

تأثير البلمرة الضوئية على القساوة السطحية

لبوليمر البولي استر غير المشبع

إعداد الطالب : عبد اللطيف الحسن¹

إشراف : الدكتور ماهر الابراهيم² – الدكتورة تغريد محلا³

الخلاصة :

تم في البحث الحالي دراسة تأثير البلمرة الضوئية على القساوة السطحية لبوليمر البولي استر غير مشبع (UP)، تم استخدام احدى مصادر أشعة غاما (Co^{60}) لبدء بلمرة البولي استر غير المشبع، حيث يُعد نظام بدء البلمرة عاملاً هاماً في تحديد خصائص المنتج النهائي. لذلك يمكن تحسين خصائص المنتج النهائي عن طريق استخدام نظام بدء بلمرة متقدم مثل نظام البلمرة الضوئية الإشعاعية. حيث يوفر استخدام مصادر أشعة الضوء ميزات عديدة تساهم في تحسين ظروف البلمرة. بالإضافة إلى ذلك، التغلب على بعض سلبيات نظام البلمرة الحراري التقليدي.

تم تحديد جرعة الإشعاع كمتغير رئيسي، ودراسة تأثير تغير الجرعات على القساوة السطحية للعينات المدروسة، وتحديد القيم المثلى، بالإضافة إلى مقارنة النتائج بين العينات المعالجة بالبلمرة الضوئية و نتائج العينات المعالجة بالبلمرة التقليدية. لملاحظة التغيرات في البنية المجهرية، تمت دراسة مورفولوجية السطوح للعينات باستخدام المجهر الالكتروني، أظهرت النتائج تبايناً واضحاً بالنسبة لتغير قيم جرعات التشعيع، وأعطت بعض النتائج تحسناً كبيراً، مما يشير إلى أهمية استخدام تقنيات متقدمة لتحسين ظروف البلمرة وتحسين الخصائص النهائية.

الكلمات المفتاحية : البلمرة الضوئية، أشعة غاما، بولي استر غير مشبع، القساوة السطحية.

¹ طالب دكتوراه، قسم هندسة التصميم والإنتاج، كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية، جامعة البعث

² أستاذ مساعد، قسم هندسة التصميم والإنتاج، كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية، جامعة البعث

³ مدرس، قسم هندسة التصميم والإنتاج، كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية، جامعة البعث

Effect of photopolymerization on the surface hardness of unsaturated polyester polymer

By: student. Abdullatef Alhasan⁴

Supervised by: Dr. Maher alibrahim, Dr. Taghrid mhalla

Abstract:

In the current research, the effect of photopolymerization on the surface hardness of unsaturated polyester polymer (UP) was studied. A gamma ray source (Co^{60}) was used to start the polymerization of unsaturated polyester. The polymerization initiation system is an important factor in determining the properties of the final product. Therefore, it is possible to improve the properties of the final product by using an advanced polymerization initiation system such as a photopolymerization system. The use of light sources provides many advantages that contribute to improving polymerization conditions. In addition, overcoming some of the disadvantages of the traditional thermal polymerization system.

The radiation dose rate was determined as the main variable, and study the effect of changing doses on hardness was studied. Surface level of the studied samples, and determining the optimal values.

⁴ PhD student, Department of Design and Production Engineering, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Al-Baath University.

In addition to comparing the results between samples treated with photopolymerization and the results of samples treated with traditional polymerization.

To observe changes in the microstructure, the surface morphology of the samples was studied using an electron microscope. The results showed a clear variation in relation to changing values of irradiation doses. Some of them gave good improvement. Which indicates the importance of using advanced technologies to improve polymerization conditions and improve the final properties.

Keywords: photopolymerization, gamma rays, Unsaturated polyester, surface hardness.

1 المقدمة :

يتم تشكيل المنتج النهائي لبوليمرات البولي استر غير المشبع عن طريق البلمرة بالإضافة المشتركة بالجذور الحرة (free radical copolymerization) وذلك بإذابة البولي استر غير المشبع منخفض الوزن الجزيئي (البوليمر المسبق (prepolymer)) في مونومير، مثل الستارين (ST)، بالإضافة لوجود نظام بدء تفاعل البلمرة (initiator) لتكوين الجذور الحرة، مثل استخدام البيروكسيدات، ومسرعات التفاعل (accelerator) مثل الأملاح المعدنية (الكوبالت Cobalt) أو غيرها. وهذه الطريقة الحرارية التقليدية الشائعة. هناك العديد من أنظمة بدء التفاعل المتقدمة والتي تختلف عن الطريقة التقليدية في نظام البدء، مثل أنظمة بدء ضوئية إشعاعية كأشعة الضوء وحزمة الإلكترون والموجات فوق الصوتية و أشعة غاما كما في البحث الحالي، يؤدي تفاعل البلمرة بين الروابط المزدوجة بشكل عام إلى تكوين شبكة بوليمر ثلاثية الأبعاد تعمل على تقوية المنتج، وعندها تنتقل المادة من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة، يتصف تفاعل البلمرة هذا بأنه غير عكسي إي غير قابل للرجوع بمجرد التصلب، ولا يمكن إعادة صهر المنتج [1].

يمكن تقسيم مسار البلمرة مشتركة للجذور الحرة بغض النظر عن نظام البدء المتبع إلى الفترات التالية: فترة الحث (تكوين الجذور الحرة)، وفترة الانتشار (انتشار الجذور الحرة) بما في ذلك فترة تأثير الهلام (التفاعل بين الجذور الحرة والمواد المتفاعلة التي تعطي منتجاً يمثل جذراً حراً آخر) والانتهاه أو التزجيج (إعادة اتحاد الجذور الحرة مما يؤدي إلى الأنواع المستقرة).

