P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2007 ,(1), (2) :134-142

(*JUAPS*) **مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة**

Open Access

دراسة تحسين الخواص التطبيقية للبولي أستررزن بخلطه مع مونومر الأكريلوناترايل

عصمت رمزي عبد الغفور الحديثي

جامعة الانبار – كلية العلوم – قسم الفيزياء

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: ٢٠٠٦/٥/١٧
تاريخ القبول: ٢٠٠٧/٣/١
تاريخ النشر: ٢٠١٢ / ٠٦/١٤

DOI: 10.37652/juaps.2007.15505

الكلمات المفتاحية:

تحسين ،
خواص تطبيقية ،
بولي أستر رزن ،
خلط ،
الأكريلوناترايل.

الخلاصة:

الهدف من هذا البحث تحسين الخواص التطبيقية للبولي استر رزن لمقاومة الظروف الجوية لكونه يستخدم في عمليات طلاء الأجهزة المعرضة لأشعة الشمس. وتم تحضير نماذج من البولي استر رزن بخلطة مع مونمر الاكريلوناترايل بنسب (10%,15%,20%) لمعرفة مدى تأثير هذا المونمر على تحسين مقاومة سطح الرزن للاشعة الشمسية. وقد بينت الدراسة مقاومة جيدة للبولي استر رزن المخلوط مع المونمر للتفكك من جراء تعرضه لأشعة فوق بنفسجية بطول موجي 254nm ولمدة 300hمتواصلة وكانت افضل نسبة خلط هي,15% من المونمر. كما اظهرت الدراسة تحسين في عملية الأكسدة على السطح. وتم دراسة هذه العوامل من خلال قياس الامتصاصية البصرية بمطيافuv.visibl من خلال فحص سطح النماذج بالمجهر البصري قبل وبعد التشعيع.

المقدمة

يستعمل البولي استر رزن بشكل واسع في صناعة قطع الأثاث المنزلي وأحواض المياه والسفن والزوارق والطائرات بالإضافة لأعمال البناء [1,2] الرزن المستخدم يكون مذابا في الستايرين لزيادة التشابك وهو ذو تركيب خطي وبوزن جزيئي واطئ [3,4]. وتوجد منه ألان عدة أنواع محورة تصنع حسب متطلبات الاستخدام ويعتبر البولي أستر رزن أحد أهم البوليمرات المستخدمة كحشوات ((matrices لإنتاج بلاستك مسلح (reinforcing) تعتمد الخواص الميكانيكية والفيزيائية على المكونات التركيبية إلى البولي أستر رزن [5] التركيب الأساس لهذا الرزن يتكون ببساطة من مزيج من الأحماض الكربوكسيلية الثنائية غير المشبعة بتفاعلها مع الدايوول والتكاثف المتعدد لمنصهراتها [6].

وقد يستعمل بعض الكحول أحادي الهيدروكسيل وتتأثر خواص الرزن بالنسب المولارية لكلا الأحماض الثنائية الكربوكسيلية المشبعة وغير المشبعة وقد لوحظ أن زيادة النسب المولارية للحوامض المشبعة تقلل من فعالية الأصرة غير المشبعة وبالتالي تقلل من فعالية البولي استر رزن [7]لأجل تحسين خواص الرزن أجريت تحسينات على خواصة بطريقة الخلط (blend) مع مونومرات فاينيل ومنذ عدة سنين ولمختلف التطبيقات لتحسين الخواص ومعالجة الضعف في قوة التشابك [8].أن عوامل الطقس (weathering) والجو يؤثر بشكل كبير على خواص البولي خصوصا" عند الاستخدام الحقلي والميداني حيث تعمل الأشعة فوق البنفسجية (uv) وبخار الماء(الرطوبة) على تفكك البوليمر (degradation) [9] ..ويؤدي ذلك إلى انحطاط في الخواص الفيزيائية والكيميائية للبولستر رزن [10] وتؤدي كذلك إلى الأكسدة الضوئية (photo –oxidations) بسبب امتصاص سطح البولي للإشعاع

* Corresponding author at: Anbar University - College of Science - Department of Physics, Iraq;
E-mail address: asmathadithi@yahoo.com

الضوئي [11].استخدام الدراسة المرفولوجية (morphology) للسطح يعطي تصورا" عن ترتيب الجزيئات وتوزيع الدوامات على السطح (microdomans) أو القريبة من السطح[12].

