoxy-CCB).

يبين الجدول (3) نتائج دراسة تأثير إضافة هباب الفحم (CB) إلى بوليمير الإيبوكسي في درجة حرارة الانتقال الزجاجي للمادة المركبة (Epoxy-CCB):

الجدول (3) تغير درجة حرارة الانتقال الزجاجي (T<sub>g</sub>) بدلالة نسبة هباب الفحم في المادة المركبة.

رقم التجربة (N <sub>g</sub> )	عدد العينات المقاسة	النسبة المئوية الوزنية لهباب الفحم (CCB%)	متوسط درجة حرارة الانتقال الزجاجي (T <sub>g</sub> °C)	الانحراف المعياري (SD)	الانحراف المعياري النسبي المئوي (RSD %)
1	4	0	90	2	2.2
2	4	5	86	1	1.2
3	4	10	90	3	3.3
4	4	15	95	2	2.1
5	4	20	100	4	4
6	4	25	110	3	2.7

ويظهر الشكل (5) المخطط البياني لتغير قيمة  $T_g$  بدلالة نسبة هباب الفحم في المادة المركبة:



الشكل (5) تغير درجة حرارة الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) بدلالة نسبة هباب الفحم في المادة المركبة.

### مناقشة النتائج

نلاحظ من النتائج السابقة أن هناك تأثيراً مزدوجاً لهباب الفحم في درجة حرارة الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) للمادة المركبة (Epoxy - CCB) وذلك بحسب تركيزه في العينة إذ نميز بين نوعين من التأثيرات:

- 1- التأثير الأول: استقرار قيمة درجة حرارة الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) للمادة المركبة أو انخفاضها عندما تكون نسبة هباب الفحم في المادة المركبة ضمن المجال (0-10 wt%)،
- 2- التأثير الثاني: ارتفاع قيمة درجة حرارة الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) للمادة المركبة عندما تكون نسبة هباب الفحم في المادة المركبة ضمن المجال (10 - 25 wt%).

ومن المعروف أن المواد المضافة إلى بوليميرات التصلب الحراري تؤثر بشكل ملحوظ في درجة حرارة انتقالها الزجاجي، إذ تؤدي إلى زيادتها، وهذا ما يتوافق مع النتائج التي حصلنا عليها في المجال (10 - 25 wt%). أمّا في المجال الأول من التراكيز (0-10 wt%)، فإن قيم  $T_g$  تبدو مستقرة أو متناقصة قليلاً. ويعود سبب زيادة درجة حرارة الانتقال الزجاجي في المجال الثاني من التراكيز إلى أبعاد الدقائق الأولية لهباب الفحم التي تقع ضمن المجال (25 - 75) نانومتراً إذ دلت الدراسات الحديثة [4] أنه عندما تكون المادة المضافة ضمن المجال النانوي ووفق تركيز معين ضمن البوليمير، فسوف تندمج داخل البوليمير وستؤدي الأفعال السطحية المتبادلة لسلاسل بوليمير - دقائق المادة المضافة

هباب فحم) إلى تقييد حركة أجزاء السلاسل في الشبكة البوليميرية مما يؤدي إلى ارتفاع قيمة درجة حرارة الانتقال الزجاجي.

## 2- التوصيف الميكانيكي:

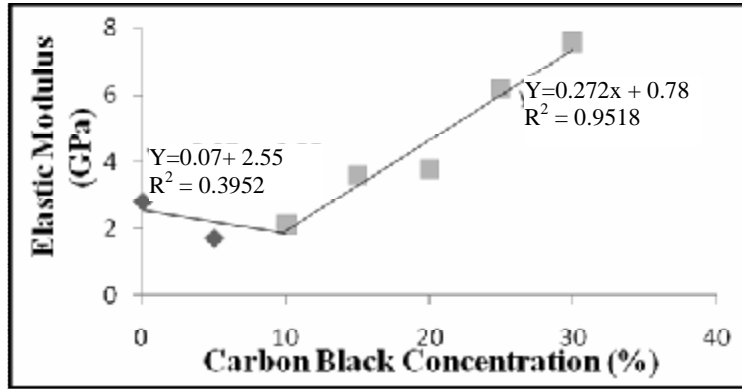
- دراسة تأثير هباب الفحم في معامل يونغ للمادة المركبة (Epoxy - CCB).

