الزحف في البولي استر غير المشبع المدعم وتأثير درجة الحرارة فيه

عدنان حميد فياي*

تاريخ التسلم: ٢٠٠٣/١٢/١١
تاريخ القبول: ٢٠٠٥/٣/٢٤

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة ظاهرة الزحف في البولي استر غير المشبع المدعم حيث مر هذا المركب بكل مراحل الزحف التقليدية وازدادت معدلات الزحف بزيادة درجة الحرارة المسلطة عليه فيما قل معدل الزحف عند التدعيم

الكلمات المرشدة:الزحف,بولي استرغير المشبع المدعم

Creep in Unsaturated Reinforced Polyester And Effect Of Temperature On It

Abstract

In the present work a study on creep in unsaturated reinforced polyester has been carried out where it passes in classical stages of creep, creep rates increase when the temperature increases and creep decreases with reinforcement

المقدمة

تعتبردراسة الزحف من الخصائص المهمة جدا من الناحية التطبيقية,فأن أهمية فحوصات الزحف تكمن في معرفة التغيير في الخواص الميكانيكية كدالة للزمن بالإضافة إلى درجة الحرارة,ويقصد بالزحف بأنه عملية تشوه تدريجي يحدث ببطء مع الزمن بفعل إجهاد ثابت وبذلك فان الانفعال سيعتمد على درجة الحرارة, والزمن التقريبي الذي يمكن ان تقاوم فيه إطارات السيارة الواقفة التشوه من جراء الإجهاد الثابت وحرارة الجو كذلك الحال في هياكل المحركات والأجهزة ذات الحرارة المرتفعة [١] .الأساس النظري

ان لاغلب المعادن والمواد السيراميكية درجات حرارة انصهار عالية ولهذا فهي تبدأ في الزحف عند درجات حرارية أعلى بكثير من درجة حرارة الغرفة,وعليه فأن الزحف يبدأ عندما تكون [٢] :

للمعادن T_m ٠,٣ ~٠,٤ $< T$

للسيراميك T_m ٠,٤~٠,٥ $< T$

أما للبوليمرات فيحدث فيها الزحف عند درجة حرارة الغرفة وبما إنها ليست بلورية التركيب,وعند درجة حرارة أعلى من(T_g) تبدأ بالزحف تحت تأثير حمل(إجهاد شد ثابت) مع بقاء درجة الحرارة ثابتة حيث يزداد الانفعال مع الزمن المستغرق إثناء الفحص ويستغرق الفحص عدة ساعات او أيام [٣] إذا كان الاختبار تحت درجة حرارية اقل من(T_g)لأن المادة صلدة وهشة وتزداد المدة لأسابيع اذا كانت المادة مدعمة بمواد تقوية,ومنحنى الزحف يتألف من الانفعالات بدلالة الزمن المستغرق,حيث يمر التشويه (الاستطالة) بمراحل زحف أولها تشويه لحظي ويليه زحف أولي(انتقال) يتميزبالأستعادة عند إزالة الحمل ثم يتبعه زحف ثانوي(ثابت)(steady state) ذو مستوى أدنى يكون له سلوك لزج او لدن(حالة استقرار) ويعتمد ذلك على مستوى الإجهاد المؤثر ودرجة الحرارة,وأخيرا زحف ثالث متسارع ,في الحقيقة يمثل عملية تتميز بالإتلاف التدريجي الذي يؤدي الى كسر المادة بسبب الانهيار البلوري البيني اذ ا ن

* قسم العلوم التطبيقية / الجامعة التكنولوجية

https://doi.org/10.30684/etj.25.9.8
2412-0758/University of Technology-Iraq, Baghdad, Iraq
This is an open access article under the CC BY 4.0 license http://creativecommons.org/licenses/by/4.0

$$\Delta\epsilon/\Delta t=Ae^{(-Q/RT)} \quad \text{.....(١)}$$

حيث (Q) طاقة الزحف (A)ثابت,(R) الثابت العام للغازات,(T)درجة الحرارة المطلقة(K°) ويمكن كتابة المعادلة بثبوت (T)

$$\Delta\varepsilon/\Delta t=\beta\sigma^{m}t^{k} \text{------ (٢)}$$

حيث (β,m,k) ثوابت مميزة للمادة البوليمرية,والميل في المخطط المرسوم بين لوغاريتم (ε) ولوغاريتم (t) يمثل قيمة الثابتk, t الزمن[٤] .

الجانب العملي

المواد المستخدمة:-

راتنج البولي استرغير المشبع(up)احد أنواع الراتنجات المصلدة بالحرارة,يستخدم راتنج(up) في مدى واسع من التطبيقات الصناعية.من خواص هذه المادة انها شفافة شبه معتمة,مقاومة للماء والظروف المناخية(مع مرور الزمن),مقاومة للأبخرة الكيماوية,تستخدم في درجات حرارة أعلى من٧٩$^{\circ}$م .يعتمد ذلك على التركيب الجزيئي لهذا الراتنج واحتياجات الخدمة[٥].مدى امتصاصيته للماء يتراوح بين(٠,٣-٠,٢) في اليوم في درجة حرارة٢٠$^{\circ}$م وينكمش في مدى(٤-٨٪)عند المعالجة وهذه الخاصية تجعله غير مرغوب فيه أحيانا لأنه يضعف الترابط مع الألياف الزجاجية عند استخدامها للتقوية بحيث تكون الأجهادات أكثر من قوى الشد في الألياف[٥].استخدم الراتنج(up) القابل للمعالجة من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة عند تصليده باستخدام مصلد(Hardener) بإضافة مادة محفزة كعامل مساعد(Catalyst),حيث يتم التفاعل والتحول الى مادة جلاتينية(gel) في وقت قصير بدرجة حرارة الغرفة.تم استخدام المصلدة(MEKP) وهو مركب من بيرو كسيد مثيل اثيل كيتون بشكل سائل شفاف بنسبة ٢غم لكل١٠٠غم راتنج وهونوع أكثر تفاعلا من المصلدات الأخرى[٦].