كما يمكن التعرف على طبيعة الخلط (blend) على سطح البوليمر والذي هو اكثر الأجزاء تأثراً بالأشعة فوق البنفسجية (uv).[13]

أن الغرض الأساس من الدراسة المورفولجية هو إظهار طبيعة وميكانيكية التفكك لسطح البولي استر رزن كما تظهر مقدار الامتزاج والخلط (blend) بين المونومرات والحشوة وتأثير ذلك على السطح الخارجي[14]

تهدف الدراسة الحالية الى تحسين خواص البولي استر رزن المستخدم حقليا في طلاء سطوح وأجسام الطائرات والبواخر والسفن وذلك لزيادة مقاومتها للتآكل نتيجة لخلطه بالاكريلونايترايل بنسب خلط مختلفة وايجاد نسبة الخلط الافضل. ومعرفة آلية تحطم الأواصر من جراء الأشعة ذات الطاقة العالية مثل أشعة uv والتي تعطينا تصورا عن مدى مقاومة الخليط للظروف الجوية (weathering) .

الجزء العملي

المواد المستعملة: استخدم البولي استر رزن ذو كثافة (density 1.12g/cm) (41hgkoh/g) acid value الموجود في الأسواق المحلية (وهو ذو منشأ أردني) شفاف اللون ومذاب في الستايرين بنسبة 40% .

وأستعمل المصلب (ميثايل ايثايل كيتون بروكسايد) (mekp) وهو من شركة (aldrieh) والتعجيل التصلب استخدم الكوبلت اكتويت (cobaltactouat) من شركة (aldrich) (وهو مذاب في الزايلين بنسبة 6.2% وكوبلت 15%) .

والأكريلونايترايل جهز من شركة (BDH) واستعمل كمونمر لتحسين صفات التشابك للرزن بالخلط استعملت جميع المواد في هذا العمل بدون تنقية .

تصنيع وتشعيع النماذج:

استخدمت طريقة القولبة بالصب لتصنيع نماذج البولستر رزن بمفرده او بخلطه بالاكريلونايترايل [15] (بسكب مزيج البوليسترزن مع البادئ والمعجل بنسبة 1.2 %و0.2%على التوالي) بهدوء بين لوحين من الزجاج المعالج بمادة مانعة للالتصاق من البولي قنابل الكحول (pva).

ترك القالب بعد الصب لمدة 24h لإكمال التصلب ثم ازيل القالب فنتجت صفائح شفافة صقيلة والأفضل هي الخالية من الفقاعات الهوائية تم تحضير قوالب من البوليستر غير المخلوط وأخرى من البوليسترزن المخلوط بالاكريلونايترايل وبنسبة 10 %، 15 %، 20% من نسبة المونمر المحضر ثم قطعت النماذج على شكل مستطيلات.

عرضت النماذج المحضرة أعلاه للأشعة فوق البنفسجية(uv) بطول موجي254 nmبوضعها داخل جهاز التشعيع ذو المواصفات chromato – vuc – c – 75 uv dark room cabinet uvp ولمدة زمنية متواصلة 300h حيث عرضت النماذج بصوره متوازية للأشعة فوق البنفسجية uv وثم قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية لمعرفة مدى تأثير الطاقة الضوئية على سطح البوليسترزن بواسطة جهاز من نوع cintra 5 seientafico equipmonl uv- visible speatromelar gbc

تم تصوير النماذج قبل وبعد التشعيع بواسطة مجهر ضوئي من نوع optical micro- olympus . bh2 ألماني المنشأ وبقوة تكبير 50 x وكانت الصور على نوعين : صور انعكاسية ، وصور نافذة ، وتم انتخاب مناطق في النماذج وتصويرها لغرض الحصول على أفضل المراكز في

النموذج والتي تعكس مدى تأثير الأشعة ذات الطاقة العالية على سطح النموذج المدروس .

