

تأثير البلمرة الضوئية لبوليمر البولي استر غير المشبع على مقاومة الانحناء

إعداد الطالب : عبد اللطيف الحسن¹

إشراف : الدكتور ماهر الابراهيم² - الدكتورة تغريد محلا³

الخلاصة :

تم في البحث الحالي دراسة تأثير البلمرة الضوئية على مقاومة الانحناء 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، ممكن 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 تحدد معدل جرعة الإشعاع كمتغير رئيسي، وتم تحديد مجال معدل الجرعات ابتداءً من الحد الأدنى (6 K Gy/h) وازيادة (3 K Gy/h) في كل مرة

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

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

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

حتى الوصول للجرعة العظمى (24 KGy/h)، ودراسة تأثير تغيير الجرعات على مقاومة الانحناء للعينات المدروسة، وتحديد القيم المثلى. بالإضافة إلى مقارنة النتائج بين العينات المعالجة بالبلّمة الضوئية ونتائج العينات المعالجة بالبلّمة التقليدية. أظهرت النتائج تبايناً واضحاً بالنسبة لتغيير قيم الجرعات. وأعطت بعض النتائج تحسناً كبيراً بمقاومة الانحناء. مما يشير إلى أهمية استخدام تقنيات متقدمة لتحسين ظروف البلّمة وتحسين الخصائص النهائية.

الكلمات المفتاحية : البلّمة الضوئية. أشعة غاما. بولي استر غير مشبع. مقاومة الانحناء.

Effect of photopolymerization of unsaturated polyester polymer on strength. bending

By: student. Abdullatef Alhasan⁴

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

Abstract:

In the current research, the effect of photopolymerization on the bending strength of unsaturated polyester polymer (UP) was studied. A source of gamma rays (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 the photopolymerization system. The use of light sources offers several advantages that contribute to improving polymerization conditions. In addition, it overcomes some of the disadvantages of the traditional thermal polymerization system.

The radiation dose rate was determined as the main variable and the dose rate range was determined from the minimum (6 KGy/h) and increasing (3 KGy/h) each time until reaching the maximum dose (24 KGy/h), and studying the effect of changing doses on the

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

bending strength of the studied samples, and determining the optimal values. In addition to comparing the results between samples treated with photopolymerization and the results of samples treated with traditional polymerization.

The results showed a clear variation with respect to the change in dose values, some results gave a significant improvement in bending strength. This indicates the importance of using advanced techniques to improve the polymerization conditions and improve the final properties.

Keywords: photopolymerization, gamma rays, Unsaturated polyester, bending strength.

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 صوتية إشعاعية مثل أشعة 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، يتصف تفاعل البلمرة هذا بأنه غير عكسي إي غير قابل للرجوع بمجرد التصلب، ولا يمكن إعادة صهر المنتج [1].

بغض النظر عن نظام البدء المتبع، يمكن تقسيم مسار البلمرة مشتركة للجذور الحرة بشكل عام إلى الفترات التالية: فترة الحث، وفترة الانتشار بما في ذلك فترة تأثير الهلام أو الانتقال والتزجيج وتكون خطوات تفاعل التشابك كما يلي: البدء (تكوين الجذور الحرة)، والتكاثر (التفاعل بين الجذور الحرة والمواد المتفاعلة التي تعطي منتجًا

يمثل جذرًا حرًا آخر) والانتهاه (إعادة اتحاد الجذور الحرة مما يؤدي إلى الأنواع المستقرة).

تصنف تفاعلات البلمرة التي تحدث وفق ثلاثة أنواع: البلمرة المشتركة للستارين والبولي استر - تفاعلات بين الجزيئات وداخل الجزيئات، البلمرة المتجانسة للستارين والبلمرة المتجانسة للبولي استر [2].

