تأثير المواد المالئة على مقاومة التآكل لراتنج البولي استر غير المشبع

عبد الرحيم كاظم عبد علي نبيل لطيف الصفار رضا حميد

كلية الهندسة–جامعة بابل المعهد التقني–كربلاء

الخلاصة

في هذا البحث تم تحضيرعدة عينات من البولي استر غير المشبع والمضافة له مواد مالئة مختلفة تضمنت (Fe_2O_3, $CaCO_3$, CaO, Cement, $Ca(OH)_2$) وبنسب مختلفة للمواد المالئة تتراوح بين (10% ,20% ,30%) كنسبة وزنية وبعدها تم تنعيم سطح العينات بواسطة ورق التجليخ قياس(800) للحصول على سطوح ناعمة ومستوية للنماذج, ثم تمّ اجراء اختبار التاكل بواسطة الغمر لكل العينات وبأزمان (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 22, 24) ساعة. وبعد دراسةالنتائج تبيّن ان اضافة السمنت كمادة مالئة تعطي اقل معدل للتاكل في محلول حامض الهيدروليك بتركيز (10%).

Abstract

In this paper, several specimens from unsaturated poly ester resin with different filler materials such as (Fe_2O_3, $CaCO_3$, Cement, $Ca(OH)_2$) have been prepared**.** Three weight percent have been used as (10%, 20%, and 30% wt) from each filler materials**.** Casting samples are grinded by (800) grit using (SiC) grinding papers and then washed by distilled water. Corrosion has been done using immersion test in different period of corrosion time as (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 22, 24 hours)**.** It has been shown that addition of cement with percent (10% wt) get lower corrosion rate for unsaturated polyester resin.

المقدمة

يعتبر راتنج البولي استر غير المشبع من البوليمرات الصلدة حراريّا (Thermoset) الواسع الاستخدام في العالم الصناعي والمدني وإنّه رخيص الثمن وذو صلادة ومقاومة عالية نسبة إلى الوزن ويستخدم في صناعة الأجزاء الميكانيكية والأنابيب والخزانات. يكون البولي استر غير المشبع بشكل سائل لزج يتضمن مخفف قابل للبلمرة (الستايرين اوكرليت / ميتاكرليك) بالإضافة إلى مانعات البلمرة. يتم التصليد بعملية الجذور الحرة حيث تضاف البيروكسيدات العضوية لتعمل كبادئ للجذر الحر (Blaga, 1974).

أنواع البوليمرات:-

1- التصنيف المعتمد على الشكل البنائي لجزيئات البوليمر:-

إنّ الطريقة التي ترتبط بها الجزيئات ونوع الأواصر ممكن أن يأخذ أشكالا متعددة والتي تحدد الخواص النهائية للبوليمرات. ومن هذه الأنواع مايلي:-

البوليمرات الخطية:- Linear Polymer

تتكون من سلاسل طويلة من الذرات وهي لاتحتوي على تفرع جانبي عدا المجاميع المتدلية والتي هي جزء من المونمر وتكون هذه البوليمرات حساسة للحرارة ومن المركبات التي تدخل ضمن هذا الصنف هي البولي اثلين عالي الكثافة الشكل الخطي يقوي الروابط بين الجزيئات ويسمح بتكوين الترتيب الهندسي المنتظم للجزيئات (التبلور) (Ellis, 1989).

البوليمرات المتفرعة:- Branched Polymers

تتكون من سلاسل خطية مع تفرعات جانبية تشبه السلسلة الرئيسية وتؤدي هذه التفرعات إلى إضعاف قوى التلاحم في العمود الفقري للجزيء لذا تكون غير متبلورة ومن أمثلتها البولي اثلين منخفض الكثافة.

والبوليمرات الخطية والمتفرعة يمكن إذابتها في بعض المذيبات بسهولة كما يمكن أن تنصهر أو تنساب بسهولة أيضا. والمتفرعة اقل صلابة وأكثر مرونة من الخطية.

