

## تحسين الخواص التطبيقية للبولي استر غير المشبع بأضافة مونومرات فانيلية ( البولوي أول - ميثايل أكريليت )

\* طارق عبد الجليل منديل

تاريخ قبول النشر ٢٠٠٥/٥/١٥

### الخلاصة :

أقترح في هذه الدراسة ادخال مونومرات لها القابلية على التفاعل مع البولوي استر رزن بطريقة الخلط (Blends) او بالتشبيك ( Cross-linking ) فأضيف البولوي أول ( Polyol ) والميثايل أكريليت ( Methylacrylat ) بنسب وزنية ( 0% ، 10% ، 20% ، 30% ) . وعرضت النماذج للحرارة العالية ولفترة زمنية طويلة ( 960 ) ساعة ( 40 يوما ) باستخدام التعمير الحراري ( Thermal- aged ) وتم دراسة الخواص البصرية كالانعكاسية ( Reflectant ) و الامتصاصية ( Absorbance ) والنفوذية . دراسة الخواص البصرية كالانعكاسية ( Reflectant ) و الامتصاصية ( Absorbance ) والنفوذية . (Transmittance) وبعد التغيرات اللونية الناتجة من الخزن الحراري العالي باستخدام أطيف ( U.V ) ، حيث كانت النماذج تستخرج من الخزن الحراري وتأخذ القياسات ثم تعاد وبشكل دوري ، جاءت النتائج مطابقة للتوقعات النظرية وأن طريقة الخلط (Blends) ممكن أن تستخدم في تصنيع أنواع جديدة من بوليمرات محسنة تقاوم الظروف الجوية ، حيث أعطت الإضافة المقترضة في الدراسة لـ ( Methyl acrylate ) الميثايل أكريليت إلى البولوي استر غير المشبع زيادة في الخواص البصرية وتحسين المواصفات ( Modification ) بشكل جيد جدا بينما لم يعطي البولوي أول ( Polyol ) تلك المواصفات .

### المقدمة:

لذلك أجريت دراسات عديدة لتحسين المواصفات ( Modification ) التطبيقية<sup>(٥)</sup> فالتحسينات الكيميائية ( Chemical modification )<sup>(٦)</sup> وتشمل إدخال مجاميع وظيفية جديدة في سلسلة البوليمر أثناء عملية الصناعة من خلال تفاعل كيميائي أو تصنيع مونومرات تحتوي في تركيبها الجزيئي على مجاميع معوضة لها القابلية على تحسين الأداء للبوليمر اما التحسينات الفيزيائية ( Physical modification )<sup>(٧)</sup> وتتم بأجراء عملية خلط ( Blende ) للبولوي استر مع مواد اخرى لها القابلية على الامتزاج خصوصا المونومرات الفايينيلية أو بعض الاملاح اللاعضوية بطريقة فيزيائية لأعطاء تحسينات مرغوبة على الخواص التطبيقية. ويشترط في هذه الطريقة قابلية المونومرات على الامتزاج مع بعضها. وبعد سلسلة طويلة من الدراسات والبحوث تم إنتاج أنواع جديدة من البولوي استر حسب الحاجة للاستخدام التطبيقي وحسب نوع الظروف التي يعمل فيها البوليمر<sup>(٨)</sup> . وكان نصيب المونومرات الفايينيلية واسعا في مجال تحسين البولوي استر حيث أعطت نتائج جيدة جدا.

احتلت جزيئه البولوي استر غير المشبع (البولوي استر رزن) (Polyester-resin) أهمية واسعة في حقل الصناعة والطب<sup>(١)</sup> والزراعة والحياة اليومية الاعتيادية كأحد أنواع البوليمرات غير المطاوعة للحرارة (Thermosetting) فاستعملت بشكل واسع في صناعة السفن.

والزوارق والطائرات والسيارات وفي عمليات البناء وصناعة أنابيب المياه والأنظمة الزراعية وفي صناعة البلاستيك المسلح<sup>(٢)</sup> بالألياف الزجاجية ( Reinforced ) ، فصنعت مواد ترتقي لقوة الفولاذ في مقاومة الاحتراق وذات وزن خفيف وبأسعار رخيصة ، إلا أن المواد المصنعة من البولوي استر رزن تعاني تفككا ( Degradation ) بسبب الطقس الحار جدا والبارد جدا ، خصوصا عند التعرض لفترة طويلة<sup>(٣) (٤)</sup>.

\* قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة الإنبار - الرمادي

## طريقة العمل:

استعمل كل من البولي استر رزن والبولي أول والميثايل أكريليت كما هي بدون تنقية وهي مواد صناعية. وأجريت عمليات البلمرة أو التصلب في قوالب من الزجاج لانتاج صفائح البولي استر غير المشبع المضاف اليه المونومرات الفايينيلية بطريقة القولية بالصب حيث يجري التفاعل داخل القالب . استعمل (Methylethyl keton eroxide) كساديء للبلمرة وأضيف (MEKP) كمعجل للتفاعل في درجة حرارة الغرفة. أضيفت المونومرات الفينيلية المفترضة بنسب من الخلط مع البولي استر غير المشبع بنسب (0% ، 10% ، 20% ، 30% ) . حيث يتصلب (يتخثر) البولي استر غير المشبع ، بعدها تقطع النماذج الى دوائر صغيرة بقدر الماسك في جهاز الأشعة فوق البنفسجية. ( U.V ) . تُعرض النماذج في فرن كهربائي مزود بمروحة هوائية لدرجات حرارية عالية °C ( 100 ، 125 ، 150) أعلى من درجة الانتقال الزجاجي ( Tg ) للنماذج المصنعة ولمدة ( 960 h ) ساعة. وكانت النماذج تستخرج من الفرن ويقاس لها الامتصاصية والانعكاسية والنفوذية. وتعاد مرة أخرى للفرن بشكل دوري ، بعد إجراء القياسات الطيفية .

تم قياس الخواص البصرية (Optical propertiese) الانعكاسية، الامتصاصية، النفوذية في جهاز من نوع (Pye- Unicam sp8 UV-Visible ) (Spectra).  
النتائج والمناقشة :

كانت النماذج المحضرة من إضافة المونومرات الفايينيلية وبالنسب المذكورة سابقا ( 0% ، 10% ، 20% ، 30% ) ذات شفافية نسبية تقل مع زيادة تركيز المونومر المضاف ، ولكن لوحظ بعد تعرض النماذج للفرن الحراري ( Thermal Aging ) وبالدرجات الحرارية المثوية المسجلة أصبحت نماذج البولي استر مع الميثايل أكريليت ( Metyle acrelate ) أكثر اصفرارا ويزداد الاصفرار مع زمن الخزن ( Time Age ) ، ويعود سبب الاصفرار الى حصول نظام التعاقب ( Conjugation System ) بتأثير الحرارة والزمن حيث تؤدي الحرارة الى تفكك المركب وتكوين جذور حرة (Free Radical) <sup>(١)</sup> ونتيجة لذلك تسبب

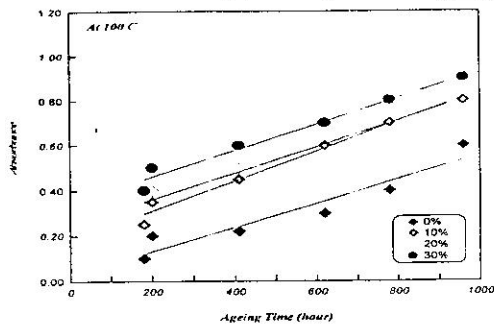
انعكاس اللون (١٠) وهذا يحصل بشكل واسع في النماذج المضاف اليها ( Methyl Acylaet ) . بينما النماذج المحضرة من إضافة ( Polyol ) يحصل فيها تغير طفيف في اللون مما يعني مقاومتها الشديدة للحرارة وهذا لوحظ في الأساس عند تحضير النماذج قبل الخزن الحراري حيث كانت غير شفافة وهذه خاصية ( للبولي أول) ويعود السبب الى تكونه من البيوتاديين المتعدد ذو الخواص المطاطية .