بالنسبة لتشكيل الشبكة، فإن التفاعلات الأكثر أهمية هي البلمرة المشتركة للستارين والبولي استر والتي تحدث بين جذور الستريل (styryl) والإستر (ester) (صنف من المركبات الكيميائية العضوية تحتوي على الكربون العضوي).

في فترة الانتشار يتم التحكم حركيا بتفاعل التشابك عن طريق خطوات تفاعلات الجذور الحرة، البدء (اعتماداً على البادئ) و التكاثر والإنهاء الذين قد يحدثان معاً، حيث يقلل الانتشار من إمكانية لقاء اثنين من الجذور الحرة، في تلك اللحظة، لا يوجد عملياً أي إنهاء ويزداد معدل انتشار الجذور الحرة بشكل كبير مما يسمى تأثير الهلام أو الجل، وهو سمة من سمات بلمرة الجذور الحرة، يمكن أن يحدث تأثير الهلام مبكراً جداً في التفاعل.

ويتم في هذه المرحلة تكوين البنية المجهرية، نتيجة التفاعلات داخل الجزيء، بسبب عدم تشبع البولي استر، وبعض جزيئات الستارين الموجودة داخل ملف البولي استر، نظراً لأن الستارين يذوب البولي استر بشكل غير كامل، فإن تركيزه داخل ملفات

البولي استر يكون أقل، وينتج عن ذلك دوران داخل الجزيئي الناجم عن 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.

سلاسل البولي استر الأطول لديها 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).

في فترة الانتقال أو تأثير الهلام، يُسمح لمعظم الستارين، الموجود أصلاً داخل الميكروجيلات وكذلك جزء من الستارين المنتشر، بالارتباط مع روابط فينيل البولي استر (مجموعة الفينيل أو حلقة الفينيل هي مجموعة فعالة لها الصيغة C_6H_5 ، تترتب فيها ذرات الكربون في شكل حلقي) داخل الميكروجيلات، يميل هذا التفاعل إلى تقليل حجم الميكروجيلات وجعلها أكثر إحكاماً، بالإضافة إلى ذلك، تتفاعل روابط فينيل البولي استر الموجودة على سطح الميكروجيل مع الستارين أو مع ميكروجيلات أخرى، مما يؤدي إلى نمو الميكروجيل.

مع استمرار التفاعل، تتداخل الميكروجيلات 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 [3].

تعد أنظمة البدء الضوئي أو البلمرة المحرّضة عن طريق الأشعة مجالاً علمياً يوفر ثروة من التحديات الأساسية المثيرة للباحثين التي تشمل العديد من التخصصات والتطبيقات العملية.

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 التي 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.

فالبوليمرات الضوئية هي مواد بوليمرية حساسة للضوء تتغير خصائصها عند تعرضها لإشعاع الضوء، فعند تعرض المنطقة للإشعاع الضوئي يبدأ الضوء بتفاعلات كيميائية تغير هيكلها ويعدل خواصها الكيميائية والفيزيائية وذلك بعملية البلمرة، في حين أن الأجزاء غير المعرضة لا تتأثر بشكل عام، ويعد البولي استر غير المشبع من المواد التي تتأثر بالضوء وتدعى المواد الفوتو بوليمرية، وعادةً ما يتم استخدام المونيمرات، والمواد المضافة مع هذه البوليمرات [4].

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 تشعيع الميكروويف على خصائص المعالجة لبوليمر 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 [5].

- 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 والمسر، ولم يتطرق البحث إلى دراسة الخصائص الميكانيكية [6].

- في عام 2008 درس Irina Puc, Tanja Jurkin التشابك الإشعاعي (أشعة غاما) والتشابك ما بعد الإشعاع لاثنين من 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 في العينات المحفوظة في درجة حرارة الغرفة واستمرت لأيام بعد التشعيع، ولم يتضمن البحث دراسة الخواص الميكانيكية [7].

- كانت لنفس الباحثين Irina Puci ' c, 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 [8].

- 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 [9].