النتائج والمناقشة

أولا : دراسة مورفولجية السطح :

تم تحضير نماذج البولي استر رزن الغير مخلوط لغرض المقارنة واخرى من البولي استر رزن المخلوط بالاكريلوناترايل وبنسه١,10%,15%,20%من نسبة المونمر المحضر وعرضت النماذج المحضرة للاشعة الفوق البنفسجية بطول موجي ٢٥٤nmالمدة ٣٠٠ ساعة مستمرة ثم صورت النماذج بواسطة المجهر الضوئي وبقوة تكبير ٥٠x قبل وبعد التشعيع وتضمنت الصور نوعين عاكسة ونافذة وتم انتخاب مناطق محددة في النماذج لغرض الدراسة و بعد تشعيع النماذج لاحظنا تغير اللون ببطيء نحو اللون الأصفر الغامق ولكافة النماذج ولاحظنا أن هذا التغير يتناسب طرديا مع زيادة نسب الخلط شكل رقم (1) وهذا بسبب زيادة المجاميع الفانيلة الناتجة من هذا الخلط حيث أن هذه المجاميع تكون غنية بالإلكترونات والتي تعاني تأكسد أكثر من غيرها .ومن ملاحظة النماذج(B)في الاشكال (١،٢،٣،4) ان السطح يظهر عيوب على شكل خطوط عشوائية بالتشكيل(cured)بسبب طبقة الرزن والمونمر المضاف حيث لم تمتزج امتزاج تام اثناء عملية التصنيع ومن الملاحظ اختفاء تلك الخطوط بعد التشعيع شكل رقم (2) وهذا يفسر حصول اعادة تشكيل للسطح بفعل طاقة uv العالية التي عملت على المساهمة في عملية الامتزاج التام وهذا مبين في النموذج (C) في الاشكال (١،٢،٣،4).

لاحظنا من الشكل (2) أن العيوب السطحية بدأت بلأختفاء تدريجيا بزيادة نسب الخلط من 10% واختفت عند نسبة الخلط 15% وهذا يفسر أن توزيع الجزيئات في السطح عند هذه النسبة تم بشكل تام ومنتظم من جراء التشعيع مما يجعل السطح أكثر تشابكا ومقاوم للتفكك وهذا مبين في شكل رقم (3) . لوحظ أن النموذج الأساس (vergine) أكثرها تأثرا بالتشعيع حيث بدت العيوب واضحة جدا بعد التشعيع شكل رقم(1A) وهذا يعني أن مقاومة سطح البولي أستر رزن لوحده للأشعة ضعيف وهذا يتطابق مع الأدبيات العلمية السابقة [15] حيث أن الأواصر لبولي أستر تمتلك مواقع حاوية على كروموفوم (chromophorm) أي مولدات اللون التي تعمل على تكوين مراكز نامية جديدة لها دور في تحطيم بناء أواصر الكاربون وان هذه المولدات لها القابلية على امتصاص اشعةuv مثل (-C$^{O}_{//}$-COOH) والذي يبقى هو من المواد غير المتفاعلة هو (C=C) . أن التحسين الذي حصل في نسبة الخلط(15%) يعزى إلى أن التداخل التشابكي ((interpenetration crosslink بين الرزن والمونمر كان في افضل حال عند هذه النسبة وعندما ازدادت النسبة الى (20%) أصبحت كمية من المونمر المضاف خارج شبكية التداخل بين جزيئات الرزن والمونمر مما سهل عملية تفاعل الأشعة معها وحصول عمليات التفكك والتأكسد على السطح شكل رقم (4) .

ثانيا: دراسة تأثير الأشعة فوق البنفسجية:

تم تصوير طيف النموذج البولي استرزن قبل الخلط وثم تسيجيل الطيف قبل وبعد عملية التشعيع ليكون مرجع للمقارنة مع نماذج البولي استرزن المخلوط بالمونومر الأكريلوناترايل كما في الشكل (5)وخلال تشعيع النماذج بوجود الهواء وجد ان طيف الامتصاص للرزن يظهر زيادة في الامتصاصية في منطقة الطول الموجي الاعلى من(312 nm) مما يدل على حصول تفكك في البولي استر رزن وذلك بسبب تكون مجاميع الكاربونيل(C=O) والذي يتداخل مع امتصاص الاواصر المزدوجة المتعددة (polyene) وان هذا الامتصاص يمتد نتيجة التشعيع الى اطوال

