

تأثير مواد الإضافة في منحنيات التصلب الكينماتيكية لمادة البولي استر غير المشبع

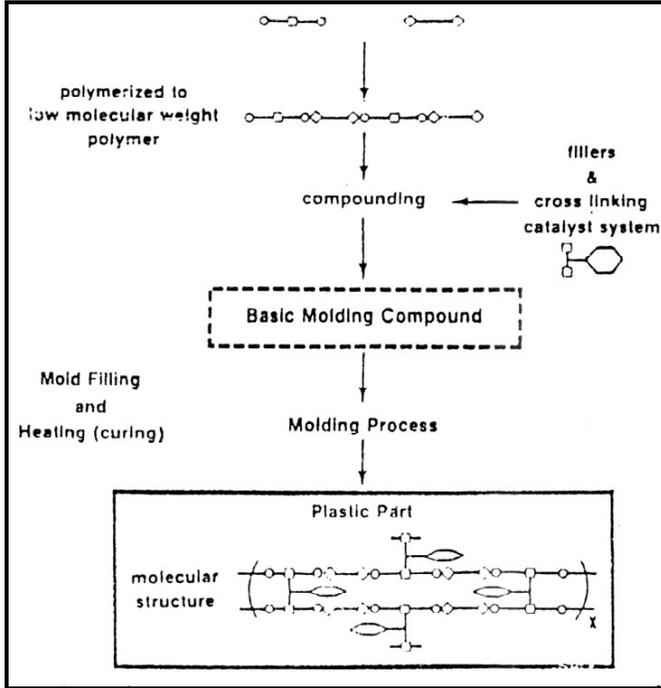
الدكتور رامي منصور
قسم التصميم والإنتاج
كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية
جامعة تشرين

الملخص

يهدف البحث إلى دراسة تأثير بعض أنواع مواد الإضافة في منحنيات التصلب الكينماتيكية لريزين البولي استر غير المشبع بينت التجارب أن منحنى التصلب لهذه المادة يمر بأربع مراحل رئيسية، وأن مواد الإضافة المستخدمة بالبحث (مادة التقسية الكحول الإيثيلي ، الأستون ، بودرة الخشب) تؤثر بشكل مختلف في هذه المجالات ، وأنه من الضروري دراسة تأثير هذه المواد عند استخدامها في مركبات البولي استر غير المشبع . تبين النتائج الأولية أن أفضل نسبة لمادة التقسية هي % 2.5 ، وأن تأثير الأستون في الأزمنة الحدية يظهر بوضوح بعد النسبة 20%، في حين يلاحظ تزايد هذه الأزمنة بازدياد نسبة الكحول الإيثيلي ، أما تأثير بودرة الخشب في هذه الأزمنة فيظهر بوضوح بعد النسبة % 20 تبين هذه النتائج أن مواد الإضافة المستخدمة بالبحث تؤثر بطرق مختلفة في منحنيات التصلب المدروسة .

تلقى المنتجات المصنوعة من البولي استر غير المشبع استخدامات واسعة في الحياة الصناعية لما تبديه من خواص فيزيائية - ميكانيكية عالية ، ومن مقاومة للأحماض والقويات ، و لكثير من مواد التنظيف ، وللمواد الكيميائية المتنوعة ينتمي البولي استر غير المشبع إلى مجموعة البلاستيك المتصلب حرارياً (راتنجات الإيبوكسي ، البولي فورمالدهيد ... الخ) التي تتميز ببنية فراغية لاعكوسة ، أي أن المنتجات المصنعة من هذه المواد غير قابلة لإعادة التصنيع مرة أخرى على عكس منتجات البلاستيك الحراري [1, 2, 3]

ويبين الشكل (1) آلية تشكل المنتجات انطلاقاً من مواد البلاستيك المتصلب حرارياً [4] .



الشكل رقم ١. مخطط يبين المراحل المختلفة لتصلب مواد البلاستيك المتصلب حرارياً

تعرض مواد البولي استر غير المشبعة بالشكل التجاري على شكل معجون أو سائل لزج حيث تكون المادة في هذه الحالة على شكل بولي استر خطي ذات وزن جزيئي منخفض تتحقق عملية التصلب إما بتأثير الحرارة ، أو بالأشعة فوق البنفسجية وذلك بمساعدة مواد مقسية مختلفة .كمواد بادئة للتفاعلات تستخدم بشكل رئيسي البيروكسيدات العضوية ، وكمواد مسرعة لدور هذه البيروكسيدات تستخدم المسرعات مثل المركبات الأمينية والمركبات الحاوية على المعادن مثل نفتنات الكوبالت [5] .

من العوامل المؤثرة في العملية التصنيعية للبولي استر غير المشبع : عملية الخلط ، و زمن دورة المعالجة

وطبيعة التفاعلات [6] بسبب الخلط غير المناسب الحصول على مركبات غنية بالراتنج، أو مركبات غنية بالمادة الحفازة ترتبط قابلية المادة البوليميرية للامتزاج غالباً باللزوجة . وكمثال على ذلك هو صعوبة خلط المادة الحفازة ذات اللزوجة المنخفضة جداً مع راتنج عالي اللزوجة كما هو معلوم، إن زيادة درجة حرارة المواد الراتنجية عالية اللزوجة يخفض من لزوجتها، مما يجعل عملية الخلط أو المزج مع مواد أخرى أسهل. بالنسبة للبولي استر غير المشبع فإن عملية التسخين تسرع من نضج المادة حيث تصبح هلامية قبل أن ينتهي سيلان المادة الذاتية .