يتم في فترة الانتشار التحكم حركياً بتفاعل التشابك عن طريق خطوات تفاعلات الجذور الحرة وذلك وفقاً للبادئ المستخدم ونظام البدء، ويتم سلا هذه المرحلة تكوين البنية المجهرية، لذلك يلعب نظام البدء دوراً هاماً في تشكيل البنية المجهرية.

بما أن البولي استر يملك روابط غير مشبعة، وبعض جزيئات الستارين الموجودة داخل جزيئات البولي استر، فإن التفاعلات الجزيئية بينهما تشكل جسور ستارين على سلاسل بولي استر الأولية، والتي تشكل تكوينات كروية بمقياس دون مايكرومتر تدعى **ميكروجيلات (microgel)**، تظهر في وقت مبكر من التفاعل، ولها قابلية للذوبان.

لدى سلاسل البولي استر الأطول ميل أكبر لتشكل لفائف بحيث تزداد إمكانية التشابك داخل الجزيء وتكوين ميكروجيل مع الكتلة الجزيئية للبولي استر، يؤدي التفاعل الإضافي في الغالب إلى التفرع على سطح الميكروجيل ويزيد في الحجم حتى تظهر جزيئات أكبر (عناقيد ميكروجيل).

تتداخل الميكروجيلات مع استمرار التفاعل تدريجياً، وتزداد كثافة الارتباط المتبادل داخل وخارج الميكروجيلات، وبالتالي تصبح قيود الانتشار هي التأثير المهيمن. لذلك، ينقص معدل التفاعل تدريجياً وينخفض في النهاية إلى الصفر، ويتحول نظام البوليمر فجأة من سائل لزج إلى مادة صلبة حرارية، تتأثر كثافة الارتباط بكثير من العوامل، أهمها معدل البلمرة و درجة حرارة التفاعل و نظام البدء [2].

تعد أنظمة البدء الضوئي أو البلمرة المحرصة عن طريق الأشعة مجالاً علمياً يوفر ثروة من التحديات الأساسية المثيرة للباحثين التي تشمل العديد من التخصصات والتطبيقات العملية بسبب تأثيرها الإيجابي نحو تحسين ظروف تفاعلات البلمرة وبالتالي تحسين تشابك المادة.

النمو في تطبيقات البلمرة الضوئية مدفوع بالمزايا التي يوفرها استخدام الضوء، وبدلاً من النظام الحراري التقليدي وتجنب بعض سلبياته، تشمل هذه المزايا تركيبات نهائية خالية من المذيبات، ومعدلات تفاعل عالية جداً في درجة حرارة الغرفة، والتحكم المكاني في

البلمرة، ومدخلات طاقة منخفضة، وتجانس في البنية، وعدم الحاجة لبادئ ومحفز تفاعل البلمرة في بعض تطبيقات البلمرة التي تستخدم أشعة عالي الطاقة، وتعدد استخداماتها.

تشمل تقنية (photopolymerization) تلك التفاعلات الكيميائية والفيزيائية للمواد العضوية الحساسة للضوء (تتغير خصائصها عند تعرضها لإشعاع الضوء) والتي تبدأ عن طريق تطبيق الإشعاع الكهرومغناطيسي، عادةً ما يتم استخدام الأشعة فوق البنفسجية (UV) أو المرئية أو الأشعة تحت الحمراء (IR) لبدء تفاعلات ويمكن استخدام مصادر طاقة أعلى بطول موجي أقصر مثل أشعة غاما كما في موضوع بحثنا [3].

2 الدراسات المرجعية:

نستعرض موجز لأهم الدراسات المرجعية المتعلقة بموضوع البحث وفق الآتي:

- في عام 2022 وأثناء العمل في هذا البحث درس Qiufeng Mo, Yifeng Huang وزملائهم استخدام تقنية المعالجة بالميكروويف للبولى استر غير المشبع و دراسة تأثير طاقة الميكروويف ووقت المعالجة بالميكروويف على خصائص البوليمر البولى استر غير المشبع، وخلصت الدراسة إلى أن المعالجة بالميكروويف كانت أسرع بكثير من المعالجة الحرارية، وحصل المركب المعالج بالميكروويف على كثافة تشابك أعلى وخصائص ميكانيكية أفضل.

- في عام 2009 درس M.A. Hussein وزملائه مزايا وقيود الموصلية الكهربائية كطريقة لرصد التفاعل التشابك لبوليمر البولى استر غير المشبع (UP) المعالج بالإشعاع المؤين، و مقارنة النتائج بالطرق غير الكهربائية مثل تحليل الاستخلاص والمسعر التفاضلي الحراري (DSC)، ولم يتطرق البحث إلى دراسة الخصائص الميكانيكية [4].

- في عام 2008 درس Irina Puc, Tanja Jurkin التشابك الإشعاعي (أشعة غاما) والتشابك ما بعد الإشعاع لاثنتين من أنواع بوليمرات البولي استر غير المشبع (UP) isophthalic و orthophthalates. باستخدام أطياف NMR و DSC و تحليل الاستخراج بالمذيب. أظهرت الدراسة زيادة كبيرة بعد التشعيع في مدى الترابط UP [5].
- كانت لنفس الباحثين Irina Puci, Tanja Jurkin في عام 2006 دراسة لتشابك بعد التشعيع لعينات من بوليمرات البولي استر غير المشبع (UP) المشعة لجرعات مختلفة. تم تقييم حساسية ثلاثة تقنيات تجريبية، تم الكشف عن التغييرات الأكثر جوهرية عن طريق المسح الحراري التفاضلي (DSC)، كانت حساسية الاختبار الطيفي FTIR هي الأقل حساسية [6].
- في عام 2004 درس Dae Su Kim, Woo Hyun Seo تأثير العلاج بالأشعة فوق البنفسجية على الخصائص الميكانيكية لبوليمر أكريلات البوليستر، وأظهرت النتائج تحسن في الخصائص الميكانيكية للمادة المدروسة عند قيم معينة [7].
- في عام 2018 درس Karine Gautier وزملائه خصائص المعالجة للبولي استر غير المشبع المقوى بالألياف الزجاجية المعالج بالأشعة فوق البنفسجية على الخصائص الميكانيكية ومن ضمنها القساوة السطحية ومقارنتها بالمعالجة التقليدية، تبين أن المعالجة الكيميائية الضوئية يمكن أن تؤدي إلى مركب عالي الأداء شريطة أن يتم التحكم في خطوات التحضير بشكل جيد [8].