موجية تزيد عن (400 nm) . كما يلاحظ من الشكل(5)ان لون النماذج تحول من اللون الشفاف ال اللون الاصفر مما يدل على حصول تفكك في البولي استر رزن بسبب تكون مجاميع الكاربونيل والاواصر المزدوجة المتعددة ونواتج فتح حلقةالبنزين وقد أكدت هذه التغيرات دراسات سابقة لعملية التجزئة بالأكسدة الضوئية للبولي استر رزن (photo oxidative degradation)[16]. ويمكن مشاهدة ذلك في الشكل رقم(1) من الفقرة الاولى ، ومن الشكل (6) يتبين ان اضافة الاكريلوناترايل بنسبة 10%,تقلل الامتصاصية عند الطول الموجي 400 nmما يدل على نقصان تراكيز الكاربونيل والبوليين أي نقصان تفكك البولي استر رزن وزيادة ثبوتيته ومقاومتة للاشعةالفوق البنفسجية وهذا يتطابق مع الشكل(2) في دراسة مورفولوجية السطح حيث ان اضافة الاكريلوناترايل حسنت من خواص الرزن.ومن ملاحظة الشكل(7) لاحظنا بزيادة تركيز نسبة الخلط الى١٥% ان هذه الزيادة قللت من نفوذ الاوكسجين الى سطح الرزن والتي يرافقها تقليل عملية التفكك بالاكسدة الضوئي وبالتالي قللت من الامتصاصية والتي يرافقها زيادة ثبوتية الرزن باتجاه الاشعة وهذا موافق لما اشرنا الية في الفقرة الاولى شكل رقم (3) . وتبين ايضا ان هذه النسبة هي افضل نسة لتحسين الخواص وتقليل عيوب الرزن. حيث لوحظ عندزيادة تركيز المضاف الى٢٠% ان الامتصاصية بدات تزداد في الشكل رقم(8) والذي يؤكد ما اشرنا الية سابقا في شكل رقم (4) ومن خلال النتائج التي توصلنا اليها في الفقرتين الاولى والثانية ان الاكريلوناترايل سلك كمثبت محسن للخواص الرزن وكانت افضل نسبة خلط بين الرزن والمضاف عند (15%).

References

[1] H.V Boeing unsaturated polyester structure and proprieties Eleven – new York (1964)

[2]. A.BENY Cherian and Abby Thomas ”journal of elastomers and plastic” vol 35-october (2004).

[3]. A.Varada Rajulu,L.Ganga Devi.Gbaba” .”journal of reinforced plastic vol -22 (2004).

[4]. O.C. zake and Good man, S. H unsaturated polyester and vinyl star. resin hand book of thermo set plastic . 2 ed noyes publioation Westwood (1998).

[5]. A. fradet and arlaud P. unsaturated polyester in .Allen. G and be Vinton. polymer science . vol 15 . pergmon oxford (1989) .

[6]. Hietalaht : K .unsaturated polyester resin studied by philological nuclear magnetic resonance spectroscopic method licentiate thesis may 7 Helsinki (1998) .

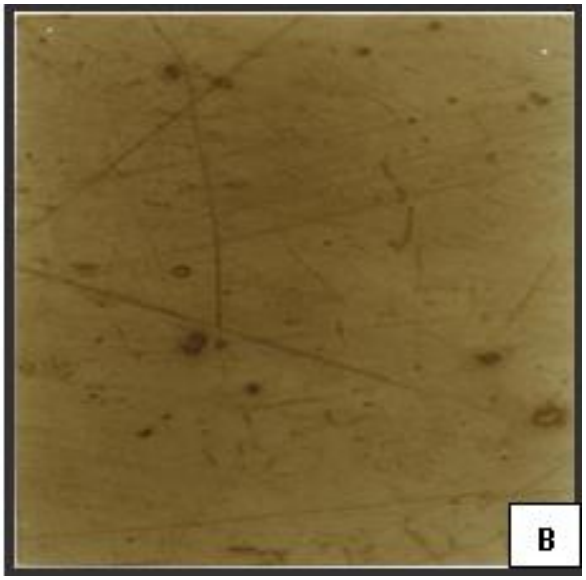
[7]. Mc Garry f. g. rubber in cross linked applied science 10- (1993) .

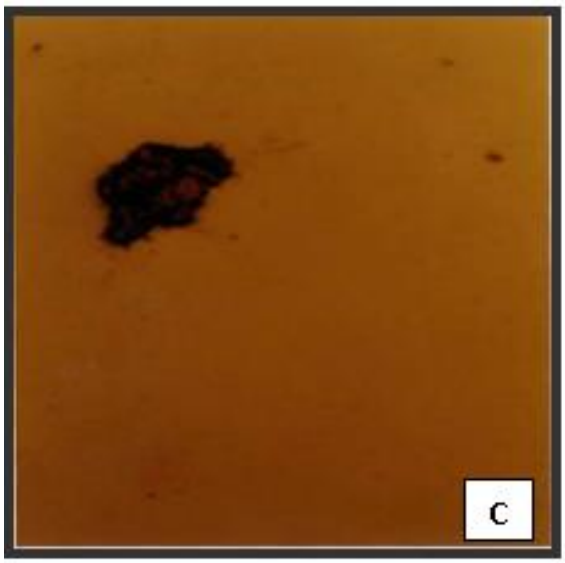
[8]. P.D. Paul .. polymer blend . vol 12 and S . Newman ed . academic press new york (1978) .