البوليمرات السلمية:- Ladder Polymer

تتكون من ارتباط سلسلتين وتمتاز ببنية أكثر صلابة من السلاسل الخطية كما إنها تظهر مقاومة حرارية إذ ينبغي كسر آصرتين في كل اتجاه كي تنقطع السلسلة ومن الأمثلة على ذلك.

البوليمرات المتشابكة:- Cross-Linking Polymers

تترابط فيها الجزيئات على شكل شبكة ثلاثية الأبعاد, يمتلك البوليمر فيها ثباتا بصريا كبيرا بسبب فقدان سلاسلها لحرية الحركة فهي لاتنصهر ولاتنساب حتى في درجات الحرارة العالية, كما تمتلك مقاومة للإذابة في المواد الكيمياوية.

يتكون الترابط ألتشابكي من خلال ربط السلاسل الخطية على شكل شبكة, ويتم التفاعل خلال مرحلة البلمرة, تضاف نسب صغيرة من مونمر آخر إلى البوليمر الخطي فان كان تفاعل تكثيف يتم الارتباط عن طريق المجاميع الفاعلة وان كان تفاعل إضافة يتم عن طريق فتح الآصرة المزدوجة لذا ترتبط السلاسل الخطية عن طريق المونمر المضاف (Chanda & Roy, 2007).

2-التصنيف المعتمد على تجانس البوليمرات:-

البوليمرات المتجانسة "Homopolymers":-

تتكون من نوع واحد من الوحدات التركيبية مثل البولي اثلين.

لبوليمرات غير المتجانسة "Copolymers":-

وتتكون من أكثر من نوع من الوحدات التركيبية, والعملية مشابهه إلى تكوين السبائك, فعن طريق خلط أكثر من نوع من المونمرات يمكن الحصول على خواص يمكن التحكم فيها من خلال التحكم في نوع المونمر إذ يمكن السيطرة على معامل المرونة, المتانة, درجة الانصهار, الثبوتية الحرارية وغيرها. ومثال ذلك البوليمر المشترك من الاكريلونتريك والستيرين (Kumar & Gupta, 2003).

3-التصنيف التكنولوجي للبوليمرات:-

تصنف البوليمرات على حسب تحملها الحراري ولأجل فهم هذا التصنيف تحدد بعض الدرجات الحرارية المرجعية مثل درجة الانتقال الزجاجي "Glass Transition Temp." "Tg" وهي الدرجة الحرارية التي يتحول فيها البوليمر من حالة الصلابة إلى حالة الليونة ودرجة السيولة "Tf"

وهي الدرجة الحرارية التي يتحول فيها البوليمر من حالة الليونة إلى حالة السيولة, و حسب هذه المواصفات تصنف البوليمرات إلى الأنواع التالية (Chanda & Roy, 2009):

البوليمرات اللدنة حراريا "Thermoplast":- ويطلق عليها أيضا البلاستك أو البوليمرات المطاوعة للحرارة. درجة الانتقال الزجاجي لها (25<Tg<150) درجة مئوية, وتمتاز هذه البوليمرات بقابليتها للتحول من شكل إلى آخر بتأثير الحرارة وذلك لان سلاسلها خطية أو قليلة التفرع.

البوليمرات الصلدة حراريا "Thermoset":- وتسمى البوليمرات المقاومة للحرارة وتمتاز بتحملها الحراري العالي ولايمكن تحويلها من شكل إلى آخر نتيجة لتركيب سلاسلها المتشابك الذي يحدد من حركة السلاسل.

الايلاستومرات "Elastomers":- أو المطاط درجة الانتقال الزجاجي لها اقل من درجة حرارة الغرفة تمتاز بليونتها عند تلك الدرجة ولها قابلية على تغيير شكلها الخارجي عند وقوع ضغط أو شد عليها ثم عودتها إلى شكلها الأصلي بعد زوال المؤثر عنها.

