"دراسة تاثير حامض النتريك على البوليستر غير المشبع المقوى وغير المقوى"

زينب فاضل كاظم
كلية هندسة المواد
قسم المواد المعدنية

لينا فاضل كاظم
كلية هندسة المواد
قسم المواد اللامعدنية

ملخص البحث:-

يهدف هذا البحث إلى دراسة تأثير التراكيز المختلفة لحامض النتريك (20%-40%-60%) لكل 100 مليلتر من الماء المقطر على مادة البوليستر غير المشبع ثم المادة المركبة المؤلفة من أرضية من البوليستر غير المشبع المقوى بدقائق الألمنيوم بنسب وزنيه تتراوح بين (0.1,0.25,0.5)wt%ولفترة زمنية بين 2 إلى 10 أيام. يؤثرحامض النتريك على البوليستر غير المقوى من خلال التحلل الفيزياوي الذي يمثل اصفرار البوليمروانتفاخه وتكوين النقر و التحلل المائي .ان وجود دقائق الألمنيوم يؤدي لإعاقة جزيئات المحلول من التغلغل إلى السلاسل البوليمرية المتشابكة وبالتالي يؤدي للتقليل من الانتفاخ عند wt%0.1 امالتقوية بنسب اعلى من مسحوق الالمنيوم فتؤدي الى حدوث زيادة بالوزن.

"STUDYING THE EFFECT OF NITRIC ACID ON REINFORCED AND UNREINFORCED UNSATURATED POLYESTER "

Abstract:-

The aim of this work is to study the effect of different concentrations of nitric acid (20%,40%,60)for each 100ml of distilled water on unsaturated polyester and composite material. The composite material consists of unsaturated polyester reinforced with powder of aluminum at (0.1, 0.25, 0.5)wt% for (2-10) days. Nitric acid affects on unsaturated polyester through: physical degradation which represents by yellowish of polymer, swelling, the formation of pits, and hydrolytic corrosion. The presence of aluminum powder will inhibit the molecules of solution from penetration into the cross-linked polymeric chains and consequently will decrease the swelling at 0.1 wt% but the reinforcement with greater ratios of aluminum powder will lead to increase in weight.

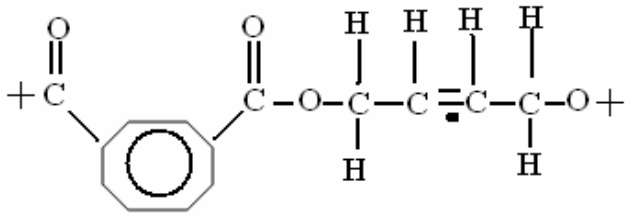
المقدمة: طوّر راتنج البوليستر غير المشبع عام 1940 ثم أصبح من أهم المواد ذات الاستعمالات المتعددة،ينتمي البولي استر غير المشبع إلى مجموعة البلاستيك المتصلب حراريا (البولي فورمالديهايد-اليوريا فورمالديهايد-الفينول فورمالديهايد-الميلامين فورمالديهايد-راتنجات الايبوكسي)التي تتصف بعدم قابليتها للتصنيع مرة أخرى بسبب البنية الفراغية الشبكية المتصلبة التي تمتلكها بنية المنتج النهائي.تمتلك مواد البولي استر غير المشبعة الأولية العديد من الميزات الهامة قبل تصلبها مثل:

-اللزوجة المناسبة التي تسمح باستخدامها على نطاق واسع بعملية التشكيل بالسكب.

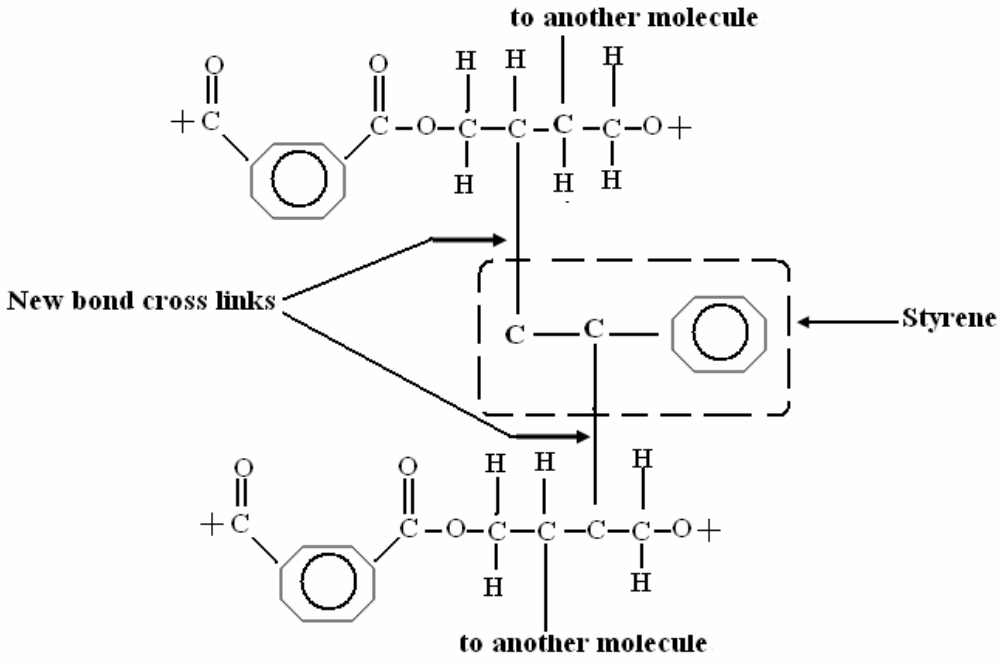
-خاصية التصلب حتى بدرجات الحرارة العادية،كما هي بدرجات الحرارة العالية.(Jeffery2007) (منصور2005)

يتم الحصول على البوليستر من تفاعل حامض عضوي ثنائي القاعدة مع كحول ثنائي الهيدروكسيد ويمكن أن يصنّف إلى بوليستر مشبع و بوليستر غير مشبع .لتكوين التشابك في البوليستر غير المشبع فالمجموعة غير المشبعة أو الآصرة الثنائية تتطلب أن توجد في حامض ثنائي القاعدة. (Li2000)

تتم عملية تصلب البوليستر غير المشبع بميكانيكية الجذور الحرة (free radicals) التي يمكن ان تتم في ظروف متعددة مثل:درجة حرارة الغرفة،التسخين،الأشعة فوق البنفسجية أو الضوء المرئي بوجود البادئ للجذور الحرةfree radicals initiator، التصلب في درجة حرارة الغرفة جعل هذا النوع من البوليستر واسع الانتشار، حيث يتم توليد فيض عالي من الجذور الحرة في درجة حرارة الغرفة بإضافة بيروكسيد عضوي مثل مثيل اثيل كيتون بيروكسيد بنسبة(MEKP) 1-2%(Jeffery2007). يتحلل البيروكسيد بمهاجمة المجموعة غير المشبعة مثل (C=C)لبدء البلمرة. الشكل رقم(1) يوضح الاصرة المزدوجة الفعالة وتفاعل التشابك(Li2000).



(a)unsaturated polyester with active C═C site ▬.



(b)crosslinking of unsaturaed polyester

الشكل رقم(1):-البوليستر غير المشبع (Li,2000).

تتلخص عملية التصلب بتشّكل جسور مستعرضة Cross-linking بين الجزيئات العملاقة لمادة البوليستر و المادة الشابكة،ونتيجة لهذا تتشكل البنية الفراغية أللانعكاسية في المنتج النهائي.(منصور2005)

يمتاز البوليستر غير المشبع بكونه شفاف شبه معتم مقاوم للماء والظروف المناخية مع مرور الزمن و مقاوم للأبخرة الكيمياوية (فياي2005) .تظهر الدراسات أن استخدامات البوليستر غير المشبع في الحياة العملية متنوعة وعديدة. فالخواص المميزة لهذه المادة جعلتها تلقى رواجاً في الكثير من التطبيقات الصناعية. يشكل مجال تصنيع الأخشاب الصناعية إحدى المجالات التطبيقية الهامة لاستخدام البوليستر غير المشبع ، إلى جانب المواد المعروفة الأخرى مثل : راتنجات (فينول فورمالدهيد phenol formaldehyde)، ولاسيما استخدامها بالمعالجات المسبقة لكافة العناصر السللوزية المنشأ قبل عملية التشكيل النهائي للمركب مثل : القشور ، القطع الخشبية ، مطحون النفايات السللوزية ، وكافة أنواع الألياف الحاوية في تركيبها الأساسي على السللوز والليغنين، الأنابيب،القوارب،الخزانات،ألواح،الخوّذ (منصور 2005) Schey). 2000)

يعتبر الألمنيوم من المعادن الخفيفة،يمتاز بلون ابيض لمّاع،يتأكسد الألمنيوم في الهواء الخارجي مكونا قشرة اوكسيدية رقيقة تحمي سطحه من الاستمرار في التأكسد.يقاوم الألمنيوم التآكل بواسطة الماء و الحوامض و خاصة الحوامض اللاعضوية و العديد من الحوامض العضوية و القواعد.(الخزرجي1992)

تعاني المواد البوليمرية شانها في ذلك شان بقية المواد الأخرى،من تأثيرات الظروف المحيطة بها مما يؤدي إلى تدني خواصها و تحديد استخدامها.وتتمثل أساليب تدني صفات البوليمرات في عدة صور:الانتفاخ،والإذابة وكسر السلاسل الجزيئية الضخمة نتيجة كسر الرابطة التساهمية وتتكسر الرابطة في هذه المواد نتيجة الطاقة الحرارية الزائدة ،وحدوث تفاعلات كيميائية،و التأثيرات الإشعاعية.وفي جميع الحالات المذكورة يصاحب تأثير العوامل الخارجية رداءة صفات المادة البوليمرية و تدني في خواصها الميكانيكية.(الدهشان2002)

قام الباحث (Testsuya)(2000)بدراسة ميكانيكية التآكل للبوليستر غير المشبع في المحاليل الحامضية التي تشمل حامض الفسفوريك وحامض الكبريتيك وحامض النتريك.وجّد أن سلوك التآكل لحامض الفسفوريك و الكبريتيك مشابه لسلوكه في الماء ويختلف سلوكه في حامض النتريك. يعاني البوليستر من اذابة الطبقات السطحية في التراكيز الاقل من 30% اما عند التراكيز الاكبر فان تاثير حامض النتريك يتضمن المراحل التالية :الأولى الانتفاخ،الثانية التنقر،الثالثة التحلل المائي.

قام الباحثان(Masatoshi&Hideki)(2004)بدراسة تأثير كثافة التشابك للبوليستر غير المشبع المصلد على مقاومة التآكل عند غمره في الماء النقي و محلول هيدروكسيد البوتاسيوم.وجّد أن وزن الراتنج يزداد بزيادة الجذر التربيعي لزمن الغمر في الماء النقي أما في المحلول فتم ملاحظة طبقات التآكل بسمك متجانس على سطح العينة أي أن عمق التآكل يزداد بزيادة زمن الغمر أما معدل التآكل فهو يمثل الميل بين عمق التآكل و زمن الغمر وبزيادة كثافة التشابك يزداد معدل التآكل.

قام الباحثون (David and others)(2006) بدراسة تأثير المالئات الثانوية الخاملة التي تشمل (talc, alumina trihydrate ATH)على مقاومة التآكل للبوليستر غير المشبع.وجّد أن البوليستر غير المشبع المقوّى ب(talc)يعطي مقاومة للتآكل أفضل من المقّوى ب(ATH) أما المقوّى ب(ATH) فيعطي مقاومة للتآكل مشابه للبوليستر غير المقوّى.

