



تأثير الموجات المايكروية على بعض البوليمرات المشتركة والمختلطة

ضاري محمد عبد الله احمد كريم محمد

جامعة الانبار – كلية العلوم

الخلاصة:

في هذا العمل، تم استخدام ثلاثة بوليمرات رئيسية في الصناعة، فهي (متعدد الستايرين، متعدد كلوريد الفينيل)، و متعدد ميثيل ميثا أكريلات) وتم تعريضها الى أشعة الميكروويف. وتم استعمال بوليمر متجانس والبوليمرات المشتركة و البوليمرات المخلوطة باستخدام الصب اليدوي. وأجريت دراسات التجزئة باستخدام فرن الميكروويف التجاري في الميكروويف مختلفة قوة (W120, 180, 220, 280, 320) في وقت محدد (5 ثانية) لجميع العينات. وتم تعريض العينات للإشعاع الميكروويف بطاقة ثابتة مع الاوقات التالية (0.0, 5, 10, 15, 20) ثانية، وتتبع تأثير الاشعة مع انخفاض في متوسط الأوزان الجزيئية (Mn, MW) والزيادة والنقصان في قياسات الفحوصات الميكانيكية.

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: ٢٠١٣/٠٠/٠٠
تاريخ القبول: ٢٠١٤/٠٥/٠٦
تاريخ النشر: ٢٠١٧ / ٠٥ / ٠٣

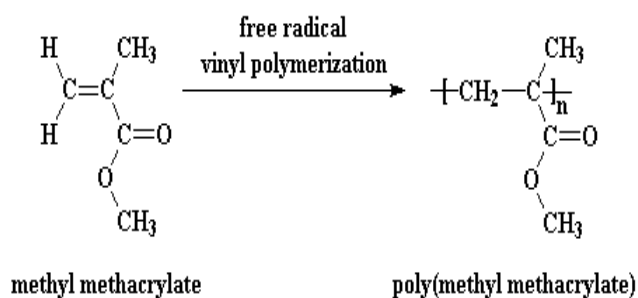
DOI: 10.37652/juaps.2017.175963

الكلمات المفتاحية:

Microwave,
Degradation,
Polyvinyl Chloride,
Blended Polymers

المقدمة

متعدد الميثيل ميثاكريلات (PMMA) الشكل (1) الذي هو عبارة عن مادة لدائنية شفافة عديمة اللون ودرجة ليونتها (Softening Point) تكون أعلى، وقوة تصادمها ومقاومتها للأحوال البيئية أفضل من متعدد الستايرين⁽³⁾.



شكل (1) معادلة بلمرة الـ (PMMA)

وينتج بشكل قضبان وقوالب وصفائح وأنايب، ولقد وصل إنتاجه في عام (1969) إلى حوالي (350) مليون باوند. إن الخاصية المميزة لهذا البوليمر هي الشفافية البصرية وفقدان اللون. لذلك يستخدم حالياً في تصنيع عدسات العين عند استبدال العدسات الأصلية؛ بسبب تغير عدسة العين (Cataracts). ويسبب ملامسته مع أنسجة البشر يستخدم في التجبير، إذ يستعمل مادة لاصقة (رابطة) لنتيبت العظم المزروع مكان العظم الأصلي المفقود، وكما يستخدم في صناعة طقم الأسنان (Dentures) وفي صناعة اللعب (Toys). كما يستخدم حالياً في صناعة الأقراص الليزرية (Laser disc) المستعملة في صناعة

عند تسليط أشعة الموجات الدقيقة Microwave على المواد البوليمرية فإن أشعة (MW) تدخل إلى داخل الجزيئة، فتعمل على زيادة طاقة جسيمات المادة على عكس الطاقات الحرارية والأشعة الأخرى. حيث تعمل على التداخل مع جسيمات المادة في السطح الخارجي ثم تنتقل إلى داخل التركيب⁽²⁸⁾، لذلك فإن التجزئة بالموجات الدقيقة (MW) سوف تكون سريعة جداً ويحدث التفكك بشكل أسرع من استخدام أنواع الطاقات الأخرى في هذه الدراسة استخدم جهاز فرن للموجات الدقيقة (Oven Microwave) ذو لوحة تحكم رقمية ويعمل بطاقات متعددة، حيث يعمل مولد الموجات الدقيقة (Magnetron) لإنتاج أشعة الموجات الدقيقة القابلة على النفاذ إلى داخل جسم جزيئة البوليمر وتحطيم الأواصر وإنتاج جزيئات جديدة ناتجة عن تجزئة البوليمرات^(2,1).