فيما يتعلق بزمان دورة المعالجة للمادة الراتنجية في أثناء عملية التصنيع فإن بعض المواد يتم تشكيلها بدرجة حرارة الغرفة ، و هذا قد يتطلب أحياناً عدة ساعات أو أكثر للوصول إلى الحالة النهائية ، وبعضها الآخر يحتاج إلى التسخين حتى درجة معينة من أجل بدء التفاعل ثم يحافظ عليها عند تلك الدرجة حتى انتهاء التفاعل . هناك بعض المواد الحساسة التي يتطلب تصنيعها عملية تسخين مبرمجة يعقبها دورة معالجة تدوم عدة ساعات [6] .

تتسم التفاعلات الحاصلة بين البولوي استر غير المشبع ومواد الإضافة اللازمة لحدوث التصلب بأنها تفاعلات ناشرة للحرارة ، حيث يحدث ارتفاع بدرجة حرارة المزيج ، ونتيجة لهذا يمكن أن تتشكل اجهادات داخلية تسبب حدوث التشققات بالمنتج النهائي ، وخاصة عندما تتميز المنتجات بوجود تفاوت كبير بسماكة الجدران [6] إن هذا بالحقيقة يبين ضرورة قراءة درجات الحرارة الناتجة عن التفاعلات الحاصلة حتى يتمكن من استقراء المجالات الحرارية التي تمر بها هذه التفاعلات ، حسب ناتوف وآخرين [7] : تؤثر مواد الإضافة المختلفة ، وخاصة المواد المسرعة والحفازة ، بشكل أو بآخر في منحنيات التصلب ، ومن ثم في الدورة الإنتاجية . درس الباحثون في [7] تأثير كل من السيكلوهكسانون والأمونياك والماء وبعض المواد المألثة في هذه المنحنيات ، وتبين لهم أن جميع هذه المواد تبدي تأثيراً واضحاً في منحنيات التصلب ، وفي الخواص الفيزيائية - الميكانيكية للمنتج النهائي.

تشكل منحنيات التصلب الخاصة بالبولوي استر غير المشبع الأساس الحقيقي لفهم تأثيرات المواد المختلفة الداخلة بتركيب المزيج في الدورة الإنتاجية عند عملية التصنيع ، وهذه المنحنيات تساعدنا في تحديد النسب المثلى التي يمكن من خلالها التحكم بزمان دورة الإنتاج ، الذي يعدُّ بدوره هدفاً رئيساً وهاماً عند عملية التصنيع . تمثل منحنيات التصلب بمنحني العلاقة (الزمن - درجة الحرارة) ، وهي تعبر عن المراحل التي تمر بها التفاعلات الكيميائية الحاصلة بين العناصر المختلفة الداخلة بتركيب بالمزيج . بين رايتشفا وآخرون [8]: أن هذا المنحني يمر بثلاث مراحل رئيسية :

- المرحلة الأولى أو التمهيدية : وهي تعبر عن تغير درجة حرارة المزيج حتى بداية انطلاق التفاعلات الكيميائية الحرارية . وفي هذه المرحلة تكون العلاقة بين درجة الحرارة والزمن خطية
- المرحلة الرئيسية للقياس : وتتميز بتغير حاد وسريع لدرجة الحرارة بالنسبة للزمن ، تعدُّ هذه المرحلة منتهية عندما تصبح تغيرات درجة الحرارة بالنسبة للزمن مساوية للصفر .
- المرحلة اللاحقة : وتمثل عادة بعدد من القراءات المتتالية . تعدُّ التفاعلات بعد هذه المرحلة منتهية

بالواقع إن منحنيات التصلب الخاصة بالبولوي استر غير المشبع تشكل المعيار الأساسي لفهم سلوك هذه المواد عند التصنيع ، حيث تمكننا من الرصد الدقيق للمراحل الزمنية التي تمر بها العملية التصنيعية ، ومن معرفة التغيرات التي تخضع لها هذه المنحنيات عند استخدام مواد إضافة مختلفة .

الهدف من البحث :

استناداً لما سبق ذكره حرصنا على دراسة منحنيات التصلب للبولوي استر غير المشبع وتأثير مواد

الإضافة المتنوعة في هذه المنحنيات . لتحقيق هذا الهدف كان من الضروري استخدام المواد التالية في البحث :

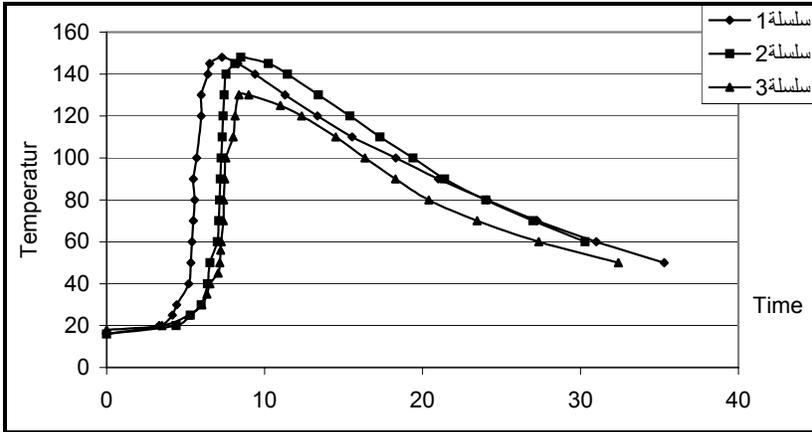
- مادة البولي استر غير المشبعة polyester – Resin based mastics والمعروفة تجارياً باسم Super Mastics مصنعة في إيطاليا من قبل شركة (ابرازيفي شيفتاتوفيري) تحتوي على المواد التالية : مواد مكرينة راتنجية – ستيرين ضمن بولي استر ريزين – غير الحاوي على البنزول ، التوليول كسيلول وحسب [5] يعدُّ الستيرين من المواد المذيبة لمادة البولي استر وتضاف إليه بهدف بقاءه بالحالة نصف السائلة .
- مادة التقسية Hardness المستخدمة عبارة عن بيروكسيد ثنائي البنزويل . مادة بيضاء اللون قابلة للامتزاج بشكل جيد مع البولي استر غير المشبع . تسرع من عملية تصلب البولي استر .
- الكحول الأيثيلي المطروح بأسواقنا المحلية على شكل عبوات تجارية سعة 60 ml .
- مادة الأسيتون المتوافرة في أسواقنا المحلية على شكل عبوات تجارية سعة 100 ml
- بوردة الخشب وقد تم الحصول عليها من معمل التبغ في مدينة اللاذقية بعد عملية تخيل نفايات العملية الإنتاجية في المصنع تحتوي هذه النفايات بالواقع على جزيئات مختلفة الأشكال والأحجام ، وهي تمثل بقايا ورق التبغ، وتتكون أساساً من السللوز والليغنين .