3 أهمية البحث:

خلال مطالعتنا للدراسات المرجعية نلاحظ بأن الخصائص الميكانيكية ومن ضمنها القساوة السطحية لم تأخذ حقها بشكل جيد وخاصة فيما يتعلق ببوليمر البولي استر غير المشبع المعالج بالبلمرة الضوئية، كون هذا المادة منتشرة في الصناعات المحلية وبسبب العديد من المزايا التي توفرها خصائص هذه المادة. أصبح البحث في تحسين خصائصها الميكانيكية وخاصة القساوة السطحية أمراً بالغ الأهمية. وذلك عن طريق استخدام طرق متقدمة مثل استخدام نظام البلمرة ضوئية (نظام بدء إشعاعي ضوئي) في بلمرة البولي استر غير المشبع.

4 هدف البحث:

دراسة تأثير البلمرة الضوئية لبوليمر البولي استر غير المشبع على القساوة السطحية مع مقارنة النتائج بطريقة البلمرة التقليدية.

5 المواد المستخدمة وطرق البحث:

إن المادة الأساسية في هذا البحث هي بوليمر البولي استر غير المشبع (unsaturated polyester resins (UPS) وهو بوليمر أولي (prepolymer) من النوع (isophthalic) والمصنع من قبل شركة (SIR)، لونه أصفر شفاف ويكون على شكل سائل شديد اللزوجة، مخفف بمونومير البولي ستارين بنسبة 35%.

5.1 تحضير المادة:

يتم تحضير المادة للمعالجة بأشعة غاما وذلك بخلط البوليمر الأولي البولي استر غير المشبع مع المونومير الستارين بنسبة 35% و بدون إضافة مواد المساعدة (البادئة والمسرعة للتفاعل) وذلك بخلاف المعالجة التقليدية، تتبع المعالجة الضوئية الإشعاعية

نفس مراحل وخطوات التفاعل في المعالجة التقليدية، مع الاختلاف في نظام البدء وطريقة إضافة المادة، حيث تضاف المادة على مرحلة واحدة في طريقة المعالجة الضوئية، يتم اخراج العينات من قالب بعد ساعة من انتهاء التشعيع للتأكد من إتمام تصلب المادة، ووضعهم في صندوق مظلم للحفاظ على خصائص المادة بعد التشعيع وذلك لاستكمال إجراء الاختبارات عليهم، وتم ترميز العينات بحسب قيم الجرعة.

يتم تحضير البولي استر غير المشبع للمعالجة التقليدية بتخفيفه بمونومير الستارين (ST) بنسبة 35%، وذلك بخلطه لمدة 30 دقيقة، أثناء الخلط يتم إضافة مسرع (accelerator) التفاعل (الكوبالت Cobalt) بنسبة 1.5%. وأثناء عملية تشكيل العينات يتم إضافة مادة بادئة للتفاعل (initiator) وهو عبارة عن بيروكسيد عضوي يتفكك ليعطي الجذور الحرة وذلك بنسبة 1.5%. والخلط جيداً باستخدام خلاط كهربائي لمدة دقيقتين لتجانس المادة قدر الإمكان، حيث يتم الحذر من إضافة المسرع مع البادئ معاً لتجنب حدوث الاشتعال أو الانفجار.

5.2 تحضير القالب:

يتم تحضير العينات للمعالجة الضوئية الإشعاعية في قالب بلاستيكي بأبعاد طبقاً للمواصفة (ASTM (D25839). أما ما يخص المعالجة التقليدية فتم تجهيزها في قالب من الفولاذ المطلي بالتوتياء بالأبعاد القياسية نفسها ومجهز بلواظ.



الشكل 5-1: قالب تحضير العينات للمعالجة الإشعاعية

5.3 الأشعة المستخدمة وآلية التشعيع:

تم اجراء التشعيع على جهاز التشعيع بأشعة غاما في قسم تكنولوجيا الإشعاع في هيئة الطاقة الذرية السورية و ذلك وفق المواصفات في الجدول التالي:

الجدول 5-1: مواصفات جهاز أشعة غاما المستخدم

Co ⁶⁰	مصدر الإشعاع
12	معدل الإشعاع (KGy/h)
~1	مساحة التعرض الكلية للإشعاع m ²

يتم وضع القالب الذي يحتوي على العينات في مكان المخصص للتشعيع، وفي درجة حرارة الغرفة، وفقاً للتجارب الاولية التي تم اجراءها وكذلك وفقاً للدراسات المرجعية تم تحديد الجرعات التالية (6, 9,12,15,18,24 kGy)، حيث جرعة الإشعاع هو المتغير الوحيد في هذا البحث، مع العلم انه تم اجراء جميع الاختبارات بعد الانتهاء من التشعيع بثلاثة أيام.