مادة التقوية(Reinforcing Material)

استخدمت الالياف كمادة تقوية للوسط الراتنجي(up)وكانت من الياف الزجاج من نوع(E-glass) وهو احد الانواع التجارية الشائعة الاستعمال ذو مقاومة شد قصوى(٣,٤٤٨) باسكال لأقطار احادية (٠,٠١) ملم ومعامل مرونة(٧٢,٤) باسكال وكثافته (٢٥٣٨) كغم/م^{٣} يستخدم الزجاج بهيأة الياف تتكون من خيوط مستمرة تجمع وتقطع بأطوال معينةلتصنيع ما يسمى بال(Roving) وهي خيوط مفتولة من الياف الزجاج يجري تجميعها كشريط او حزمة والنوع المستمر يغزل بأستخدام طريقة التدوير الخلفي بخفة وعناية بعد التحجيم والمعاملة بالراتنج ليكسبهاقواما ويعزز خواصها ويسهل استخدامها[٧] استخدم في هذا البحث النوع المستمروكانت نسبة الخلط(الياف الى الراتنج والمصلد)١٥٪.

عينات الاختبار:- (creep test specimens)

أ-تم اعداد القالب بأبعاد قياسية ملائمة للأستخدام في جهاز فحص الزحف.

ب-أعدت الخلطة من مزج٢ غم من المادة المصلدة مع (١٠٠)غم من الراتنج في درجة حرارة المختبر,مزج بصورة جيدة بحيث تبدو المادة ساخنة(حيث بدأ التفاعل).

ج_يهيأالقالب وهو نظيف للصب بعد طلاء حافاته الداخليةوسطح القالب بشمع البرافين (paraffin wax) وتكون القاعدة اي سطح مستو صقيل(المنضدة مثلا) وهنا يكون دور الشمع بمثابة عازل يمنع التصاق المادة بالقالب.

د- في حالة صب مادة الراتنج فقط يجري سكب المزيج بشكل سيل رفيع من احدى جهات القالب كي يسيح نحو اجزاء القالب بشكل انسيابي حتى يصل مستوى حافة السطح.

هـ- يترك الراتنج في القالب لمدة (١٨) ساعة حتى يجف في درجة حرارة المختبر بعدها تستخرج العينة من القالب بعناية.

و - تثقب العينة من طرفيها(في مواضع قياسية) لغرض التعليق في جهاز الاختبار(الشكل التخطيطي رقم١).

فحص العينات: -

تم استخدام جهاز اختبار عينات الزحف لفحص العينات تحت اجهاد ثابت ودرجات حرارة مختلفة,كذلك تم فحص حالتين من المادة هما:عندما تكون من الراتنج مع المصلد فقط ,والحالة الاخرى عندما تكون مقواة بألياف الزجاج, تم فحص العينات كما يأتي:

أ- تم تثبيت عينة من الراتنج(up) في الجهاز بعد قياس ابعادها وعلق ثقل مناسب(١١٠٠)غم اذ ثبتت قيمة الاجهاد,فحصت هذه العينة في درجة حرارة المختبر(٣٥) ْم وذلك بأستحصال قراءات الآستطالة(Elongation) من قياس القارئ المثبت في طرف العينة مقابل زمن معين.

ب- فحصت عينتان اخريتان بنفس الأسلوب لكن تحت درجة حرارة(٤٥ ْم) و(٦٠ْم) وذلك بتثبيت جهاز تسخين هوائي امام العينة وعلى مسافة تم تحديدها ازاء مايشير عنده تدريج المحرار على الدرجة المطلوبة.

ج- بالطريقة ذاتها تم فحص اربع عينات اخرى تحت الأجهاد ذاته لكن لدرجة حرارة ثابتة(٤٥ ْم).

د - تم احتسابk من الميل في الاشكال٤ ,٥.

تم اخذ لوغاريتم المعادلة رقم(١) واستخراجQ طاقة الزحف.