يعطي الجدول (4) نتائج تغيير معامل يونغ للمادة المركبة بدلالة نسبة هباب الفحم.

الجدول (4) نتائج تغيير معامل يونغ للمادة المركبة بدلالة نسبة هباب الفحم.

رقم التجربة (No)	عدد العينات	نسبة هباب الفحم (%)	متوسط معامل يونغ E (GPa)	الانحراف المعياري (SD)	الانحراف المعياري النسبي المئوي (RSD %)
1	5	0	2.8	0.15	5.4
2	5	5	1.7	0.14	8.2
3	5	10	2.1	0.18	8.6
4	5	15	3.6	0.12	3.3
5	5	20	3.8	0.18	4.7
6	5	25	6.2	0.23	3.7
7	5	30	7.6	0.27	3.6

ويبين الشكل (6) تغيرات معامل المرونة (معامل يونغ) بدلالة نسبة هباب الفحم.



الشكل (6) تغيير معامل يونغ بدلالة نسبة هباب الفحم في المادة المركبة.

### مناقشة النتائج

نلاحظ من النتائج السابقة أن هناك تأثيراً مزدوجاً لهباب الفحم في معامل يونغ للمادة المركبة (Epoxy-CCB)؛ وذلك بحسب تركيزه في العينة، إذ نَمِيز بين مجالين من التأثيرات:

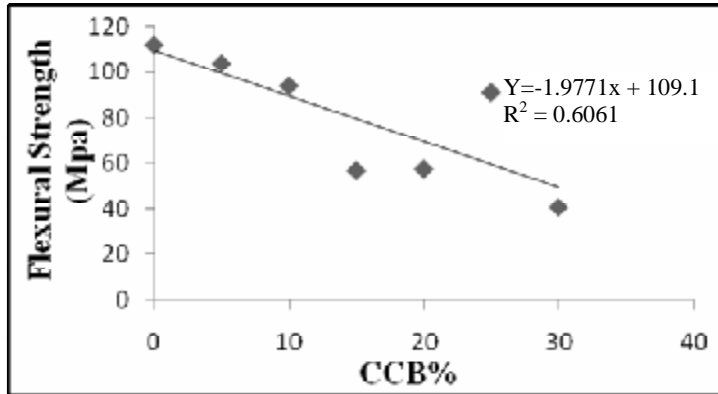
- 1- التأثير الأول: استقرار قيمة معامل يونغ للمادة المركبة أو انخفاضها؛ وذلك عندما تكون نسبة هباب الفحم في المادة المركبة ضمن المجال (0-10 wt%).
- 2- التأثير الثاني: ارتفاع قيمة معامل يونغ للمادة المركبة؛ وذلك عندما تكون نسبة هباب الفحم في المادة المركبة ضمن المجال (10-30 wt%). ونلاحظ هذين التأثيرين بشكل واضح في الشكل (6).
- نُوقش ذلك في الفقرة التالية المتعلقة بمقاومة الانعطاف للمادة المركبة ايبوكسي- هباب فحم.

– دراسة تأثير هباب الفحم في مقاومة الانعطاف للمادة المركبة (Epoxy – CCB).  
يعطي الجدول (5) نتائج تأثير زيادة نسبة هباب الفحم في مقاومة الانعطاف التي يمكن أن تتحملها العينة قبل أن تنكسر.

الجدول (5) تأثير زيادة نسبة هباب الفحم في المادة المركبة على مقاومة الانعطاف.