(الغراي (Gy) هي وحدة النظام الدولي للجرعة الممتصة، وهي كمية الطاقة الإشعاعية المترسبة في المادة المشعة، ويساوي 1 غراي (Gy) $= 1 \text{ j/kg}$ ، حيث تتلقى جميع أجزاء القالب نفس الجرعة.

ويشير معدل الجرعة إلى زمن التعرض للإشعاع، حيث يعطي مصدر الإشعاع معدل 12 KGy في الساعة، على هذا الأساس تبقى العينات لزمن محدد لتحقيق الجرعة المطلوب لكل عينة.

إن جهاز التشعيع هو عبارة عن غرفة تحتوي على المشعات وتوضع العينات المراد تشعيها بشكل مباشر أمام المشعات وعلى بعد 1.5 متر تقريباً، ويتم نقل المواد المراد تشعيها بواسطة سير ناقل يسير وفق مسار محدد ويقاد بواسطة آلية تحكم أوتوماتيكية على حسب زمن وجرعة التشعيع، وذلك بعيداً عن تدخل العنصر البشري بشكل مباشر، حيث يؤخذ التدابير الأمن والسلامة اللازمة لعملية التشعيع، وعند الحاجة لدخول الفنيين إلى داخل غرفة التشعيع، تسحب المشعات نحو الأسفل تحت غرفة التشعيع، حيث يوجد حوض ماء يمنع انتشار الأشعة، (لذلك لا يمكن توثيق عملية التشعيع بشكل مباشر مثل تصوير العينات أثناء التشعيع حرصاً على سلامة الأجهزة و الأشخاص) ويتم رفع وتنزيل المشعات وفق آلية رفع وتنزيل، يوضح الشكل المجسم التالي آلية التشعيع.



الشكل 5-3: شكل مجسم لغرفة التشعيع

5.4 منهجية العمل :

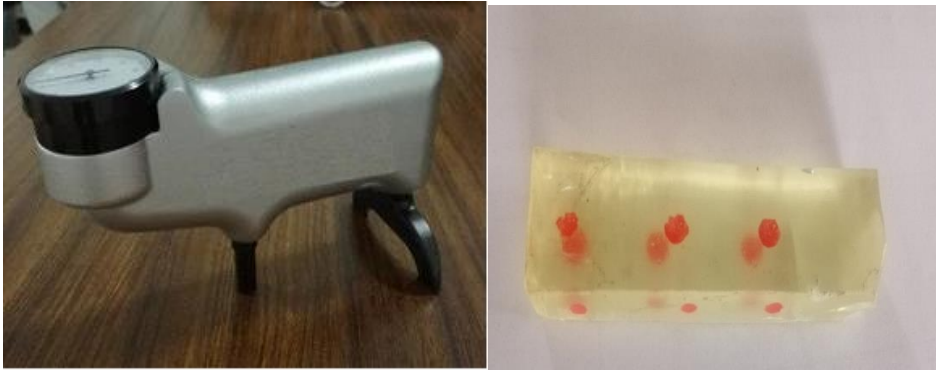
لدراسة تأثير المعالجة الضوئية الإشعاعية على خصائص البولي استر غير المشبع بشكل مفصل، تم في بداية الأمر اجراء العديد من التجارب الاولية لتحديد مجال الجرعة المناسبة التي سيتم دراستها لاحقاً، حيث تؤثر قيمة الجرعة بشكل كبير على خصائص المادة كما تم دراساته في العديد من الأبحاث المتعلقة بتأثير الأشعة على البوليمرات بشكل عام [10]، [9]، حيث تطبيق جرعات مرتفعة يؤثر بشكل سلبي على خصائص المادة ويؤدي إلى تدهور بنية البوليمر، وكذلك الجرعات المنخفضة قد لا تكون كافية لبدء البلمرة.

بعد تشيع العينات تمت دراسة خصائص المادة من خلال اختبار القساوة السطحية و دراسة البنية المجهرية باستخدام المجهر الالكتروني (SEM).

6 الاختبارات :

6.1 اختبار القساوة (hardness):

تم قياس صلابة العينات بواسطة جهاز قساوة Barcol. تم تحضير عينات صلابة بأبعاد طبقاً للمواصفة ASTM (D25839) ، وسماكة العينات 10 مم وكانت نقاط القياس في منتصف كل سطح، حيث تم إجراء اختبار القساوة السطحية للسطح الامامي المعرض للإشعاع والسطح الخلفي وفي المنتصف لملاحظة تأثير المعالجة بالإشعاع على القساوة السطحية من جميع جهات العينة، واخذ أكثر من قراءة لكل سطح للتأكد من صحة النتائج. وكذلك تم إجراء الاختبار ذاته للعينة المعالجة بالطريقة التقليدية.



الشكل 6-1: جهاز قياس قساوة ونقاط قياس القساوة على العينات

6.2 اختبار المجهر الإلكتروني (SEM).

تمت دراسة سطوح العينات (Morphological study) على المجهر الإلكتروني (Tuscan) ضمن مخابر قسم الفيزياء في هيئة الطاقة الذرية السورية. وكانت نسبة التكبير (5000) مرة.