[9]. L . A utrask .. shi Z . H . polymer . Eng sic . 32 – 1824 - (1992) .

[10]. R . fayt Jerome . riteyssicp . multiphase polymers . blend and loromes Americans chemical society Washington D . c (1989) .

[11]. R .B. seymour.. long. perm environmental factors . Eng. plastics. vol 11- p . 430 (1988).





شكل رقم(1) يوضح البولي استر رزن بدون أي اضافه
A- قبل التشعيع باستخدام المجهر البصري النافذ
B- قبل التشعيع باستخدام المجهر البصري العاكس
C- بعد التشعيع بطول موجي (254nm) ولمدة (٣٠٠ساعة)

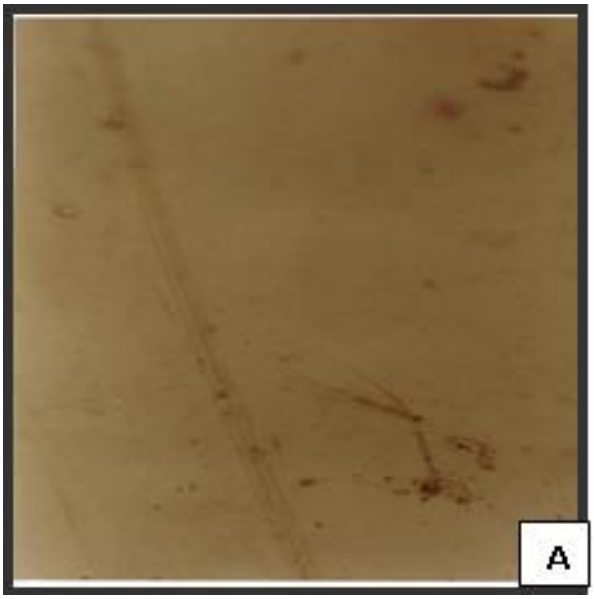
[12]. B. K - annis.. schwark. D. w – reffnen makromol chem. 190. 258. (1992).

[13]. Tiber kelen polymer degradation vonstrard veihad company inc – new York (1983).

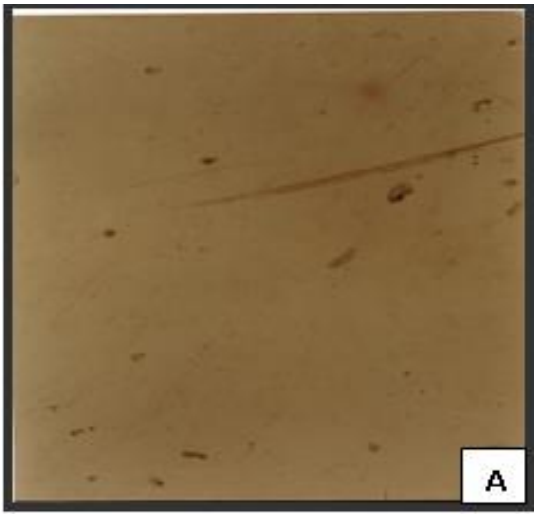
[14]. Dawinesett. j. sokolov and szhu poly int 49- 460 (2000) .

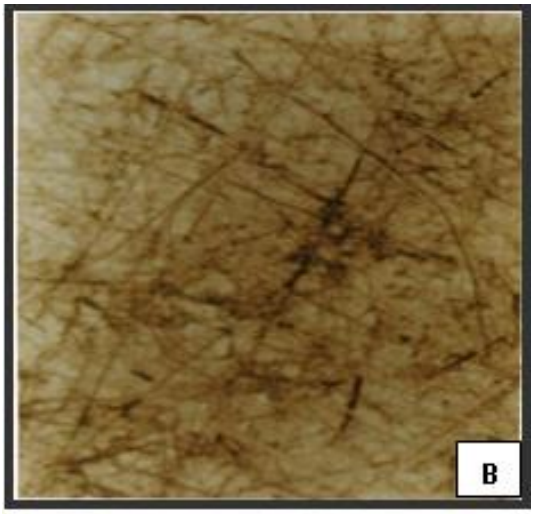
[15]. Tark. alani ph . d. thesis in characterization of physical and mechanical properties of modified (2000). unsaturated polyester Baghdad university Iraq (1996) .