النتائج والمناقشة :

بالإضافة تشير إلى أن جميع التجارب بالبحث تمت بالمحافظة على الشروط التالية :

- 1- عملية تصلب البولي استر غير المشبع تمت على البارد .
- 2- درجة حرارة الوسط المحيط في أثناء إجراء التجارب تراوحت بين 16 إلى 18 درجة مئوية.
- 3- النسب المستخدمة بالبحث حجمية .

بينت النتائج الأولية والمتمثلة بالشكل (1) أن تأثير إضافة نسب مختلفة من مادة التقسية يظهر جلياً على منحنيات تصلب مادة البولي استر ، حيث يلاحظ ، أنه على الرغم من التشابه الواضح بالمسارات العامة لمنحنيات التصلب عند استخدام نسب مختلفة من مادة التقسية، بوجود تغيرات واضحة المعالم وخاصة بين النسبتين 2,5% و5% كما بينت المراقبة التجريبية ضرورة استثناء المنحني الممثل للنسبة 10% لأن هذه النسبة تسبب حادثاً التصلب السريع المرفقة بارتفاع كبير بدرجة حرارة المزيج، الأمر الذي يسبب حدوث التشوهات الداخلية الواضحة حيث تتشكل صفائح دائرية الشكل ذات توضع عشوائي يمكن رؤيتها بالعين المجردة .



الشكل رقم ١. منحنيات التصلب لمادة البولي استر غير المشبع الحاوي على نسب مختلفة من مادة التقسية. سلسلة ١ - 10 % مادة تقسية ، سلسلة ٢ - 5 % ، سلسلة ٣ - 2.5 %

لقد بينت الدراسة التجريبية لعملية التصلب أن مادة البولي استر غير المشبع تمر عند انتقالها من الحالة السائلة - اللزجة إلى الحالة الصلبة بمراحل زمنية رئيسية واضحة المعالم تعتمد اعتماداً أساسياً على التحولات الحاصلة ببنية الخليط في أثناء حدوث التصلب هي :

١- **المرحلة الأولى** : وتتميز هذه المرحلة بالزمن اللازم لوصول درجة حرارة المزيج إلى الدرجة 25 مئوية وسوف نرمز لها t_{25} . في هذه المرحلة يبقى المزيج بالحالة السائلة على الرغم من التزايد الطردي الضئيل لدرجة الحرارة بالنسبة للزمن . يمكن التعبير عن هذا المرحلة بالمجال الزمني $t_{25} - t_{atm}$ حيث إن t_{atm} درجة حرارة الوسط المحيط .

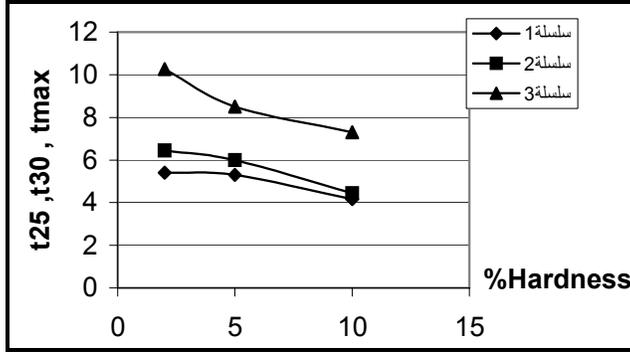
٢- **المرحلة الثانية** : وتتمثل هذه المرحلة بالزمن اللازم لوصول درجة حرارة المزيج إلى الدرجة 30 مئوية تتحول المادة في هذا المرحلة إلى كتلة هلامية لدنة قابلة للتفتت ، ذات لزوجة عالية يعبر عن هذه المرحلة بالمجال الزمني $t_{30} - t_{25}$. وفي هذا المجال تكون المادة غير قابلة للتشكيل .

٣- **المرحلة الثالثة** : تعبر هذه المرحلة بالواقع عن حدة التفاعلات الكيميائية الحاصلة للمزيج ، وتتميز بسرعة حدوثها وبالارتفاع الحاد لدرجة الحرارة . يمكن أن نطلق عليها مرحلة التصلب الكامل أو مرحلة نضج المزيج . تتميز هذه المرحلة بالزمن اللازم حتى الوصول إلى درجة الحرارة العظمى t_{max} ، ويعبر عنها بالمجال الزمني $t_{max} - t_{30}$. وفي هذا المجال تتحول كتلة الخليط بالكامل إلى الحالة الصلبة .

٤- **المرحلة الرابعة** : وهي مرحلة تبريد المنتج النهائي ، ويعبر عنها بالمجال الزمني الممثل بالفرق بين درجة الحرارة العظمى ودرجة حرارة التبريد $t_{max} - t$. تتميز هذه المرحلة بعدم وجود تفاعلات كيميائية بين العناصر الداخلة بتكوين المزيج ، وترتبط ارتباطاً وثيقاً بدرجة حرارة التبريد (t) وبطبيعة التبريد (ذاتي - قسري) ، وهذان العاملان يؤثران تأثيراً كبيراً في زمن الدورة التكنولوجية .