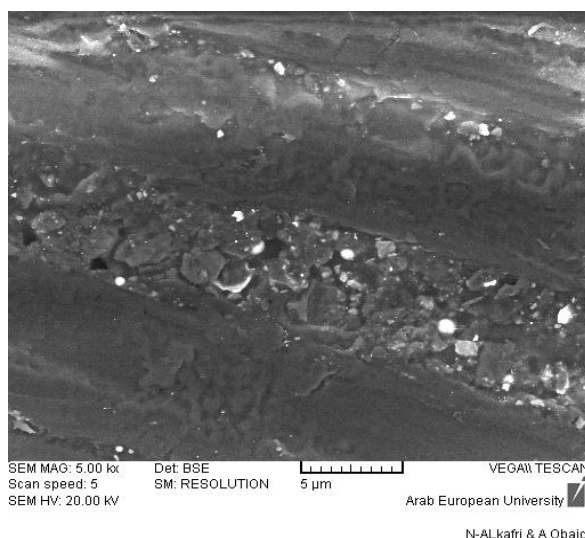


الشكل 6-2: المجهر الإلكتروني (SEM)

7 النتائج والمناقشة:

7.1 نتائج اختبار التصوير المجهر الإلكتروني (SEM):

يظهر في الشكل (1-7) صور مجهرية لعينات من البولي استر غير المشبع معالجة بالطريقة التقليدية. تبين سطحاً غير متجانس، ويظهر بعض الشقوق الميكروية و انتشارها على طول محور نمو الشقوق، مما يشير إلى الطبيعة الهشة ل UP، وهذا ما جاء في الكثير من الأبحاث [11] ، وهذا يتفق أيضاً مع الكثير من الدراسات، التي أشارت إلى صعوبة تجانس البنية في المعالجة التقليدية بسبب تعدد المكونات وصعوبة الخلط المتجانس مما يؤثر على تجانس عملية البلمرة على كامل المادة[5].

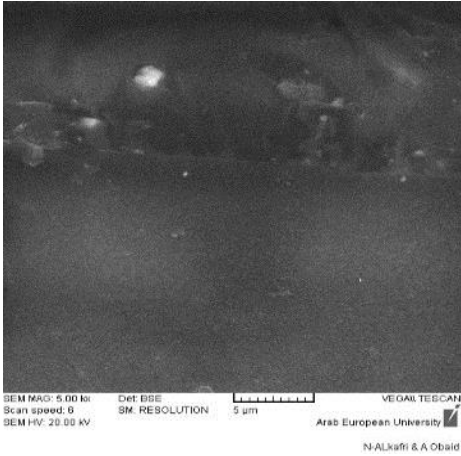


الشكل 1-7: صور مجهرية لعينات من البولي استر معالج بالطريقة التقليدية

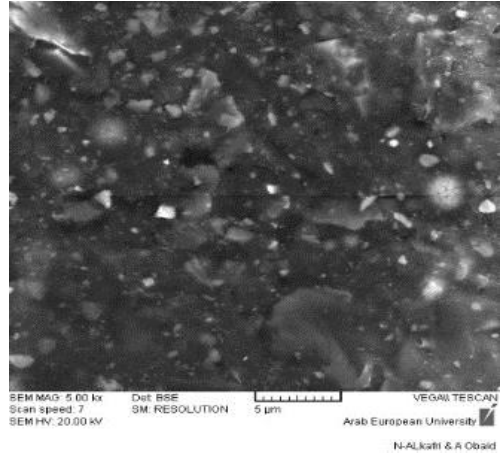
يوضح الشكل (2-77) سطوح العينات المعالجة بالطريقة الضوئية الإشعاعية. عند العينة 6 نلاحظ وجود قطرات سائل تشبه الزيت يشير إلى أن السطح لا يزال يحتوي

على القليل من قطرات سائلة داخل مصفوفة البوليمر. يمكن أن تُعزى هذه القطرات إلى وجود مادة ستارين ومصفوفة بوليمر غير معالجة والتي تعتبر مؤشراً على أن قيمة الجرعة عند هذه العينة لم تكن كافية وأن البوليمر لم تتم معالجته بالكامل وانه في مرحلة بعيدة قليلاً من انتهاء تفاعلات البلمرة. وهذا ما فسرتة بعض الدراسات [14]. ونفس الأمر يظهر بشكل مشابه في صورة العينة 9 ولكن بدرجة أقل، حيث نلاحظ أن البنية بدأت تتجانس وهذا يدل على تحسن البلمرة و تصلب أكثر للمادة.

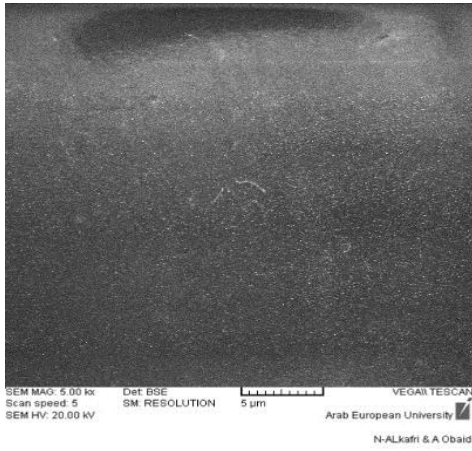
يلاحظ في العينات 12 حتى العينة 21 نلاحظ تجانس سطوح العينات بدرجة كبيرة، حيث أن زيادة جرعة التشعيع، تتلقى المادة طاقة أكبر وتزداد درجة حرارتها وتتفكك الجذور الحرة أكثر وتتحفض قيود الانتشار، وتصبح البلمرة على كامل المادة بشكل متجانس أكثر [7], [8].