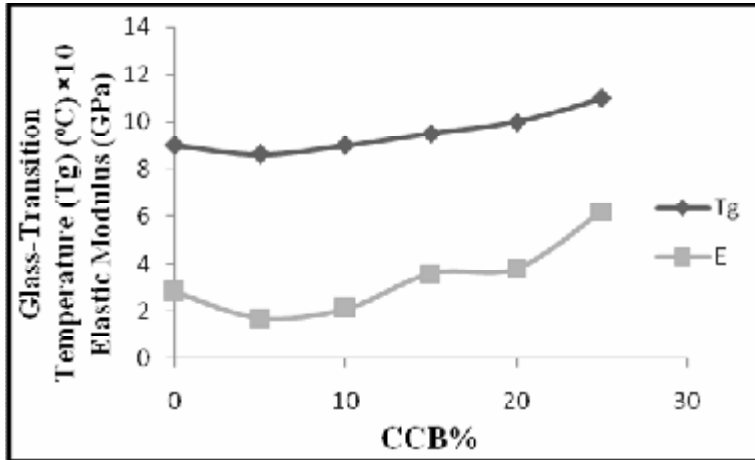
الانحراف المعياري النسبي المئوي (RSD %)	الانحراف المعياري (SD)	متوسط مقاومة الانعطاف ( $\sigma_b$ ) (MPa)	نسبة هباب الفحم (CCB%)	عدد العينات	رقم التجربة (No)
20.5	23	112.2	0	5	1
11.5	12	103.9	5	5	2
10.6	10	93.9	10	5	3
24.6	14	56.9	15	5	4
17.4	10	57.5	20	5	5
13.2	12	91.1	25	5	6
24.6	10	40.6	30	5	7

يبين الشكل (7) تغير مقاومة الانعطاف للمادة المركبة بدلالة نسبة هباب الفحم.

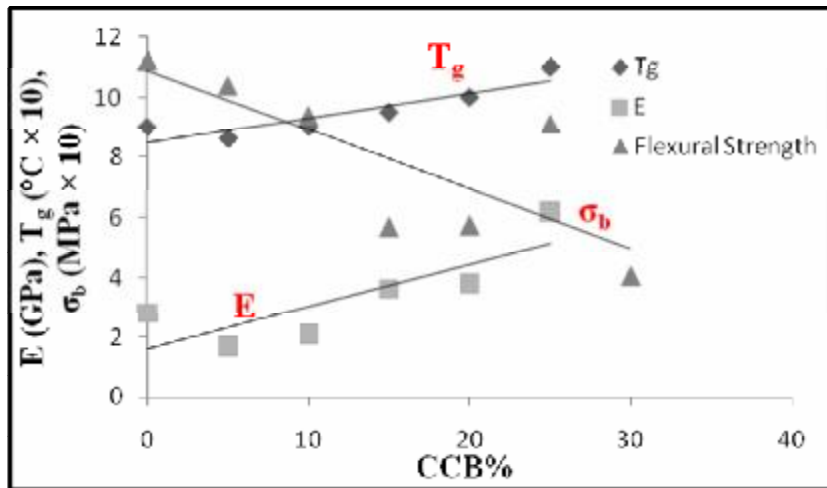


الشكل (7) تغير مقاومة الانعطاف للمادة المركبة بدلالة نسبة هباب الفحم.

وبالمقارنة بين قيم معامل المرونة (E) ودرجة حرارة الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) ومقاومة الانعطاف للمادة المركبة (Epoxy-CCB) عند التراكيز نفسها لهباب الفحم، نجد في الشكلين (8)، (9) تغيرات قيم (E) و( $T_g$ ) و( $\sigma_b$ ) بدلالة نسبة هباب الفحم في المادة المركبة.



الشكل (8) مقارنة بين تغير معامل يونغ (E) ودرجة حرارة الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) بدلالة نسبة هباب الفحم (CCB) في المادة المركبة.



الشكل (9) مقارنة بين تغير معامل يونغ (E) ودرجة حرارة الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) ومقاومة الانعطاف ( $\sigma_b$ ) بدلالة نسبة هباب الفحم (CCB) في المادة المركبة.

## مناقشة النتائج

نلاحظ من النتائج السابقة أن هناك تأثيراً مزدوجاً لهباب الفحم في مقاومة الانعطاف ( $\sigma_b$ ) للمادة المركبة (Epoxy-CCB) وذلك بحسب تركيزه في المادة المركبة كما في حالة معامل يونغ إذ نَمَيَز بين مجالين من التأثيرات:

- 1- التأثير الأول: استقرار في قيمة مقاومة الانعطاف ( $\sigma_b$ ) للمادة المركبة أو انخفاض بسيط فيها عندما تكون نسبة هباب الفحم في المادة المركبة ضمن المجال (0-10%).
- 2- التأثير الثاني: انخفاض حاد في قيمة مقاومة الانعطاف ( $\sigma_b$ ) للمادة المركبة عندما تكون نسبة هباب الفحم في المادة المركبة ضمن المجال (10-25%).

