

دراسة السلوك الميكانيكي لخليط راتنج البولي استر غير المشبع والبولي ستايرين

م.م. انتهاء كاطع دواي
قسم الميكانيك
المعهد التقني / كوت

ا.م.د. أوهم محمد حميد
قسم العلوم التطبيقية / فرع المواد
الجامعة التكنولوجية

الخلاصة :

تم في هذا البحث تحضير خليط بوليمري من راتنج البولي استر غير المشبع (UPE) والبولي ستايرين (PS) باستخدام الخلط اليدوي. إذ تم إذابة حبيبات البولي ستايرين بالتولين بعدها تم إضافة السانالي الراتنج بنسب وزنيه مختلفة (0,5, 10, 15, 20%). اجري اختباري الانضغاط وصلادة شور (D) على النماذج المحضرة قبل وبعد غمرها في كل من الماء المقطر وحامض الكبريتيك (H_2SO_4) ومحلول ملح الطعام (NaCl) وبتركيز عياري قدره (0.25). اظهرت النتائج تغيرا واضحا في سلوك (الإجهاد-الانفعال) تحت تأثير الحمل الانضغاطي في البيئات المختلفة، كما أوضحت النتائج انخفاضا ملحوظا في قيم الصلادة مع زيادة نسبة البولي ستايرين في الخليط، أما عند غمر النماذج في الماء والمحلولين الحامضي والملحي فقد وجد لعامل زمن الغمر تأثيرا طفيفا على تلك القيم خلال فترة (6 أسابيع).
الكلمات المرشدة: راتنج البولي استر غير المشبع، البولي ستايرين، خليط بوليمري، الانضغاطية، الصلادة.

Study the Mechanical Behavior for Unsaturated Polyester Resin and Polystyrene

Asst. Prof. Dr. Awham Mohammed Hameed

Applied Sciences Department, Materials Science Branch, University Of Technology

Asst. Lecturer. Entihaa Gatea Daway

Mechanical Department, Kut Technical Institute, Kut / Iraq

Abstract

In this work a polymer blend from unsaturated polyester resin (UPE) and polystyrene (PS) was prepared by hand mixing. The pellets of polystyrene was dissolved using toluene, the result liquid was added to the resin with different weight percentages (0,5, 10, 15, 20)%. Compression and Shore (D) hardness tests were carried out on the prepared samples before and after the immersion into distilled water, (H_2SO_4) acid and (NaCl) salt with normality (0.25). (Stress-strain) behavior of the blend specimens immersed in different environment shows clear change in the behavior under effect of various environments. The results exhibited obvious decrease in hardness values with increasing the polystyrene ratio of blend. After the immersion of specimens into water, acid and salt solutions, it was found that there is little effect for the immersion time factor on those values for (6 weeks).

المقدمة :

ان استخدام الخلائط البوليمرية وجد اهتماما كبيرا ونموا سريعا مقارنة بأنظمة المواد البوليمرية الاخرى وذلك بسبب قلة كلفتها و ادائها العالي في اغلب التطبيقات [1].

يمكن تصنيع الخلائط البوليمرية بواسطة الخلط الفيزيائي لبوليمرين مختلفين او أكثر، لإنتاج خليط بوليمري ذو خواص ميكانيكية مرغوبة. وهناك اسباب عديدة لعملية خلط البوليمرات مع بعضها ، منها ان الخلائط البوليمرية تمنح طرق سهلة ورخيصة لتحضير مواد بوليمرية جديدة وبمواصفات تختلف عن تلك للمواد الداخلة في تركيبها [2].

وتصنف الخلائط البوليمرية وفقا لعدد البوليمرات الداخلة في تركيبها الى (ثنائية، ثلاثية ورباعية) وتصنف وفقا الى حالة تجانسها الى (متجانسة ، غير متجانسة ومتوافقة) ويمكن تصنيفها وفقا إلى تركيبها المتشابك إلى شبكات بوليمرية متداخلة (IPN) واخرى شبه متداخلة [3] (SIPN).

شغل موضوع الخلائط البوليمرية اهتمام الكثير من الباحثين في هذا المجال نظرا لاهميته المتزايدة وتطبيقاته الواسعة في مختلف المجالات حيث اهتمت دراسة الباحث (Sanchez p.) وجماعته [4] بتحضير خليط من البولي كاربونيت (PC) والبوليبوتيل ترفثاليت (PBT) وبنسب مختلفة وتم بحث مورفولوجيا السطوح وطبيعة السلوك الطوري وبعض الخواص الميكانيكية لاحظ الباحثون تحسن في تلك الخواص بشكل عام بعد عملية الخلط وان السلوك يكون تقريبا خطي مع زيادة نسبة الخلط. بينما درس الباحث (Zhong Z.) وجماعته [5] الخواص الميكانيكية والسلوك الطوري والامتزاجية لخليط بوليمري ثلاثي، وأظهرت النتائج ان إضافة الطور الثالث يعمل كمحور صدمي (impact modifier) ومعزز للالتصاق البيني ما بين الأطوار الأساسية.

اوضحت دراسة الباحثة (Awaham) [6] التي اجريت على خلائط بوليمرية ثنائية من راتنج البولي استر غير المشبع وانواع مختلفة من المطاطات الصناعية، ان تأثير الغمر في الماء والمحلولين الحامضي (HCl) والمحلول القاعدي (NaOH) على المواد قد تكون سلبا او ايجابا على خواصها، تختلف تبع الطبيعة المحلول وفترة الغمر فيه التي استمرت لمدة ثلاثة اشهر. كما اهتمت دراسة الباحث [7] (Zaid) ببحث السلوك الفيزيائي لخلائط بوليمرية واخرى مدعمة تحت تأثير المحاليل الكيميائية ، اوضحت النتائج ان المحلول القاعدي ذو تأثير اكبر من المحلولين الملحي والحامضي على خصائص المواد قيد الدراسة. واثبتت نتائج الباحثة (Awaham) [8] التي اجريت على خليط بوليمري من البولي استر والمطاط الطبيعي بأن السلوك الميكانيكي للخليط المحضر يتأثر بطبيعة ماء الغمر وفترة الغمر فيه وبشكل عام تزداد معدلات الانفعال ومقاومة الصدمة بعد الغمر في حين تتناقص معاملات يونك عند نفس الظروف.