المعادلة التالية هي التي تم من خلالها حساب معدل التآكل الذي يمثل إما نقصان أو زيادة بالوزن كالتالي:-

$$W\% = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \qquad \text{---------(1)}$$

W_0=وزن العينة قبل المعاملة(gm).

W_1=وزن العينة بعد المعاملة(gm).

W%=النسبة المئوية للفقدان بالوزن.

الجزء العملي Experimental Part:

1/-تم استخدام البوليسترغير المشبع المصنّع من قبل (شركة كيمياويات الراتنجات الصناعية المحدودة-الدمام المملكة العربية السعودية) و المادة المصلدّة(MEKP) وهو مركب من بيرو كسيد مثيل اثيل كيتون بشكل سائل شفاف(صنع في الاردن).

2- تم تصنيع عينات بأبعاد افتراضية لدراسة تأثير حامض النتريك على البوليستر غير المقوى والمقوى بقطر3سم وسمك5ملم.

3- تصنيع عينات من مادة مركبة ذات أرضية من البوليستر و مسحوق الألمنيوم الغباري الناعم جدا و بنسب تتراوح بينwt%(0.1,0.25,0.5).

4-وضع ثلاث عينات من البوليستر غير المقوّى في كل من التراكيز (60,40,20)% من حامض النتريك.

5-وضع ثلاث عينات من البوليستر المقوّى بنسب الألمنيوم المذكورة في تركيز 20% من حامض النتريك.

6- وضع ثلاث عينات من البوليستر المقوّى بنسب الألمنيوم المذكورة في تركيز40% من حامض النتريك.

7- وضع ثلاث عينات من البوليستر المقوّى بنسب الألمنيوم المذكورة في تركيز60%من حامض النتريك.

القياسات Measurements:

1-استخدام الميزان الحساس لقياس أوزان العينات قبل و بعد وضعها في حامض النتريك.

2-استخدام الفرن الكهربائي لتجفيف العينات بعد إخراجها من الحامض و غسلها بالماء المقطر.

3-استخدام خزانة سحب الأبخرة و الروائح لتجنب الروائح المنبعثة من حامض النتريك.

النتائج و المناقشة(Results and Discussion):-

يتضح من الشكل رقم (2) الذي يمثل تأثير التراكيز المختلفة لحامض النتريك على البوليستر غير المشبع و غير المقوّى لفترات زمنية مختلفة أن العينة التي وضعت بتركيز 20%من حامض النتريك تعاني من فقدان بالوزن حتى أعلى قيمة عند 6 أيام وهي 0.7%
يدل هذا على إذابة الطبقات السطحية من العينات بتأثير الحامض وهذا يتفق مع الباحث(Testsuya2000)في تركيز حامض النتريك الأقل من30% أما بزيادة فترة الغمر يبدأ حامض النتريك بالتغلغل بين الجزيئات مسبب زيادة بالوزن ومن الملاحظ أيضا اصفرار العينات الذي يعتبر تحلل فيزياوي (Roberge2008).

أما العينة التي وضعت بتركيز 40% فإنها عند وضعها لمدة يومين تعاني من زيادة بالوزن بمقدار4% ثم يبدأ الوزن بالنقصان حتى6ايام حيث يبلغ 0.2% أما عند 8أيام يعود الوزن بالازدياد وصولا إلى 4.05% ثم يقل إلى1.659%عند 10 أيام وهذا يبين انتفاخ البوليستر بتأثير الحامض ثم حدوث الإذابة بشكل تكراري مما يؤدي لظهور التنقر بالإضافة إلى التآكل بالتحلل المائي.

أما سلوك العينة التي وضعت بتركيز 60% فهو سلوك مشابههلسلوك العينة التي وضعت بتركيز 40% فيما عدا نقصان واضح بالوزن بمقدار 2.5% بعد عشرة ايام بسبب كون حامض النتريك مؤكسد قوي و الشكل رقم (6)و(10)يوضح صور العينات قبل و بعد المعاملة وصور العينات تحت المجهربقوة تكبير 150X.

لقد أثبتت النتائج الموضحة في الشكل رقم (3) أن العينة التي وضعت في حامض النتريك بتركيز 20% و المقوّاة بنسبة 0.1wt% من مسحوق الالمنيوم تعاني من فقدان بالوزن خلال

جميع الفترات الزمنية وهذا يعود إلى إذابة الطبقات السطحية بتأثير الهجوم الخفيف لحامض النتريك المخفف وتبعها ذوبان مسحوق الألمنيوم .

أما العينة التي وضعت بتركيز 40% فإنها تعاني من فقدان بالوزن ويستمر حتى 10 أيام حيث أن وجود الألمنيوم منع من حدوث الانتفاخ بتأثير حامض النتريك المؤكسد القوي على البوليستر وعليه فان النقصان بالوزن يعود إلى ذوبان مادة التقوية الألمنيوم بتأثير حامض النتريك.

أما العينة التي وضعت بتركيز 60% فإنها تعاني من فقدان بالوزن في 2 و4 يوم حيث يصل اكبر مقدار للفقدان بالوزن2.403% في اليوم الرابع وهذا الفقدان بالوزن يعود إلى ذوبان الطبقة السطحية من البوليستر غير المشبع و جزء من الألمنيوم متأثرا بحامض النتريك ثم تستمر الزيادة بالوزن حتى% 0.078 في اليوم الثامن و هذا يعود إلى انتشار المحلول في البوليمر و امتصاصه داخل بنيته الداخلية حيث تحتل جزيئات المذيب الصغيرة الحجم مواقع بين جزيئات البوليمر الضخمة وتستقر فيها،ويوّلد وجود الجزيئات الدخيلة اجهادات على الجزيئات الأصلية وبالتالي تتمدد المادة وتنتفخ(الدهشان2002) ثم يحصل فقدان بالوزن حتى 1.95 في اليوم العاشر والسبب هو ذوبان الجزء المنتفخ من البوليستر غير المشبع المقوى باستمرار غمر العينة في حامض النتريك مما يؤدي إلى نقصان الوزن و الشكل رقم (7)و(11)توضح صور العينات المقواة قبل و بعد المعاملة و تحت المجهر.

يتبين من الشكل رقم(4) لعينات من البوليستر غير المشبع مقوّاة بنسبة wt%0.25 من الألمنيوم أن العينة التي وضعت بتركيز 20% من حامض النتريك أنها تعاني من فقدان بالوزن إلى اليوم الرابع بسبب إذابة الطبقات السطحية من البوليستر ثم يزداد في 6 أيام بسبب توغل ضئيل للمحلول في البوليستر غير المشبع يؤدي إلى حدوث انتفاخ في السلاسل البوليمرية ويستمر الفقدان حتى 10أيام بسبب ذوبان الطبقات المنتفخة من البوليستر إضافة إلى ذوبان الألمنيوم.

اما عند 40% من حامض النتريك فالسلوك خلال 2و 4يوم مشابه للعينة التي وضعت بتركيز 20% لكن الانتفاخ في 6ايام يستمر حتى 8 ايام يؤدي إلى زيادة في وزن العينة مقداره0.94% والإذابة لغاية 10 أيام التي أدّت إلى نقصان بالوزن وهذا يعود إلى امتصاص البوليمر لجزيئات المحلول وهذه الجزيئات لا تستطيع كسر الترابطات العرضية التساهمية التي تبقي سلاسل البوليمر متصلة مع بعضها البعض لذا يذوب جزء من البوليمر أو يخسر شكله الأصلي(موسى2003).

أما بالنسبة للعينة التي وضعت بتركيز 60% فإنها تعاني من فقدان بالوزن بمقدار1.42% وهو اكبر مقدار للفقدان بالوزن خلال 2يوم ثم يزداد وزن العينة في هذا التركيز خلال 4 و 6

أيام وصولا إلى -0.98 خلال 6 أيام وهو يمثل اكبر زيادة بالوزن ثم يحصل فقدان بالوزن عند 8 و10 أيام .حيث يحدث انتشار لجزيئات المحلول ألحامضي في سلاسل البوليمر ثم الإذابة و الشكل رقم (8)و(12)توضح صور العينات المقواة قبل و بعد المعاملة و تحت المجهر.

يتضح من الشكل رقم(5) العينات المقوّاة بنسبة 0.5%wtمن الألمنيوم فان العينة المقوّاة التي وضعت بتركيز 20% من حامض النتريك فإنها تعاني خلال 2يوم من فقدان بالوزن ثم يزداد الوزن ليثبت عند 4و6يوم عند 0.163%اي حدوث تمدد وانتفاخ للعينة ثم يبدأ الوزن بالنقصان ليصبح معدل الفقدان بالوزن هو 0.51%عند 8 أيام ويستمر حتى 10 أيام تبعا لذوبان الألمنيوم مع انتفاخ البوليستر ثم ذوبانه.

اما العينة التي وضعت بتركيز 40 %فإنها تعاني عند 2 يوم من فقدان بالوزن بمقدار 1.26%وبعد ذلك تبدأ العينة بالانتفاخ حيث يصبح معدل الزيادة بالوزن0.463% أي انتفاخ يتبع بإذابة عند 6 أيام ثم انتفاخ بمقدار 0.372%عند 8ايام ثم إذابة عند 10 أيام بمقدار1.9وسلوك العينة التي وضعت بتركيز 60 % مشابهه لسلوك العينة التي وضعت بتركيز 40%لكن مقدار الفقدان بالوزن اكبر عند يومين و كذلك مقدار الزيادة بالوزن عند 6ايام اكبر حيث أن الانتفاخ هو عبارة عن عملية إذابة جزئية حيث تنتشر ذرات المحلول إلى داخل سلاسل البوليستر ثم يبدأ التنقر بإذابة الطبقات المنتفخة و استمرار التحلل و الشكل رقم (9)و(13)يوضح صور العينات المقوّاة قبل و بعد المعاملة و تحت المجهر.

<u>الاستنتاجات</u>:- تظهر النتائج :

1.ان البوليستر غير المشبع و غير المقوّى يعاني من انتفاخ كبير يصل الى 4% عند 40%من حامض النتريك عند يومين.

2.ادّت تقوية البوليستر غير المشبع بنسبة 0.1% من مسحوق الالمنيوم الى نقصان في وزن العينة عند تركيز 40%من حامض النتريك بدل من الزيادة في الوزن في البوليستر لوحده .

3.تقوية البوليستر غير المشبع بنسبة 0.1%ساهمت في منع انتفاخ البوليستر عند (20,40)%من حامض النتريك و تقليله عند60%.

4. تقوية البوليستر غير المشبع بنسبة 0.25% ادّت الى حصول فقدان كبير بالوزن عند 20% اما في التراكيزالاخرى فان الالمنيوم يقلل من مقدار الانتفاخ.

5. تقوية البوليستر غير المشبع بنسبة0.5% لم تساهم بشكل كبير في تقليل انتفاخ البوليستر.

References:-

-David J. Herzorg &Anthony J. Bennet(2006)**"The Effect of Inert Mineral Fillers on the Corrosion Resistance of Unsaturated Polyester Resins"**,www.interplastic.com.

-Li Mei (2000)**"Temperature and Mositure Effects on Composite Materials for Wind Turbine Blades"**,thesis,Montana State University, Bozeman, March.

-Masatoshi Kubouchi & Hideki Sembokuag (2004)**"Corrosion Behavior of Unsaturated Polyester with different Crosslink Density",** Journal of Corrosion Engineering,Vol.53,No5,Page(258-263).