وتم استخدام ثلاث بوليمرات هي :-

١- متعدد ميثيل ميثا اكريلات-2 poly(methyl methacrylate)

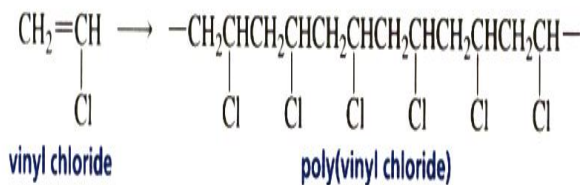
يعد مونومير الميثيل ميثاكريلات سائلاً عديم اللون له درجة انصهار (-48°C) (M.P) ويغلي (P.P) في (100°C) ويتحول إلى

* Corresponding author at: Continuous Education Center, Mustansiriyah University, Baghdad, Iraq;
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5859-6212> .Mobil:777777
E-mail address: dean_coll.science@yahoo.com

يبدأ بفقدان ثبات شكله في حدود 82°C مما يحجم من استخدامه في بعض المجالات التي تتطلب مقاومة الصدمات ودرجات الحرارة العالية. إن خواص متعدد الستايرين تتأثر بوزنه الجزيئي، فكلما زاد هذا الوزن تحسنت خواصه الميكانيكية، ويستخدم في مجالات متعددة أهمها في التعبئة، وإنتاج العبوات مختلفة الاستعمال والعبوات ذات الاستخدام الواحد، والأثاث، والبرادات وبعض الأجهزة المنزلية والمختبرية⁽⁸⁾.

٣- متعدد (كلوريد الفينيل) Poly vinyl chloride P.V.C

مادة بلاستيكية كثيرة الاستعمال وهو من أكثر المنتجات الثمينة للصناعة الكيميائية، ومتعدد (كلوريد الفينيل) من البوليمرات التي تصنع منها كميات كبيرة جداً عبر البلمرة بطريقة الجذور الحرة⁽⁹⁾. عالمياً أكثر من ٥٠% من متعدد (كلوريد الفينيل) المصنع يستخدم في البناء كمادة إنشائية؛ لأنه رخيص وسهل التركيب⁽¹⁰⁾. وفي السنوات الأخيرة استبدل متعدد (كلوريد الفينيل) مكان مواد إنشائية كثيرة في العديد من المشاريع على الرغم من وجود مخاوف حول تأثير متعدد (كلوريد الفينيل) على البيئة والصحة البشرية. إذ إن هذا البوليمير بسبب كونه غير مستقر تجاه الضوء والحرارة، وهذا يؤدي إلى تغيرات واسعة في البنية؛ وذلك بسبب إزالة HCl الناتج من تأثير الظروف الجوية، وهذا يؤثر أيضاً على خواصه الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية. يحضر ومتعدد (كلوريد الفينيل) من المونيمركلوريد الفينيل وهو مركب مهم جداً في الصناعة كما في المعادلة شكل (3)⁽¹¹⁾.