3 أهمية البحث:

من خلال مطالعتنا للدراسات المرجعية نلاحظ بأن الخصائص الميكانيكية 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 و التغلب على بعض سلبيات الطرق التقليدية 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 مقاومة الانحناء مع مقارنة النتائج بطريقة البلمرة التقليدية.

5 المواد المستخدمة وطرق البحث:

إن المادة الأساسية في هذا البحث هي بوليمر البولي استر غير المشبع ((UPS) (unsaturated polyester resins) وهو بوليمر اولي (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 القالب 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 معدل الجرعة، يبين الشكل التالي (1-3) بعض العينات الناتجة من عملية البلمرة الضوئية بأشعة غاما. من أجل المعالجة التقليدية يتم تحضير البولي استر غير المشبع 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.



الشكل 5-1: بعض عينات الانحناء التي تم تحضيرها للاختبارات

5.2 تحضير العينات:

يتم تحضير العينات للمعالجة الضوئية الإشعاعية في قالب زجاجي شفاف من الجهتين و مقسم من الداخل ومصمم ليتم تشكيل فيه أربع عينات كما هو موضح بالشكل التالي، وذلك بالأبعاد القياسية الخاصة بعينات اختبار الانحناء وفق ASTM D790 , 160*15*8 mm. حيث يتم إخراج العينات من القالب بفك القالب وإزالة اللوح الزجاجي من جهة واحدة، أما ما يخص المعالجة التقليدية فتم تجهيزها في قالب من الفولاذ المطلي بالتوتياء بالأبعاد القياسية نفسها ومجهز بلوافظ.



الشكل 5-2: 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 للإشعاع m ²

يتم وضع القالب الذي يحتوي على العينات في مكان المخصص للتشعيع، وفي

درجة حرارة الغرفة، وتم التشعيع وفق معدل جرعات مختلفة ضمن المجال (6-24)

كيلو غراي بالساعة (kGy/h) (وهي وحدة النظام الدولي للجرعة الممتصة، وهي كمية

الطاقة الإشعاعية المترسبة في المادة المشعة، ويساوي 1 غراي (Gy) = 1 j/kg)،

حيث تتلقى جميع أجزاء القالب نفس معدل 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 معدل الجرعة المطلوب لكل عينة.

جهاز التشعيع عبارة عن غرفة تحتوي على المشعات وتوضع العينات المراد تشعيها بشكل مباشر أمام المشعات وعلى بعد 1.5 متر تقريباً، و يتم نقل المواد المراد تشعيها بواسطة سير ناقل يسير وفق مسار محدد ويقاد بواسطة آلية تحكم أتموماتيكية 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 الجرع المناسبة التي سيتم دراستها لاحقاً، حيث يؤثر معدل الجرعة بشكل كبير على خصائص المادة كما تم دراساته في العديد من الأبحاث المتعلقة بتأثير الأشعة على البوليمرات بشكل عام [10], [11]، 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 مقاومة الانحناء وتحديد أعظم قوة تتحملها المادة وحساب مقاومة الانحناء.

وفقاً للتجارب الاولية التي تم اجراءها وكذلك وفقاً للدراسات المرجعية تم تحديد معدل الجرعات التالية (6, 9,12,15,18,24 kGy/h)، حيث معدل الجرعة هو المتغير الوحيد في هذا البحث، مع العلم انه تم اجراء جميع الاختبارات بعد الانتهاء من التشيع بثلاثة أيام.

6 الاختبارات :

6.1 اختبار مقاومة الانحناء (*Bending Strength*) :

تم إجراء اختبار مقاومة الانحناء في مخبر خواص المواد بكلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية في جامعة البعث، وذلك على جهاز الشد Tinius olsen 50 KN وفق ASTM D790، تم إجراء الاختبار بطريقة اختبار الانحناء ثلاثي النقاط (Three – Points Bending Test).