النتائج:

حسب اجهاد المسلط والذي تم تثبيته على جميع العينات حسب من العلاقة:

F= (ML+٣,٢) x٩,٨----- (٣)

حيث (M) كتلة الثقل المعلق وكان(١١٠٠)غم,(L) طول ذراع التعليق الذي كان(٧CM),(A) مساحة مقطع العينة التي تم اختبارها في درجة حرارة المختبر والتي كانت(٧,٩٧) ملم^2 وبالتالي فأن الاجهاد المستخدم كان(١٣,٤)نت\م^2 الذي تم تثبيته للعينات والذي منه استخرجت الاوزان المقابلة والمناسبة لكل عينة بتعويض قيمةالقوة(F) المحسوبة من العلاقة:

δ=F/A

التي تم حسابها بضرب مساحة المقطع في الاجهاد المثبتة قيمته حيث تحسب القوة في هذا الجهازمن العلاقة:

F= (٢,٩٦+٨M٠x٩,٨---------- (٤)

لحساب الثقل المناسب لكل عينة تصبح العلاقة:

M=((F/٩,٨)-٢,٩٦/٨----------(٥)

ومن قراءات الفحص المتمثلة بالاستطالة(ملم) تم حساب الانفعال(ε) لكل حالة من العلاقة ϵ= ΔL/L٥

بعدها رسمت مخططات بيانية توضح العلاقة بين الانفعال والزمن المستغرق(بالدقيقة) لكل عينة:

١-الرسم البياني في الشكل (١) يبين العلاقة بين التغير في الاستطالة (الانفعال) مع الزمن لعينتين: الاولىمن الراتنج في درجة حرارة المختبر التي تراوحت بين (٣٧-٣٥ م٥حيث يزداد الانفعال في البداية في وقت قصير ضمن سلوك مرن(Elastic) ثم يقل قليلا ليثبت ضمن معدل زيادة لحد معين(مرحلة الزحف الثانوية),أما عينة الراتنج المقواة الزجاج فكان الانفعال فيها قليل في البداية ويزداد تدريجيا بمعدل خطي متذبذب لفترة زمنية أطول.

٢- الرسم البياني في الشكل (٢) يظهر الزيادة في الانفعال في درجة حرارة (٤٥) م ْ لمادة الراتنج اكثر خلال فترة زمنية قصيرة حوالي (١٥) دقيقة في حين كان الانفعال قليل والزمن المستغرق اطول بكثير في حالة عينة المادة المركبة.

٣- في الرسم (٣) وتحت تأثير درجة حرارة اعلىوهي (٦٠)م ْ كان الانفعال اكبر بكثير من الحالتين الأولى والثانية حيث دخلت العينة المرحلة الثانية في الدقيقة السادسة وانتهت في الدقيقة(١٢) لتتقطع في الدقيقة(١٣,٥) بينما في حالة العينة المقواة في درجة الحرارة ذاتها كان الانفعال اقل

وحدث الفشل أسرع بسبب انقطاع العينة من المنطقة الضعيفة(نقطة التعليق) بوقت اقل.وعند إعادة الفحص للعينة المركبة كان تأثيرها اقل مما عليه في عينة الراتنج في درجة الحرارة ذاتها.

المناقشة:-

من النتائج التي تم الحصول عليها من فحص العينات المبينة ظروفها في الجدول رقم(١) يمكن مناقشة معدل الانفعال فيها كدالة للزمن تحت تأثير اجهاد ثابت مقداره(١٣,٤) نت\م^{٢} كما يأتي:

١- في منحنى الزحف رقم (١) وفي درجة حرارة المختبر كان الانفعال لعينات الراتنج كبير في البداية لكن لفترة قصيرة حيث تبدي المادة سلوكا مرنا(Elastic) ويحصل تشويه لحظي بعدها يبدأ الزحف الانتقالي وتبقى العينة تمتلك الحالة المرنة حيث تستعيد طولها عند ازالة الثقل لكن ذلك استغرق وقتا طويلا نسبي (٥٠)ساعة تقريبا لأن مادة العينة صلدة وهشة (Brittle&Stiff), ومع بدء مرحلة الزحف الثانوية(steady state) تتخذ العينة سلوكا لدنا(Plastic) حيث يزداد معدل الانفعال ($\Delta\varepsilon/\Delta t$) خطيا بصورة بطيئة لأن المادة تتحول من التشوه المرن إلى التشوه اللدن ويحدث تصليدا انفعاليا(strain hardening) (وهو انفعال تقوية يزيد من مقاومة المادةللاجهاد المسلط مع مرور الزمن)وبذلك استغرقت فترة طويلة(٣٠٠) ساعة وفي حالة اختبار مادة مركبة مقواة بألياف الزجاج ولغرض المقارنة في المخطط المذكورابدت العينة تأثيرا قليلا للإجهاد المثبت حيث كان السلوك المرن قليلا ولفترة قصيرة أيضا بعدها وفي مرحلة الزحف الثانوي أظهرت العينة سلوكا خطيا لمعدل الزحف فقد استغرق مدة أطول(٤٠٠) ساعة تقريبا. ان اصطفاف سلاسل جزيء الراتنج في الحالة الأولى واتخاذها اتجاها(orientation) واحدا يعطي دعما للمادة تحت انفعال التصليد ولكن ذلك ازداد في حالة التقوية بألياف الزجاج فقد أبدت العينة المقواة مقاومة وهذا واضح من المخطط قيد المناقشة بالإضافة إلى إن طول مدة الفحص تعود إلى إن درجة الحرارة كانت اقل من درجة الانتقال الزجاجي(T_g) وهي٧٩م$^{\circ}$[٧].