توضح كل من الأشكال ( 1.2.3 ) ، ( 4.5.6) الامتصاصية والنتائج الخاصة بالنماذج المحضرة من إضافة الميثايل أكريليت الى البولي استر رزن حيث ازدادت الامتصاصية ( Absorbance ) ويعود السبب الى الشفافية النسبية للنماذج وذلك للخواص الزجاجية للميثايل أكريليت ( Glassye ) ووجود اللون الناتج من تكون الجذور الحرة بسبب تعرض النماذج البوليمرية للحرارة العالية ولفترة طويلة وحصول ظاهرة التعاقب (Co njecation systeme) بين الأواصر المزوجة والإلكترونات في الاكريليت عبر السلسلة الهيدروكربوكسيلية ، ونقصان في قيم الانعكاسية ( Reflectante ) ، بسبب الأكسدة الحاصلة لسطوح النماذج المعرضة لفترة طويلة للحرارة العالية ، مما يؤدي الى انعكاس الضوء على السطح .

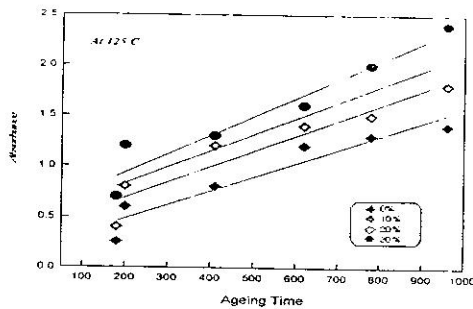
وتظهر الأشكال ( ٧،٨،٩ ) و(١٠،١١،١٢) نقصان في قيم النفوذية ( Transmittance ) والذي تظهره الأشكال ( ١٣،١٤،١٥ ) و(١٦،١٧،١٨).

وكانت النماذج المصنعة من البولي أول ( Polyol ) أقل تأثيرا على الخواص البصرية من تأثير الميثايل أكريليت ( Methyl acrylate ) وهذا يتوافق مع التركيب الكيميائي للبولي أول حيث أنه يمتلك خواص مطاطية ( Rubber ) لانه يحتوي في تركيبه على البيوتاديين المحول بالمجاميع الهيدروكسيلية حيث لا تعطي خواص زجاجية على عكس الميثايل أكريليت لذلك يستخدم في صناعة الزجاج المقاوم للكسر أوفى تصليح الزجاج . ويمكن تفسير سبب ظاهرة انعكاس اللون على سطح النموذج على أساس تحطم التشابك (cross linked) . وكذلك تأكسد السطوح الذي اثر على الانعكاسية .

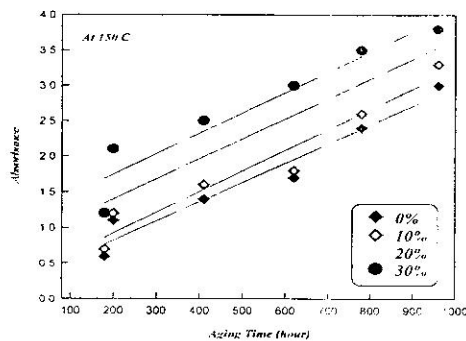
إن نقصان النفوذية الذي تظهره الأشكال والجدول السابقة يعود السبب الى ظاهرة تحطم البوليمر. وأن التدرج في زيادة اللون في كل



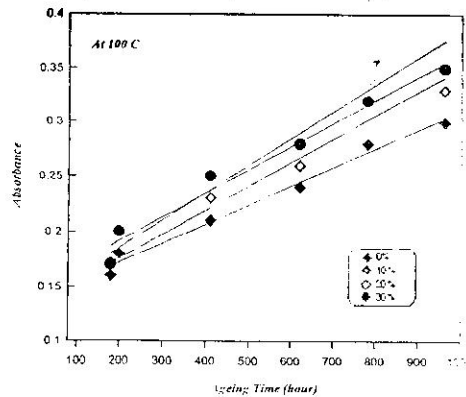
شكل (١) قيم الامتصاصية لنظام (مثيل اكرليت-بولي استر غير مشبع) عند التعيير الحراري بدرجة 100 م لفترات زمنية مختلفة