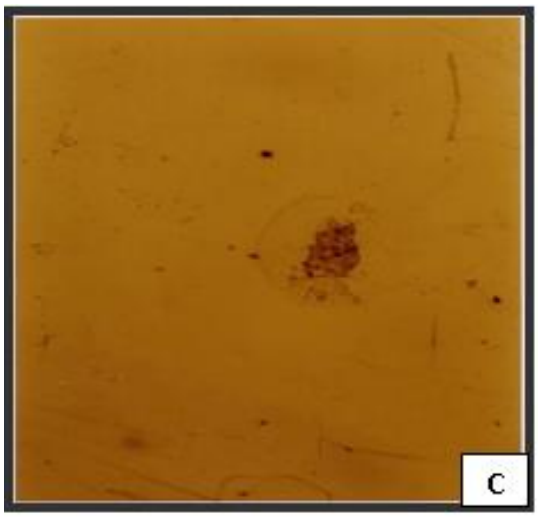
[16]. J.pospisil and S.Nespuk, prog.polym.Sci.,vol 25,p 12.



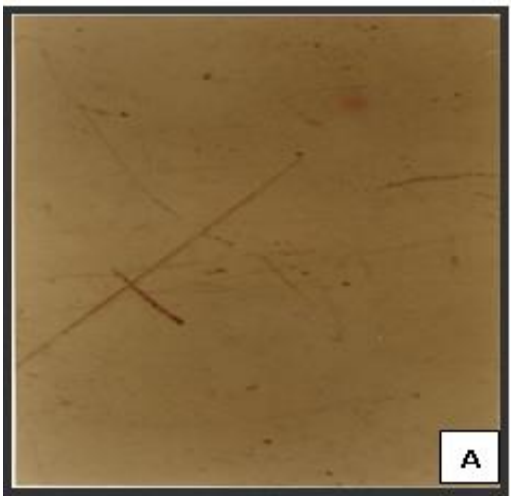
P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2007 ,(1), (2) :134-142
(JUAPS) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة
Open Access

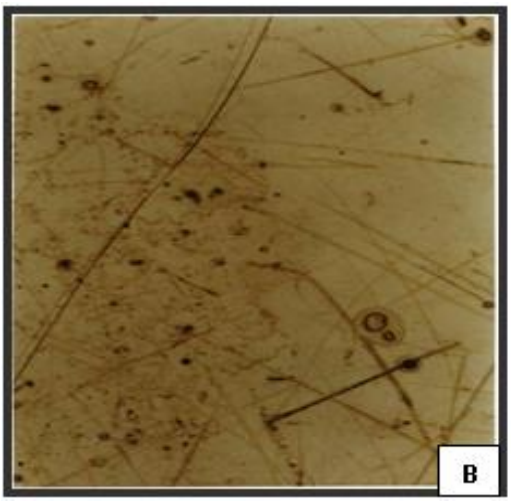


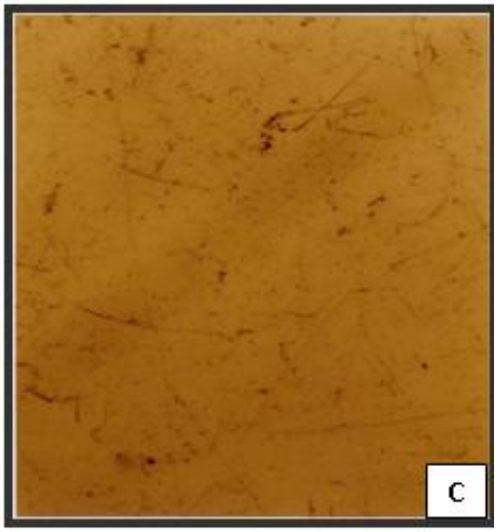




شكل رقم(2) يوضح البولي استر رزن مع مونومر الاكريلو ناترايل بنسبة(10%)
A- قبل التشعيع باستخدام المجهر البصري النافذ
B- قبل التشعيع باستخدام المجهر البصري العاكس
C- بعد التشعيع بطول موجي (254nm) ولمدة (٣٠٠ساعة)