تم الحصول على أقصى حمل انحناء من المخطط (القوة – سهم الانحناء) ثم حساب مقاومة الانحناء بالعلاقة التالية [4]:

$$Bending\ Strength = \frac{Bending\ Max\ load * L * 3}{2 * w * t^2} \quad (Mpa)$$

حيث L: طول العينة mm، t: سماكة العينة mm، w: عرض العينة mm.

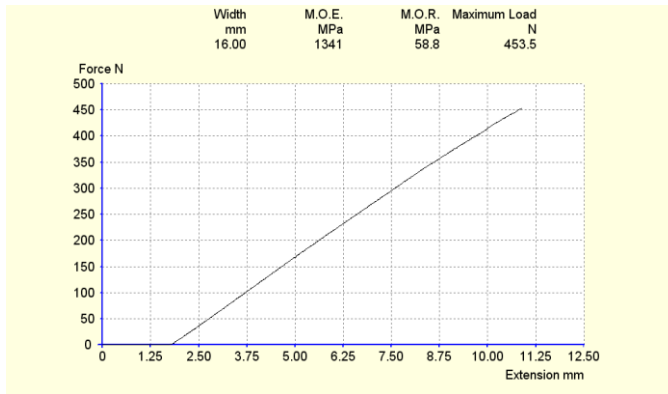
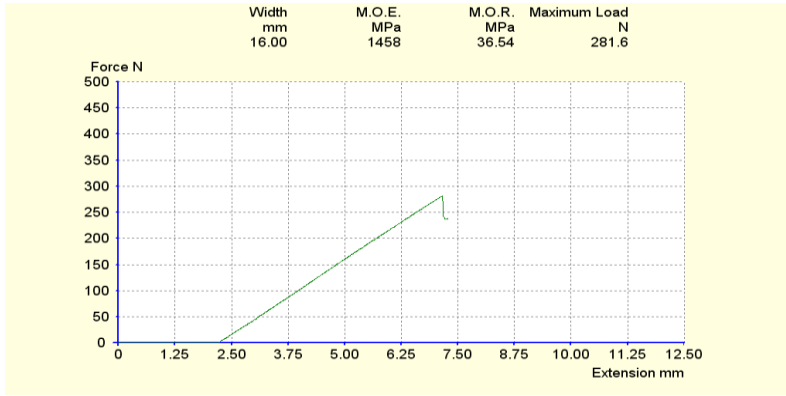


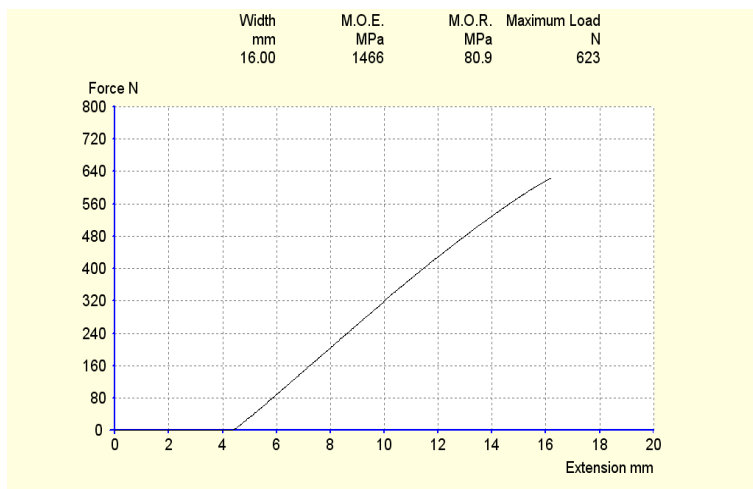
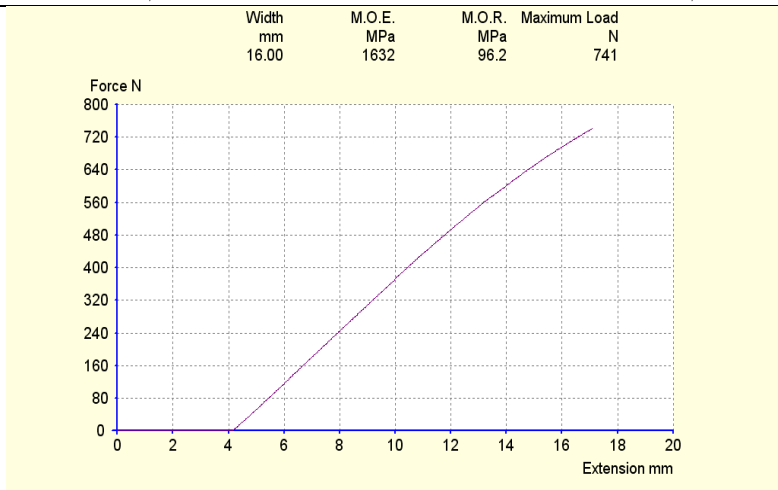
الشكل 6-1: اختبار مقاومة الانحناء للعينات