الايلاستوبلاست "Elastoplast":- وتمتاز هذه البوليمرات بصفات اللدنة من حيث سلاسلها الخطية وقابلية إعادة تشكيلها بالحرارة, كما تحمل صفة المطاط بكونها مرنة في درجة حرارة الغرفة(25C° >Tg)

الألياف "Fibers":- وتسمى أيضا البوليمرات المتبلورة مثل بوليمرات السليلوز والنايلون والياف الاكريلك, وتمتاز بتحملها الحراري الجيد (160C° < Tg < 260C°) وتكون سلاسلها خطية عالية الترتيب مما يوفر لها مقاومة حرارية وميكانيكية جيدة, كما إن امتلاكها لمجاميع فاعلة مثل "OH" في السليلوز و "CN" في الاكريلك و "NH" في النايلون تتيح لها تكوين ارتباطات جزيئيّة قوية. (**McCrum et al , 1997**)

الانحلال في البوليمرات (Degradation of Polymers):-

تعني كلمة التحلل (degradation) بالمعنى الكيميائي الكلاسيكي تكسير بناء الجزيئة. أما بالنسبة للبوليمرات فهي تعني العملية التي تؤدي إلى تلف الخواص ولكن تؤخذ هنا معنى عملية تقليل الوزن الجزيئي. هناك نوعين شائعين من أنواع تحلل البوليمر (Crawford, 2007):-

1- **التحلل العشوائي "Random degradation"**:- ويكون مناظرا إلى البلمرة الخطوية حيث يحدث انفصال في السلسلة من نقاط عشوائية على السلسلة وبذلك تتكون أجزاء تكون كبيرة عادة مقارنة مع الوحدة المونومرية.

2- **فض البلمرة المتسلسل "Chain depolymerization"**:- تتضمن هذه العملية انطلاق الوحدات المونومرية من نهاية السلسلة بصورة متعاقبة وذلك بتفاعل يدعى فض الامتداد "depropagation" أو فتح الزمام المنزلق (السحاب) (Unzippering) وهذا يكون عكس تفاعل البلمرة المتسلسلة.

ويمكن أن يحدث هذان النوعان بصورة منفصلة أو سوية ويمكن أن تبدأ حراريا أو بواسطة الأشعة فوق البنفسجية, بوجود الأوكسجين أو بوجود الأوزون أو أي مادة غريبة أخرى ويمكن أن تحدث عشوائيا أو في نهاية السلسلة أو يمكن أن تحدث في نقاط الارتباط الضعيفة الموجودة خلال السلسلة البوليمرية. في بعض الحالات يمكن التمييز بين العمليتين وذلك بتتبع الوزن الجزيئي للمادة الناتجة من عملية التحلل كدالة إلى مدى التفاعل إذ ينخفض الوزن الجزيئي بسرعة عندما يبدأ التحلل العشوائي.ولكن يمكن أن يبقى ثابتا في عملية فض البلمرة المتسلسل وتتحول كل الجزيئات البوليمرية إلى مونمر يدهب بدوره من النموذج البوليمري المتبقي على شكل غاز . ويمكن أن يعطي فحص نواتج التحلل طريقة لتمييز نوعي العمليتين إذ يكون الناتج النهائي للتحلل العشوائي عبارة عن خلط من الأنواع الجزيئية تقدر بعدة مئات من ألأوزان ألجزيئية. بينما تنتج عملية فض البلمرة المتسلسل كميات كبيرة من جزيئات المونمر.
(Harper,2000).