- Jeffery Powell E.& Toneycutt Angela H.(2007)**"Reactive Copromoter for Unsaturated Polyester Resins"**,America Composites manufactures Association ,composite and polycon, October.

-Roberge, Pierre R.(2008)**"Corrosion Engineering",** McGraw.Hill,1st.ed.

-Schey J0hn A.(2000)**"Introduction to Manufacturing Processes"** ,McGraw-Hill, Department of Mechanical Engineering, university of Waterloo ,Ontario.

-Testsuya Sakai (2000)**"Corrosive Behavior of Isophthalic Type Unsaturated Polyester Resin in Acidic Solutions"**, Journal of the Materials Science Society of Japan, Vol.37,No.5,Page246-252.

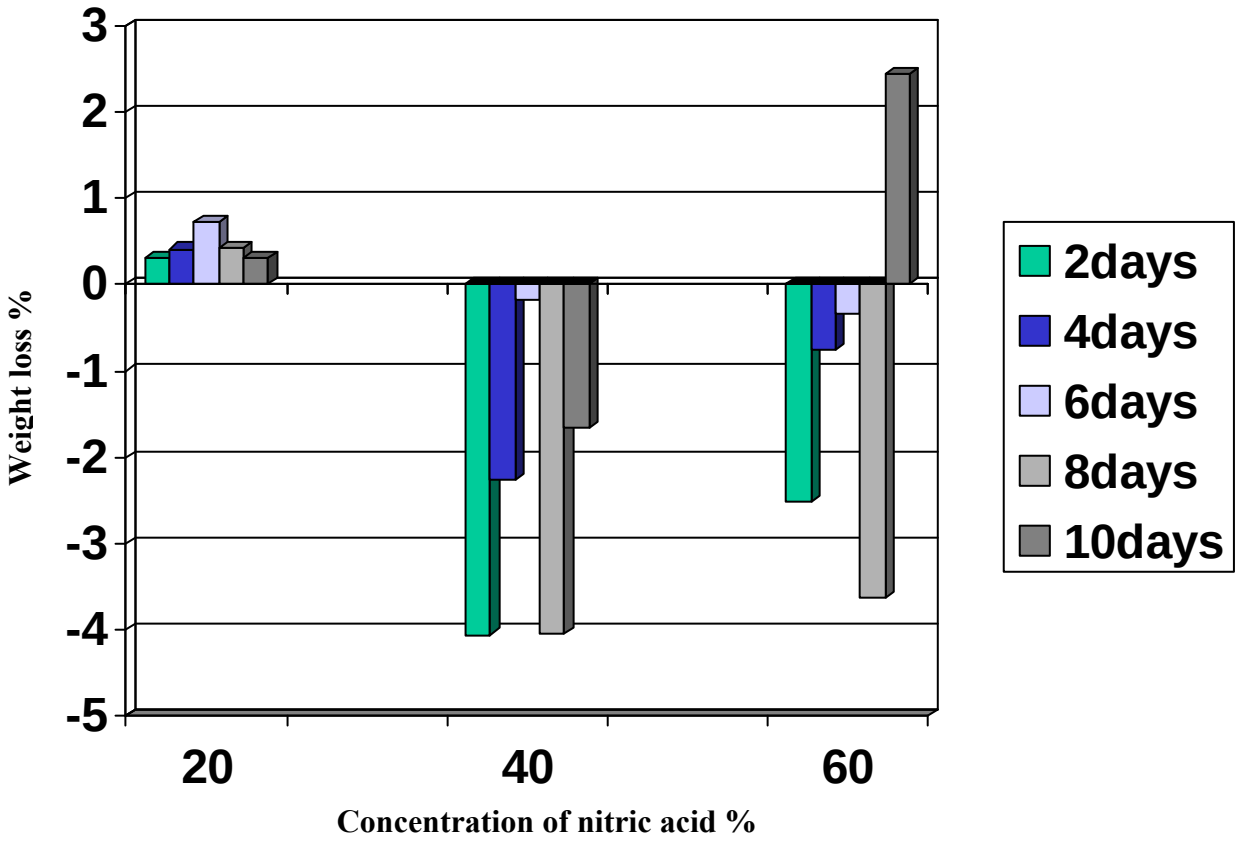
-الدهشان،محمد عز (2002)"مدخل الى علوم المادة و هندستها"،الجزء الثاني،الرياض،السعودية

-الخزرجي،د.قحطان خلف(1992)"الالمنيوم وسبائكه"،كلية الهندسة،جامعة بابل.

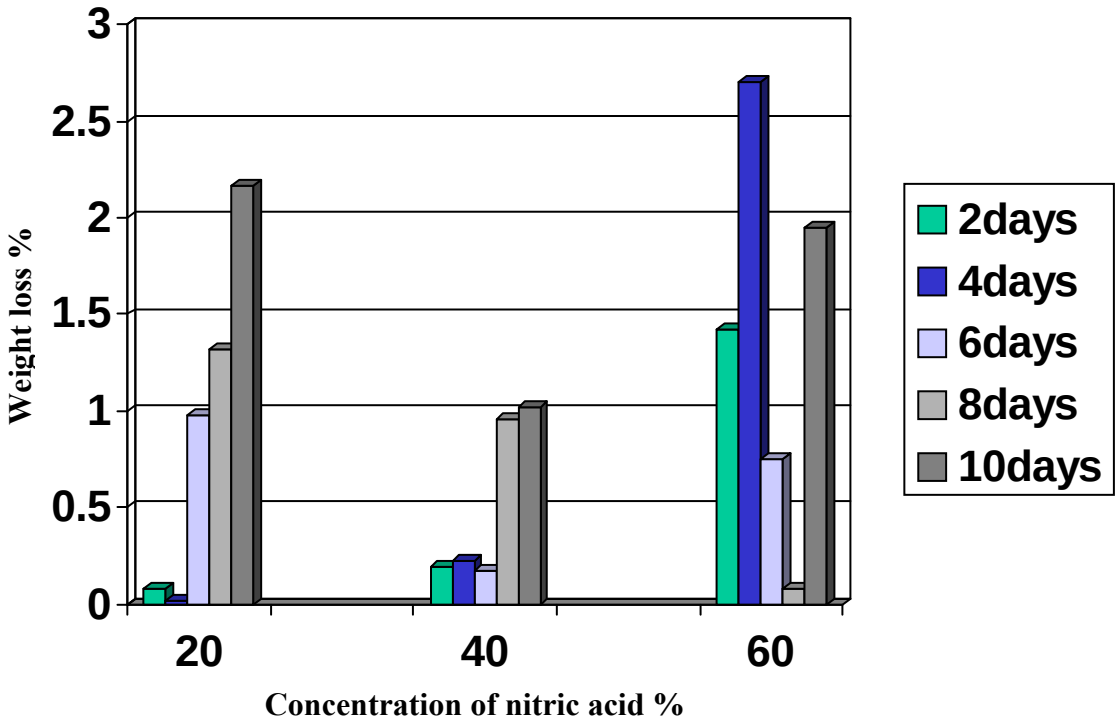
-فياي،عدنان حميد (2005)"الزحف في البولي استر غير المشبع المدعم وتاثير درجة الحرارةفيه"،مجلة الهندسة و التكنلوجيا ،قسم العلوم التطبيقية ،الجامعة التكنلوجية،المجلد 25،العدد9.

-منصور وهترة،د.رامي ود.علي(2005)"تاثير المالئات العضوية على منحنيات التصلب لمركبات البولي استر غير المشبع"،مجلة جامعة تشرين للدراسات و البحوث العلمية،سلسلة العلوم الهندسية المجلد27،العدد1.

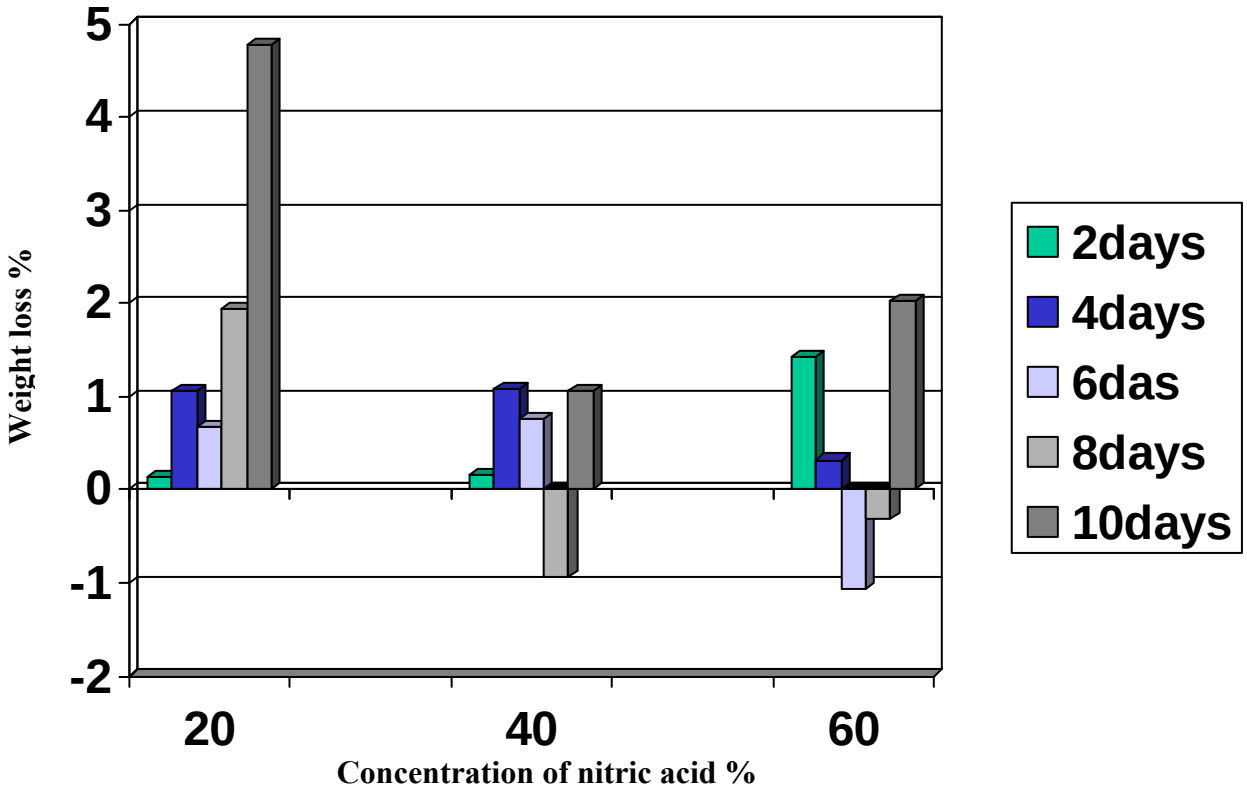
-موسى ومعتوق،د.سالم محمد ود.فؤاد بشير(2003)"تقنيات المواد"،الجزء الثاني،منشورات الثانوية الفنية،طرابلس،ليبيا.