شكل (٢) قيم الامتصاصية لنظام (مثيل اكرليت-بولي استر غير مشبع) عند التعيير الحراري بدرجة 125 م لفترات زمنية مختلفة



شكل (٣) قيم الامتصاصية لنظام (مثيل اكرليت-بولي استر غير مشبع) عند التعيير الحراري بدرجة 150 م لفترات زمنية مختلفة



شكل (٤) قيم الامتصاصية لنظام (بولي اول-بولي استر غير مشبع) عند التعيير الحراري بدرجة 100 م لفترات زمنية مختلفة

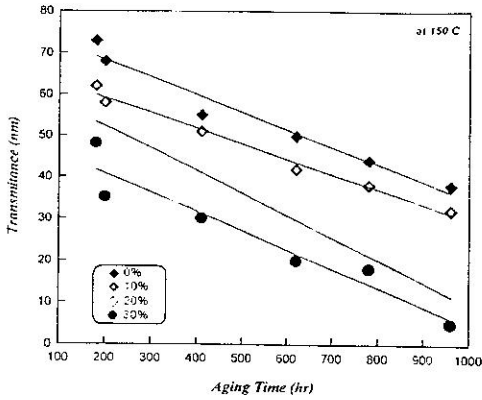
النماذج على تركيز المونمرات ( Monomers ) المضافة إلى البولي استر رزن الأساس . وان ما توضحه هذه الدراسة هو أن ما تعانيه المواد المصنعة من البولي استر رزن والمعرضة لفترة طويلة لأشعة الشمس التي تحتوي على طاقة عالية ( UV ) يمكن التقليل من تأثيرها وإطالة عمر البوليمر المستخدم بأضافة مونومرات تحافظ على الخواص البصرية للبوليمر وشفافيته المطلوبة أثناء الاستعمال مع اعطائه مقاومة جيدة ضد التفكك الناتج من تحطم البوليمر ( Degradation ) بواسطة الطاقة العالية لأشعة الشمس والتي تعمل اما الى فض لبلمرة أو إنتاج جذور حرة قادرة على مهاجمة التركيب الجزيئي للبوليمر ( السلاسل الرئيسية الطويلة ) وتجزئتها الى سلاسل أقصر مما يعطي بوليمر رديء لا يتلائم مع المواصفات العالمية للبوليمرات والتي يجب ان تكون ذات سلاسل طويلة ووزن جزيئي عالي.

وفي دراسة لتحسين خواص البولي استر (١١) ضد الاحتراق والتفكك بالحرارة أظهرت إن ميكانيكية تفكك البولي استر غير المشبع بالحرارة العالية تأتي من عملية تحطم روابط الاستر ( Ester linkage rupture ) والتي تقود إلى فض البلمرة ،وتحول البوليمر إلى مركب ضعيف لا يقاوم الحرارة أو الاحتراق. وهذا يتطابق مع افتراض البحث الحالي ان حالة فض البلمرة (Depolymerization) هي المسؤولة عن انحطاط الخواص البصرية للبولي استر غير المشبع.

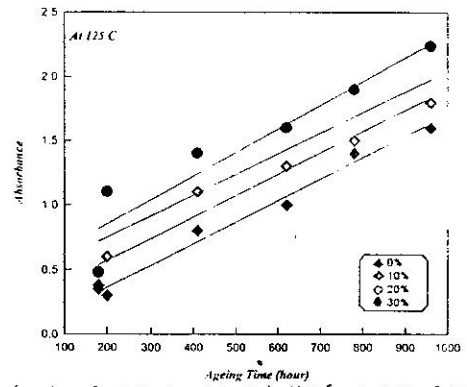
#### الاستنتاجات:

تم التوصل الى ان اضافة مونومرات فائنية ذات مواصفات زجاجية الى البولي استر غير المشبع تعطي تحسينات للخواص التطبيقية وتجعل البوليمر أكثر مقاومة للظروف الجوية عند الاستخدامات الحقلية اما المونيمرات الاخرى ذات الخواص المطاطية فانها لا تعطي مقاومة للظروف الجوية.