في هذا البحث تم دراسة الانحلال الكيميائي بفعل المحاليل الحامضية باعتبار ان البولي استر المضاف إليه مواد مالئة يستخدم كثيرا في الصناعة لاسيّما المسننات البلاستيكية المختلفة والكونكريت البوليميري وكمواد لاصقة كفوءة. في الآونة الاخيرة تم التركيز على دراسة البلى الاحتكاكي وكذلك مقاومة التاكل للبوليميرات المختلفة ففي العام 2000 درس الباحث (kishore et al.) تاثير سرعة الانزلاق والحمل المسلط على سلوك البلى و الاحتكاك لمادة مركبة من الايبوكسي والياف الزجاج وبوجود مواد اوكسيدية مالئة. اماالباحث (Wang et al.) فقد درسوا تاثير اضافة كبريتيد المولبدنوم كمادة مالئة على سلوك البلى لمادة مركبة ذات اساس من النايلون وذلك في العام 2003. اما الباحث (Kumosa et al.)في العام 2004 درسوا تاثير فترة التعرض للماء على طبيعة الفشل لمادة مركبة ذات اساس من البولي استر غير المشبع والمستخدمة كعوازل كهربائية.اما الباحث (Dobrzanski et al.) فقد درسوا في العام 2005 مقاومة التاكل لراتنج الايبوكسي المضاف اليه مسحوق الالمنيوم ومسحوق الحديد في محلول كلوريد الصوديوم. وفي العام 2009 قام الباحث Gu بدراسة مقاومة التاكل لراتنج البولي استر المقوى بالياف الزجاج في بيئة ماء البحر الملحية واستخدم المجهر الالكتروني الماسح فيتلك الدراسه. اما الباحث (Iulian et al.)في العام 2009 فقد درسوا تاثير المواد المالئة على خواص البلى وعلى الخواص الكهربائية للمادة المركبة ذات الاساس من الايبوكسي.

وفي العام 2010 قام الباحث (Amar et al.) بدراسة العلاقة بين التوصيلية الحرارية والبلى للبولي استر غير المشبع والمضاف الية غبار مخلفات الاسمنت كمادة مالئة والمقوى بالياف الزجاج. امّا تاثير اضافة مادة تيتانات البوتاسيوم على سلوك البلى الرطب لمادة البولي ايثر كيتون فقد تم دراسته من قبل الباحث (Xie et al.) في العام 2010. اما الباحث (Chand et al.) فقد درسوا في العام 2010 تاثير اضافة الرماد المتطاير من محطات الطاقة الحرارية على الخواص الميكانيكية وسلوك البلى للبولي اثيلين. اما تاثير اضافة مادة اوكسيد التيتانيوم كمادة مالئة علي سلوك البلى الانزلاقي الجاف لمادة الايبوكسي فقد تمت دراستهامن قبل الباحث (Siddhartha et al.) في العام 2011. ومن خلال مراجعة هذه الادبيات يتضح اهمية هذا البحث.

الجزء العملي:

تم تحضير النماذج بطريقة الصب في قوالب صنعت خصّيصا لهذا البحث (ألعيّنة إسطوانيّة بقطر 10mm وبإرتفاع 15mm) من مادة الالمنيوم التجاري حيث تم اخذ عينات من البولي استر غير المشبع (سعودي المنشأ)على هيئة سائل لزج مضاف له حشوات مختلفة (مواد مالئة fillers) هي : (Fe_2O_3, cement, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$) والجدول رقم (1) يوضح المنشأ وكذلك التحليل الكيميائي لها, وبالنسب الوزنية (10%, 20%, 30%) لكل الحشوات وكذلك عينة من البولي استر غير المشبع نقيه (بدون إضافة أي مادة مالئة لها). حيث أضيفت كمية مناسبة من المصلد وهو (مثيل اثيل كيتون بيروكساید) ثم تم خلطها جيدا. وبعد ذلك تم تقسية النماذج من خلال معاملتها في مجفف عند (110°C) ولمدة نصف ساعة بعدها تم تنعيم أسطح العينات بواسطة ورق التجليخ قياس (800 grit) للحصول على أسطح ناعمة ومستوية. بعدها تم إجراء فحص التاكل بواسطة الغمر في (1 لتر حجم المحلول وبتركيز قريب من ألواقع ألعملي للإستخدام) وقياس معدل الفقدان بالوزن. حيث استخدمت فترات زمنية مختلفة وكما يلي:

(2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 22, 24) ساعة لكل العينات, وبعدها تم قياس وزن العينات عند كل فترة زمنية باستخدام ميزان حساس بدقّة (10^{-4}).

جدول رقم (1) يوضّح التركيب الكيميائي للمواد المالئة المستخدمة.