شكل (3) معادلة بلمرة متعدد (كلوريد الفينيل)

الجزء العملي

تم استخدام طريقة القولية اليدوية Hand lay-up molding في تحضير العينات، وتتلخص بالخطوات الآتية:-

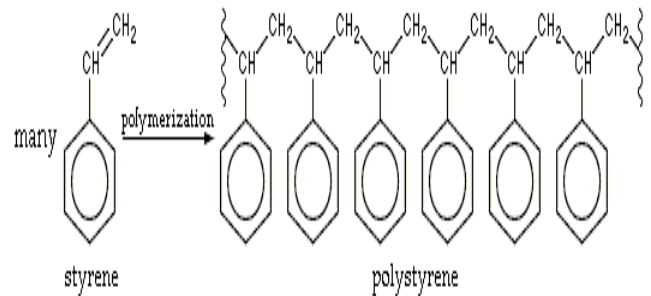
أولاً- قبل البدء بعملية تحضير العينات تم تنظيف الألواح المعدنية والزجاجية المستخدمة بإزالة المواد العالقة ثم غسلها جيداً بالماء والصابون، وبعدها توضع في فرن حراري لمدة (15-20) دقيقة بدرجة $50-60^{\circ}\text{C}$ للتجفيف، وتتم عملية تهيئة القالب لصب

(CDs) و (DVDs) وفي صناعة الادوات الموسيقية (guitars)⁽⁴⁾.

كما أن متعدد مثيل ميثاكريلات PMMA الذي وزنه الجزيئي بحدود (80000 - 150000) يستعمل في طلي المواد المعدنية. وتستهلك صناعة السيارات (من عدسات وأغطية أجهزة الضوء والأقراص المدرجة) أكثر من نصف PMMA المنتج، وإن صفائحه (Sheets) تستخدم بوصفها زجاجاً مقاوماً للكسر في الشبابيك والأبواب بدلاً من الزجاج الاعتيادي وللدكور في الأبنية والمنشآت. أما بوليمراته المشتركة (Co-Polymers) فتستعمل بصورة واسعة وانتجات صلدة حرارياً، إذ تستعمل في صناعة المينة (enamel) أو التغليف الزجاجي. كما وتستخدم بوليمرات متعدد اكريلات ومتعدد ميثاكريلات ذات الوزن الجزيئي المنخفض بشكل واسع كمواد ممرات كبيرة الحجم في تحضير البوليمرات المشتركة المقولبة (المجمعة) والمطعمة⁽⁵⁾.

٢- متعدد الستايرين Polystyrene (PS)

يعد متعدد الستايرين من البوليمرات الزجاجية Glassy Polymers المهمة صناعياً، إذ بدأ إنتاجه صناعياً في أواخر الثلاثينيات وهو من البوليمرات الرخيصة نسبياً، ويعد من البلاستيكيات المطاوعة للحرارة وله الكثير من الاستخدامات البلاستيكية كصناعة الحاحيات المنزلية وفي صناعة البلاستيك المسامي Rigid foam الصلد. ويتم الحصول على متعدد الستايرين بلمرة الستايرين بحسب المعادلة الآتية⁽⁶⁾ شكل (2).



شكل (2) معادلة بلمرة متعدد الستايرين

وذلك بتقنية البلمرة المعقدة أو الاستحلابية أو البلمرة بالكتلة بوجود وسيط من نوع زكليس أو فوق أحد الأكاسيد عند درجة حرارة $200-100^{\circ}\text{C}$ والحصول على الحبيبات المتبلورة غير المشكلة بكثافة 102 g/cm^3 يمكن تشكيل الحبيبات عند درجة حرارة $160-180^{\circ}\text{C}$ وذلك باستخدام القولية بالبنق والحقن والتأليف الحراري والرغوي⁽⁷⁾. إن أبرز مواصفات متعدد الستايرين هي الشفافية، وسهولة التلوين، والخمول النسبي تجاه الكيمياويات، والعزل الحراري والكهربائي الجيد، ورخص ثمنه، فضلاً عن تمتعه بالهشاشة ودرجة لويبة أقل من 100°C ، إذ إنه

(Shore D) والمصنع من قبل شركة (TIME GROUP INC.) في إجراء اختبار الصلادة باستخدام أداة غرز نقطية، حيث يتم تغلغل أداة الغرز النقطية داخل سطح المادة، وذلك نتيجة الضغط على الجهاز ليلاصق سطح أداة التغلغل (Pressure foot) تماماً مع سطح العينة، وتكرر العملية ثلاث مرات في أماكن مختلفة من سطح العينة لمراعاة العوامل المؤثرة على دقة القراءة مثل تجانس سطح العينة ونعومتها وخلوها من الشوائب والفجوات فيتم قراءة قيمة الصلادة .