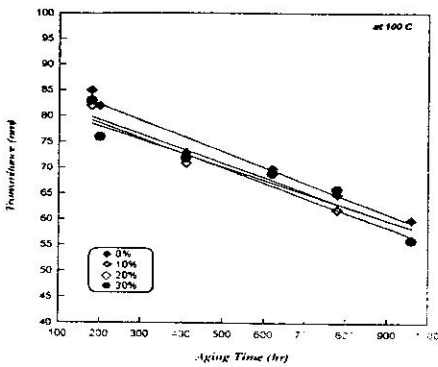
يمكن اضافة مواد تقلل من امتصاص البوليمر للأشعة الضوئية الحاوية للأشعة فوق البنفسجية لغرض منع التفكك الضوئي (مثل املاح المعادن). ان استخدام البولي استر غير المشبع في العراق يتطلب اضافة مواد للحماية من التفكك الضوئي أو الحراري بسبب طول زمن التعرض لأشعة الشمس الحاوية على الأشعة فوق البنفسجية.



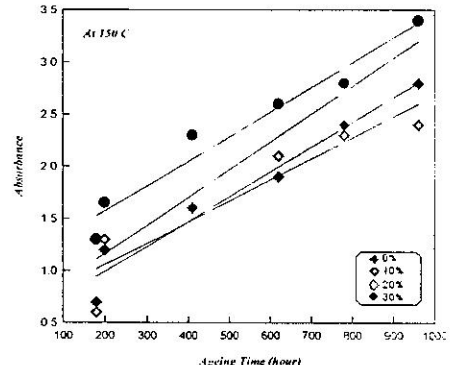
شكل (9) قيم النفاذية لنظام (مثيل اكريليت-بولي استر غير مشبع) عند التعيير الحراري بدرجة 150 م لفترات زمنية مختلفة



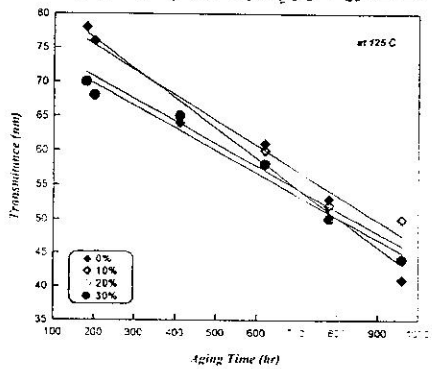
شكل (5) قيم الامتصاصية لنظام (بولي اول-بولي استر غير مشبع) عند التعيير الحراري بدرجة 125 م لفترات زمنية مختلفة



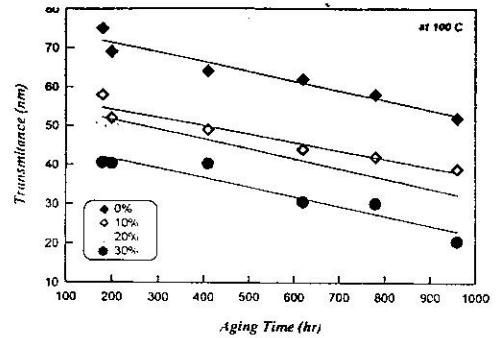
شكل (10) قيم النفاذية لنظام (بولي اول-بولي استر غير مشبع) عند التعيير الحراري بدرجة 100 م لفترات زمنية مختلفة



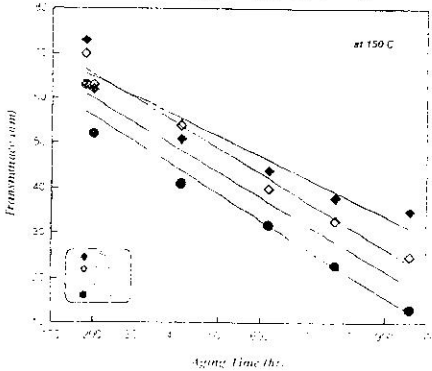
شكل (6) قيم الامتصاصية لنظام (بولي اول-بولي استر غير مشبع) عند التعيير الحراري بدرجة 150 م لفترات زمنية مختلفة