إن هذه المراحل مجتمعة تسمح لنا في الواقع بفهم السلوك الحقيقي لعملية تصلب مادة البولي استر غير المشبع عند انتقالها إلى الحالة الصلبة ، ومعرفة المجالات الزمنية اللازمة لتحقيق دورة الإنتاج .

استناداً لتقسيم منحنى التصلب إلى المراحل السابقة الذكر تم اعتماد أزمنة الوصول للدرجات الحدية t_{30} , t_{25} , t_{max} كأساس في جميع المناقشات في البحث . يبين الشكل (2) منحنيات تغير هذه الأزمنة بدلالة نسبة مادة التقسية . كما هو واضح من الشكل، إن زيادة نسبة مادة التقسية تؤدي إلى حدوث تناقص هذه الأزمنة مع ملاحظة تقارب قيمة كل من t_{30} , t_{25} عند النسبتين (2.5 % , 5 %)، فإذا أخذنا بالحسبان استثناء منحنى النسبة 10 % للأسباب السابقة الذكر ، نرى أن أفضل نسبة مادة تقسية (استناداً إلى منحنيات التصلب) هي النسبة 2.5% وهذه النسبة سوف نعتمدها أساساً في جميع التجارب اللاحقة بالبحث.



الشكل 2 - منحنيات تغير أزمنة الوصول للدرجات الحدية t_{25} , t_{30} , t_{max} بتغير نسبة مادة التقسية. سلسلة ١ - منحنى تغير t_{25} ، سلسلة ٢ - منحنى تغير t_{30} ، سلسلة ٣ - منحنى تغير t_{max}

يحتل المجال الزمني الأول أهمية خاصة ، بالمقارنة مع المجالات الأخرى ، بالنسبة للدورة الإنتاجية لأنه يتيح معرفة الزمن المتوافر لإنجاز الترتيبات كافة المتعلقة بتحضير المزيج قبل البدء بعملية التصلب . وهذه الترتيبات تتمثل بعملية تحقيق المزج المنتظم والمتجانس للعناصر الداخلة بتركيب كتلة المزيج كافة. بالطبع يرتبط هذا بنسبة مواد الإضافة الداخلة بتركيب الخليط . فعندما تكون نسب هذه المواد منخفضة فإن الهدف يكمن بتحقيق التوزيع المنتظم لهذه المواد ضمن كتلة مادة الأساس الرابطة ، أما عندما تكون نسبة مواد الإضافة عالية فإن الهدف يكمن بتحقيق التوزيع الأمثل لمادة الأساس ضمن هذه المواد . وفي كلا الحالتين فإن زيادة زمن الوصول إلى الدرجة 2 5 مئوية ، ورفع القدرة الترطيبية لمادة الأساس عن طريق التحكم بلزوجة هذه المادة يؤثران تأثيراً كبيراً وواضحاً في عملية المزج ، ومن ثم في خواص المنتج النهائي ، وخاصة إذا علمنا أن رفع القدرة الترطيبية لمادة الأساس يؤدي إلى تحسين توزيع مادة الأساس على كامل جزيئات المزيج .

■ حسب سولومكو [9] : تعتمد قوى الترابط بين البوليمير والمادة المائلة على شكل وأبعاد جزيئات المادة المائلة ، وعلى تركيزها وقابليتها للتكتل ، ويبين أن ترطيب سطح جزيئات الخشب من قبل

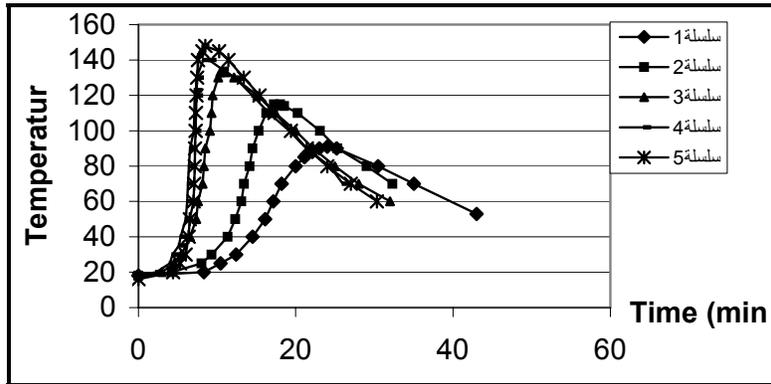
البوليمير يرتبط بدرجة كبيرة بدرجة تغلغل البوليمير في الجزيئات . أثبتت سولومكو في البحث نفسه أن أهم مرحلة عند عملية المزج تتمثل بالتوزيع الأمثل للمادة الرابطة على سطح جزيئات المادة المائلة .

■ وحسب غانتشفا [10] : إن أهم العوامل المحددة لتأثير مادة الإضافة القابلة للتوزيع في البوليميرات هو تشكل الروابط الفيزيائية بين البوليمير - مادة الإضافة ، و تؤكد أنه عند إدخال كمية قليلة من مادة الإضافة القابلة للتوزيع في كتلة البوليمير فإن هذه المادة تتركز بشكل أساسي ضمن الأجزاء غير المنتظمة الموجودة بالبنية ، أما عند استخدام كمية أكبر فإنه إضافة إلى توزيعها السابق تتوضع على سطوح البنى فوق الجزيئية ، وهذا بالطبع يؤثر في استقرار خواص البنية ، ومن ثم في الخواص الفيزيائية - الميكانيكية عند التعرض لتأثيرات مختلفة .

إن هذه المناقشة بالواقع تبين لنا ضرورة العمل على زيادة زمن المزج الذي يتحقق بالواقع من خلال زيادة المجال الزمني الأول ، ورفع القدرة الترطيبية لمادة الأساس من خلال استخدام مواد الإضافة المناسبة .