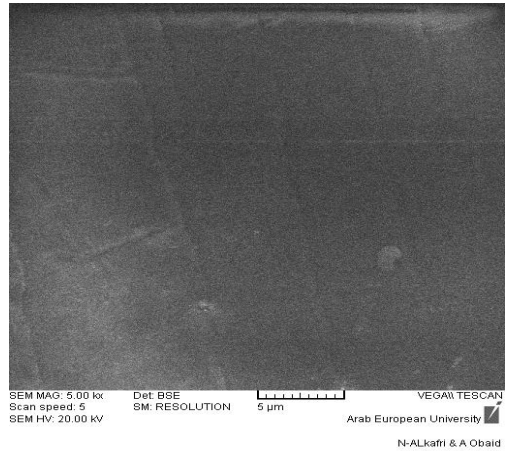
(b) صورة مجهرية لسطح لعينة 9



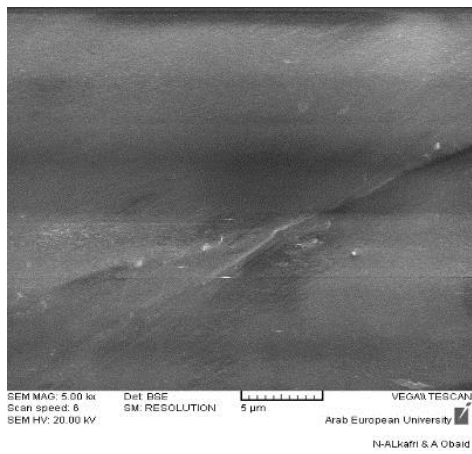
(a) صورة مجهرية لسطح العينة 6



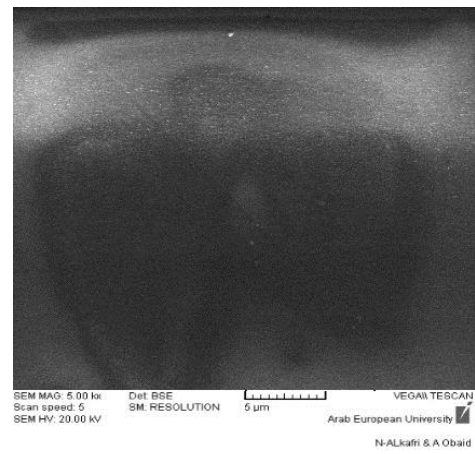
(d) صورة مجهرية لسطح العينة 15



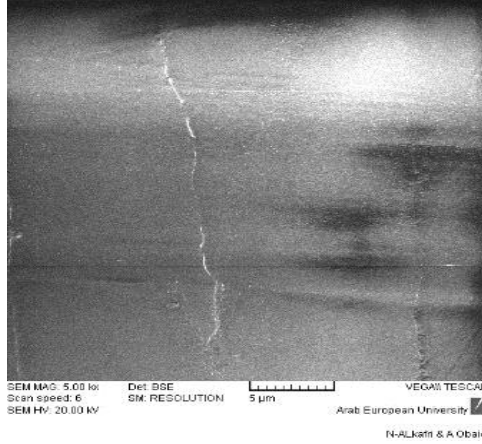
(c) صورة مجهرية لسطح العينة 12



(f) صورة مجهرية لسطح العينة 21



(e) صورة مجهرية لسطح العينة 18



(g) صورة مجهرية لسطح العينة 24

الشكل 7-2: صور مجهرية لعينات من البولي استر معالج بالطريقة الإشعاعية

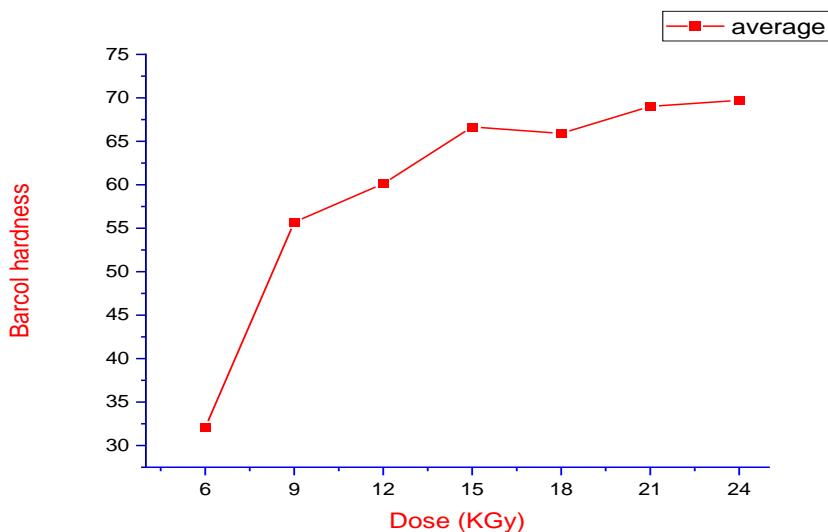
نلاحظ في العينة 24 وجود بعض الشقوق الميكروية المنتشرة على السطح. وهذا يدل على أن ازدياد قيمة الجرعة بشكل كبير يزداد معدل التسخين بشكل كبير و بالتالي ازدياد معدل البلمرة بشكل كبير و بالتالي ازدياد فعالية قيود انتشار الجذور الحرة وبقاء بعض الروابط غير المتفاعلة وينتج مايسمى البلمرة المبكرة، ويمكن أن ينتج عن ذلك فصل الطور بين حدود مناطق المتفاعلة أو الغير متفاعلة. وأدت إلى تشكل شقوق مكروية [11].

7.2 نتائج اختبار القساوة (hardness):

يبين الشكل (7-3) منحنى متوسط نتائج اختبار القساوة (Barcol) لجميع العينات المدروسة. وبلغت متوسط القساوة لعينات المعالجة الإشعاعية على مقياس القساوة (Barcol) ضمن المجال (55-70) باستثناء العينة 6. كما نلاحظ من الشكل تحسن القساوة مع ازدياد قيمة جرعة التشعيع. عند العينة 6 بلغت متوسط القساوة تقريبا 31.5.

عند هذه الجرعة لم تكتمل تشكيل الشبكة الثلاثية و حتى عند فحص العينة فيزيائياً يتبين بعض الليونة وقابلية للانحناء قليلاً باليد وهذا يشير إلى تصلب غير مكتمل. وهذا تبين بالبنية المجهرية لهذه العينة.