يهدف البحث الحالي إلى دراسة السلوك الميكانيكي لخليط بوليمري ثنائي محضر من راتنج البولي استر غير المشبع والبولي ستايرين بنسب وزنية مختلفة ودراسة تأثير الغمر في الماء والمحاليل على طبيعة أداء تلك المواد وبيان مدى تأثيرها بتلك الأوساط المحيطة بها.

الجزء العملي

تحضير العينات

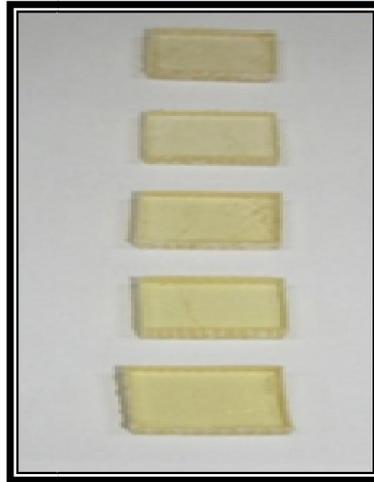
تم استخدام راتنج البولي استر غير المشبع (UPE) والمصنع من قبل شركة (SIR) السعودية وهو عبارة عن سائل شفاف قابل للتحويل إلى الحالة الصلبة باضافة مصلد من بيروكسيد ميثيل اثيل كيتون ويضاف بنسبة (2%) ، وتم إضافة مادة معجلة للتفاعل هي (كوبلت اکتويت) بنسبة (0.5%) وكذلك تم استخدام البولي ستايرين (PS125) المصنع من قبل شركة (SABIC) والذي يكون عبارة عن حبيبات بيضاء اللون تم اذابتها في مذيب التلوين لمدة (٢٤ ساعة) لتتحول الى سائل ذو لزوجة مقاربة للزوجة راتنج البولي استر بحيث يمكن خلطهما معا بسهولة لغرض تحضير خليط ثنائي من كلا البوليمرين.

بعد تحضير الخليط البوليمري ومزجه جيدا تم صبه في قالب من الورق الشفاف تم اعداده مسبقا لهذا الغرض وكانت ابعاد القالب المستخدم (١٧×١٥×٢) سم^٣ كما موضح في الشكل (١)، تم تحضير خمس مصبوبات وبنسب وزنيه مختلفة من

مادة البولي ستايرين (PS) وهي (0,5,10,15,20) % وبعد حدوث التصلد التام لتلك المصبوبات، تم تقطيع نماذج اختبار الصلادة وفقا للمواصفة (ISO-٨٦٨) اما اختبار الانضغاط فقد قطعت نماذجه وفقا للمواصفات القياسية (ASTM -D868). الشكل (٢) يوضح صورة فوتوغرافية لبعض النماذج المحضرة وبنسب وزنية (20,15,10,5,0) % من البولي ستايرين.



الشكل (١) يوضح صورة فوتوغرافية للقالب المستخدم لتحضير مصبوبات راتنج (UPE) وخليطه (UPE/PS) .



الشكل (٢) يوضح صورة فوتوغرافية لبعض النماذج المحضرة وبنسب وزنيه (20,15,10,5,0) % من البولي ستايرين.

المحاليل المستخدمة للغمر

بعد ان تم إجراء اختباري الصلادة والانضغاطية للعينات في الظروف الطبيعية وهي جافة وعند درجة حرارة المختبر، تم غمر النماذج المحضرة في ثلاث حاويات زجاجية مغلقة باحكام كما موضح في الشكل (٣) تحتوي الاولى على حامض الكبريتيك المخفف (H_2SO_4) وتحتوي الثانية على الماء المقطر (H_2O) وتحتوي الثالثة على محلول ملح الطعام

(NaCl) علما بان التركيز العياري المستخدم لكل من الملح والحامض هو (0.25)، تم تكرار الاختبارين المذكورين أعلاه بعد فترات زمنية مختلفة لدراسة تأثير الماء والمحلولين الحامضي والملحي على السلوك الميكانيكي للمواد قيد الفحص.



الشكل (٣) يوضح صورة فوتوغرافية للحاويات الزجاجية التي استخدمت لعملية عمر النماذج.

جهاز اختبار الانضغاطية

تم إجراء اختبار الأنضغاطية باستخدام جهاز نوع "Ley Bold Harris No.36110" وضع في أعلاه مقياس لقراءة معدل الانحراف الحاصل للنموذج قيد الاختبار مع زيادة للحمل المسلط عليه وتحديد العلاقة بين (القوة-التشوه) ومنها تم تحديد علاقة (الاجهاد - الانفعال) باستخدام المعادلتين:

$$\sigma = \frac{F}{A} \dots \dots \dots (1)$$

حيث ان:-

σ : مقدار الإجهاد المسلط على النموذج (MPa).

F : مقدار القوة المسلطة على النموذج (N).

A : مساحة المقطع العرضي للنموذج (mm^2).

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L} \dots \dots \dots (2)$$

حيث ان :-

ϵ :- مقدار الانفعال للنموذج.

ΔL :- مقدار التغير الحاصل في طول النموذج لكل قوة مسلطة عليه (mm).

L :- الطول الأصلي للنموذج (mm).