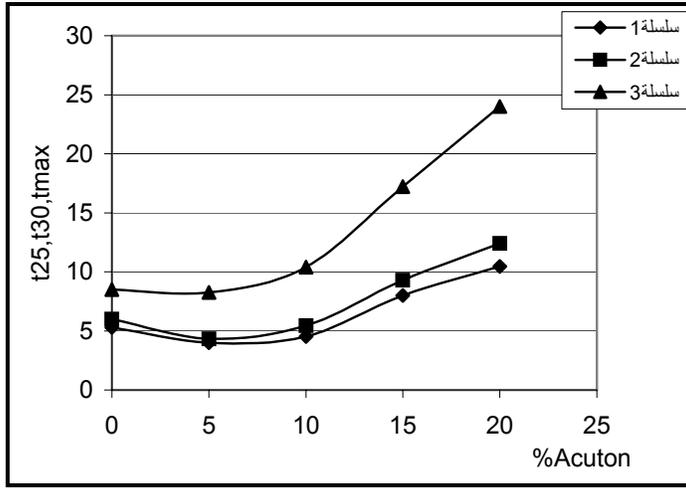
لهذا السبب لجأنا إلى استخدام المواد المذيبة (الأسيتون - الكحول الإيثيلي) الخاصة بمادة البولي استر غير المشبع المستخدمة [5,11] . التي تؤثر تأثيراً واضحاً في لزوجة هذه المادة . حسب [12] : تؤثر المواد المذيبة في خواص المادة البوليميرية . فهي تسبب حدوث تناقص بمقدار قوى الترابط بين الجزيئات العملاقة لهذه المادة وذلك من خلال توزيعها ضمن البنية ، حيث تساهم باضعاف قوى التأثير المتبادلة بين جزيئات المادة ، الأمر الذي يسبب حدوث انخفاض باللزوجة ، وكذلك انخفاض بالخواص الفيزيائية - الميكانيكية للمنتج النهائي . لهذا السبب فإن دراسة مثل هذه المواد في بحثنا هذا سوف تنحصر بمنحنيات التصلب فقط . وينبغي أن ننوه إلى أن اختيار النسب المثلى استناداً إلى هذه المنحنيات لا يعني بالضرورة أن تتوافق مع النسب المثلى المحققة لخواص فيزيائية - ميكانيكية جيدة .

بينت نتائج دراسة تأثير إضافة الأسيتون في منحنيات التصلب لمادة البولي استر غير المشبع الموضحة بالشكل (3) أن هذه المادة تؤثر تأثيراً واضحاً في منحنيات التصلب ، حيث يلاحظ حدوث تغيرات واضحة المعالم في المجالات الزمنية الرئيسية السابقة كافة، إضافة إلى حدوث انخفاض واضح ومنتال في درجة الحرارة العظمى T_{max} الأمر الذي يدل على انخفاض حدة التفاعلات الكيميائية الناشئة في المزج بزيادة نسبة الأسيتون . ويبين الشكل حدوث تقارب في منحنيات التصلب للمزج الحاوية على نسب للأسيتون تتراوح بين 0 % و 10 % .



الشكل 3 - منحنيات التصلب لمادة البولي استر غير المشبع الحاوي على 2.5% مادة تقسية ونسب مختلفة من الأسيتون . سلسلة ١ - 20 % أسيتون ، سلسلة ٢ - 15 % ، سلسلة ٣ - 10 % ، سلسلة ٤ - 5 % ، سلسلة ٥ - 0 %

لتوضيح الأثر الحقيقي للأسيتون كان من الضروري دراسة التغيرات التي طرأت على أزمدة الوصول للدرجات الحدية . يبين الشكل (4) منحنيات تغير هذه الأزمنة بتغير نسبة الأسيتون ، وكما هو واضح من الشكل إن إضافة الأسيتون بسبب حدوث زيادة في المجالات كافة إنما بعد النسبة 10 % ، حيث يلاحظ أنه قبل هذه النسبة يحدث انخفاض متماثل بأزمدة الوصول إلى الدرجتين t_{25} ، t_{30} في حين يلاحظ تقريباً ثبات بقيمة t_{max} . ربما يعود السبب في هذا إلى أن الأسيتون ضمن هاتين النسبتين يسرع من تأثير مادة التقسية المضافة إلى البولي استر ، ويؤكد هذا وجود التطابق الواضح تقريباً في مسار منحنيات التصلب للمزج الحاوية على نسبة أسيتون أقل من 10 % مع مسار منحنى البولي استر الحاوي فقط على نسبة 25% من مادة التقسية ، وكذلك القيم المنخفضة لأزمدة الدرجات الحدية . بعد هذه النسبة يلاحظ وكما هو واضح من الشكل ، أن قيمة أزمدة الوصول للدرجات الحدية تتزايد تزايداً خطياً تقريباً مع زيادة نسبة الأسيتون .



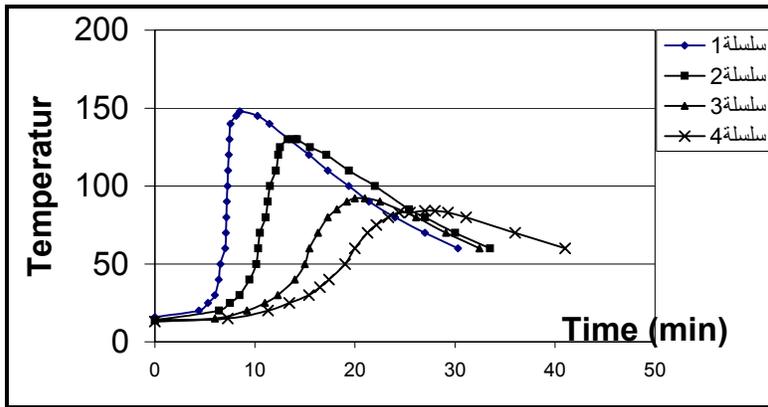
الشكل ٤ - منحنيات تغير أزمدة الوصول للدرجات الحدية بدلالة نسبة الأسيتون عند نسبة ثابتة لمادة التقسية 2.5% . سلسلة ١ - منحنى تغير t_{25} ، سلسلة ٢ - منحنى تغير t_{30} ، سلسلة ٣ - منحنى تغير t_{max}

إن هذه القراءة لتأثير الأسيتون تبين لنا أنه إذا كان من الضروري زيادة زمن الوصول للدرجة 25 مئوية فإنه ينبغي التعامل مع نسب أكبر من 10 % . وهنا ينبغي أن ننوه إلى أن استخدام نسبة أسيتون أكبر من 20 % يسبب انخفاضاً بدرجة الحرارة العظمى دون الدرجة 100 مئوية ، مما يعني بالضرورة

إجراء التشكيل على الساخن حتى يتمكن من التخلص من المواد القابلة للتطاير والتبخّر، إن وجدت ، لأن بقاءها ضمن المنتج النهائي سوف يؤثر بالتأكيد في خواصه النهائية .