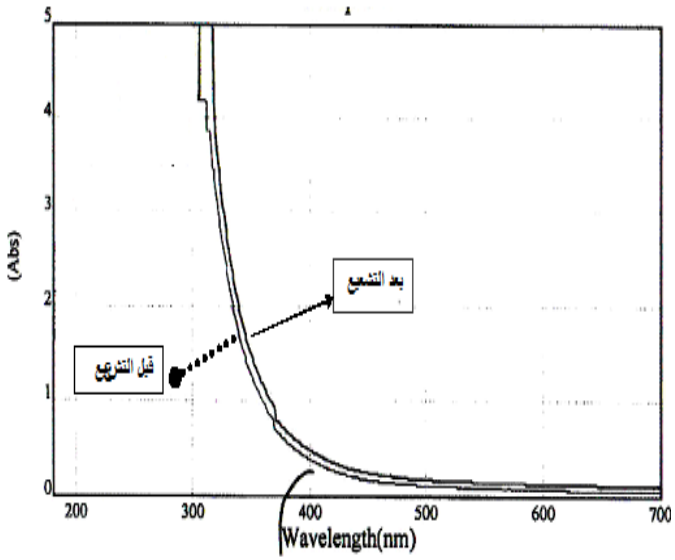




شكل رقم(3) يوضح البولي استر رزن مع مونومر الاكريلو ناترايل بنسبة(15%)
A- قبل التشعيع باستخدام المجهر البصري النافذ
B- قبل التشعيع باستخدام المجهر البصري العاكس
C- بعد التشعيع بطول موجي (254nm) ولمدة((٣٠٠ساعة)

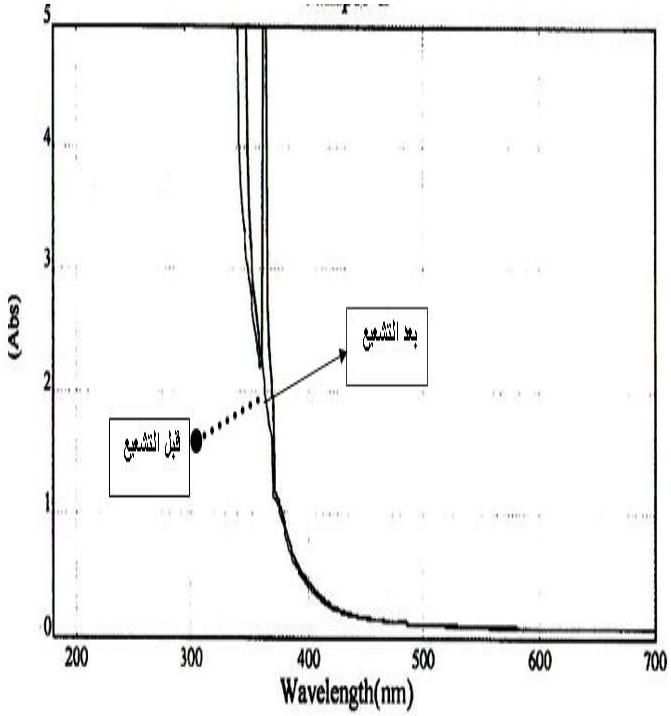
P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة Open Access
2007 ,(1), (2) :134-142

شكل رقم(4) يوضح البولي استر رزن مع مونومر الاكريلو ناترايل بنسبة(20%)
A- قبل التشعيع باستخدام المجهر البصري النافذ
B- قبل التشعيع باستخدام المجهر البصري العاكس
C-بعد التشعيع بطول موجي (254nm) ولمدة(٣٠٠ساعة)