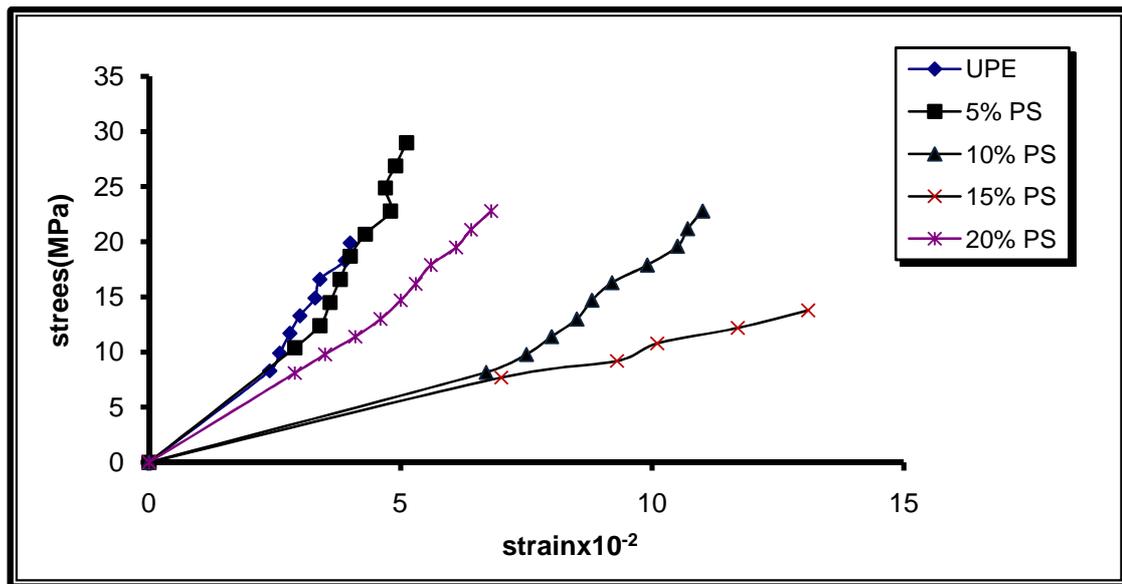
اختبار الصلادة

تم استخدام جهاز صلادة شور نوع (D) لقياس مقاومة المادة للتشوهات اللدنة في المناطق السطحية منها. حيث انه عند تسليط قوة عمودية على سطح العينة باستخدام اداة الغرز النقطية (وهي عبارة عن ابرة ذات رأس دقيق) تتغلغل اداة الغرز بشكل كامل داخل سطح العينة تحت تأثير الحمل المسلط ، فتظهر قراءة على شاشة الجهاز بصورة رقمية تدل على قيمة الصلادة للنموذج قيد الفحص وتكرر العملية ثلاث مرات ويؤخذ معدل القراءات الثلاثة للحصول على نتيجة اذق.

النتائج والمناقشة

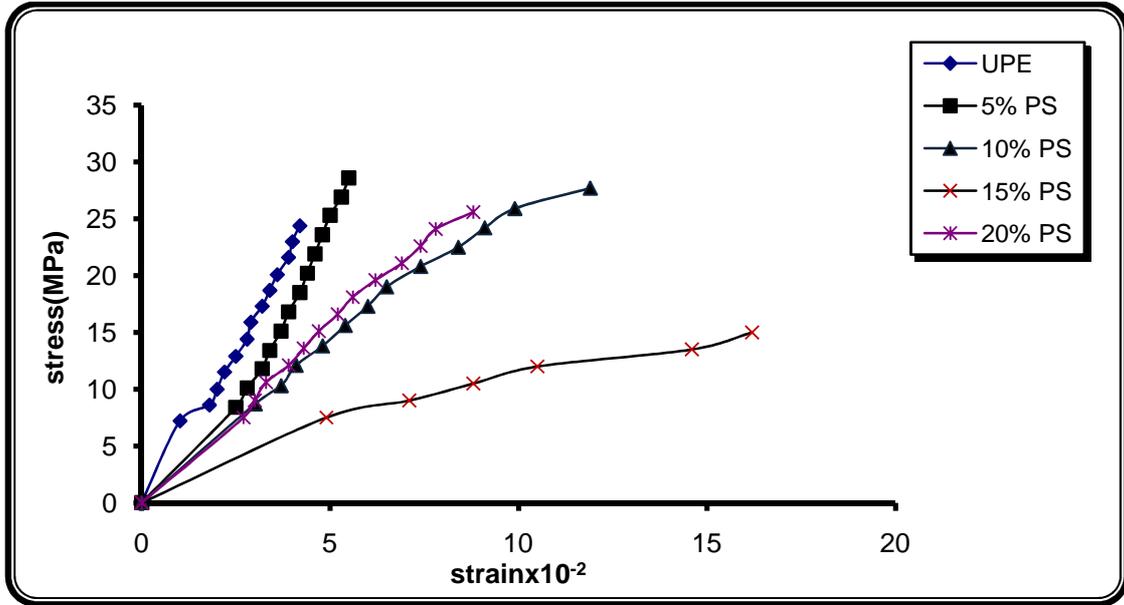
اختبار الانضغاطية

يمكن اعتبار هذا الاختبار اختبارا معاكسا لاختبار الشد اذ ان الحمل المسلط الاحادي المحور (*uniaxial load*) هو حمل انضغاطي لا شدي. ويستفاد من هذا الاختبار في تقييم المواد الهشة التي غالبا ما تستخدم في حالة الانضغاط لا الشد. ولكون المادة الاساس (*UPE*) المستخدمة في بحثنا الحالي تعد من المواد الهشة ، تم اجراء هذا الاختبار عليها بدلا من اختبار الشد. اجري هذا الاختبار على جميع النماذج المحضرة قبل الغمر عند درجة حرارة المختبر وكذلك بعد غمر العينات في الماء المقطر والمحلول الحامضي والملحي ولازمان مختلفة من الغمر (2,6) اسابيع. من الشكل (٤) يمكن ان نلاحظ زيادة قيم الانفعال (*strain*) بسبب زيادة المطيلية بعد خلط الراتنج مع البولي ستايرين ، وذلك بسبب زيادة معدل مرونة السلاسل البوليمرية للخليط مقارنة مع المادة النقية (الراتنج بمفرده) حيث يعمل البولي ستايرينوهو مادة مطاوعة للحرارة (*thermoplastic*) كمحور (*modifier*) لسلوك البولي استر غير المشبع المتصلد حراريا (*thermoset*) ويحوله من مادة هشة (*brittle*) الى مادة مطيلية [٩] ويظهر هذا السلوك بشكل واضح عند نسبة الخلط (20%) من البولي ستايرين وقد لوحظ بان زيادة نسبة الخلط عن هذه النسبة (20%) لمادة البولي ستايرين تؤدي الى تحول سلوك المادة بشكل تام بحيث تصعب عملية استخراج المصبوبة من القالب والتعامل معها كما هو الحال في النسب الاوطأ.