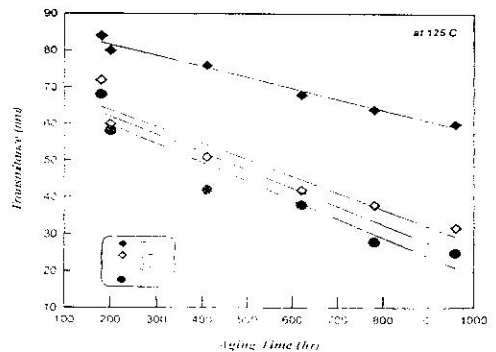
شكل (11) قيم النفاذية لنظام (بولي اول-بولي استر غير مشبع) عند التعيير الحراري بدرجة حرارة 125 م لفترات زمنية مختلفة



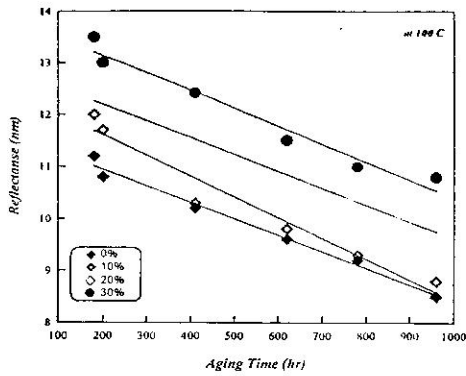
شكل (7) قيم النفاذية لنظام (مثيل اكريليت-بولي استر غير مشبع) عند التعيير الحراري بدرجة 100 م لفترات زمنية مختلفة



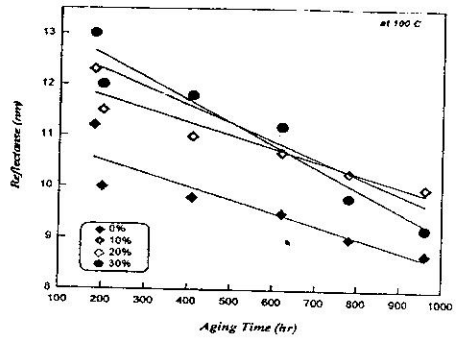
شكل (12) قيم النفاذية لنظام (بولي اول-بولي استر غير مشبع) عند التعيير الحراري بدرجة حرارة 150 م لفترات زمنية مختلفة



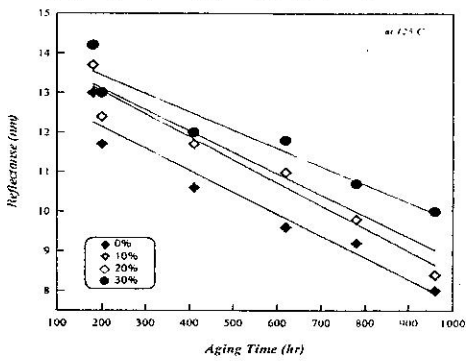
شكل (8) قيم النفاذية لنظام (مثيل اكريليت-بولي استر غير مشبع) عند التعيير الحراري بدرجة 125 م لفترات زمنية مختلفة



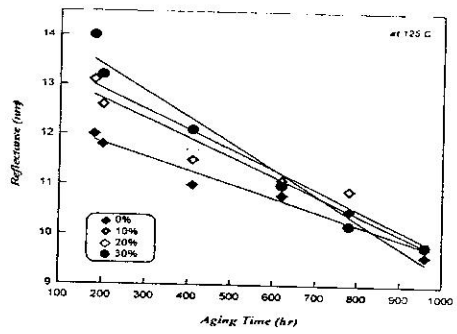
شكل (١٢) قيم الأنعكاسية لنظام (بولي اول- بولي استر غير مشبع) عند التعيير الحراري بدرجة حرارة 100م لفترات زمنية مختلفة



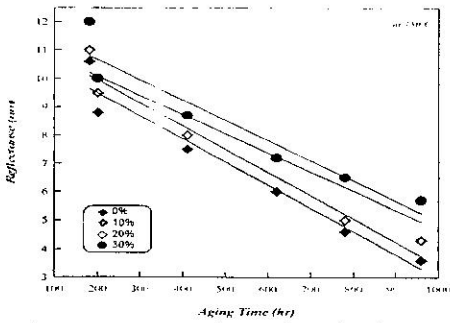
شكل (١٣) قيم الأنعكاسية لنظام (مثيل أكريليت- بولي استر غير مشبع) عند التعيير الحراري بدرجة حرارة 100م لفترات زمنية مختلفة