ونلاحظ هذين التأثيرين بشكل واضح في الشكل (7). وهذا يعني أن هباب الفحم يظهر تركيزاً حرجاً في هذه المادة المركبة يقع ضمن المجال (10-20 wt%)، إذ يؤدي هباب الفحم عند هذه التراكيز دوراً في تخفيض كل من معامل المرونة ومقاومة الانعطاف.

ويعزى ذلك إلى أنه ضمن المجال من التراكيز (0-10 wt%)، يؤدي هباب الفحم دوراً في تقليل السلوك القصف لبوليمير الإيبوكسي. من جهة أخرى، لم تؤد إضافة هباب الفحم إلى تقوية الإيبوكسي ولا إلى إضعافه بشكل ملموس وسلبى ضمن هذا المجال من التراكيز.

ومع زيادة نسبة هباب الفحم ضمن المجال (10-25 wt%)، فإنه يصبح عاملاً مسهماً في زيادة السلوك القصف للمادة المركبة إيبوكسي- هباب فحم وفي تحسين بعض خواصها الميكانيكية. ويتعلق ذلك بآلية الارتباط الفيزيائي بين بوليمير الإيبوكسي وهباب الفحم. ففي المواد المركبة النانوية، تكون هناك نقاط تأثير بين المادة البوليميرية والمادة النانوية المضافة تعتمد على العديد من العوامل مثل كمية المادة المضافة وحجمها وشكلها.

وعند زيادة تركيز هباب الفحم في المادة المركبة على 5%، تتشكل في مجالات موضعية طبقة سطحية ببنية ثابتة إلى حد كبير من البوليمير بسماكة عدة نانومترات بالقرب من سطح هباب الفحم، وهذا يؤدي بدوره إلى تأثيرات فيزيائية متبادلة بين البوليمير ودقائق هباب الفحم المحيطة بها، وعندئذ تتأثر حركية أجزاء السلاسل بشكل واضح عندما يزداد محتوى بوليمير الإيبوكسي من هباب الفحم حيث تتناسب النسبة الحجمية لمنطقة التأثيرات المتبادلة في المواد المركبة النانوية مع نسبة هباب الفحم، أي إن أجزاء سلاسل البوليمير الشبكية تخضع إلى قوة ارتباط فيزيائي على السطح البيئي بوليمير- دقائق هباب الفحم [4].

إن هذا الدور الإيجابي لهباب الفحم عند التراكيز العالية يحد منه دور آخر يتعلق باحتمال مرجح بوجود مسامية متبقية في المادة المركبة. يعزى منشأ هذه المسامية، من جهة، إلى بنية الحبيبات والتجمعات الميكروية ذات المسامية النانوية لدقائق هباب الفحم النانوية، ومن جهة أخرى، إلى احتمال مرجح أيضاً بعدم إزالة الفقاعات الهوائية كلها عند

تحضير مزيج الايبوكسي-هباب فحم. يسهم ذلك كله في التأثير سلبياً في مقاومة الانعطاف للمادة المركبة ايبوكسي - هباب فحم.