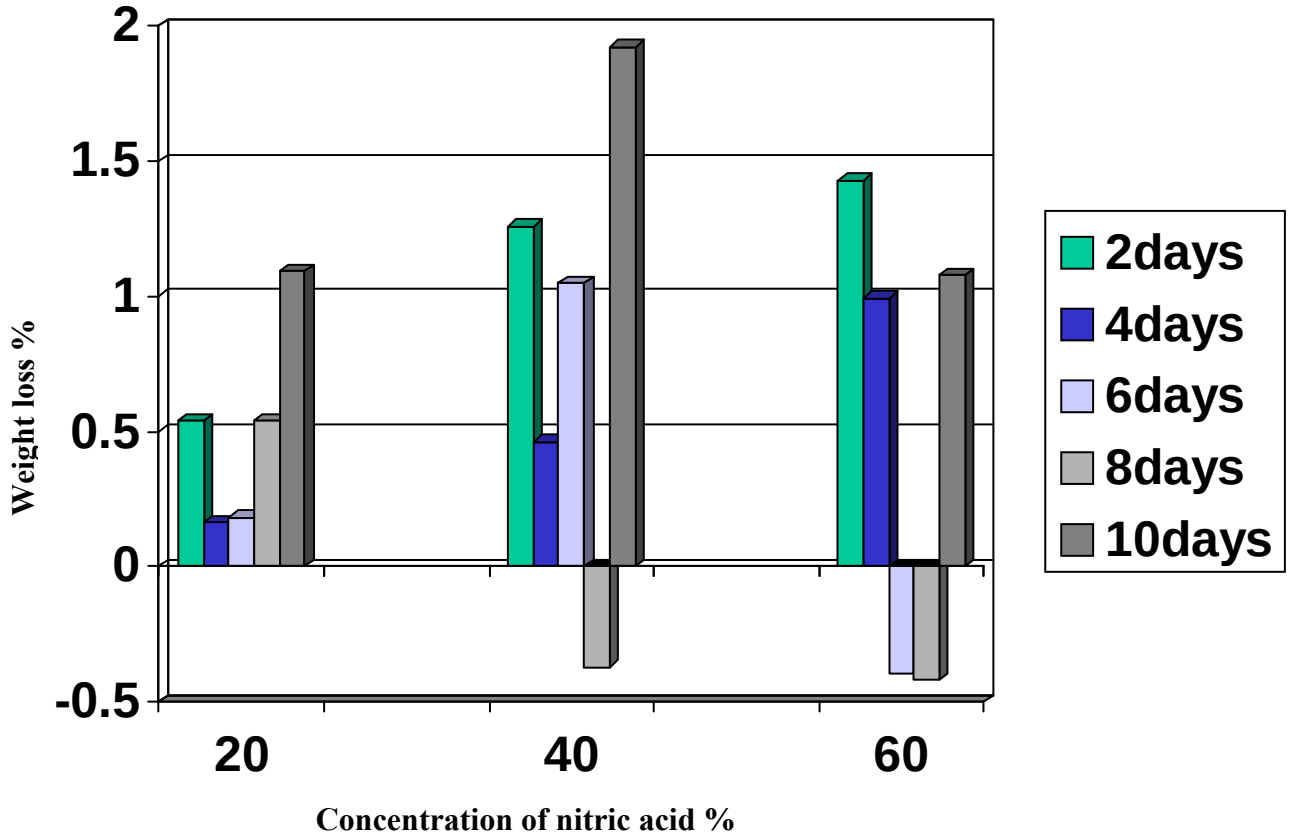
شكل رقم (2):تغير معدل الفقدان بالوزن لعينات من البوليستر غير المشبع وغير المقوّى مع تغير التركيز لفترات زمنية 2-10ايام.



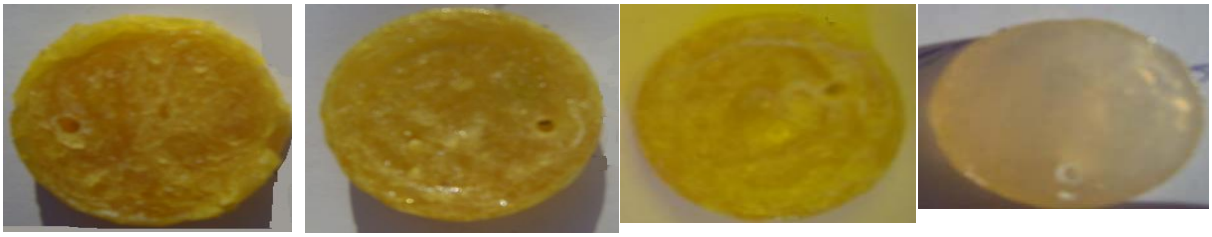
شكل رقم(3):-تغير معدل الفقدان بالوزن لعينات مقواة بنسبة 0.1من مسحوق الألمنيوم بتراكيز مختلفة من حامض النتريك للفترة من 2-10 يوم.



شكل رقم(4):العلاقة بين معدل الفقدان بالوزن لعينات مقواة بنسبة 0.25 من الألمنيوم لفترات زمنية 2-10ايام في تراكيز مختلفة من حامض النتريك.

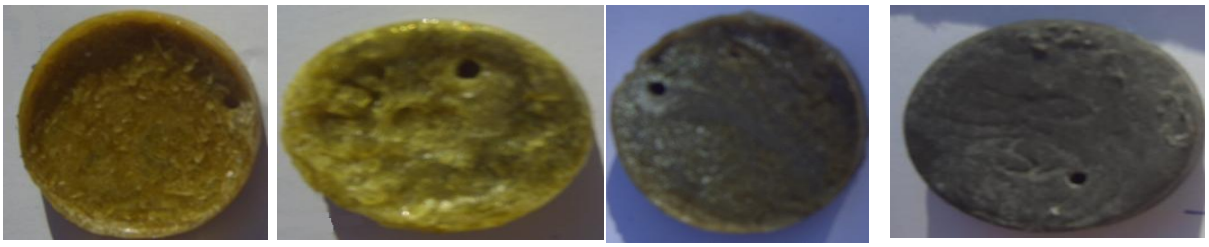


شكل رقم (5):تغير معدل الفقدان بالوزن لعينات من البوليستر غير المشبع والمقوى بنسبة 0.5من الالمنيوم مع تغير التركيز للفترة من 2الى 10ايام.



(4) (3) (2) (1)

شكل رقم(6):-العينات بدون تقوية : (1)البوليستر غير المعامل، (2)البوليستر في20% من حامض النتريك (4)البوليستر في 60% من حامض النتريك.a(3) البوليستر في 40% من حامض النتريك



(4) (3) (2) (1)

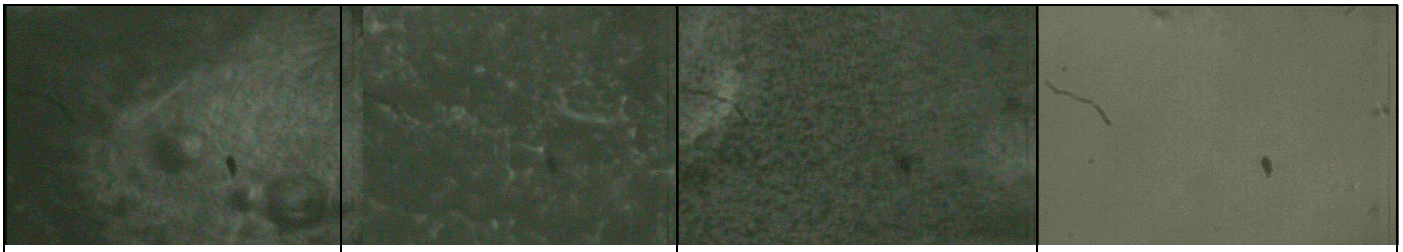
شكل رقم(7)البوليستر المقوى بنسبة 0.1من الالمنيموم: (1)البوليستر قبل المعاملة،(2)البوليستر في 20%من حامض النتريك ،(3) البوليستر في40%من الحامض، (4)البوليستر في 60% من الحامض.

(4) (3) (2) (1)

شكل رقم(8):العينات المقواة بنسبة 0.25 من الالمنيوم:-(1)البوليستر قبل المعاملة،(2)البوليسترفي 20%من الحامض ،(3) البوليستر في 40%من الحامض، (4)البوليستر افي 60%من الحامض.

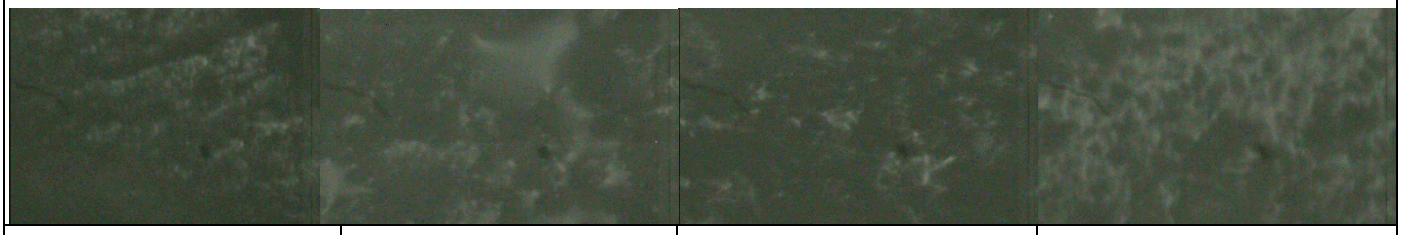
(4) (3) (2) (1)

شكل رقم(9):العينات المقواة ب0.5من الالمنيوم: (1)البوليستر قبل المعاملة،(2)البوليستر في20%من الحامض،(3) البوليستر في 40%من الحامض، (4)البوليستر في60%من الحامض.



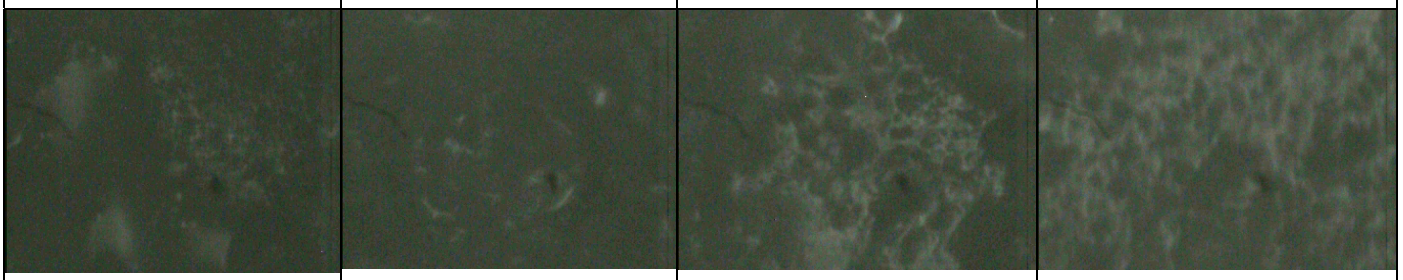
(1)	(2)	(3)	(4)

شكل رقم(10):صور مجهرية بقوة تكبير 150لعينات قبل التقوية: (1)البوليستر قبل المعاملة،(2)البوليستر في20%من الحامض ،(3) البوليستر في 40%من الحامض، (4)البوليستر في 60%من الحامض.



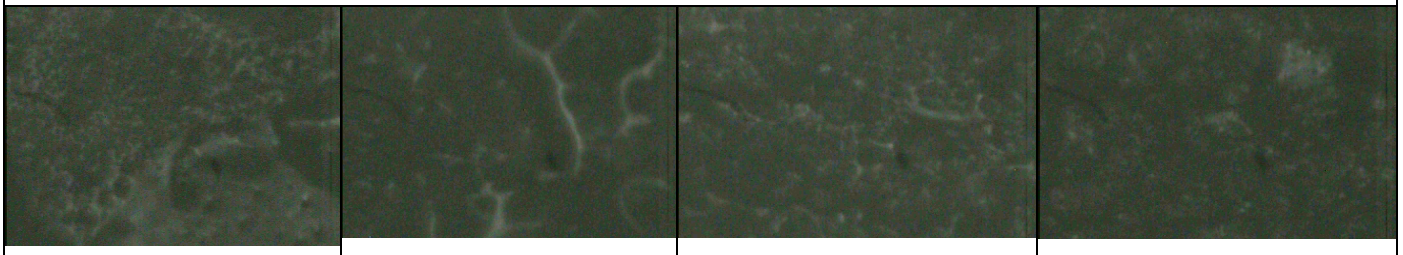
(1)	(2)	(3)	(4)

شكل رقم(11):- صور مجهرية بقوة تكبير 150لعينات مقواقب 0.1 من الامنيوم: (1)البوليستر قبل المعاملة،(2)البوليستر في20%من الحامض ،(3) البوليستر في 40%من الحامض، (4)البوليستر في 60%من الحامض.