اختبار متانة الانحناء Bending Test :

هو جهاز اختبار ثلاثي النقاط نوع (Ceramic Instruments- Sassvolto-Itaiy)، حيث توضع العينة التي تكون بشكل متوازي المستطيلات على مسندين المسافة بينهما ثابتة ، ثم يسقط حمل على شكل في نقطة المنتصف للعينة بشكل متساوٍ فيحدث لها انحناء في شكلها تحت تأثير إجهاد شد، وإجهاد انضغاط، وإجهاد قص . ومن خلال القراءة للمقياس الخاص بالقوة ومعرفة طول العينة وعرضها وسمكها يتم حساب متانة الانحناء.

اختبار الانضغاطية تم إجراء اختبار حساب مقاومة الانضغاط باستخدام المكبس الهيدروليكي من نوع (Leybold Horris No.36110). حيث يتم تثبيت العينة على القاعدة المتحركة ورفعها إلى أعلى بواسطة ذراع الجهاز حتى يصبح سطح العينة في حالة تماس مع الطرف العلوي للجهاز ثم تسليط الحمل بصورة تدريجية على العينة ذات الأبعاد القياسية حتى يتم حصول الفشل، إذ يمثل أقصى حمل مسلط قيمة مقاومة الانضغاط القصوى لها⁽¹²⁾.

النتائج والمناقشة: إن تشيع البوليمرات المتجانسة والمشتركة والمخاليط البوليمرية بأشعة الموجات الدقيقة (MW) وطاقات مختلفة (5 second) (120,180,220,280,320 W) عند زمن ثابت وعند طاقة ثابتة (320 W) بزمن مختلف (5,10,15,20,25 S) وبتردد ثابت في كلا الحالتين مقداره (2450Hz)، أدت إلى حصول تفاعلات داخل أنواع البوليمرات المستخدمة، وأظهرت تأثيراً واضحاً على خواص البوليمرات الميكانيكية والفيزيائية والطيفية .

لقد أجري اختبار الشد والصدمة والصلادة ومتانة الانحناء ومقاومة الانضغاطية للعينات المستخدمة في الدراسة، من خلال القياسات المستحصلة من الأجهزة المخصصة لكل قياس . لوحظ من خلال الشكل (4) والجدول (2) أن إجهاد الشد عند نقطة الكسر يقل عند زيادة طاقة الإشعاع للموجات الدقيقة (MW)، إذ لوحظ في البوليمرات المتجانسة المستخدمة في البحث، أن زيادة طاقة الإشعاع يقلل من

العينات كما في الشكل (1-2) وكما في الخطوات الآتية: -

- ١- تهيئة قاعدة من الزجاج بأبعاد $mm^3(10 \times 300 \times 350)$ وذلك لاستعمالها قاعدة أساسية.
- ٢- تهيئة أشرطة زجاجية بأبعاد $mm^3(10 \times 10 \times 270)$ و $mm^3(10 \times 10 \times 320)$ لاستعمالها جدراناً للقالب (الإطار).
- ٣- تغلف القاعدة الزجاجية والأشرطة بمادة الفايبر لللاصق لمنع التصاق المادة الأساس مع قاعدة القالب والإطار .
- ٤- استخدام السيلكون الحراري لسد الفراغات بين الأشرطة الزجاجية من الخارج والداخل وكذلك أركان القالب.
- ٥- تهيئة لوح زجاجي ذي أبعاد $mm^3(10 \times 300 \times 350)$ يستخدم لتغطية سطح المادة المترابكة وضغطها قبل التصلب لضمان الحصول على التجانس في سمك المترابك المنتج عملياً.

تشيع العينات بالموجات الدقيقة (المايكروويف)

تم تشيع العينات بواسطة فرن تجاري من نوع GL رقمي وذو طاقات مختلفة يمكن التحكم بها من خلال لوحة تحكم، وتم تعريض العينات إلى مصدر مباشر للموجات الدقيقة وبحسب توقيت يتم ضبطه بواسطة لوحة التحكم الخاصة بالفرن من حيث الطاقة المستخدمة والزمن، وتكون الدقة عالية جداً؛ لأن المؤقت رقمي .