فإذا أخذنا بالحسبان أن زيادة نسبة الأسيوتون تؤدي إلى زيادة القدرة الترتيبية لمادة الأساس ، أصبح من الضروري عند عملية الإنتاج إجراء مطابقة بين منحنيات التصلب ومدى تأثرها بمواد الإضافة مع خواص المنتج النهائي بهدف اختيار النسب المثلى .

بينت التجربة أن تأثير الكحول الإيثيلي أكثر وضوحاً من تأثير الأسيوتون ، مع وجود تغيرات منتظمة وواضحة المعالم بانتظام تغير نسبة الكحول في المزيج ، وهذا ما يؤكد تغير منحنيات التصلب بتغير نسبة الكحول الإيثيلي والمبينة بالشكل (5) . كما هو واضح من الشكل، إن الكحول الإيثيلي يسبب زيادة في الأزمنة الحدية كافة ، مع وجود ميل للمنحنيات بالانفراج ، وانخفاض واضح بدرجة الحرارة العظمى T_{max} . ومن الشكل نرى حدوث انخفاض لهذه الدرجة عن 100 مئوية عند زيادة نسبة الكحول عن 20 % ، وزيادة بالزمن اللازم لإنجاز الدورة التكنولوجية لعملية التشكيل ، الأمر الذي يستدعي ضرورة إجراء التشكيل على الساخن عند وجود مثل هذه النسب .



الشكل (5) - منحنيات التصلب لمادة البولي استر غير المشبع عند نسبة ثابتة لمادة التقسية 2.5 % ونسب مختلفة من مادة الكحول الإيثيلي . سلسلة ١ - 0 % سلسلة ٢ - 10 % ، سلسلة ٣ - 20 % ، سلسلة ٤ - 30 %

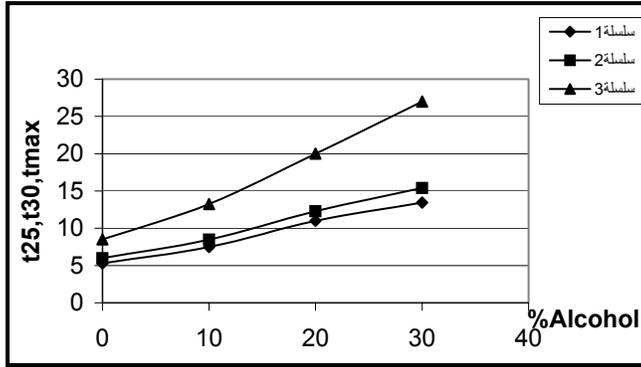
يبدو تأثير الكحول الإيثيلي أكثر وضوحاً من خلال مراقبة التغيرات التي طرأت على أزمنة الوصول للدرجات الحدية ، وهذا ما تبينه منحنيات الشكل (6) الواصفة لتغير الأزمنة الحدية بدلالة نسبة الكحول الإيثيلي . وكما هو واضح من المنحنيات توجد علاقة خطية تقريباً بين هذه الأزمنة ونسبة مادة الإضافة . بالحقيقة إن تأكيد وجود علاقة خطية بين هذه المتغيرات يتطلب إجراء تجارب مكثفة بهدف الوصول إلى وصف رياضي دقيق نستطيع من خلاله التحكم بالمجالات الزمنية كافة .

إن استخدام مواد الإضافة مرتبط ارتباطاً أساسياً بتحقيق توافق عام بين الأهداف المطلوبة و الخواص النهائية التي تحدد شكل وطبيعة المنتج النهائي ، ويتحقق هذا عادة من خلال إنشاء طيف واسع من المنحنيات التي تبين تأثير مختلف المواد الداخلة بالمزيج ، والتي تمكننا من اختيار النسب المناسبة لعملية

الإنتاج و المرتبطة بالعامل الاقتصادي . من هذا المنطلق سعينا في بحثنا هذا إلى دراسة تأثير بودرة الخشب العضوية ، المأخوذة من نفايات معمل التبغ ، في منحنيات التصلب بهدف استخدامها كمادة مالئة .

تستعمل المواد المالئة بصورة رئيسة مزيجاً رخيصاً لتخفيض سعر اللدائن المستخدمة بالصناعة . تختلف مصادر المواد المالئة ، فبعضها يأتي من المواد المعدنية الطبيعية أو المواد العضوية الطبيعية ، أو العضوية التركيبية .

ويعدُّ رخص الثمن أمراً أساسياً لأي من مواد هذه المصادر بسبب طبيعة استخدامها الذي يهدف إلى تخفيض كلفة الإنتاج النهائية [2 , 5 , 9] .