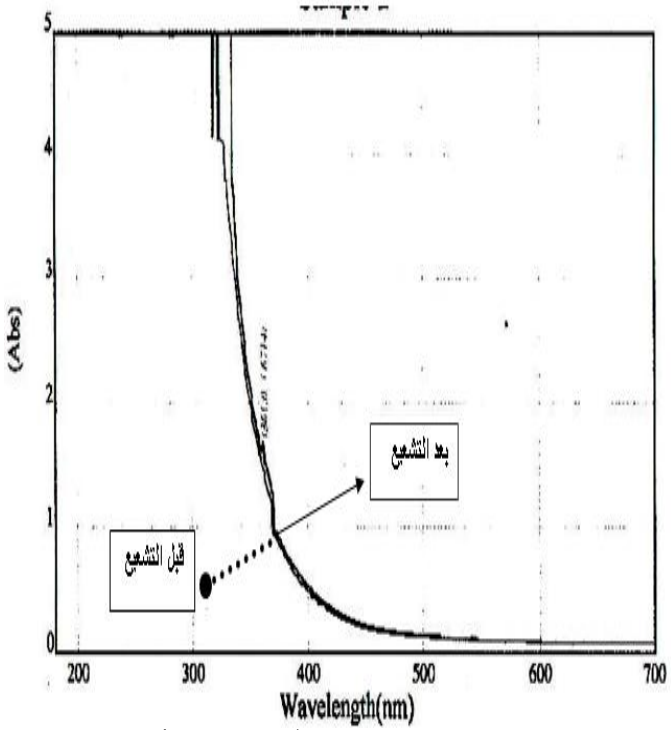


شكل رقم (5) يبين منحني الامتصاصية كداله للطول الموجي للبولي استر قبل وبعد التشعيع.

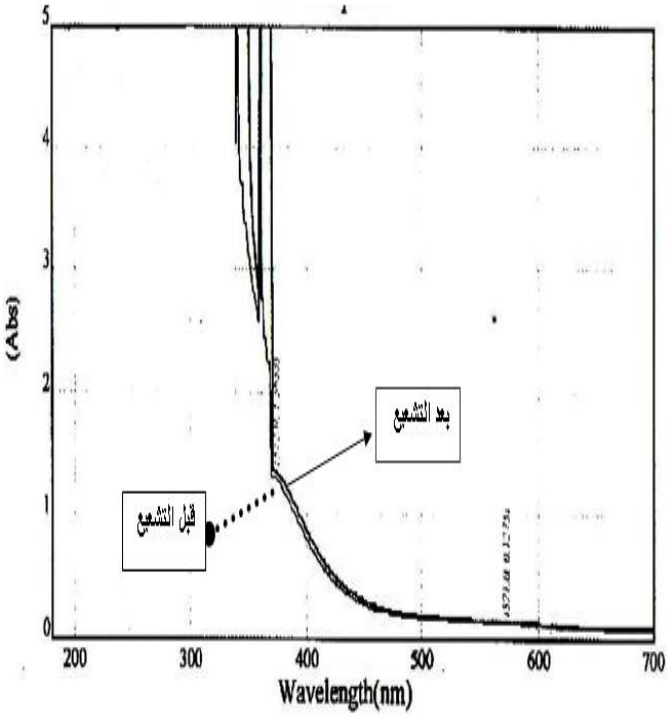
P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (JUAPS) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة Open Access
2007 ,(1), (2) :134-142



شكل رقم (6) يبين منحني الامتصاصية كداله للطول الموجي للبولي استر مضافا إليه المونومر الاكريلو ناترايل بنسبة (10%) قبل وبعد التشعيع



شكل رقم (7) يبين منحني الامتصاصية كداله للطول ألموجي للبولي استر مضافا إليه المونومر الاكريلو ناترايل بنسبة (15%) قبل وبعد التشعيع.



شكل رقم (8) يبين منحني الامتصاصية كداله للطول الموجي للبولي استر مضافا إليه المونومر الاكريلو ناترايل بنسبة (20%) قبل وبعد التشعيع.

P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة Open Access
2007 ,(1), (2) :134-142

IMPROVEMENT OF POLYESTER RESIN APPLICATION PROPERTIES BEING MIXED WITH MONOMER ACRYLONILRITE

E-mail: asmathadithi@yahoo.com

Abstract :

The aim of this reseach is to improve polyester resin application properties in resistance of weather conditions since it used for coating processes of surfaces which are faced to the sun radiation. The samples have been produced by mixing the polymer with monomer acrylonitrile at ratios (10%,15%,20%) to determine the effect of this monomer on to resistance of the surface upon optical rays. This study gives to measure the absorbance a good result of resin resistance to degradation from the mixing after exposed it to a uv.radiation with wave length254nm for300h continuously. The best mixing ratio of monomer 15%from monomer. In other hand, processes grading the oxidations on surface. Finally, these processes have been studied by using the spectral photometer obtained and transmitter - reflector optical microscope before and after irradiation.