Fe_2O_3	Cement	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$	المواد المالئة
%	%	%	%	المكونات
1.03	63.07	72.55	54.87	CaO
0	1.46	0.23	0.2	MgO
94.84	5.22	0.11	0	Fe_2O_3
1.94	3.81	0.63	0.43	Al_2O_3
1.04	22.14	1.21	1.16	SiO_2
0.24	2.29	0.34	0.06	SO_3
0.7	1.39	24.27	42.84	LoI
معمل الحديد و الصلب \ البصرة	معمل اسمنت كربلاء	معمل النورة \ كربلاء	معمل النورة \ كربلاء	المصدر

النتائج و المناقشة:

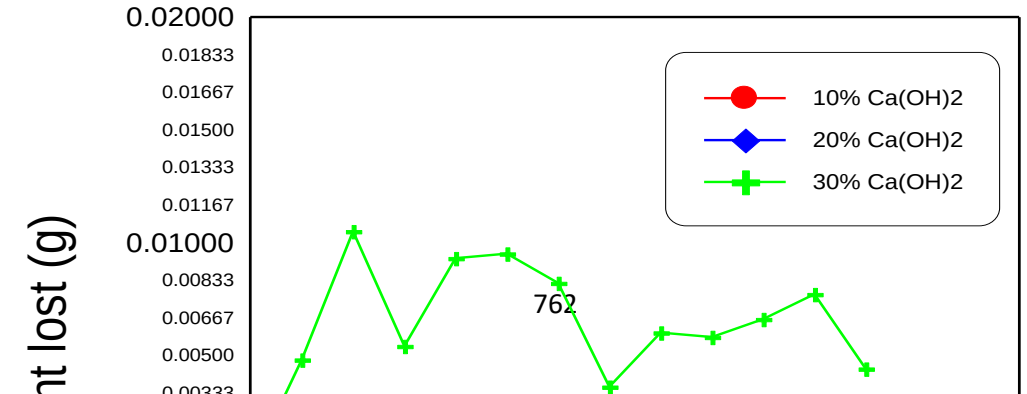
الشكل (1) يوضح العلاقة بين الفقدان بالوزن والزمن عند التاكل بحامض HCl بتركيز 10% للنموذج المضاف له (10%, 20%, 30%) من $Ca(OH)_2$ حيث يوضح الشكل ان هنالك تذبذب بالفقدان بالوزن بسبب عدم كون الخلط للمواد المالئة والمواد الاساس كان خلطا مثاليا (توزيع متجانس). وكذلك وجود المسامات والفقاعات الهوائية عند نسب الخلط العالية (20%, 30%) ومن خلال الشكل يتضح ايضا ان هنالك انتفاخ يحدث عند تلك النسب بسبب وجود الفقاعات.

أمّاالشكل رقم (2) فيوضح العلاقة بين الفقدان بالوزن وزمن الغمر عند التاكل بحامض HCl بتركيز 10% للنموذج المضاف له (10%, 20%, 30%) من $CaCO_3$ حيث يتضح من الشكل ان زيادة فترة التعرض للحامض يؤدي الى زيادة الفقدان بالوزن. ومن الشكل يتضح ايضا ان في الساعات الاولى من التعرض الى الحامض فان النماذج تعاني فقدانا بالوزن اما بعد مرور 4 ساعات فان النماذج المضاف لها (10%, 20%) من $CaCO_3$ تعاني من الانتفاخ بسبب طبيعة البولي استر. وبعد مرور 8 ساعات فإنّها تعاني من التاكل مجددا بسبب التقشر. اما النموذج