7 النتائج والمناقشة:

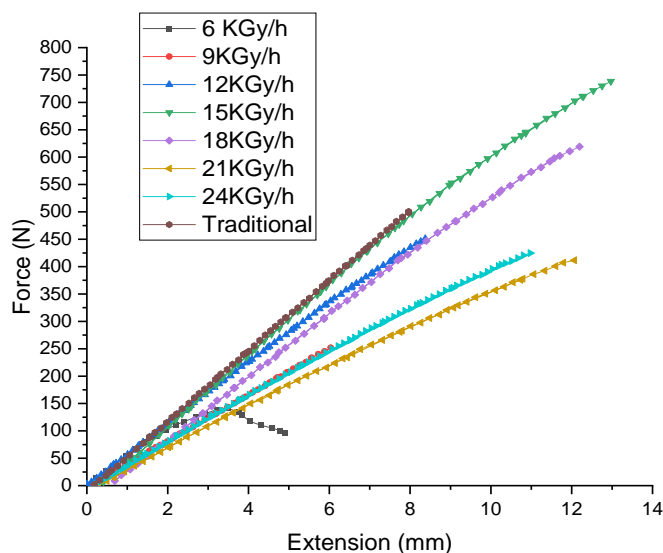
7.1 نتائج اختبار مقاومة الانحناء (Bending Strength):

يبين الشكل (7-1) و (7-2) منحنيات (القوة - سهم الانحناء) التي تم الحصول عليها من اختبار الانحناء للعينات المعالجة بالبلمرة الضوئية وفق معدل جرعات مختلفة والعينة المعالجة بالطريقة التقليدية الحرارية، ويظهر منحنيات متفاوتة بدرجات مختلفة.