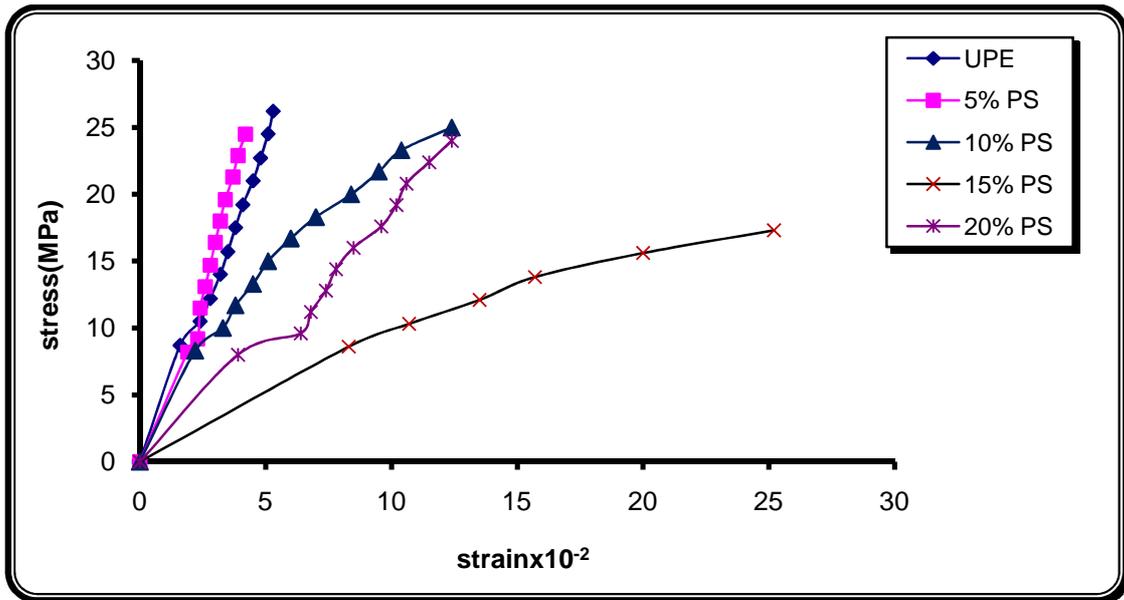


الشكل (٤) يوضح علاقة (الاجهاد- الانفعال) لنماذج خليط (UPE/PS) قبل الغمر عند نسبوزنية مختلفة من البولي ستايرين.

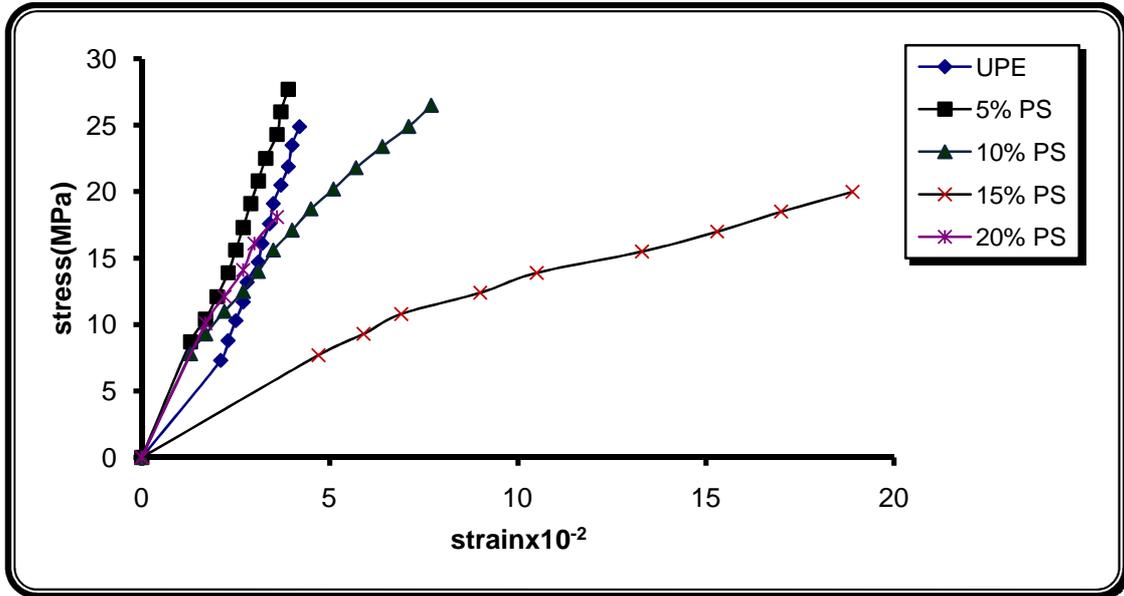
وبشكل عام وجد ان معدلات الانفعال تزداد بعد الغمر وهذا ما يتضح من الشكل (٥) الى الشكل (١٠) التي تمثل العلاقة بين (الإجهاد-الانفعال) لجميع النماذج المغمورة في البيئات الثلاثة ولفترات زمنية مختلفة حيث ان جزيئات السائل تدخل ضمن البنية الجزيئية للبوليمر وتؤدي الى حصول حالة تلدن وقد تؤدي الى انتفاخ (*swelling*) البوليمر مما يسبب في زيادة معدل الانفعال وتحول السلوك الميكانيكي للمادة المعرضة للاجهاد^[١٠]. كما يلاحظ من الشكل بان تأثير المحلولين الملحي والحامضي يكون اكبر من تأثير الماء المقطر ويظهر ذلك بوضوح بعد (6) اسابيع من الغمر.