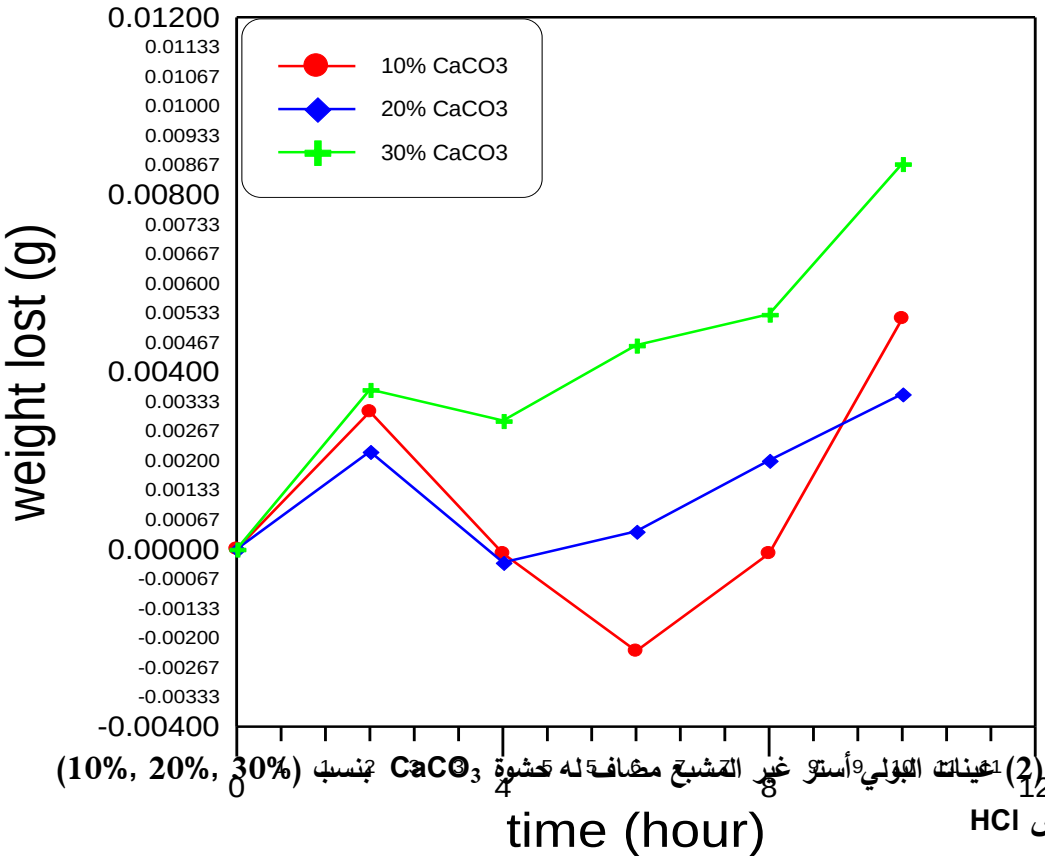
المضاف له 30% من $CaCO_3$ فانه يعاني من التاكل فقط. ونلاحظ اعلى مقاومة يبديها البولي استر عند اضافة نسبة (20% $CaCO_3$) له مقارنة مع النماذج المضاف لها (10%, 30%).

أما الشكل رقم (3) فيوضح العلاقة بين الفقدان بالوزن والزمن عند التاكل بحامض HCl بتركيز 10% للنموذج المضاف له (30%, 20%, 10%) Cement حيث يتضح من الشكل ان الزيادة بالفقدان بالوزن تزداد مع زيادة التعرض للحامض وكذلك تزداد بشكل اكبر عن زيادة نسبة المواد المالئة (Cement). حيث زيادة نسبة المواد المالئة Cement في البولي استر غير المشبع يقلل من مقاومة التاكل في حامض HCl للبولي استر ربما بسبب ان مسحوق السمنت اكثر نعومة واكثر خمولية والناتجة بسبب النسبة العالية من السليكا والالومينا في السمنت وهذة المواد اكثر خمولية في الحامض من المواد المالئة الاخرى.