الشكل 7-1: نتائج اختبار الانحناء لبعض العينات

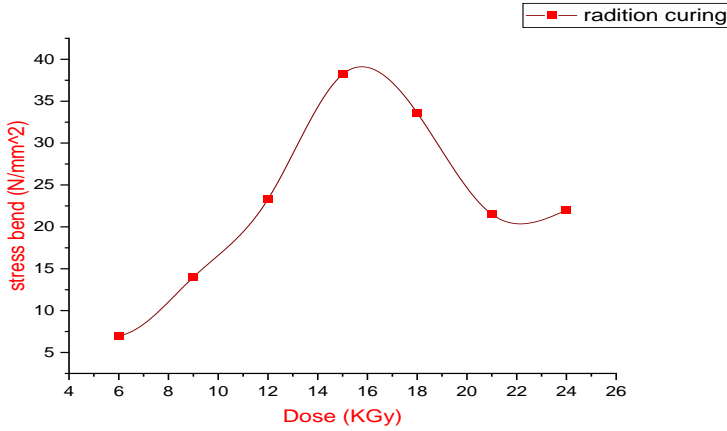


الشكل 7-2: نتائج اختبار الانحناء لجميع العينات

يبين الشكل (2-5) علاقة مقاومة الانحناء بتغير قيم معدل جرعات التشعيع، نلاحظ أن قيمة مقاومة الانحناء تزداد بشكل متناسب مع زيادة قيمة معدل الجرعة، حتى الوصول إلى أعلى قيمة مقاومة انحناء عند معدل الجرعة 15 KGy/h. بزيادة مقدارها 100% عن معدل الجرعة 9 KGy/h. كما يظهر تأثير زيادة قيمة معدل الجرعة المرتفع بشكل واضح على انفاص قيمة مقاومة الانحناء، فعند الجرعات الأعلى (21-24 KGy/h) تنخفض مقاومة الانحناء بالرغم من زيادة معدل الجرعة.

يؤثر تجانس البنية بشكل كبير على مقاومة الانحناء، عند تطبيق الحمل على المادة سوف تنتزع الإجهادات على كامل المادة، وتنزلق الطبقات على بعضها البعض و يتشكل اجهادات مختلفة (شد وضغط)، ممكن أن يؤدي عدم تجانس بنية المادة

بشكل جيد، الناتجة عن عدم تجانس مراحل تفاعلات البلمرة على كامل المادة إلى تشكل الأطوار المختلفة (سائل- صلب)، حيث ببداية التفاعلات وعند درجات الحرارة المنخفضة تتشكل الاطوار الغنية بالبولي استر و الأطوار الغنية بالستارين وتبدأ التفاعلات غالباً بالأطوار الغنية بالستارين بسبب الحركة المنخفضة لسلاسل البولي استر.



الشكل 7-3: منحنى مقاومة الانحناء تبعاً لتغير قيم جرعة التشعيع

وتبدأ البلمرة المتجانسة للستارين مع البلمرة المشتركة للبولي استر والستارين، ممكن عند الدرجات الحرارة غير كافية، تشكل مناطق فاصلة بين المكروجيلات (وهي تكوينات كروية بمقياس دون مايكرومتر تنتج عن دوران داخل الجزيئ الناجم عن تشكل جسور ستارين على سلاسل بولي استر الأولية) التي تتشكل من البلمرة المشتركة و بقية الأطوار، مثل المواد غير متفاعلة والبولي ستارين المتشكل من البلمرة المتجانسة

للسنارين حدود فاصلة بين الأطوار و تشكل شقوق ميكروية وتسمى بظاهرة فصل الطور الشائعة في مثل هذه المواد البوليمرية [12].

تنمو هذا الشقوق وتمتد أثناء تطبيق الحمل، وتشكل مناطق تركيز اجهادات، فكلما زادت التشققات الميكروية زادت مناطق تركيز الاجهادات وبالتالي انخفضت المقاومة، ويبرز هذا التأثير بشكل أكبر في اجهاد الانحناء بسبب تشكل اجهادات مختلفة.

على العكس من ذلك فكلما ازدادت قيمة جرعة التشعيع تزداد درجة حرارة المادة و تنخفض قيود الشبكة، وتصبح البلمرة على كامل المادة بشكل متجانس أكثر.

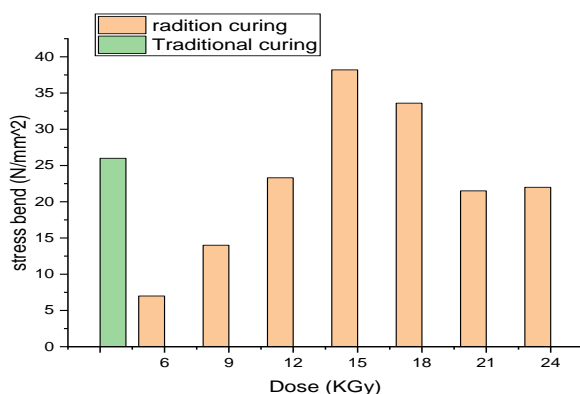
عند معدل الجرعة 6 Kgy/h المنخفضة من التشعيع لم نحصل على بنية متماسكة صلبة بما يكفي بسبب عدم اكتمال تفاعلات البلمرة وانخفاض معدل التفاعل، وأيضاً ينطبق هذا التفسير على معدل الجرعة 9 Kgy/h. لكن بدرجة أقل.