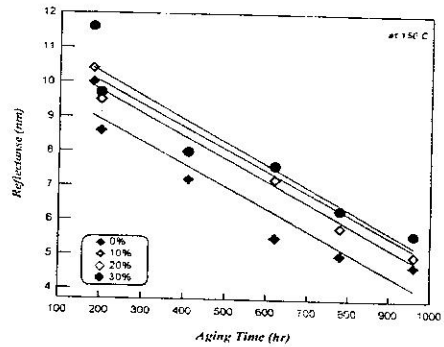
شكل (١٤) قيم الأنعكاسية لنظام (بولي اول- بولي استر غير مشبع) عند التعيير الحراري بدرجة حرارة 125م لفترات زمنية مختلفة



شكل (١٥) قيم الأنعكاسية لنظام (مثيل أكريليت- بولي استر غير مشبع) عند التعيير الحراري بدرجة حرارة 125م لفترات زمنية مختلفة



شكل (١٦) قيم الأنعكاسية لنظام (بولي اول- بولي استر غير مشبع) عند التعيير الحراري بدرجة حرارة 150م لفترات زمنية مختلفة



شكل (١٧) قيم الأنعكاسية لنظام (مثيل أكريليت- بولي استر غير مشبع) عند التعيير الحراري بدرجة حرارة 150م لفترات زمنية مختلفة

- 6- Sanchez, E.M.Z. Ferreivamme 1999. Thermal Degradation of ABS polimeros 9 (4) : 122 Dez
- 7-Felisbert,Corona-E.1998. ml Nunes sp Journal OF materials science 33 (14 ), July,
- 8-Singh,B. (mrs ) in Gupla (mrs ) Aveuma and Hajela, R.B. 1994. Research and industry, 101 , 39 March
- 9-Salash, R. J. & AL- Jarah, M. M. F. 1988. Polymer Degradation and stability, 22.
- 10-Cassidy, P.E . and Aminabhav .T. M.1981. J. Macromol sci-Rev , 2 .
- 11- Wakzeak, Ewa Kicko.2003. Journal of polymer Engineering

### Reffrence

- 1- Bening,B.V., 1964. Unsaturated polyester structur and properities Elsevier, New York
- 2- Saunder, K.S.,1973.Organic chemistry polymer chemistry ;chap.10. chapman and Hall London
- 3- Mark, N.E. 1968. Moderen plastic Encyclopedia, V. 45- IA
- 4- Gallet ,G. 2001. Ph.D Thesis in degradation polymer (thermal Degradation of poloxamer )Stockholm Sweden
- 5- White,N.M., and Ansell, M.P.1983.Straw-renoforsed polymer materials. Sci,18.

## Modification practical properties of unsaturated polyester via adding vinyl monomers (polyol – PO-) and ( methyl acrelat -MA )

*\*Taraq Abdul jaleel mandel*

\*Dep.of chemistry-college of science - University of AL- Anbar-Ramadi

### **Abstract:**

Materials made of unsaturated polyester ( polyester resin ) suffer a from deterioration in their physical, mechanical and optical properties .

This matter lends to the disintegration of the polymer, hence its unsuitability for field and home uses. In order to get sustainable characteristics , the present study suggests the introduction of monomers capable to react with polyester resin either through mixing or blende .Thus ( polyol ) and ( methyl acralat ) of 0% ,10% , 20% and 30% ratios were added.

Samples were put in high temperature for a very long period of time ; 960 hours or 40 days using thermo aging .

Using (U.V) spectra tested optical properties such as reflectance, transmittals and absorption. Results conformed with the theoretical expectations .

The blends method can be used to modification the thermal properties to resistant of degradation. The addition of methyl acrylate increased the optical properties and improved their characteristics for a great extent-and take more modified wears polyol did not lead to these modifications.