تزداد القساوة مع ازدياد قيمة الجرعة باستمرار. وتكون القيم متقارب أكثر في الجرعات التشعيع المرتفعة (15,24) وذلك بسبب تحسن معدل التفاعل وازدياد نمو المكروجيلات وبالتالي ازدياد كثافتها مما يحسن قيم القساوة السطحية مع ازدياد جرعات الإشعاع. كما لاحظنا في الصور المجهرية عند سطوح للعينات عند الجرعات المرتفعة كيف كانت البنية السطحية أكثر تجانساً وهذا يدل على تماسك جيد في البنية [15].



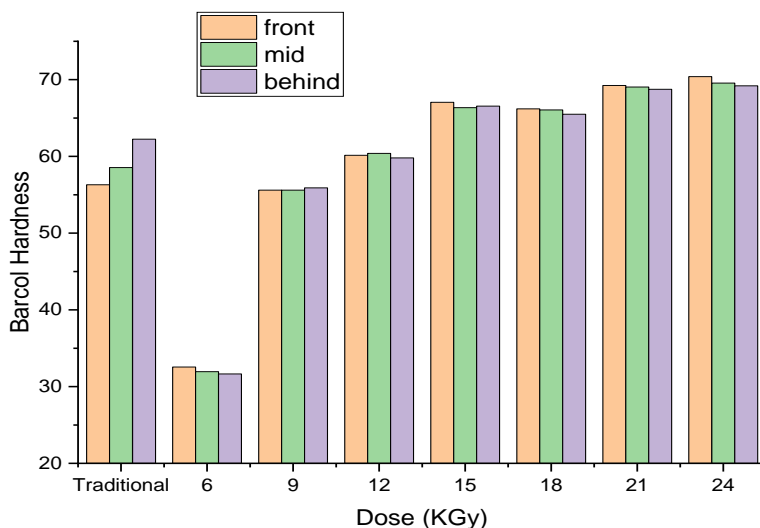
الشكل 7-3: منحنى متوسط القساوة للعينات تبعاً لتغير قيم جرعة الإشعاع

ما يهمننا أيضاً في اختبار القساوة هي دراسة القساوة عند الأوجه الثلاثة. الوجه المقابل للأشعة بشكل مباشر و الوجه الجانبي و الوجه الخلفي الأبعد عن الأشعة.

نلاحظ بشكل عام في الشكل (7-4) تقارب القيم بشكل كبير في مختلف الأوجه لجميع العينات المعالجة إشعاعياً. وهذا ما يثبت تجانس البنية الناتجة عن المعالجة الإشعاعية. حيث أن التشعيع بأشعة غاما يمكن ان يؤثر على العينة بشكل متساوي بسبب الطاقة العالية جدا وبالتالي عملية بدء البلمرة متساوية إلى حد كبير في جميع نقاط العينة. وبالتالي قيم قساوة متقاربة في جميع الأوجه. ومن جهة آخرا يوفر الإشعاع الكهرومغناطيسي بدءاً ثابتاً ومستمراً وقدر أشعة غاما على الاختراق الكبير للمادة بسبب الطاقة الكبيرة التي تحملها مما يمكن أن نتجاهل التأثير الناتج عن اختلاف السماكة إلى حد معين. وهذه ميزة أخرى تميز المعالجة الإشعاعية عن التقليدية [13]. حيث ظهر بشكل واضح تفاوت النتائج على مختلف الأوجه للعينة المعالجة بشكل تقليدي. وبلغت قيمة القساوة في الوجه الامامي 63.5 بينما على الوجه الجانبي 58.5 وفي الخلف 56 وهذا يدل على عدم تجانس البنية واختلاف في الخصائص. وهذا أثبتته عدة دراسات. ويعزى هذا الاختلاف إلى أن المعالجة التقليدية تتم تحضير العينة على مراحل و طبقات وخصوصاً في السماكات الكبيرة. وبالتالي تختلف مراحل البلمرة في كل طبقة باختلاف درجات الحرارة [12].

يتميز البولي استر غير المشبع من جهة آخرا بموصلية حرارية ضعيفة وبالتالي لا يمكن معالجة البولي استر غير المشبع بشكل متساوي من الداخل إلى الخارج وبالتالي يمكن أن تختلف خصائص العينة المعالجة بالطريقة التقليدية في كل وجه على عكس العينات المعالجة بالطريقة الإشعاعية [12].

بالإضافة إلى ذلك فإن اختلاف طريقة البدء يلعب دورا كبيرا في خصائص لمادة حيث يرافق المعالجة التقليدية تفكك البادئ الكيميائي وينتج عن البلمرة عملية طاردة للحرارة مما يسرع من عملية تفكك البادئ الحراري بشكل مستمر تزامناً مع عملية ارتفاع درجة الحرارة التي تساعد على تفكك الروابط المزدوجة بشكل أسرع، مما يؤدي إلى عدم انتظام العملية. في المقابل، عند التشعيع، لا يؤثر ارتفاع درجة الحرارة المماثل على تركيز الجذور الحرة التي تبدأ البلمرة، ويتم تحديد تركيزها بشكل أساسي من خلال قيمة جرعة الإشعاع. وبالتالي، يمكن أن يتيح بدء الإشعاع الكيميائي الحصول على تحكم أكثر دقة وتجانس في البلمرة خلال أي فترة زمنية مطلوبة، وهو أمر يصعب تحقيقه في البدء التقليدي. وهذا الأسباب تجعل من الصعب الحصول على بنية وخصائص متجانسة في المعالجة التقليدية [16].