(1)	(2)	(3)	(4)

شكل رقم(12):- صور مجهرية بقوة تكبير 150لعينات مقواة ب0.25 من الالمنيوم(1)البوليستر قبل المعاملة،(2)البوليستر في20%من الحامض ،(3) البوليستر في 40%من الحامض، (4)البوليستر في 60%من الحامض..



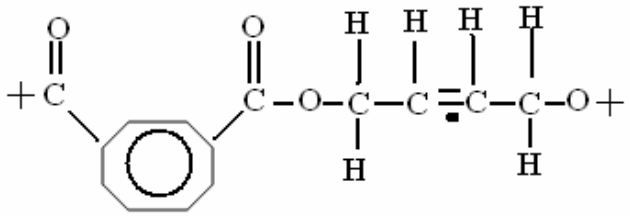
(1)	(2)	(3)	(4)

شكل رقم(13):- صور مجهرية بقوة تكبير 150لعينات مقواة ب0.5من الالمنيوم:- (1)البوليستر قبل المعاملة،(2)البوليستر في20%من الحامض ،(3) البوليستر في 40%من الحامض، (4)البوليستر في 60%من الحامض.

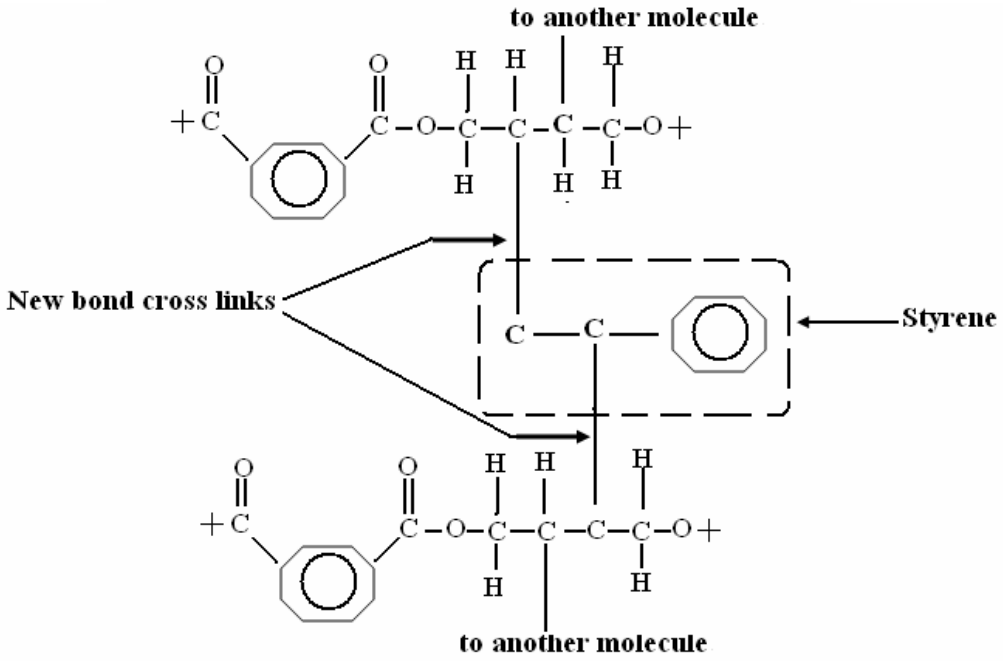
-خاصية التصلب حتى بدرجات الحرارة العادية،كما هي بدرجات الحرارة العالية.(Jeffery2007) (منصور2005)

يتم الحصول على البوليستر من تفاعل حامض عضوي ثنائي القاعدة مع كحول ثنائي الهيدروكسيد ويمكن أن يصنّف إلى بوليستر مشبع و بوليستر غير مشبع .لتكوين التشابك في البوليستر غير المشبع فالمجموعة غير المشبعة أو الآصرة الثنائية تتطلب أن توجد في حامض ثنائي القاعدة. (Li2000)

تتم عملية تصلب البوليستر غير المشبع بميكانيكية الجذور الحرة (free radicals) التي يمكن ان تتم في ظروف متعددة مثل:درجة حرارة الغرفة،التسخين،الأشعة فوق البنفسجية أو الضوء المرئي بوجود البادئ للجذور الحرةfree radicals initiator، التصلب في درجة حرارة الغرفة جعل هذا النوع من البوليستر واسع الانتشار، حيث يتم توليد فيض عالي من الجذور الحرة في درجة حرارة الغرفة بإضافة بيروكسيد عضوي مثل مثيل اثيل كيتون بيروكسيد بنسبة(MEKP) 1-2%(Jeffery2007). يتحلل البيروكسيد بمهاجمة المجموعة غير المشبعة مثل (C=C)لبدء البلمرة. الشكل رقم(1) يوضح الاصرة المزدوجة الفعالة وتفاعل التشابك(Li2000).



(a)unsaturated polyester with active C═C site ▬.



(b)crosslinking of unsaturaed polyester

الشكل رقم(1):-البوليستر غير المشبع (Li,2000).

تتلخص عملية التصلب بتشّكل جسور مستعرضة Cross-linking بين الجزيئات العملاقة لمادة البوليستر و المادة الشابكة،ونتيجة لهذا تتشكل البنية الفراغية أللانعكاسية في المنتج النهائي.(منصور2005)

يمتاز البوليستر غير المشبع بكونه شفاف شبه معتم مقاوم للماء والظروف المناخية مع مرور الزمن و مقاوم للأبخرة الكيمياوية (فياي2005) .تظهر الدراسات أن استخدامات البوليستر غير المشبع في الحياة العملية متنوعة وعديدة. فالخواص المميزة لهذه المادة جعلتها تلقى رواجاً في الكثير من التطبيقات الصناعية. يشكل مجال تصنيع الأخشاب الصناعية إحدى المجالات التطبيقية الهامة لاستخدام البوليستر غير المشبع ، إلى جانب المواد المعروفة الأخرى مثل : راتنجات (فينول فورمالدهيد phenol formaldehyde)، ولاسيما استخدامها بالمعالجات المسبقة لكافة العناصر السللوزية المنشأ قبل عملية التشكيل النهائي للمركب مثل : القشور ، القطع الخشبية ، مطحون النفايات السللوزية ، وكافة أنواع الألياف الحاوية في تركيبها الأساسي على السللوز والليغنين، الأنابيب،القوارب،الخزانات،ألواح،الخوّذ (منصور 2005) Schey). 2000)

يعتبر الألمنيوم من المعادن الخفيفة،يمتاز بلون ابيض لمّاع،يتأكسد الألمنيوم في الهواء الخارجي مكونا قشرة اوكسيدية رقيقة تحمي سطحه من الاستمرار في التأكسد.يقاوم الألمنيوم التآكل بواسطة الماء و الحوامض و خاصة الحوامض اللاعضوية و العديد من الحوامض العضوية و القواعد.(الخزرجي1992)

تعاني المواد البوليمرية شانها في ذلك شان بقية المواد الأخرى،من تأثيرات الظروف المحيطة بها مما يؤدي إلى تدني خواصها و تحديد استخدامها.وتتمثل أساليب تدني صفات البوليمرات في عدة صور:الانتفاخ،والإذابة وكسر السلاسل الجزيئية الضخمة نتيجة كسر الرابطة التساهمية وتتكسر الرابطة في هذه المواد نتيجة الطاقة الحرارية الزائدة ،وحدوث تفاعلات كيميائية،و التأثيرات الإشعاعية.وفي جميع الحالات المذكورة يصاحب تأثير العوامل الخارجية رداءة صفات المادة البوليمرية و تدني في خواصها الميكانيكية.(الدهشان2002)

قام الباحث (Testsuya)(2000)بدراسة ميكانيكية التآكل للبوليستر غير المشبع في المحاليل الحامضية التي تشمل حامض الفسفوريك وحامض الكبريتيك وحامض النتريك.وجّد أن سلوك التآكل لحامض الفسفوريك و الكبريتيك مشابه لسلوكه في الماء ويختلف سلوكه في حامض النتريك. يعاني البوليستر من اذابة الطبقات السطحية في التراكيز الاقل من 30% اما عند التراكيز الاكبر فان تاثير حامض النتريك يتضمن المراحل التالية :الأولى الانتفاخ،الثانية التنقر،الثالثة التحلل المائي.

قام الباحثان(Masatoshi&Hideki)(2004)بدراسة تأثير كثافة التشابك للبوليستر غير المشبع المصلد على مقاومة التآكل عند غمره في الماء النقي و محلول هيدروكسيد البوتاسيوم.وجّد أن وزن الراتنج يزداد بزيادة الجذر التربيعي لزمن الغمر في الماء النقي أما في المحلول فتم ملاحظة طبقات التآكل بسمك متجانس على سطح العينة أي أن عمق التآكل يزداد بزيادة زمن الغمر أما معدل التآكل فهو يمثل الميل بين عمق التآكل و زمن الغمر وبزيادة كثافة التشابك يزداد معدل التآكل.

قام الباحثون (David and others)(2006) بدراسة تأثير المالئات الثانوية الخاملة التي تشمل (talc, alumina trihydrate ATH)على مقاومة التآكل للبوليستر غير المشبع.وجّد أن البوليستر غير المشبع المقوّى ب(talc)يعطي مقاومة للتآكل أفضل من المقّوى ب(ATH) أما المقوّى ب(ATH) فيعطي مقاومة للتآكل مشابه للبوليستر غير المقوّى.

المعادلة التالية هي التي تم من خلالها حساب معدل التآكل الذي يمثل إما نقصان أو زيادة بالوزن كالتالي:-

$$W\% = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \qquad \text{---------(1)}$$

W_0=وزن العينة قبل المعاملة(gm).

W_1=وزن العينة بعد المعاملة(gm).

W%=النسبة المئوية للفقدان بالوزن.

الجزء العملي Experimental Part:

1/-تم استخدام البوليسترغير المشبع المصنّع من قبل (شركة كيمياويات الراتنجات الصناعية المحدودة-الدمام المملكة العربية السعودية) و المادة المصلدّة(MEKP) وهو مركب من بيرو كسيد مثيل اثيل كيتون بشكل سائل شفاف(صنع في الاردن).

2- تم تصنيع عينات بأبعاد افتراضية لدراسة تأثير حامض النتريك على البوليستر غير المقوى والمقوى بقطر3سم وسمك5ملم.

3- تصنيع عينات من مادة مركبة ذات أرضية من البوليستر و مسحوق الألمنيوم الغباري الناعم جدا و بنسب تتراوح بينwt%(0.1,0.25,0.5).

4-وضع ثلاث عينات من البوليستر غير المقوّى في كل من التراكيز (60,40,20)% من حامض النتريك.

5-وضع ثلاث عينات من البوليستر المقوّى بنسب الألمنيوم المذكورة في تركيز 20% من حامض النتريك.