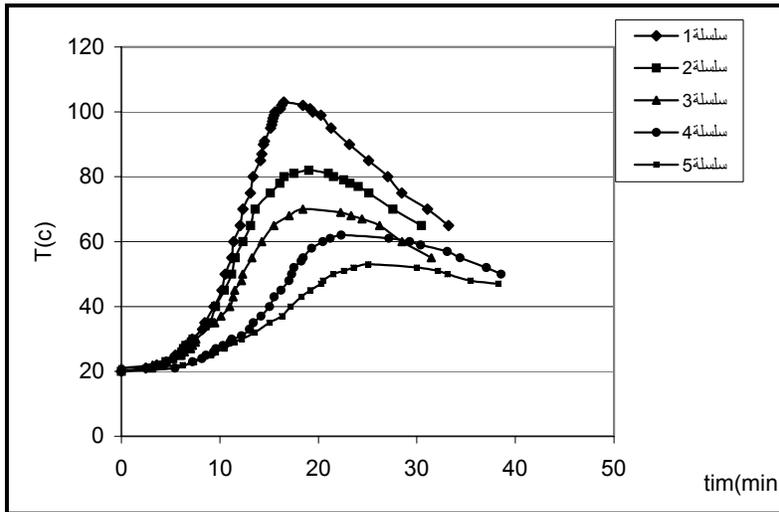


الشكل (6) - منحنيات تغير أزمنة الوصول للدرجات الحدية عند نسبة ثابتة لمادة النقسية 2.5 % ونسب مختلفة للكحول الايتيلي . سلسلة ١ - منحنى تغير 25 t ، سلسلة ٢ - منحنى تغير 30 t ، سلسلة ٣ - منحنى تغير t max

- حسب باخارينكو ومساعديه [13] : يسمح استخدام المواد المالئة في الحصول على مواد بوليميرية ذات خواص مختلفة . وتحدد النسب المثلى للمادة المالئة في مركب بوليميري ما بالمجالات حيث تكون قيم مقاومة الاجهاد عظمى . حسب [13] أيضاً إن المواد المالئة تبدي تأثيراً واضحاً في خواص البوليمير ، حيث تتغير مقاومته الحرارية ، ومقاومته للتشكل ، وقساوته ، إضافة إلى خواص استثنائية أخرى .
- نيكولينسكي [14] : يربط التأثير المحسن للمادة المالئة بمحصلة العوامل التالية : أبعاد وشكل جزيئات المادة المالئة ، وإمكانية نشوء تأثير كيميائي متبادل بين البوليمير والمادة المالئة . ويؤكد المؤلف أن إنقاص أبعاد جزيئات المادة المالئة يؤدي إلى تحسين خواص المقاومة للإجهادات ، وإنقاص كل من اللدونة والاستطالة النسبية .
- حسب تيليشوف و روتشين [15] : يمكن باستخدام مواد مالئة التحكم بخواص المركب وذلك من خلال استخدام مجموعة متألفة من الجزيئات المختلفة الأشكال . وحسب المؤلفين إن أهم خواص المركبات الحاوية على مواد مالئة هو إجهاد الصدمة الذي يمكن التنبؤ به كميأ من مركزات الإجهاد المضافة ، ومن أبعادها ومن قوى التلاصق ، ومن قابلية مادة الأساس للنشوء اللدن .
- وحسب غانتشفا [10] : تختلف المواد المالئة بحسب طبيعتها إلى مواد قابلة للنشوء ، ومواد ليفية

ذات درجة انصهار عالية . وهذه المواد تظهر تأثيراً في خواص البوليمير بالحالة الزجاجية وفي حالة الجريان اللزج ، وبشكل كبير في لزوجة المصهور البوليميري وفي مقاومته الحرارية ومقاومته للتشكيل ، وفي قساوته .

يبين الشكل (7) تأثير المادة المالئة (بودرة الخشب) ذات القطر الوسطي $125\mu m$ في منحنيات التصلب لمادة البولي استر غير المشبع الحاوية على نسبة ثابتة 20% لمادة الأسيتون و 2.5 % مادة تقسية . كما هو واضح من الشكل إن إضافة بودرة الخشب بنسب مختلفة يؤدي إلى حدوث تغير واضح ، كما بالمجالات الزمنية ، كذلك بدرجة الحرارة العظمى . كما يلاحظ أن إضافة المالى العضوي يؤدي إلى انخفاض T_{max} دون الدرجة 100 مئوية مما يعني ضرورة استخدام الحرارة في أثناء عملية التشكيل . من الشكل (7) نلاحظ أن بودرة الخشب تبدي تأثيراً مشابهاً لتأثير المواد المذيبة مثل الأسيتون والكحول الايثلي ، وربما يعود السبب في هذا إلى وجود الماء والكحولات والأحماض والمركبات العضوية الأخرى في بودرة الخشب ، والتي يمكن أن تدخل بتفاعلات كيميائية مع العناصر الأخرى الداخلة بتركيب المزيج . فالأسيتون والماء والكحول مواد تتحلل بعضها ببعض ، وهذا مايسبب الانخفاض الحاصل بدرجة الحرارة العظمى بزيادة نسبة المالى العضوي ، إضافة إلى أن بودرة الخشب تقوم بدور الجسم الماص للحرارة .

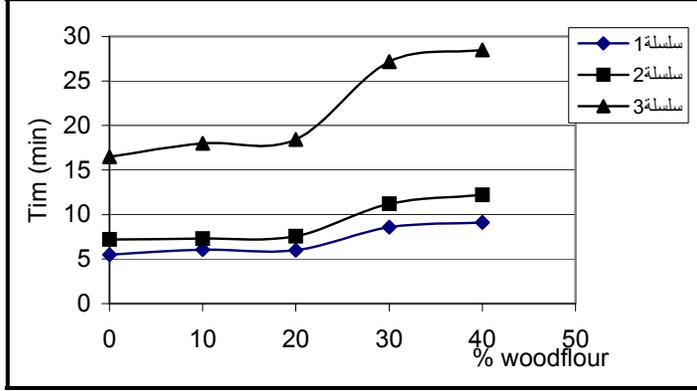


الشكل 7- منحنيات التصلب للبولي استر غير المشبع الحاوي على 2.5 % مادة تقسية و 20 % أسيتون ونسب مختلفة (للمالى العضوي) بودرة الخشب . سلسلة ١ - 0 % بودرة خشب ، سلسلة ٢ - 10 % ، سلسلة ٣ - 20 % ، سلسلة ٤ - 40 % . القطر الوسطي لجزيئات الخشب $125\mu m$