فحوصات الخواص الميكانيكية:-

اختبار الشد تم إجراء اختبار الشد على العينات المحضرة فاستعمل جهاز (JIANQ Test Equipment) المصنع من شركة (Instron) الإنجليزية، بتسليط قوة شد تزداد تدريجياً لحين فشل أو كسر العينة، يتم عندها إيجاد مقاومة الشد بتقسيم أقصى حمل تتحمله المادة على مساحة المقطع العرضي وبحسب العلاقة $(\sigma = F/A)$ وحداتها (Mpa)

إختبار الصدمة Impact Test :

تم استخدام جهاز فحص الصدمة نوع (ISOD Impact) Test رقمي (Digital) المصنع في شركة (GAMA) الهندية. إذ تؤخذ عينة الاختبار وتوضع في المكان المخصص لها، ومن ثم يرفع البندول إلى الأعلى ويثبت في أعلى الجهاز، بعدها يصفر الجهاز . وعند تحرير البندول يقوم بالاصطدام بالعينة وكسرها وبحركة تأرجحية بحيث تتحول الطاقة الكامنة في البندول إلى طاقة حركية يفقد جزءاً منها في كسر العينة، وعندها يتم قراءة طاقة الكسر .

إختبار الصلادة Hardness Test

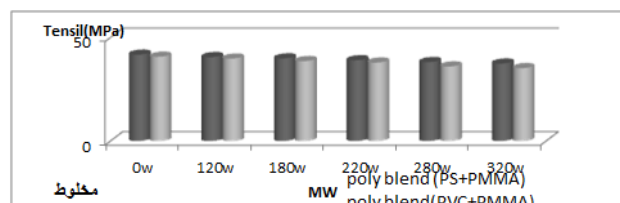
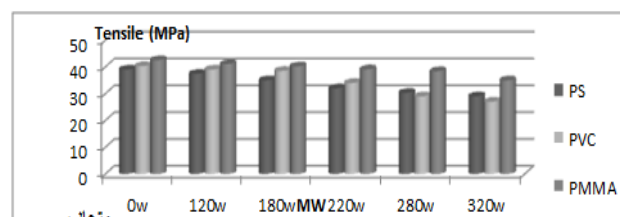
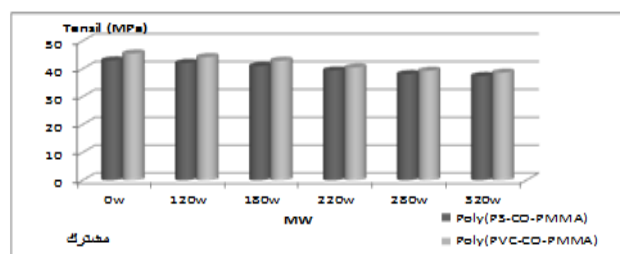
لقد تم استخدام جهاز (Durometer Hardness) نوع

44.2	42.1		120w
42.9	41		180w
40.5	39.4		220w
39.3	38.1		280w
39	37.5		320w
Poly blend (PS+PMMA)	Poly blend (PVC+PMMA)		MW
41.7	40.7		0w
40.5	39.8		120w
39.9	38.6		180w
39	37.9		220w
38.1	36		280w
37.4	35.5		320w