6- وضع ثلاث عينات من البوليستر المقوّى بنسب الألمنيوم المذكورة في تركيز40% من حامض النتريك.

7- وضع ثلاث عينات من البوليستر المقوّى بنسب الألمنيوم المذكورة في تركيز60%من حامض النتريك.

القياسات Measurements:

1-استخدام الميزان الحساس لقياس أوزان العينات قبل و بعد وضعها في حامض النتريك.

2-استخدام الفرن الكهربائي لتجفيف العينات بعد إخراجها من الحامض و غسلها بالماء المقطر.

3-استخدام خزانة سحب الأبخرة و الروائح لتجنب الروائح المنبعثة من حامض النتريك.

النتائج و المناقشة(Results and Discussion):-

يتضح من الشكل رقم (2) الذي يمثل تأثير التراكيز المختلفة لحامض النتريك على البوليستر غير المشبع و غير المقوّى لفترات زمنية مختلفة أن العينة التي وضعت بتركيز 20%من حامض النتريك تعاني من فقدان بالوزن حتى أعلى قيمة عند 6 أيام وهي 0.7%
يدل هذا على إذابة الطبقات السطحية من العينات بتأثير الحامض وهذا يتفق مع الباحث(Testsuya2000)في تركيز حامض النتريك الأقل من30% أما بزيادة فترة الغمر يبدأ حامض النتريك بالتغلغل بين الجزيئات مسبب زيادة بالوزن ومن الملاحظ أيضا اصفرار العينات الذي يعتبر تحلل فيزياوي (Roberge2008).

أما العينة التي وضعت بتركيز 40% فإنها عند وضعها لمدة يومين تعاني من زيادة بالوزن بمقدار4% ثم يبدأ الوزن بالنقصان حتى6ايام حيث يبلغ 0.2% أما عند 8أيام يعود الوزن بالازدياد وصولا إلى 4.05% ثم يقل إلى1.659%عند 10 أيام وهذا يبين انتفاخ البوليستر بتأثير الحامض ثم حدوث الإذابة بشكل تكراري مما يؤدي لظهور التنقر بالإضافة إلى التآكل بالتحلل المائي.

أما سلوك العينة التي وضعت بتركيز 60% فهو سلوك مشابههلسلوك العينة التي وضعت بتركيز 40% فيما عدا نقصان واضح بالوزن بمقدار 2.5% بعد عشرة ايام بسبب كون حامض النتريك مؤكسد قوي و الشكل رقم (6)و(10)يوضح صور العينات قبل و بعد المعاملة وصور العينات تحت المجهربقوة تكبير 150X.

لقد أثبتت النتائج الموضحة في الشكل رقم (3) أن العينة التي وضعت في حامض النتريك بتركيز 20% و المقوّاة بنسبة 0.1wt% من مسحوق الالمنيوم تعاني من فقدان بالوزن خلال

جميع الفترات الزمنية وهذا يعود إلى إذابة الطبقات السطحية بتأثير الهجوم الخفيف لحامض النتريك المخفف وتبعها ذوبان مسحوق الألمنيوم .

أما العينة التي وضعت بتركيز 40% فإنها تعاني من فقدان بالوزن ويستمر حتى 10 أيام حيث أن وجود الألمنيوم منع من حدوث الانتفاخ بتأثير حامض النتريك المؤكسد القوي على البوليستر وعليه فان النقصان بالوزن يعود إلى ذوبان مادة التقوية الألمنيوم بتأثير حامض النتريك.

أما العينة التي وضعت بتركيز 60% فإنها تعاني من فقدان بالوزن في 2 و4 يوم حيث يصل اكبر مقدار للفقدان بالوزن2.403% في اليوم الرابع وهذا الفقدان بالوزن يعود إلى ذوبان الطبقة السطحية من البوليستر غير المشبع و جزء من الألمنيوم متأثرا بحامض النتريك ثم تستمر الزيادة بالوزن حتى% 0.078 في اليوم الثامن و هذا يعود إلى انتشار المحلول في البوليمر و امتصاصه داخل بنيته الداخلية حيث تحتل جزيئات المذيب الصغيرة الحجم مواقع بين جزيئات البوليمر الضخمة وتستقر فيها،ويوّلد وجود الجزيئات الدخيلة اجهادات على الجزيئات الأصلية وبالتالي تتمدد المادة وتنتفخ(الدهشان2002) ثم يحصل فقدان بالوزن حتى 1.95 في اليوم العاشر والسبب هو ذوبان الجزء المنتفخ من البوليستر غير المشبع المقوى باستمرار غمر العينة في حامض النتريك مما يؤدي إلى نقصان الوزن و الشكل رقم (7)و(11)توضح صور العينات المقواة قبل و بعد المعاملة و تحت المجهر.

يتبين من الشكل رقم(4) لعينات من البوليستر غير المشبع مقوّاة بنسبة wt%0.25 من الألمنيوم أن العينة التي وضعت بتركيز 20% من حامض النتريك أنها تعاني من فقدان بالوزن إلى اليوم الرابع بسبب إذابة الطبقات السطحية من البوليستر ثم يزداد في 6 أيام بسبب توغل ضئيل للمحلول في البوليستر غير المشبع يؤدي إلى حدوث انتفاخ في السلاسل البوليمرية ويستمر الفقدان حتى 10أيام بسبب ذوبان الطبقات المنتفخة من البوليستر إضافة إلى ذوبان الألمنيوم.

اما عند 40% من حامض النتريك فالسلوك خلال 2و 4يوم مشابه للعينة التي وضعت بتركيز 20% لكن الانتفاخ في 6ايام يستمر حتى 8 ايام يؤدي إلى زيادة في وزن العينة مقداره0.94% والإذابة لغاية 10 أيام التي أدّت إلى نقصان بالوزن وهذا يعود إلى امتصاص البوليمر لجزيئات المحلول وهذه الجزيئات لا تستطيع كسر الترابطات العرضية التساهمية التي تبقي سلاسل البوليمر متصلة مع بعضها البعض لذا يذوب جزء من البوليمر أو يخسر شكله الأصلي(موسى2003).

أما بالنسبة للعينة التي وضعت بتركيز 60% فإنها تعاني من فقدان بالوزن بمقدار1.42% وهو اكبر مقدار للفقدان بالوزن خلال 2يوم ثم يزداد وزن العينة في هذا التركيز خلال 4 و 6

أيام وصولا إلى -0.98 خلال 6 أيام وهو يمثل اكبر زيادة بالوزن ثم يحصل فقدان بالوزن عند 8 و10 أيام .حيث يحدث انتشار لجزيئات المحلول ألحامضي في سلاسل البوليمر ثم الإذابة و الشكل رقم (8)و(12)توضح صور العينات المقواة قبل و بعد المعاملة و تحت المجهر.

يتضح من الشكل رقم(5) العينات المقوّاة بنسبة 0.5%wtمن الألمنيوم فان العينة المقوّاة التي وضعت بتركيز 20% من حامض النتريك فإنها تعاني خلال 2يوم من فقدان بالوزن ثم يزداد الوزن ليثبت عند 4و6يوم عند 0.163%اي حدوث تمدد وانتفاخ للعينة ثم يبدأ الوزن بالنقصان ليصبح معدل الفقدان بالوزن هو 0.51%عند 8 أيام ويستمر حتى 10 أيام تبعا لذوبان الألمنيوم مع انتفاخ البوليستر ثم ذوبانه.

اما العينة التي وضعت بتركيز 40 %فإنها تعاني عند 2 يوم من فقدان بالوزن بمقدار 1.26%وبعد ذلك تبدأ العينة بالانتفاخ حيث يصبح معدل الزيادة بالوزن0.463% أي انتفاخ يتبع بإذابة عند 6 أيام ثم انتفاخ بمقدار 0.372%عند 8ايام ثم إذابة عند 10 أيام بمقدار1.9وسلوك العينة التي وضعت بتركيز 60 % مشابهه لسلوك العينة التي وضعت بتركيز 40%لكن مقدار الفقدان بالوزن اكبر عند يومين و كذلك مقدار الزيادة بالوزن عند 6ايام اكبر حيث أن الانتفاخ هو عبارة عن عملية إذابة جزئية حيث تنتشر ذرات المحلول إلى داخل سلاسل البوليستر ثم يبدأ التنقر بإذابة الطبقات المنتفخة و استمرار التحلل و الشكل رقم (9)و(13)يوضح صور العينات المقوّاة قبل و بعد المعاملة و تحت المجهر.

<u>الاستنتاجات</u>:- تظهر النتائج :

1.ان البوليستر غير المشبع و غير المقوّى يعاني من انتفاخ كبير يصل الى 4% عند 40%من حامض النتريك عند يومين.

2.ادّت تقوية البوليستر غير المشبع بنسبة 0.1% من مسحوق الالمنيوم الى نقصان في وزن العينة عند تركيز 40%من حامض النتريك بدل من الزيادة في الوزن في البوليستر لوحده .

3.تقوية البوليستر غير المشبع بنسبة 0.1%ساهمت في منع انتفاخ البوليستر عند (20,40)%من حامض النتريك و تقليله عند60%.

4. تقوية البوليستر غير المشبع بنسبة 0.25% ادّت الى حصول فقدان كبير بالوزن عند 20% اما في التراكيزالاخرى فان الالمنيوم يقلل من مقدار الانتفاخ.

5. تقوية البوليستر غير المشبع بنسبة0.5% لم تساهم بشكل كبير في تقليل انتفاخ البوليستر.

References:-

-David J. Herzorg &Anthony J. Bennet(2006)**"The Effect of Inert Mineral Fillers on the Corrosion Resistance of Unsaturated Polyester Resins"**,www.interplastic.com.

-Li Mei (2000)**"Temperature and Mositure Effects on Composite Materials for Wind Turbine Blades"**,thesis,Montana State University, Bozeman, March.

-Masatoshi Kubouchi & Hideki Sembokuag (2004)**"Corrosion Behavior of Unsaturated Polyester with different Crosslink Density",** Journal of Corrosion Engineering,Vol.53,No5,Page(258-263).

- Jeffery Powell E.& Toneycutt Angela H.(2007)**"Reactive Copromoter for Unsaturated Polyester Resins"**,America Composites manufactures Association ,composite and polycon, October.

-Roberge, Pierre R.(2008)**"Corrosion Engineering",** McGraw.Hill,1st.ed.

-Schey J0hn A.(2000)**"Introduction to Manufacturing Processes"** ,McGraw-Hill, Department of Mechanical Engineering, university of Waterloo ,Ontario.

-Testsuya Sakai (2000)**"Corrosive Behavior of Isophthalic Type Unsaturated Polyester Resin in Acidic Solutions"**, Journal of the Materials Science Society of Japan, Vol.37,No.5,Page246-252.