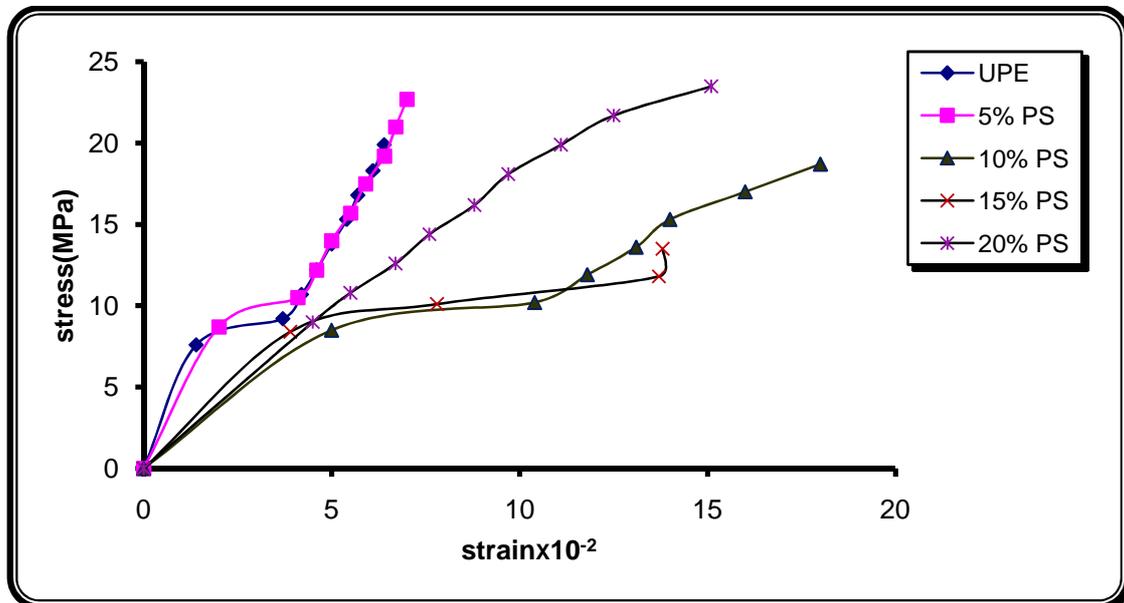
الشكل (٥) يوضح علاقة (الاجهاد - الانفعال) لنماذج خليط (UPE/PS) المغمورة في الماء المقطر عند زمن غمر (اسبوعين).



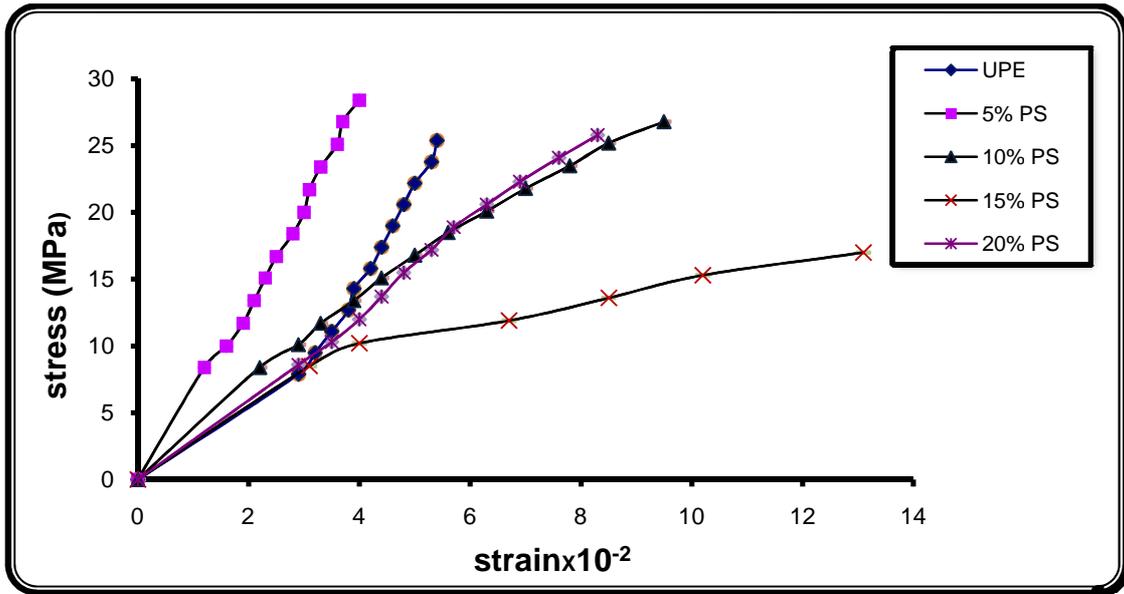
الشكل (٦) يوضح علاقة (الاجهاد-الانفعال) لنماذج خليط (UPE/PS) المغمورة في الماء المقطر عند زمن غمر (٦ اسابيع).