٢- تتأثر العينة عند ارتفاع درجة حرارة الفحص وهذا واضح من معدل الانفعال كدالة للزمن وهوماظهر في المنحنى في الشكل(٢) ,وعند درجة حرارة٤٥ م$^{\circ}$عانت عينة الراتنج(up) انفعالا الزحف بعد مرور ٥ دقائق عند الإجهاد ذاته وتبع ذلك مرحلة التشوه اللدن لتستغرق فترة ١٠دقائق ازداد خلالها هذا التشوه سريعا أدى الى قطع العينة,ومقارنة مع حالة التقوية للمادة ذاتها بألياف الزجاج وتحت ظروف مماثلة ضمن هذا المخطط كان العينة اكثر صمودا حيث بدأت مرحلة الزحف الثانوية بعد(٢٥) دقيقة والتي كانفيها الانفعال يزداد خطيا مع الزمن ولكن بمقدار اقل من العينة السابقة حيث ازداد الانفعال حتى القطع بعد ١٢٠ دقيقة وهنا يبدو دور التقوية بألياف الزجاج في زيادة مقاومة المادة للتشويه ليس نتيجة الاجهاد فقط وانما مع زيادة درجة الحرارة.

٣- لغرض توكيد عامل زيادة درجة الحرارة وتطبيق درجة حرارة خدمة متوقعة تم اختيار درجة حرارة(٦٠)م$^{\circ}$,وكما موضح في المخطط(٣) حيث كانت الزيادة في الانفعال وضحة لفترة زمنية قصيرة فقد كان الانتقال بين مراحل الزحف سريعا جدا ولم تترك الحرارة فرصة للمادة لتمر في حالة انفعال التقوية بل مر التشويه اللدن سريعا بسبب الحرارة والاجهاد وادى الى قطع العينة بعد(١٣) دقيقة من بدء الاختبار وكانت الحالة اقل وطأة في حالة التقوية للعينة الاخرى في المخطط ذاته وكما هو واضح في مقدار الانفعال الذي حصل لهذه العينة ولكن حدث ان انقطعت العينة في وقت قصير مقارنة بـ(عينة الراتنج) ومنطقيا هذا غير مقبول؟,الا ان القطع حدث في منطقة تهليق العينة(منطقة ضعيفة) وهذا يفسر قوة مادة العينة وعدم تأثر منطقة التأثير الحقيقية للعينة وتركز البوليمرا الاجهاد والحرارة(في حالة٦٠ م$^{\circ}$)على

منطقة ضعيفةاخرى هي موضع التعليق,وبعد اعادة الفحص كان سلوك العينة اقل استجابة لتأثير درجة الحرارة مقارنة مع الراتنج فقد كان الانفعال اقل نوعا ما. ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى اضعاف الربط التقاطعي (cross linking) لجزيئات الراتنج وانفصالها وتكوين جذور حرة وخاصة في المناطق التي يتركز التأثير الاجهادي والحراري [٨]. ان تفسير ميكانيكية زحف المواد الراتنجية(بدون تقوية) مشابه تقريبا لما يحصل لأغلب البوليمرات المصلدة بالحرارة من حيث توجيه سلاسل الجزيئات وانفصال الأواصر تحت تأثير الظروف المختلفة(إجهاد,حرارة) أما في حالة تقوية عينات من النوع ذاته بألياف الزجاج تحت الظروف عينها يكون تفسير الزحف هنا لمادة مركبة يتوزع فيها تأثيرات تلك الظروف على مادة الوسط(الراتنج) ومادة التقوية (الالياف),وبما ان الالياف تعتبر المادة الرابطة فان الاجهاد المسلط سيقع بدرجة كبيرة عليها ويحصل لها واحدة من ثلاث ظواهرعلى الاقل هي: الانسلاخ(pull out)من المادة الرابطةاو تكسرها بسبب وجود نقاط ضعف (weak points) او انفصالها(pull out)عن المادة الرابطة لمسافة معينة.وكان النوع الثاني من هذه الظواهر قد حصل في فحصنا وحيث الالياف طويلة مستمرة لم يحصل فيها انسلاخ وانما تكسر, في انماط الفشل المسيطر عليها مثل السحب والضغط يظهر سلوك للمادة المركبة ضمن تقنيات التصوير الدقيق لملاحظة استجابة المادة وتأثير الالياف بوجه الخصوص لغرض تمييز نوع الفشل[٩] .

٤- من المخططات البيانية (٤, ٥) امكن الحصول فيها على الثابت (k) لكل عينة تم فحصها والمتمثل بالنسبة بين (log strain) الى(log time) فمن ملاحظة نتائج هذا الثابت في الجدول رقم(١) يتبين ان مقداره يزداد مع زيادة درجة الحرارة(٣٥،٤٥،٦٠) °م في حالة عينات الراتنج(up) اما في حالة التقوية بألياف الزجاج فكانت قيم الثابت متزايدة بنسبة اقل مما هي في حالة الراتنج فقط حين ازدادت قيمة الثابت مع زيادة درجة الحرارة. ان تفسير تغير قيم الثابت(k) حسب حالة العينة يرجع الى تأثير ظروف الفحص على الانفعال وكما تم توضيح ذلك,وبما ان قيم هذاالثابت تعتمد بدرجة كبيرة على مقدار الانفعال كدالة للزمن فأن تغير قيم الثابت(k) سيكون له التفسير ذاته المذكور لدراسة الانفعال للحالات عينها.

٥- يلاحظ من المخطط البياني في الشكل (٦) بأن معدل الانفعال ($\Delta\varepsilon/\Delta t$) يتأثر بدرجة الحرارة حيث يزداد خطيا ومن خلاله يمكن ملاحظةمعدل االزحف لمادتي الاختبار (الراتنج والمركب) فقد كان في المادة الراتنجية اكبر مما في المادة المركبة.