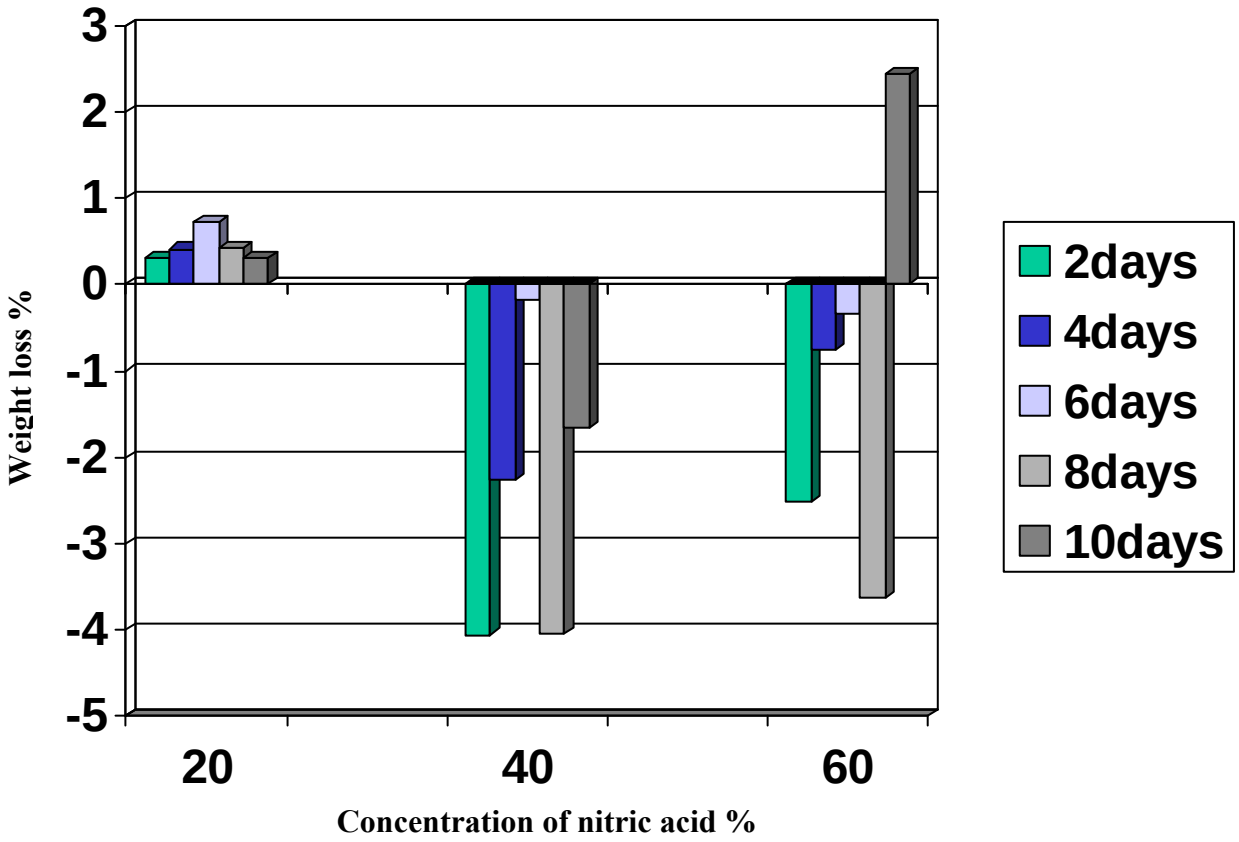
-الدهشان،محمد عز (2002)"مدخل الى علوم المادة و هندستها"،الجزء الثاني،الرياض،السعودية

-الخزرجي،د.قحطان خلف(1992)"الالمنيوم وسبائكه"،كلية الهندسة،جامعة بابل.

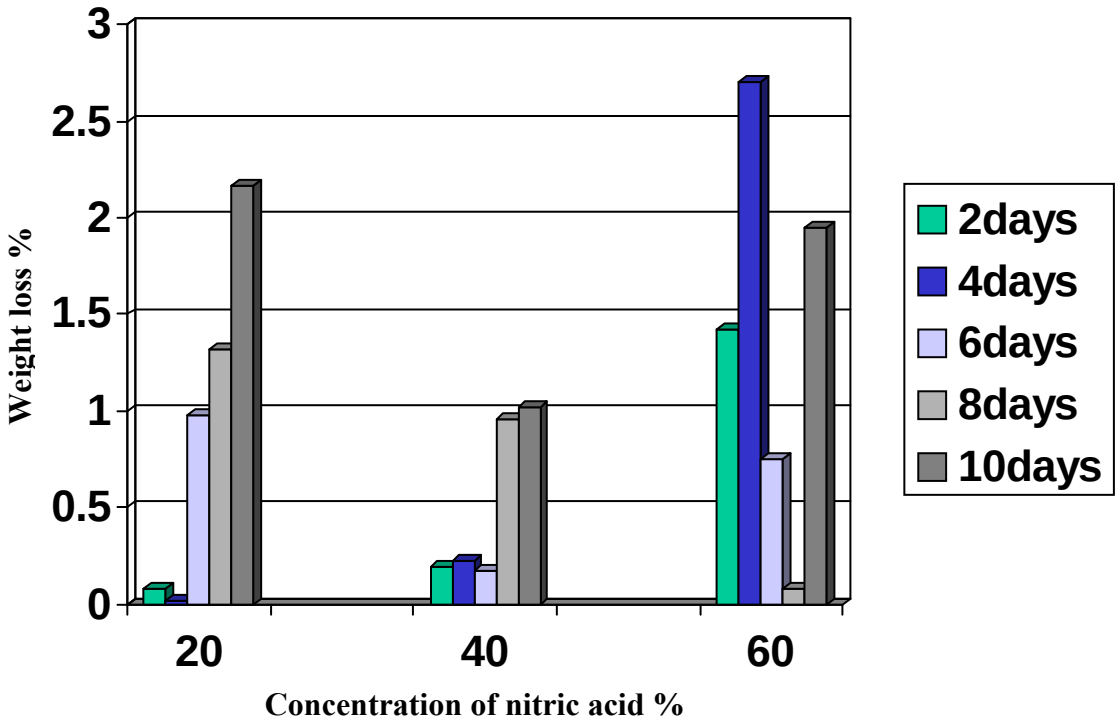
-فياي،عدنان حميد (2005)"الزحف في البولي استر غير المشبع المدعم وتاثير درجة الحرارةفيه"،مجلة الهندسة و التكنلوجيا ،قسم العلوم التطبيقية ،الجامعة التكنلوجية،المجلد 25،العدد9.

-منصور وهترة،د.رامي ود.علي(2005)"تاثير المالئات العضوية على منحنيات التصلب لمركبات البولي استر غير المشبع"،مجلة جامعة تشرين للدراسات و البحوث العلمية،سلسلة العلوم الهندسية المجلد27،العدد1.

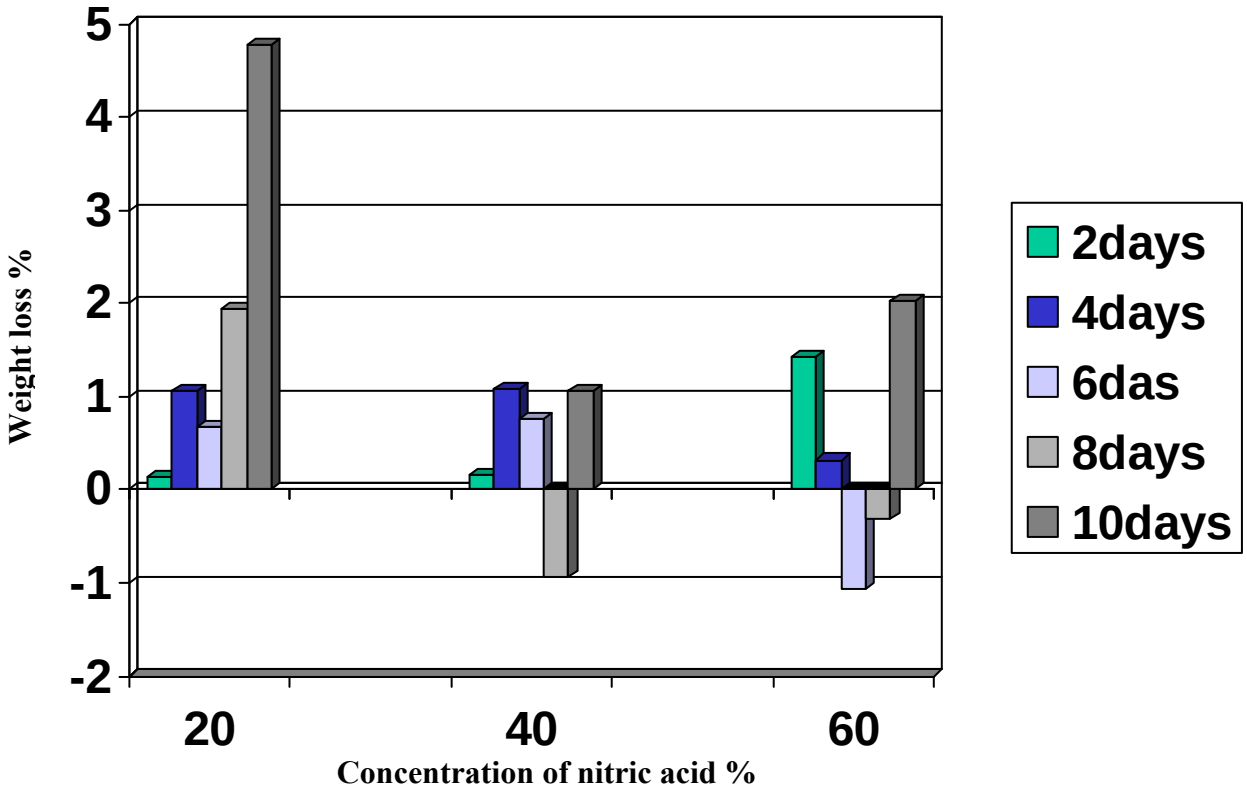
-موسى ومعتوق،د.سالم محمد ود.فؤاد بشير(2003)"تقنيات المواد"،الجزء الثاني،منشورات الثانوية الفنية،طرابلس،ليبيا.



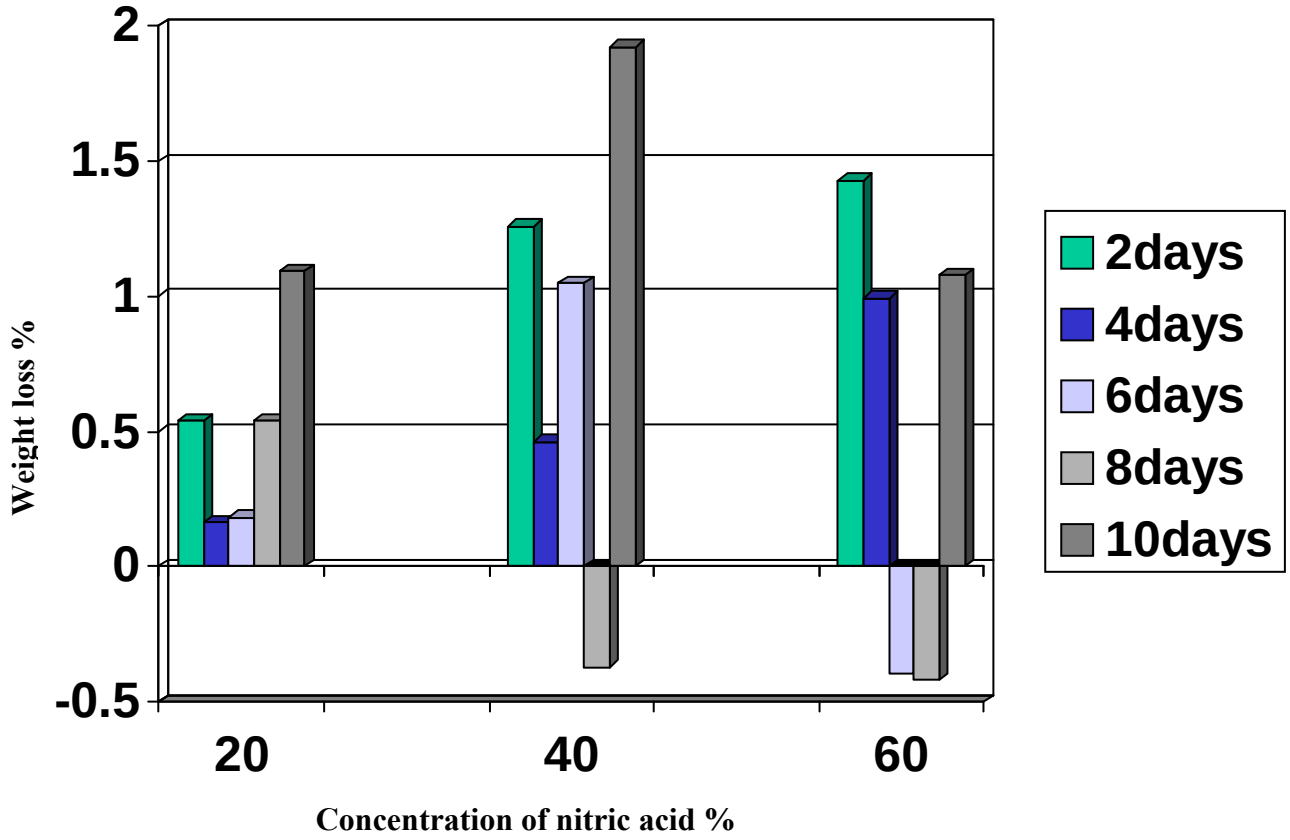
شكل رقم (2):تغير معدل الفقدان بالوزن لعينات من البوليستر غير المشبع وغير المقوّى مع تغير التركيز لفترات زمنية 2-10ايام.