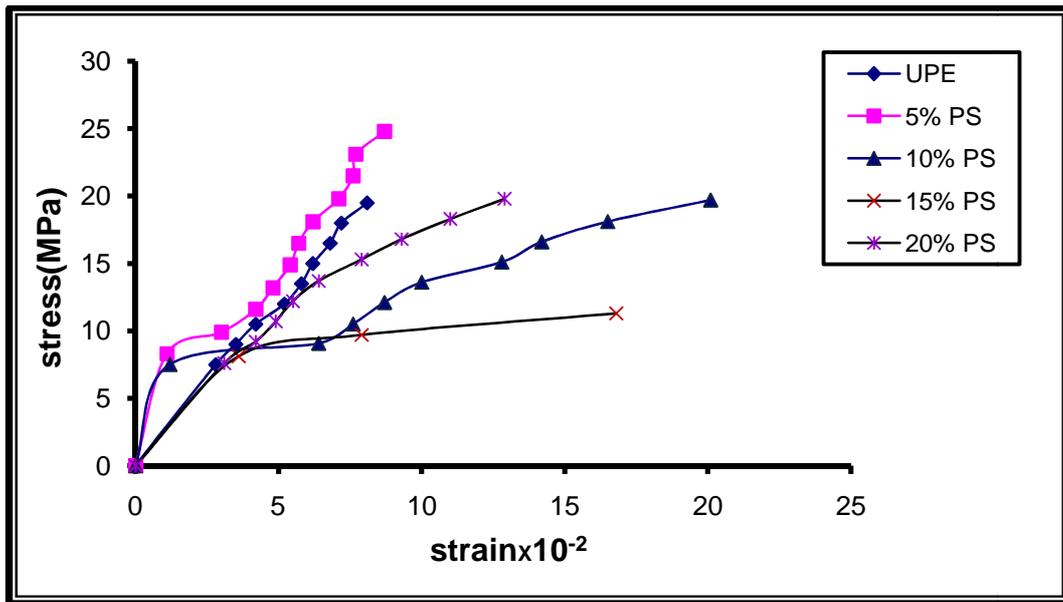
الشكل (٧) يوضح علاقة (الاجهاد - الانفعال) لنماذج خليط (UPE/PS) المغمورة في محلول ملح الطعام عند زمن غمر (اسبوعين).



الشكل (٨) يوضح علاقة (الاجهاد-الانفعال) لنماذج خليط (UPE/PS) المغمورة في محلول ملح الطعام عند زمن غمر (٦ اسابيع)



الشكل (٩) يوضح علاقة (الاجهاد-الانفعال) لنماذج خليط (UPE/PS) المغمورة في حامض H₂SO₄ عند زمن غمر (اسبوعين)

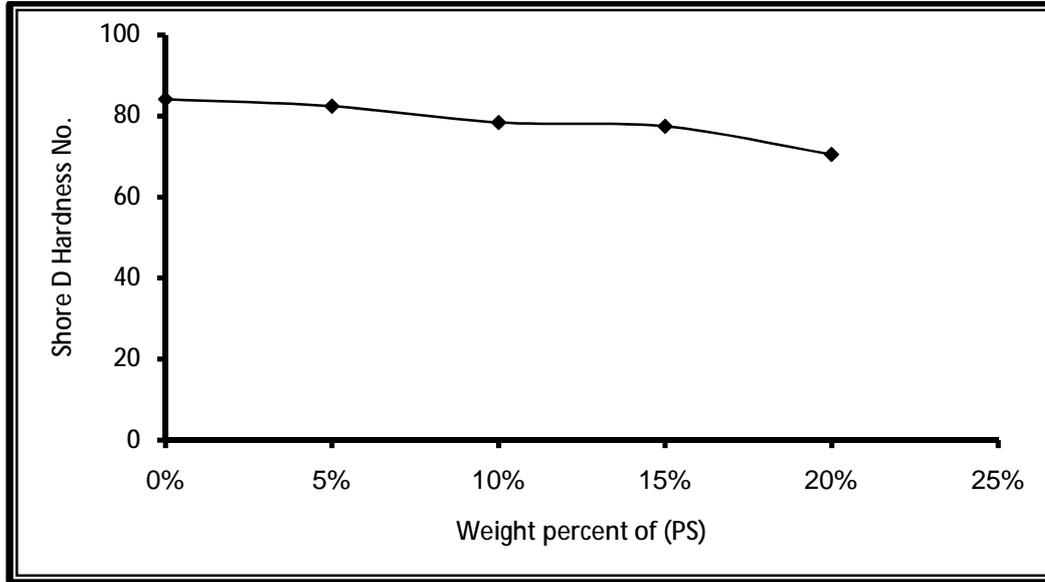


الشكل (١٠) يوضح علاقة (الاجهاد-الانفعال) لنماذج خليط (UPE/PS) المغمورة في حامض H₂SO₄ عند زمن غمر (٦ اسابيع).

اختبار صلادة شور

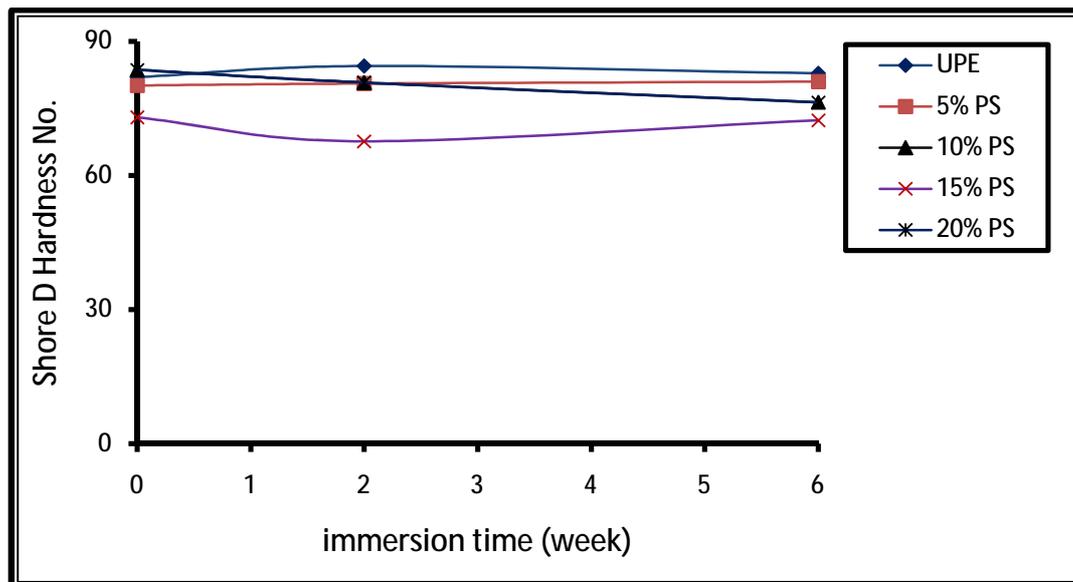
اجري هذا الاختبار على جميع النماذج المحضرة وهي جافة عند درجة حرارة المختبر وكذلك بعد غمر العينات في الماء المقطر والمحلول الحامضي والملحي ولازمان مختلفة من الغمر امتدت من اسبوعين الى (6) اسابيع. يوضح الشكل (١١) العلاقة بين النسبة الوزنية لمادة البولي ستايرين في الخليط وقيم صلادة شور، يلاحظ من الشكل انخفاضاً ضئيلاً في قيم الصلادة مع زيادة نسبة الخلط الى حد النسبة (15%) وهذا يعني ان المادة تبقى محافظة على