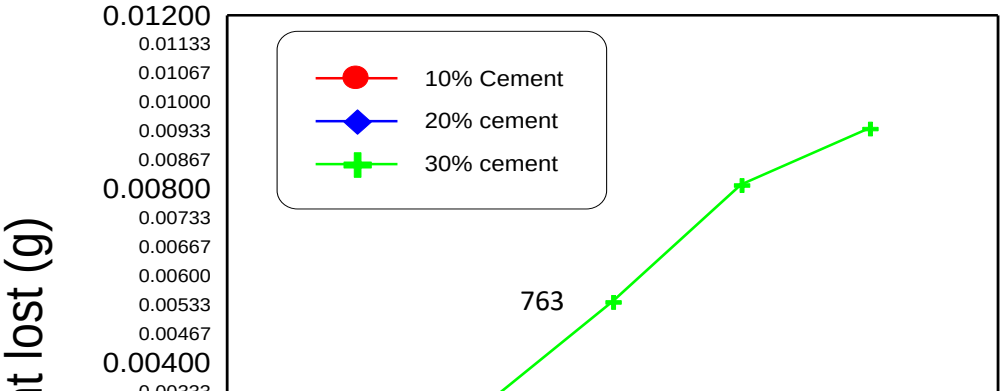
أمّا الشكل (4) فيوضح العلاقة بين الفقدان بالوزن والزمن عند التعرض لحامض HCl بتركيز 10% للنموذج المضاف له (30%, 20% ,10%) Fe_2O_3 حيث يتبين من الشكل انه هناك تذبذب في الفقدان بالوزن لكل النسب بسبب الخلط غير المتجانس (غير المثالي) للمواد المالئة والمواد الاساس. ويتبين من خلال الشكل ايضا ان الفقدان بالوزن يزداد بنقصان نسب الاضافة للمواد المالئة لذلك نستنتج انه بزيادة نسبة Fe_2O_3 تزداد مقاومة التاكل لحامض HCl للبولي استر غير المشبع بشكل نسبي.



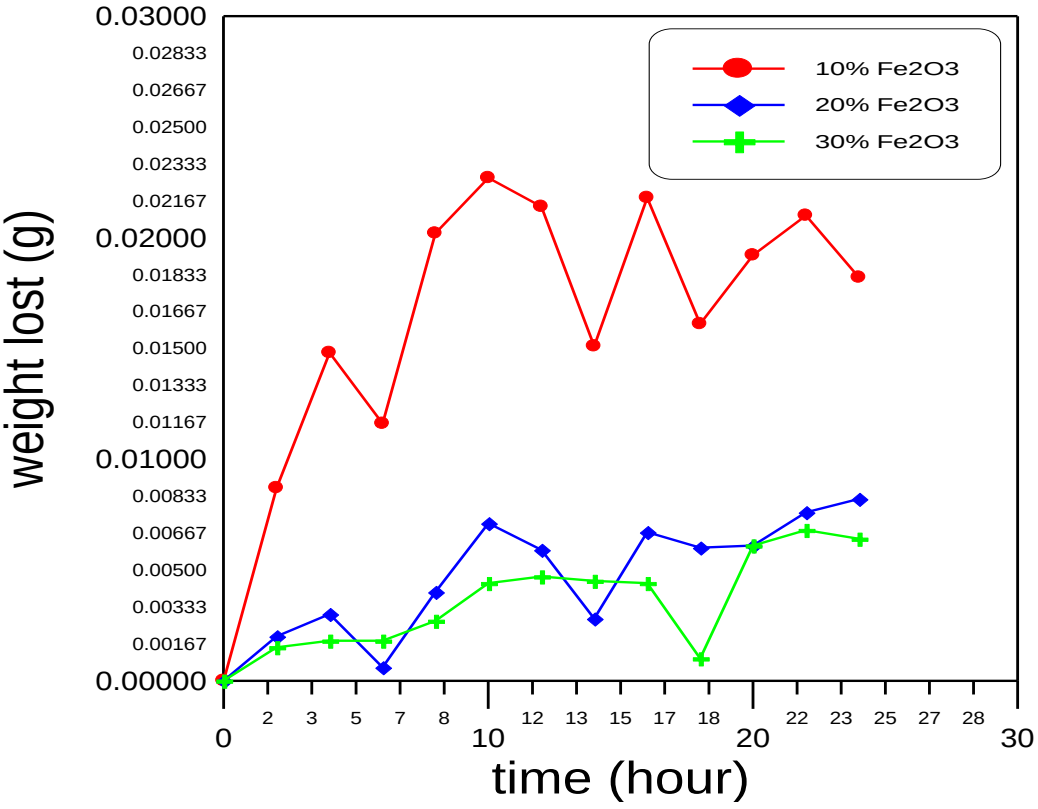
الشكل رقم (1) عينات البولي أستر غيرالمشبع مضاف له حشوة $Ca(OH)_2$ بنسب (10%, 20%, 30%) بحامض HCl