<u>الاستنتاجات:</u>

١. تزداد معدلات الزحف في الراتنج مع زيادة درجة الحرارة, والزمن المستغرق لحدوث التشويه اللدن اقل مما هوعليه في درجات الحرارة المنخفضة ويقل معدل الزحف بشكل واضح عند تقوية الراتنج بألياف الزجاج.

٢. ان الطاقة المصروفة للزحف(Q) كانت اكبر في المادة المركبةمما في المادة الراتنجية مع المصلد.

٣. ان ثابت المادة(K) يتأثربمقدار الانفعال بالنسبة للزمن فيزداد مع درجة الحرارة.

المصادر:

١-زيجينيف ,د.ستروتيبسكي, ترجمة عواد الزحلف"طبيعة وخواص المواد"ج١ط٢طبع جون ويلي وأولاده١٩٧٧.

٢-رولا عبد الخضر عباس"دراسة الخواص الحرارية والميكانيكية لفينول الفورمالدهايد"رسالة ماجستير الجامعة التكنولوجية٢٠٠١

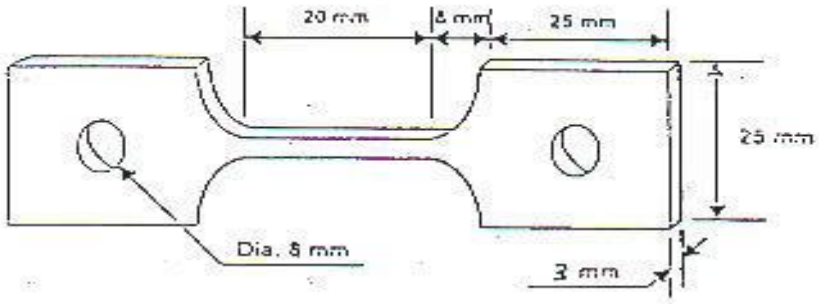
٣- زيجينيف, د.ستروتيبسكي, ترجمة عواد الزحلف"طبيعة وخواص المواد"ج٢ط٢طبع جون ويلي وأولاده١٩٧٧

٤-Finnieand Heller "Creep of Engineering", McGraw_Hill ١٩٨٩

٥-Mel, M.Schwatz, "Composite material" Handbook Graw-Hill book company,_١٩٨٤

٦- Warring R.H., "The new Glass fiber book" Published by Model and Alied PUB LTD.١٩٧١

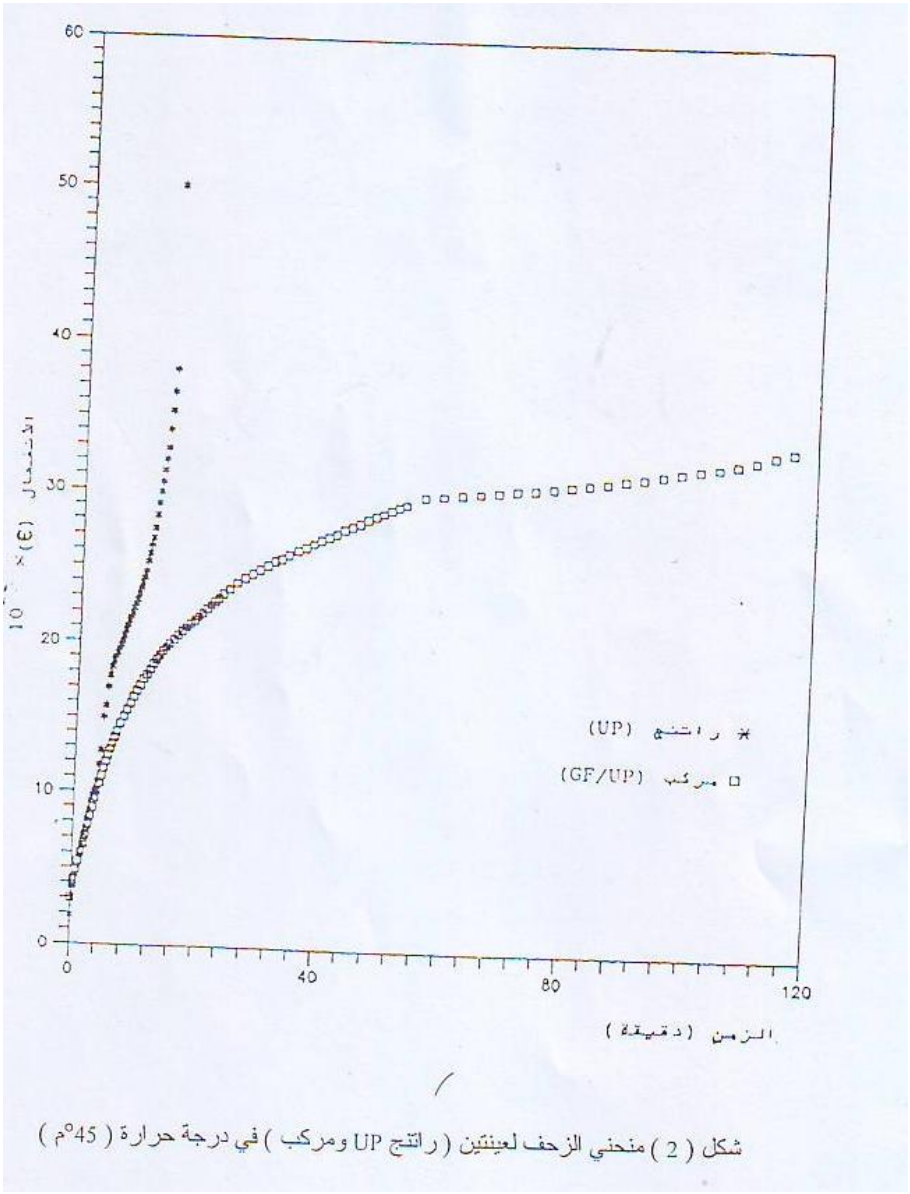
٧- Yli and Sufen M., Polym J., Sci. part A: Polm.Chem.Edi.٣٤, ٢٣٧١, ١٩٩٦.