صلادتها الى حد هذه النسبة ويزداد معدل الانخفاض في الصلادة عند النسبة (20%) مما يدل على تحول واضح في سلوك المادة عندها اذ تصبح السلاسل البوليمرية (*polymer chains*) اكثر مرونة وتقل مقاومتها للغرز^[11].

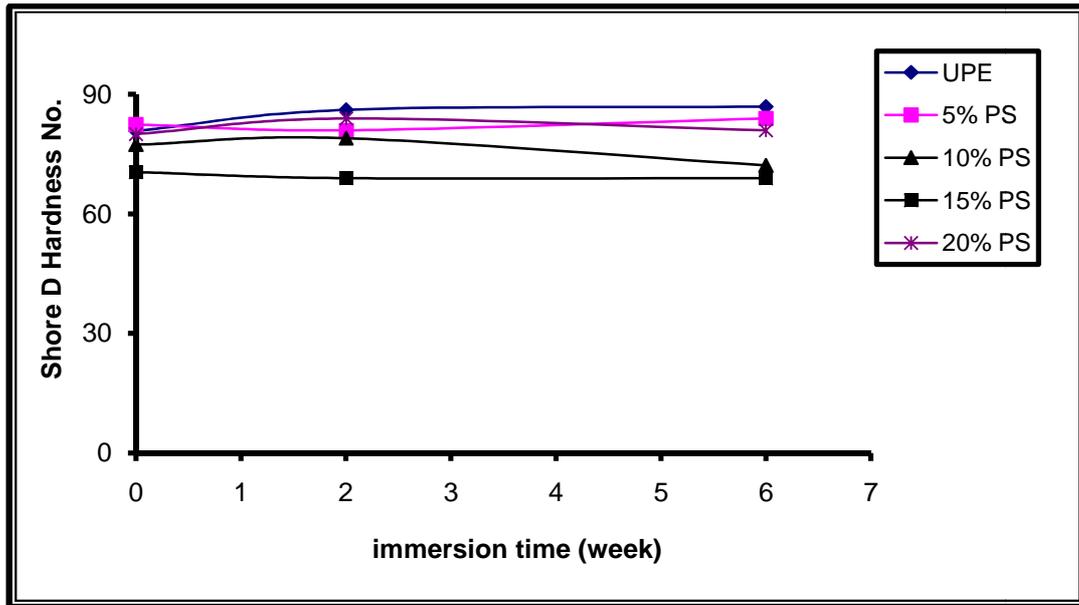


الشكل (١١) يوضح تأثير النسبة الوزنية للخلط لمادة البولي ستايرين المضافة على قيم صلادة شور D.

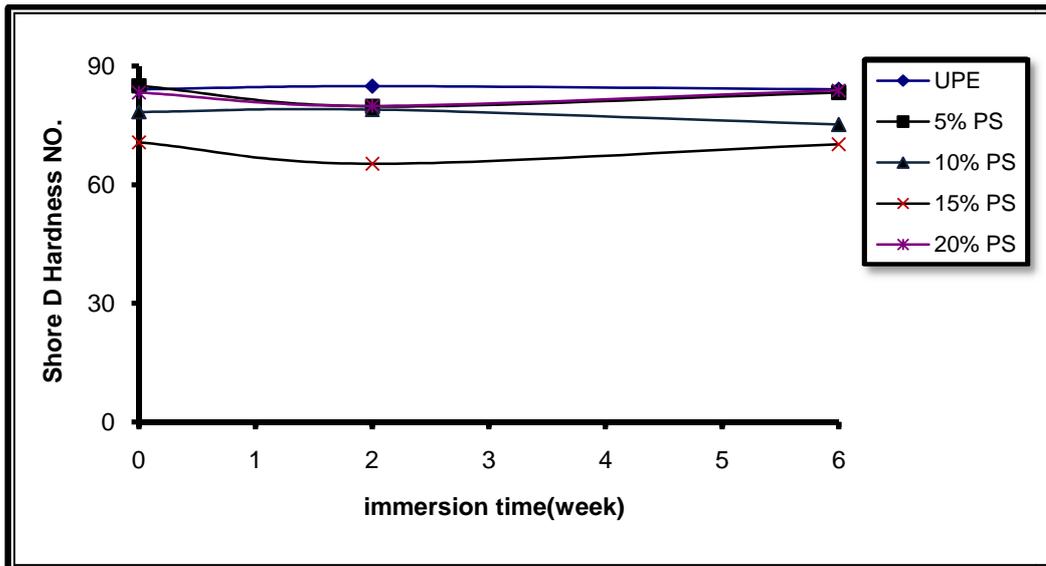
الاشكال (١٤, ١٣, ١٢) توضح تأثير ازمان الغمر على قيم الصلادة وقد لوحظ انخفاضاً طفيفاً في مقدار الصلادة عند المرحلة الاولى من الغمر (اسبوعين) ويقل معدل انخفاض الصلادة مع زيادة فترة الغمر لمدة (6 أسابيع) يعود السبب في ذلك الى تلدن المادة عند الغمر حيث يعمل الماء أو المحلول كعامل ملدن (*plasticizer factor*) للمادة^[12]. يكون معدل انتشار السائل في المرحلة الاولى سريعاً ومع استمرار الغمر يقل معدل الانتشار ويتباطئ تدريجياً فيصبح



الشكل (١٢) يوضح تأثير زمن الغمر على قيم صلادة شور D لنماذج خليط (UPE/PS) المغمورة في الماء المقطر.