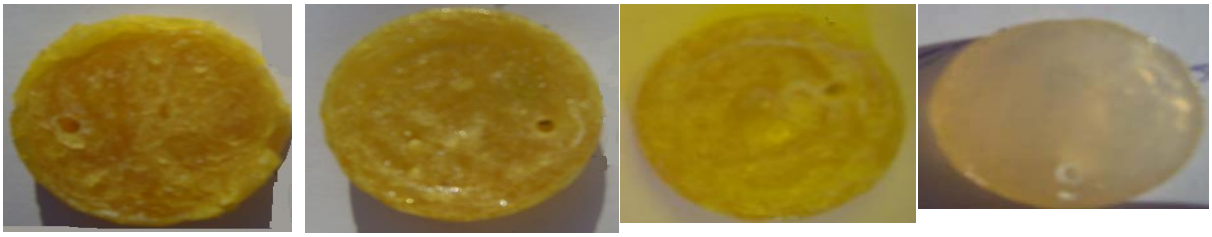
شكل رقم(3):-تغير معدل الفقدان بالوزن لعينات مقواة بنسبة 0.1من مسحوق الألمنيوم بتراكيز مختلفة من حامض النتريك للفترة من 2-10 يوم.



شكل رقم(4):العلاقة بين معدل الفقدان بالوزن لعينات مقواة بنسبة 0.25 من الألمنيوم لفترات زمنية 2-10ايام في تراكيز مختلفة من حامض النتريك.

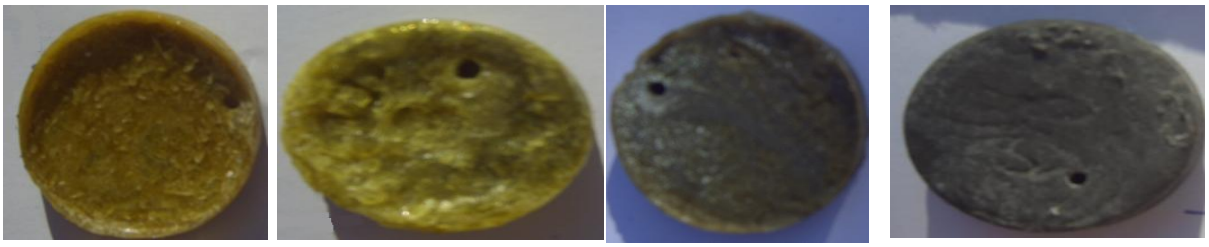


شكل رقم (5):تغير معدل الفقدان بالوزن لعينات من البوليستر غير المشبع والمقوى بنسبة 0.5من الالمنيوم مع تغير التركيز للفترة من 2الى 10ايام.



(4) (3) (2) (1)

شكل رقم(6):-العينات بدون تقوية : (1)البوليستر غير المعامل، (2)البوليستر في20% من حامض النتريك (4)البوليستر في 60% من حامض النتريك.a(3) البوليستر في 40% من حامض النتريك



(4) (3) (2) (1)

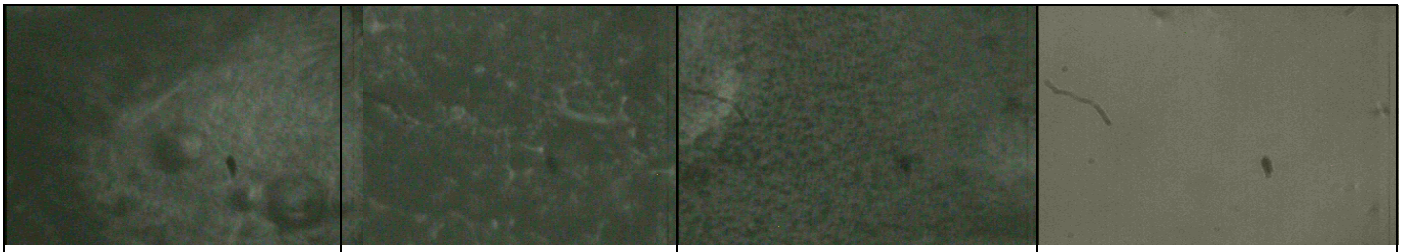
شكل رقم(7)البوليستر المقوى بنسبة 0.1من الالمنيموم: (1)البوليستر قبل المعاملة،(2)البوليستر في 20%من حامض النتريك ،(3) البوليستر في40%من الحامض، (4)البوليستر في 60% من الحامض.

(4) (3) (2) (1)

شكل رقم(8):العينات المقواة بنسبة 0.25 من الالمنيوم:-(1)البوليستر قبل المعاملة،(2)البوليسترفي 20%من الحامض ،(3) البوليستر في 40%من الحامض، (4)البوليستر افي 60%من الحامض.

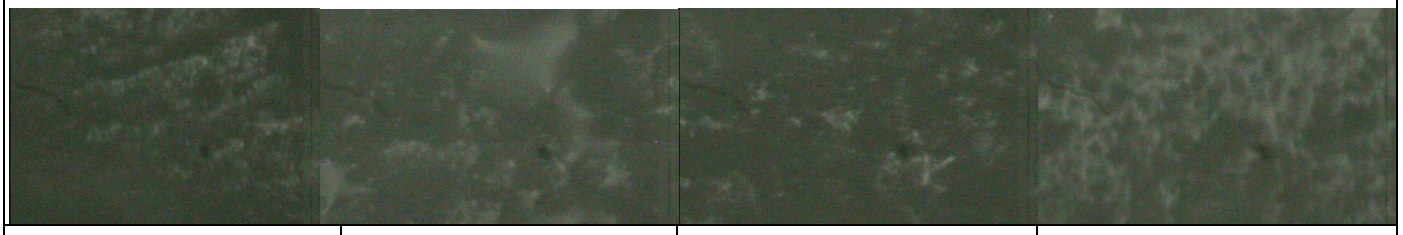
(4) (3) (2) (1)

شكل رقم(9):العينات المقواة ب0.5من الالمنيوم: (1)البوليستر قبل المعاملة،(2)البوليستر في20%من الحامض،(3) البوليستر في 40%من الحامض، (4)البوليستر في60%من الحامض.



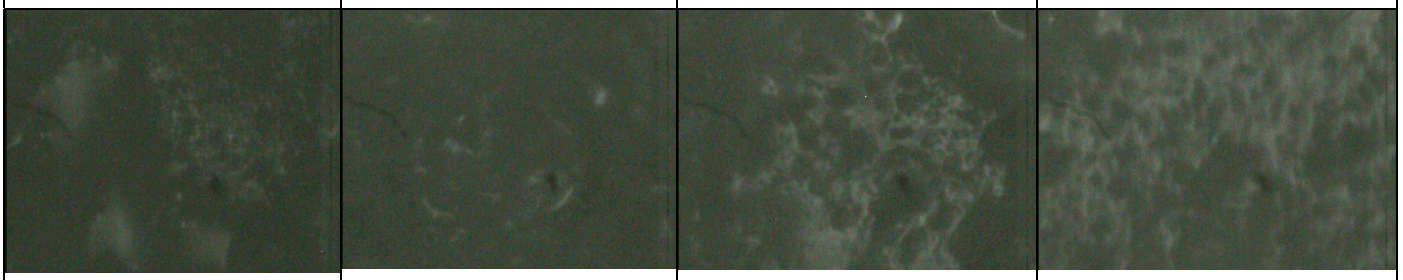
(1)	(2)	(3)	(4)

شكل رقم(10):صور مجهرية بقوة تكبير 150لعينات قبل التقوية: (1)البوليستر قبل المعاملة،(2)البوليستر في20%من الحامض ،(3) البوليستر في 40%من الحامض، (4)البوليستر في 60%من الحامض.



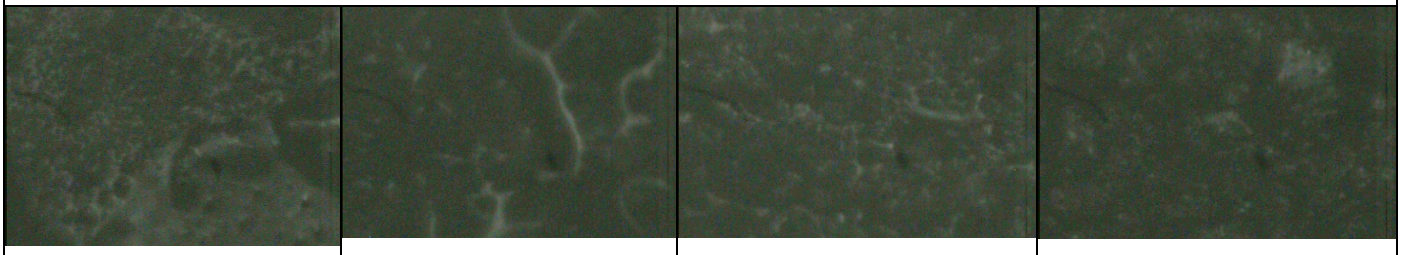
(1)	(2)	(3)	(4)

شكل رقم(11):- صور مجهرية بقوة تكبير 150لعينات مقواقب 0.1 من الامنيوم: (1)البوليستر قبل المعاملة،(2)البوليستر في20%من الحامض ،(3) البوليستر في 40%من الحامض، (4)البوليستر في 60%من الحامض.



(1)	(2)	(3)	(4)

شكل رقم(12):- صور مجهرية بقوة تكبير 150لعينات مقواة ب0.25 من الالمنيوم(1)البوليستر قبل المعاملة،(2)البوليستر في20%من الحامض ،(3) البوليستر في 40%من الحامض، (4)البوليستر في 60%من الحامض..



(1)	(2)	(3)	(4)

شكل رقم(13):- صور مجهرية بقوة تكبير 150لعينات مقواة ب0.5من الالمنيوم:- (1)البوليستر قبل المعاملة،(2)البوليستر في20%من الحامض ،(3) البوليستر في 40%من الحامض، (4)البوليستر في 60%من الحامض.