شكل (2) عينات البولي أستر غير المشبع مضاف له حشوة $CaCO_3$ بنسب (10%, 20%, 30%) بحامض HCl



شكل (3) عينات البولي أستر غير المشبع مضاف له حشوة cement بنسب (10%, 20%, 30%) بحامض HCl



شكل (4) عينات البولي أستر غير المشبع مضاف له حشوة Fe_2O_3 بنسب (10,20,30)% بحامض HCl

الاستنتاجات:

1- ان اضافة مادة السمنت كمادة مالئة اعطت افضل مقاومة للتاكل في محلول 10% من HCl.

2- النسب العالية من اوكسيد الحديد اعطت معدل تاكل اعلى من النسب الواطئة .

المصادر

Blaga,A." Thermosetting plastics" Ottawa,1974.

Chand,N.,Sharma,P.,Fahim,M."Correlation of mechanical and tripological properties of organosilane modified cenosphere filled highdensity polyethylene"J.materials science and engineering A527,2010,pp.5873.

Chanda,M.,Roy,S.K."plastic fabrication and recycling",CRC press,USA,2009

Chanda,M.,Roy,S.K."plastic technology handbook",CRC press,USA,2007.

Dobrzanski,L.A.,Dark,M.,Trzaska,J."Corrosion resistance of the polymer matrix hard magnetic composite material Nd-Fe-B",J.Materials processingTechnology,164-165,2005,pp.795.

Ellis,C."high performance plastics" ,1989.

Gu, .H."behavior of glass fiber/ unsaturated poly ester composites under seawater environment" J. Material and design 30,2009,pp.1337.

Harper, A." plastic handbook"Lutherville,Maryland,2000

Iulian,b., Adrian,C., Vasile,B.: Tribological and electrical properties of filled epoxy reinforced composite"11th international con. On tribology, Serbia 13-15 May,2009.

Kishore,sampathkurmaran,P.,Seetharamu,S.,Vynatheya"SEM observation of the effect of velocity and load on the solid wear characteristics glass-epoxycomposite with differenf fillers" wear journal vol.237,2000,pp.20.

Kumar,A.,Gupta,R.K."fundamental of polymer engineering",Marcel Dekker,New Yourk,2003.

Kumosa,M.,Kumosa,L.,Armentrout,D."Can water cause brittle fracture failures of composite non ceramic insulaters in the absence of electric fields?" IEEE transactions on dielectric and electrical insulation ,Vol.11,No.3,June,2004.

McCrum, N.G., Buckly, C,P., Bucknoll,C.B. "principles of polymer engineering" Oxford 1997.

Pataniak,A.,Abdulla,M.,satapathy,A.,Biswas,S.,Satapathy,B."A study on a possible correlation between thermal conductivity and wear resistance of particulate filled polymer composites"material and design journal,31,2010,pp.837.

Siddhartha,Amar Patnaik,Bhatt<A.D."Mechanical and dry sliding wear characterization of epoxy-TiO2 particulate filled functionally graded composites materials using Taguchi design of experiment",material and design journal,32,2011,pp.615.

Wang,J.,Gu,M.,Songhoa,S."the role of the influence of MoS2 on the tripbological properties of carbon fiber reinforced Nylon1010 composites" wear journal ,vol.225,2003,pp.774.

Xie,G.Y.,Sui,G.,X.,Yang,R." The effect of applied load on tripological behaviors of potassium titanate whiskers reinforced PEEkcomposites under water lubricated condition"Tribol letter,2010,pp.87.