الشكل 4-7: قيم القساوة على الأوجه الثلاثة لجميع العينات

8 الاستنتاجات والتوصيات:

8.1 الاستنتاجات :

- إن البلمرة الضوئية بأشعة غاما عند الجرعة (21 KGy) أعطت أفضل قساوة سطحية بدون ظهور عيوب في البنية، وهي تمثل القيمة المثلى.
- تحسن قيمة القساوة السطحية عند استخدام طريقة البلمرة الضوئية الإشعاعية مقارنة بالمعالجة التقليدية الحرارية عند الجرعات (24-15 KGy).
- إن تحسن قيمة القساوة السطحية في البلمرة الضوئية الإشعاعية ناتج عن تحسن ظروف البلمرة و بالتالي تحسن خصائصها.
- تحقق البلمرة الضوئية بأشعة غاما معدل انتاج أعلى من البلمرة التقليدية، وذلك لأن تحضر العينات في البلمرة الضوئية يتم في مرحلة واحدة بسبب قدرة أشعة غاما الكبيرة على الاختراق، بينما في المعالجة التقليدية يتم تحضير العينات على عدة طبقات بفواصل زمنية.

8.2 التوصيات :

- إن نتائج هذا البحث تبرز أهمية استخدام التقنيات المتقدمة لمعالجة بوليمر البولي استر غير المشبع، ويشجع المستثمرين والصناعيين في هذا المجال على استثمار التقنيات المتوفرة وادخالها ضمن عمليات التصنيع، خاصة كونها تدخل في العديد من الصناعات المحلية، يمكن أن نلخص أبرز التوصيات التي يجب أخذها بعين الاعتبار عند الخوض في هذا المجال، لإعطاء قيمة إضافية لعملية البلمرة الضوئية ونتائج أكثر دقة:
- استخدام القيم المثلى التي توصلنا إليها في التطبيق العملي وفي الدراسات اللاحقة التي تبحث في هذا المجال.
 - ادخال أنظمة التحكم الرقمية لسهولة التحكم ببارامترات عملية المعالجة مثل جرعة أو زمن الشعاع.

References:

- [1] G. G. Odian, *Principles of polymerization*, 4th ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2004.
- [2] A. B. Scranton, C. N. Bowman, R. W. Peiffer, American Chemical Society, and American Chemical Society, Eds., *Photopolymerization: fundamentals and applications*. in ACS symposium series, no. 673. Washington, DC: American Chemical Society, 1997.
- [3] K. D. Belfield and J. V. Crivello, Eds., *Photoinitiated Polymerization*, vol. 847. in ACS Symposium Series, vol. 847. Washington, DC: American Chemical Society, 2003. doi: 10.1021/bk-2003-0847.
- [4] I. Puci, 'Radiation crosslinking and liquid-liquid transitions in unsaturated polyesters', p. 12, 2009.
- [5] I. Pucić and T. Jurkin, 'Radiation and postirradiation crosslinking and structure of two unsaturated polyester resins', *Polym. Eng. Sci.*, vol. 48, no. 9, pp. 1768–1777, Sep. 2008, doi: 10.1002/pen.21143.
- [6] T. Jurkin and I. Pucić, 'Post-irradiation crosslinking of partially cured unsaturated polyester resin', *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 75, no. 9, Art. no. 9, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.radphyschem.2006.04.001.
- [7] D. S. Kim and W. H. Seo, 'Ultraviolet-curing behavior and mechanical properties of a polyester acrylate resin', *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 92, no. 6, pp. 3921–3928, Jun. 2004, doi: 10.1002/app.20422.

- [8] H. Basma and I. Ahmad, 'Free radical photopolymerization process for fiber-reinforced.pdf'. Polym Adv Technol, 2018.
- [9] B. I. Kharisov, 'Radiation Synthesis of Materials and Compounds', p. 581, 2013.
- [10] D. Abellache, A. Lounis, K. Taïbi, and A. A. Bin Mohamed, 'Contribution To Degradation Study, Behavior Of Unsaturated Polyester Resin Under Neutron Irradiation', presented at the NEUTRON AND X-RAY SCATTERING IN ADVANCING MATERIALS RESEARCH: Proceedings of the International Conference on Neutron and X-Ray Scattering—2009, Kuala Lumpur (Malaysia), 2010, pp. 135–139. doi: 10.1063/1.3295584.
- [11] I. Pucić and F. Ranogajec, 'Phase separation during radiation crosslinking of unsaturated polyester resin', *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 67, no. 3–4, pp. 415–419, Jun. 2003, doi: 10.1016/S0969-806X(03)00077-X.
- [12] Q. Mo *et al.*, 'Study on Microwave Curing of Unsaturated Polyester Resin and Its Composites Containing Calcium Carbonate', *Polymers*, vol. 14, no. 13, Art. no. 13, Jun. 2022, doi: 10.3390/polym14132598.
- [13] A. Adeodu, 'Comparism of Cure Modeling of Unsaturated Polyester Based Composites Using Microwave and Autoclave Assisted Hand Lay-Up Process in Cylindrical Mould', *Adv. Mater.*, vol. 4, no. 3, p. 59, 2015, doi: 10.11648/j.am.20150403.13.

- [14] Hussein, 'Real-Time Cure Monitoring of Unsaturated Polyester Resin from Ultra-Violet Curing', *J. Res. Updat. Polym. Sci.*, Nov. 2012, doi: 10.6000/1929-5995.2012.01.01.5.
- [15] C. Albano, R. Perera, and P. Silva, 'Effects of gamma radiation in polymer blends, in composites with micro and nano fillers and in functionalized polyolefins', p. 26, 2010.
- [16] A. R. Rahmat and R. J. Day, 'Curing Characteristics of Unsaturated Polyester/aramid Reinforced Composite: Microwave vs. Thermal Energy', *J. Teknol.*, vol. 39, no. 1, pp. 83–96, Dec. 2003, doi: 10.11113/jt.v39.444.