### الاستنتاجات

- 1- حُضرت في هذا العمل عينات مخبرية من المادة المركبة ايبوكسي- هباب فحم ناقل. وفي هذا الصدد، دُرس تأثير تغير نسبة هباب الفحم الناقل في تفاعل التصالب ودرجة حرارة الانتقال الزجاجي من جهة ومعامل يونغ ومقاومة الانعطاف من جهة ثانية.
- 2- إن إضافة هباب الفحم إلى بوليمير الإيبوكسي يؤدي إلى تناقص زمن تفاعل التصالب وزيادة سرعته وخفض درجة حرارته ومردوده. يتعلق ذلك بحالة السطح والزمرة الكيميائية على سطح دقائق هباب الفحم التي يمكن أن تتفاعل مع عامل التصالب وتؤثر من جهة في حركية تصالب بوليمير الايبوكسي ومن جهة أخرى في خواص الالتصاق ايبوكسي-هباب فحم و ايبوكسي-هباب فحم- ركيزة ونفوذية الايبوكسي- هباب فحم.
- 3- تتعلق الخصائص الحرارية للمادة المركبة بنسبة هباب الفحم إذ تتناقص قليلاً أو تبقى قيم درجة حرارة الانتقال الزجاجي  $T_g$  ثابتة عندما يكون تركيز هباب الفحم ضمن المجال [0-10 wt%] في حين تزداد بوضوح عندما يكون تركيز هباب الفحم ضمن المجال [10-25 wt%]. من جهة أخرى، يسهم هباب الفحم في زيادة الاستقرارية الحرارية للايبوكسي.
- 4- تتأثر الخصائص الميكانيكية لبوليمير الإيبوكسي عند إضافة هباب الفحم إليه إذ يتغير معامل يونغ وتختلف طبيعة هذا التغير بحسب تركيز هباب الفحم في المادة المركبة (Epoxy - CCB). دلت النتائج على حدوث استقرار قيمة معامل يونغ للمادة المركبة أو انخفاضها عندما تكون نسبة هباب الفحم فيها ضمن المجال (0-10 wt%) وارتفاع قيمة معامل يونغ للمادة المركبة عندما تكون نسبة هباب الفحم فيها ضمن المجال (10-25wt%). بالنسبة إلى مقاومة الانعطاف، يؤدي وجود هباب الفحم إلى تناقصها مع زيادة نسبته.
- 5- إن انخفاض بعض الخواص الميكانيكية للمادة المركبة ايبوكسي- هباب فحم لا يتجاوز % 20 تقريباً من الخواص الأصلية لبوليمير الايبوكسي. ويعد ذلك ضمن الحدود المقبولة إذا ما أخذنا بالحسبان المميزات الإضافية للمادة المركبة وعلى الخصوص خواصها الكهربائية المكتسبة مقارنة ببوليمير الايبوكسي وإمكانية توسيع مجالات تطبيقاتها في اللواصق الناقلة ومقاومة الشحنات الساكنة والتحجيب الكهربائي.
- 6- من الناحية الاقتصادية، يمكن الإشارة إلى التكلفة المنخفضة لتحضير هذه المواد المركبة ايبوكسي-هباب فحم وتطويرها من حيث المكونات وطرائق التحضير وتقاناتها.



## References

- [1] Saeed Rastegar, Zahra Ranjbar, 2006. Cathodically electro-deposited carbon-black-epoxy composite films as primer in two-coat electro-deposition, *Progress in Organic Coatings* No 56, P 234 – 239.
- [2] Y. H. Wei, L. X. Zhang, W. Ke, 2007. Evaluation of corrosion protection of carbon black filled fusion-bonded epoxy coatings on mild steel during exposure to a quiescent 3% NaCl solution, *Corrosion Science* No 49, P 287 – 302.
- [3] Zahra Ranjbar, Saeed Rastegar, 2006. Morphology and electrical conductivity behavior of electro-deposited conductive carbon black-filled epoxy dispersions near the insulator-conductor transition point, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* No 290, P 186 – 193.
- [4] Th. V. Kosmidou, A. S. Vatalis, C. G. Delides, E. Logakis, P. Pissis, G. C. Papanicolaou, 2008. Structural, mechanical and electrical characterization of epoxy-amine/carbon black nanocomposites, *eXPRESS Polymer Letters* Vol.2, No.5, p 364 – 372.
- [5] S. K. Ooi, W. D. Cook, G. P. Simon, C. H. Such, 2000. DSC studies of the curing mechanisms and kinetics of DGEBA using imidazole curing agents, *Polymer* Vol 41, p 3639 – 3649.
- [6] Weiming Chen, Peng Li, Yunhua Yu, Xiaoping Yang, 2007. Curing Kinetics Study of an Epoxy Resin System for T800 Carbon Fiber Filament Wound Composites by Dynamic and Isothermal DSC, Published online in Wiley InterScience ([www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com)).
- [7] [www.hitachi-hitect-science.com](http://www.hitachi-hitect-science.com)/DSC measurements of thermosetting resins (1/2/2012).
- [8] Milton Ohring, 2005. *Engineering Materials Science*, Copyright by ACADEMIC PRESS.
- [9] Ling Du, Sadhan C. Jana, 2007. Highly conductive epoxy/graphite composites for bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* No 172, P 734 – 741.