المصادر

- [1] REFER1. Zhu HM, Jiang XG, Yan JH, Chi Y, Cen KF, Appl Pyrolysis, 82, 1-9, (2008) .
- [2] Savrik SA, Erdogan BC, Balkose D, Ulku . J .Appl. Polym Sci, 116, 1811-1822, (2010).
- [3] Prachaya warakorn J, Khamsri J, Chaochan chaikul K, Sombat sompop N, J Appl.Polym Sci, 102, 598-606, (2006).
- [4]Mojtaba Saeedi , Ismaeil Ghasemi ,and Mohammad Karrabi ,Iranian Polymer Journal,20 (5), 423-432, (2011)[5] Saburo Moriwaki,Motoi Machida,Hideki Tatsumoto, Yasufumi Otsubo, Applied Thermal Engineering 26,745 – 750 Elsevier Ltd. (2006)
- [6] Makiko Doi,Kazuhiko Fukatsu, Ryota Shinohara,Masataka Hai kibutu gakkaisi,15, 294 - 301. (2004)
- [7] Seung Hwan Lee, Won Gu Lee, Bong Geun Chung ,Ali Khadem hosseiniMacromol .Rapid Commun, 30,1382–1386, (2009)
- [8]Z. Zhao, Z. Li,Q .Xia,H. Xi,Y .Lin, Eur .Poly. J . 44, 1217. (2008) .
- [9] C. A . Puger, R .L . Carrier, B. Sun, K. S. Ziemer, D. D. Burkey, Macromol. Rapid Commun, 30, 126. (2009).
- [10] C. Oliver Kappe · Doris Dallinger,Mol Divers 13:71–193,(2009)
- [11]36. Ondruschka B, Bonrath W Microwave-assisted chemistry astock taking.Chimia 60:326–329, (2006).
- [12] Polshettiwar V, Varma RS Aqueous microwave chemistry ,Chem .SocRev37:1546–1557 (2008)
- [13] Coquerel Y, Rodriguez J, Microwave-assisted olefin Metathesis .Eur. J. Org. Chem 1125–1132 (2008) .

إجهاد الشد عن نقطة الكسر، فضلاً عن ذلك فقد لوحظ أيضاً أن معدل إجهاد الشد في البوليمرات المشتركة يقل ولكن بنسبة أقل مما هو عليه في البوليمرات المتجانسة المكونة له، حيث تعاني المواد البوليمرية من تشوه مرن ناتج عن شد السلاسل البوليمرية واستطالتها من دون حصول تكسر في الأواصر. تتولد الشقوق داخل المادة البوليمرية فتتمو وتتجمع مع زيادة الإجهاد مكونة شقوقاً أكبر حجماً، وتستمر بالنمو مع الإجهاد المسلط حتى يحدث الفشل في العينة. أما في حالة البوليمرات المخلوطة فمعدل الإجهاد كان قريباً جداً من معدل إجهاد البوليمرات المتجانسة المكونة له. ومما تقدم نستنتج أن البوليمر المشترك يكون الأمثل للاستخدام في المنتجات التي تعتمد على البوليمرات المتجانسة المستخدمة في هذه الدراسة، أي أن البوليمر المشترك أعطى مقاومة أكبر للإشعاع ثم المخاليط والتي كانت أكبر من البوليمرات المتجانسة⁽¹³⁾.



شكل (4) قيم اختبار إجهاد الشد قبل وبعد التشيع (المتجانسة و المشتركة و المخلوطة)

جدول (2) قيم اختبار الشد

PMMA	PVC	PS	MW
42.5	40.3	39	0w
41.1	39	37.4	120w
40.2	38.5	35	180w
39.1	34	32	220w
38.4	29	30.3	280w
38.2	28.5	30	320w
Poly (S-Co-MMA)	Poly (VC-CO-MMA)		MW
45.5	43		0w

Effect of Microwaves on Some Homo, Co-Polymers and Blended Polymers..

Dhari M. Abdulla & Ahmed k. Mohammed

ABSTRACT

In this work, the used three main polymers in industry, they are (Poly styrene, Poly vinyl chloride, and Poly methyl metha acrylate) studied under the microwave radiation. The Homo Polymers and Co-Polymers and Blended Polymers using a hand molding casting. Degradation studies were carried out using commercial microwave oven at Different Microwaves power of (120,180,220,280,320W) At a fixed time (5 sec) for all experimental. The specimens were exposed to microwave radiation with multiple time (0.0, 5, 10, 15, 20) second, A degradation were followed via the decreases in average of molecular weights (M_w' , M_n) and Increase and decrease of the measurements of the mechanical properties of which have been tested.