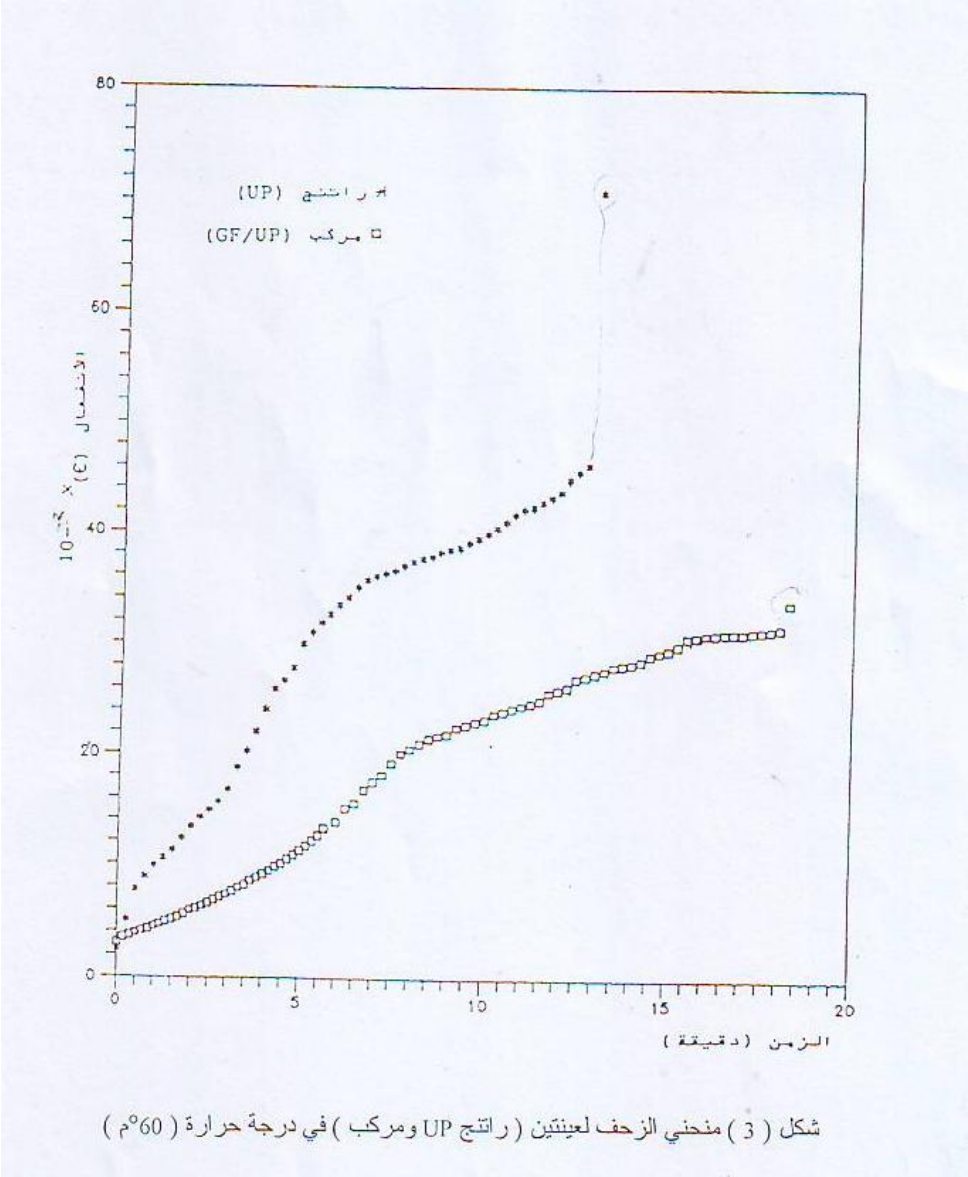
الشكل التخطيطي ١

الجدول رقم(١)يبين معلومات عن عينات الاختبار والنتائج

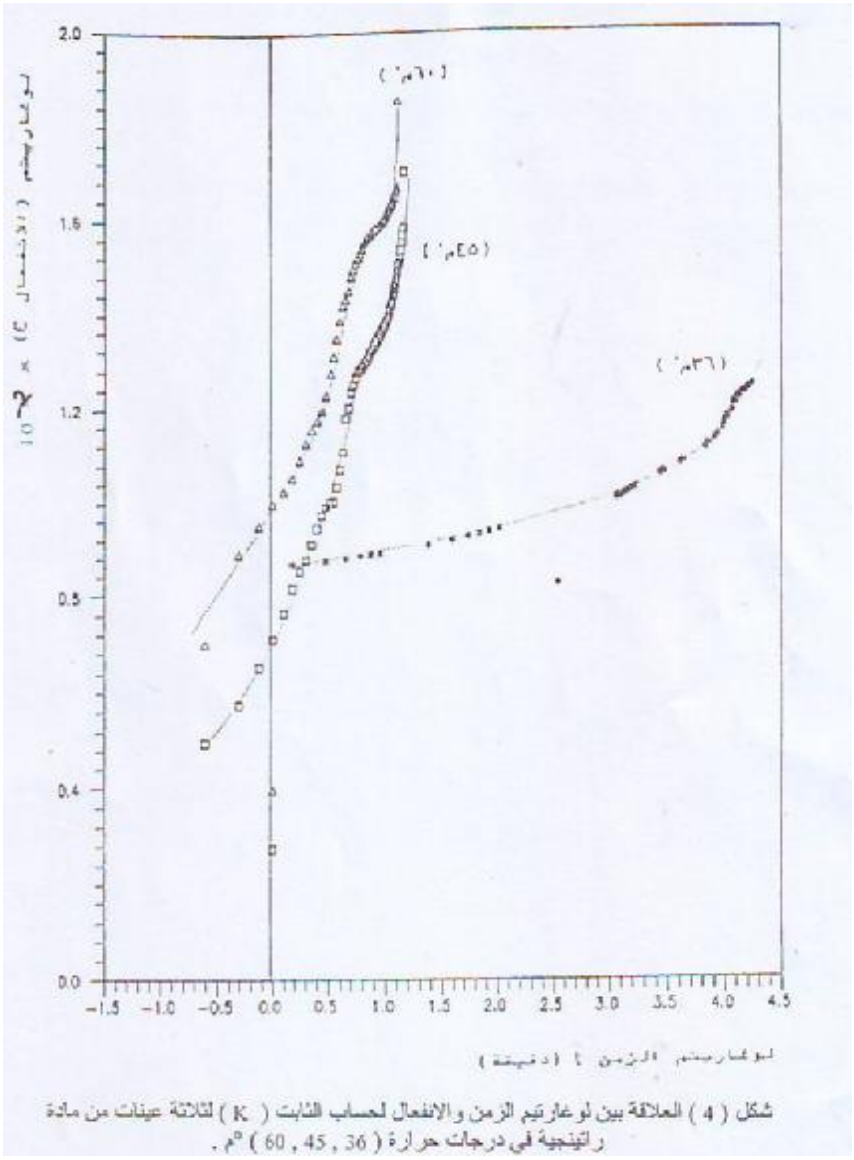
رقم العينة	**تركيب العينة**	**أبعاد العينة(ملم)** سمك عرض طول	**القوة عند أجهاد ثابت ١٣,٤ نت\ام°**	وزن الثقل المعلق(كغم)	درجة الحرارة م°	الثابت(k) ١\دقيقة
١-	راتنج مع المصلد فقط	١,٧٦ ٤,٥٣ ٢٠	١٠٦,٨٢	٧,٧	٣٦	٠,٣
٢-	راتنج مع المصلد فقط	٢,١ ٤,٨ ٢٠	١٣٥,٥٥	١,٣٥	٤٥	٠,٤٨
٣-	راتنج مع المصلد فقط	١,٧ ٤,٤ ٢٠	١٠٠,٢٣	٠,٩	٦٠	٠,٥
٤-	راتنج مع المصلد+ ألياف	١,٧٨ ٤,٨ ٢٠	١١٤,٤٨	١,٠٩	٣٥	٠,٠٧٥
٥-	راتنج مع المصلد+ ألياف	١,٧ ٤,٨ ٢٠	١٠٩,٣٤	١,٠٢٤	٤٥	٠,١٥
٦-	راتنج مع المصلد+ألياف	٢ ٤,٧ ٢٠	١٢٥,٩٦	١,٢٣	٦٠	٠,٢