الشكل (١٣) يوضح تأثير زمن الغمر على قيم صلادة شور D لنماذج خليط (UPE/PS) المغمورة في محلول ملح الطعام .



الشكل (١٤) يوضح تأثير زمن الغمر على قيم صلادة شور D لنماذج خليط (UPE/PS) المغمورة في محلول حامض H_2SO_4 .

تأثيره محدودا على قيم الصلادة [١٣] كما يمكن ان يلاحظ بأن بعض النماذج قد حافظت على صلابتها ولم تتأثر بعد غمرها في الماء والمحاليل قيد الدراسة. ان السبب في تلدن البوليمرات عند غمرها في السوائل يعزى سببه إلى ان نفوذ السائل داخل البنية التركيبية للبوليمر يساعد على ارتخاء السلاسل الجزيئية مما يسهل عملية غرز النموذج باداة الغرز للجهاز وبالتالي تقل مقاومة المادة للغرز بعد غمرها بالمحاليل وتنخفض صلابتها فمن المعلوم بأن الصلادة تعرف بمقدار مقاومة المادة للخدش ولحدوث الاثر او الغرز فيها [١٤].

الاستنتاجات

- ١- إمكانية تحضير خليط بوليمري ثنائي متجانس عيانيا من خلط راتنج البولي استر غير المشبع والبولي ستايرين وقد لوحظ ذلك بالعين المجردة حيث ظهرت المادتين كأنهما طور واحد ولم يحدث انفصال طوري بينهما.
- ٢- لوحظ بأن زيادة نسبة الخلط عن النسبة (20%) تجعل مادة الخلط مرنة جدا وتزداد فيها حالة المرونة (*Flexibility*) بشكل كبير ويصعب التعامل معها.
- ٣- لم يلاحظ تغيرا كبيرا في قيم صلادة شور للخليط البوليمر بالمحضر (*UPE/PS*) بنسبه المختلفة (0,5,10,15,20) % وذلك مع زيادة فترة الغمر في الماء المقطر والمحلولين الحامضي والملحي.
- ٤- وجد بأن هنالك تأثير واضح للغمر على سلوك (الاجهاد- الانفعال) في اختبار الانضغاط لجميع النماذج قيد الدراسة.

المصادر

١. Raghi S El, Zahran R.R. and Gebril B.E., Effect of weathering on some pro/properties of polyvinyl chloride/lignin blends, "Materials Letters", Vol. 46, No.6, (2000), PP. (332-342).
٢. Chiang W. Y. and Lo M.S., Properties of Copolymer-Type Polyacetal /Polyurethane Blends, "J. of Appl. Poly. Sci.", Vol. 36, No.7, (1988), PP. (1685-1700).
٣. Utracki L. A., "Polymer alloys and blends, thermodynamics and reology" Hanser publishers, Munich Vienna New York, (1989).
٤. Sanchez P., Remiro P. M., Physical properties and structure of unreacted PC/PBT blends, "J. of Appl. Poly. Sci.", Vol.50, No.6, (1993), PP. (995-1005).
٥. Zhong Z., Zheng S., Yang K., Guo Q., Miscibility, phase behavior, and mechanical properties of ternary blends of poly(vinyl chloride)/polystyrene/chlorinated polyethylene-graft-polystyrene" J. of Appl. Poly. Sci.", Vol.69, No.5, (1998), PP. (995-1003).
٦. Awaham M. Hameed, "Development and study of blended-base polymer composites ", Ph.D. thesis, University of Technology, (2006).
٧. Zaid Gh. Mohammed, "A study into the physical behavior of polymeric and other reinforced blends under the influence of the chemical solutions", M.Sc. thesis, University of Technology, (2006).
٨. Awaham M. Hameed, Effect of Water Absorption on Some Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Resin/Natural Rubber Blends, "Jordan Journal of Physics ", Vol.5, No.3, (2012), PP. (119-127).
٩. Chakradhar K.V.P., Subbaiah K.V., Kumar M.A. and Reddy G.R., Epoxy/Polyester Blend Nanocomposites: Effect of Nanoclay on Mechanical, Thermal and Morphological Properties " Malaysian Polymer Journal, Vol.6, No.2, (2011), PP.(109-118).

١٠. Belma I. and Banu D., Swelling Behavior of Poly(acrylamide-co-N-vinylimidazole) Hydrogels under Different Environment Conditions, "J. of Appl. Poly. Sci.", Vol. 96, No.5, (2005), PP.(1783-1788).
١١. Budinski K. G., "Engineering materials, properties and selection", 4th edition, Pearson, Upper Saddle River, New Jersey, (2010).
١٢. Lee M.Ch. and Peppas N.A., Water transport in graphite/epoxy composites" J. of Appl. Poly. Sci.", Vol. 47, No.8, (1993), PP.(1349-1359).
١٣. Jacobs P.M. and Jones F.R., Diffusion of moisture into two-phase polymers, "J. of Materials Science", Vol.24, No.7, (1989), PP.(2331-2336).
١٤. Rajput R. K., "Eng. Mater.", 3rd edition, S. Chand, New Delhi, (2008).