إن تأثير بودرة الخشب في الأزمنة الحدية يبدو أكثر وضوحاً بالشكل (8) الذي يبين تغير هذه الأزمنة بدلالة نسبة المالى العضوي . كما هو واضح إن قيمة هذه الأزمنة تبقى ثابتة تقريباً حتى النسبة 20 % ثم بعد ذلك يلاحظ حدوث زيادة واضحة بزيادة نسبة المالى العضوي . إن هذا يوضح أن إضافة بودرة

الخشب غير المعالجة ، المأخوذة من نفايات ورق التبغ ، يسمح بالواقع ، بشكل مشابه للمواد المذيبة ، بالتحكم بالمجالات الزمنية كافة بالاتجاه المرغوب به أخذين بالحسبان أن بودة الخشب سوف تساهم بشكل أو بآخر بتقليل القدرة الترطيبية لمادة البولي استر غير المشبع بسبب المساحة السطحية الكبيرة لبودة الخشب .

بالحقيقة بينت التجربة أن استخدام أسيتون بنسبة أكبر من 20% يزيد من قدرة البولي استر غير المشبع على ضم نسب أكبر من بودة الخشب . ويعود السبب في هذا إلى ارتفاع القدرة الترطيبية لمادة الأساس من جراء زيادة نسبة الأسيتون في المزيج مع ملاحظة حدوث انخفاض واضح بدرجات الحرارة العظمى الناتجة عن التفاعلات الكيميائية .



الشكل (8) - منحنيات تغير الأزمنة الحدية للبولي استر غير المشبع الحاوي على 2.5 % مادة تقسية و 20 % أسيتون ونسب مختلفة لبودة الخشب . سلسلة ١ - منحنى تغير t_{25} ، سلسلة ٢ - منحنى تغير t_{30} ، سلسلة ٣ - t_{max} القطر الوسطي لبودة الخشب $125 \mu m$

الخلاصة :

استناداً إلى النتائج التجريبية نرى أنه من الضروري دراسة المجالات الزمنية المتعلقة بمنحنيات التصلب لمادة البولي استر غير المشبع بسبب التأثيرات المختلفة التي تبيدها مواد الإضافة في هذه المنحنيات . فالنتائج تظهر أن الاختلاف بطبيعة مادة الإضافة ، وينسب هذه المواد في المزيج بيدي تأثيرات واضحة في منحنيات التصلب ، الأمر الذي يعني بالضرورة دراسة تأثير كل مادة مضافة حتى ولو بنسبة ضئيلة في هذه المنحنيات . بالواقع إن مثل هذه الدراسة تعد الأساس الأولي لعملية تشكيل مركبات البولي استر غير المشبع ، إذ يمكن من خلالها تحديد النسب المثلى للعناصر الداخلة بالمزيج ، وزمن دورة الإنتاج التكنولوجية .

المصادر

- ١- ستويكو فاكيروف - " بوليميرات التكتاف المتعدد " - بلغاريا , صوفيا , ١٩٨٩ , ص ٧٠
- ٢- محمد زهير الحمصي - " موسوعة اللدائن " - ١٩٩١ , ص ٤١٥
- ٣- د . عيسى عبد الله ملوحي - " تكنولوجيا الصناعات البلاستيكية " - منشورات جامعة حلب , كلية الهندسة , ١٩٨٢ , ص ٦٩ .
- 4 – Richard C Progelhof, James L. Throne " Polymer engineering principles " 1 9 96, pag 48
- ٥ – أ . أنتونوف , ك . بلاتشف , س . كرميدتشف – " الجامع بالمواد الكاونتشوكية والبلاستيكية " - بلغاريا , صوفيا , ١٩٧٧ , ص ٢٩٦ .
- 6 – Dominick V. Rosato " plastics processing Data " Handbook 1997, pag 57, 389 – 391
- 7 – Natov M, Vassileva .st, Abood .l "Polymer Engineering & science" I , 1996 , 30
- ٨- س . رايتشفا , ي . نينوف , ي . لازاروف , ل . أندرييف , ج . جيورجيف - " مسائل وتمارين في الكيمياء الفيزيائية " - بلغاريا , صوفيا , ١٩٦٦ , ص ٣٣
- ٩- ف . ب . سولومكو – " البوليميرات القابلة للتبلور الحاوية على مواد مالئة " - كييف , ١٩٨٠ , ص ٩
- ١٠- ت . غانتشفا – " المواد المعدلة للبولي فينيل كلوريد " - بلغاريا , صوفيا , ١٩٨٥ , ص ٢٩
- ١١- د . فواز الديري – " الجزيئات الضخمة والصناعات البلاستيكية " - جامعة دمشق , ١٩٩٦
- ١٢- ي . بانايوتوف , س . فاكيروف , ب . خريستوفا – " كيمياء البوليميرات " - بلغاريا , صوفيا , ١٩٩٠ , ص ٨٢
- ١٣- ب . أ . باخارينكو , ي . ف . بيتروشنيكو , ي . م . سولوكو – " مجلة المواد البلاستيكية " - العدد ٧٠ , ١٩٨٤
- ١٤- ب . نيكولينسكي – " تكنولوجيا الكاونتشوك " - بلغاريا , صوفيا , ١٩٦٥ , ص ٢٢١
- ١٥- ب . أ . تيليشوف , ب . أ . روتشين – " مجلة المواد البلاستيكية " - العددان ٧ و ١٠ لعام ١٩٨٤ .

تاريخ ورود البحث إلى مجلة جامعة دمشق: ٢٩/١/٢٠٠٠ .