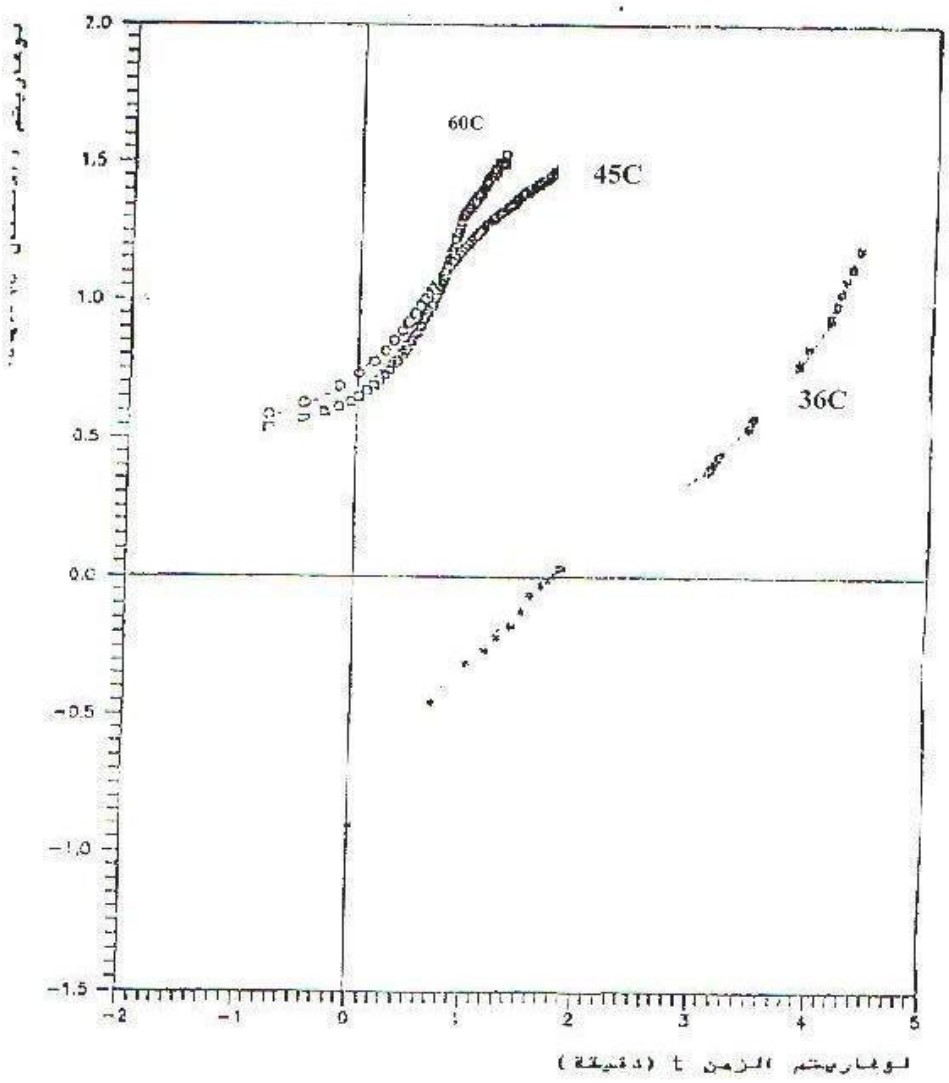
شكل (2) منحني الزحف لعينتين (راتنج UP ومركب) في درجة حرارة (45°م)



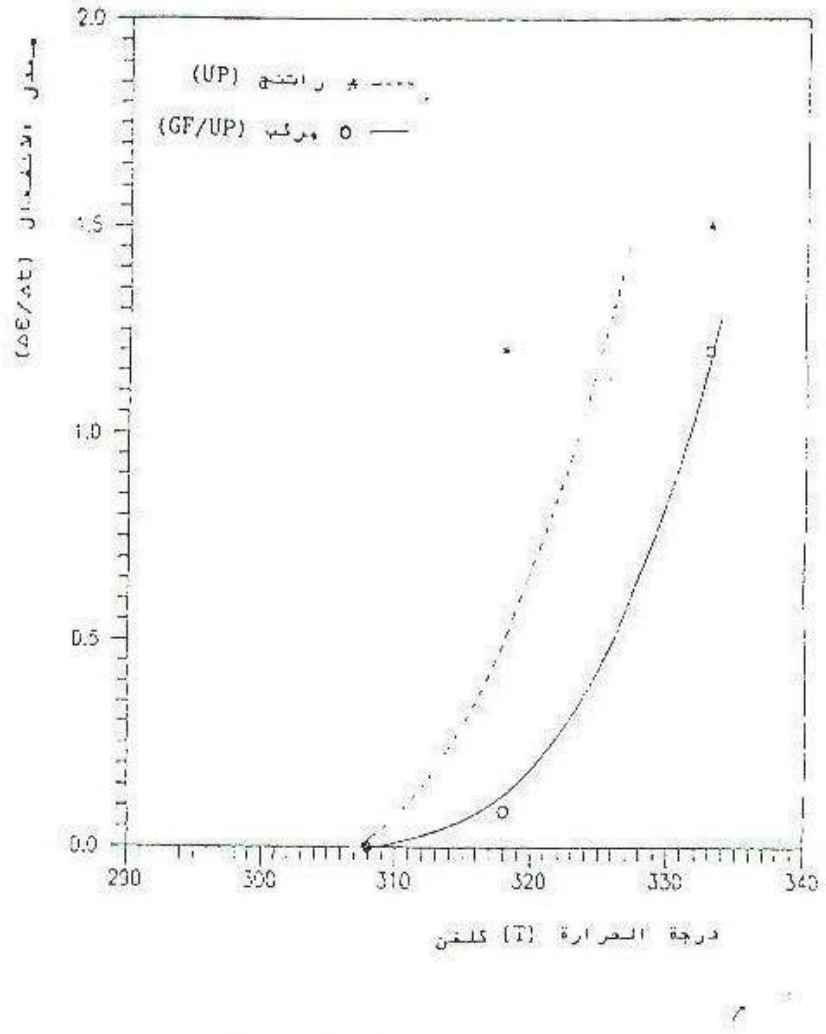
شكل (3) منحني الزحف لعينتين (راتنج UP ومركب) في درجة حرارة (60°م)



شكل (4) العلاقة بين لوغارتيم الزمن والانفعال لحساب الثابت (K) لثلاثة عينات من مادة راتينجية في درجات حرارة (36 , 45 , 60) °م .



الشكل رقم(5) العلاقة بين لوغاريتم الزمن والانفعال لحساب الثابت(K) لاربعة عينات لمادة مركبة في درجات حرارة (60,45,36)



الشكل رقم(6) مخطط بين($\Delta\varepsilon/\Delta t$) مع درجة الحرارة T لحساب معدل الزحف للحالتين (راتنج ومركب)