عند معدل الجرعة 15 و 18 Kgy/h، حصلنا على أعلى قيمة مقاومة انحناء، حيث بزيادة معدل الجرعات يساعد بشكل كبير على تجانس البلمرة في كافة أنحاء المادة وبين المكونات، وتتوزع تفاعلات البلمرة بصورة ممتدة على طول وعرض المادة بشكل متساوي، وهذا ما يقلل من ظاهرة فصل الطور وتكون التشققات الميكروية التي تسبب في انخفاض مقاومة المادة [13]، بالإضافة إلى ذلك، تعمل زيادة قيمة معدل الجرعات إلى تحسن معدلات تفاعل البلمرة واكتمال مراحلها وتصلب البنية بشكل

متجانس و تحسن ظروف انتشار الجذور الحرة، مما يحسن من نقل الاجهادات، وتوزعها على كامل البنية وبالتالي تحسن مقاومة الأحمال. [9] [10].

ويفسر تناقص قيمة مقاومة الانحناء مع زيادة معدل الجرعة (21 KGy/h) -24) بأن زيادة معدل الجرعة ممكن أن يؤثر على تجانس البنية، لأن الزيادة في معدل الجرعة تسبب زيادة معدل التسخين و حدوث تشابك مبكر وبالتالي ازدياد قيود الانتشار و انخفاض معدل التفاعل [6]. ومن ناحية أخرى ممكن أن تؤدي البلورة في درجات حرارة مرتفعة إلى زيادة احتمالية حدوث بلورة متجانسة للبولي استر على حساب البلورة المشتركة للسارين و البولوي استر [16]. وبالتالي تعدد البنية الناتجة و زيادة احتمالية تشكل بنية غير متجانسة، وهذا ما قد يفسر انخفاض مقاومة الانحناء عند الجرعات المرتفعة، بالإضافة إلى ذلك ممكن أن تكون ظاهرة التحلل الإشعاعي التي تتأثر بها المواد البوليمرية عند الجرعات المرتفعة قد أثرت على انخفاض مقاومة الانحناء [11].

يبين الشكل (3-5) مقارنة بين نتائج العينات المعالجة بالبلورة الضوئية الإشعاعية و العينات المعالجة بالبلورة التقليدية، وجدنا أن جميع العينات سجلت قيم أقل من قيم العينة المعالجة بطريقة البلورة التقليدية باستثناء العينة 15 و 18 KGy/h. التي سجلت قيم أكبر نسبة 28% و 20 % على التوالي.



الشكل 7-4: مقارنة نتائج مقاومة الانحناء للعينات المعالجة بالطريقة الإشعاعية والتقليدية

وبذلك تفوقت المعالجة الإشعاعية الضوئية عن المعالجة التقليدية عند هذا

المستوى من معدل الجرعات بسبب العديد من الأسباب، أهمها:

- في المعالجة الإشعاعية يتم تسخين كامل ذرات المادة بشكل متجانس بسبب

قدرة الطاقة الإشعاعية الكبيرة، وبالتالي تقليل العيوب الناتجة عن اختلاف

دروة البلمرة بين الطبقات، أما في المعالجة التقليدية تختلف درجات الحرارة

بين المنتصف والخارج و بالإضافة إلى الناقلية السيئة للبوليمر مما يؤدي

إلى اختلافات درجات الحرارة بين ذرات المادة وبالتالي اختلاف دورات

التفاعل واحتمالية كبيرة لفصل الطور [13].

- معالجة المادة بسماكة كبيرة و بمرحلة واحدة: في المعالجة التقليدية يتم

تشكيل المادة بطريقة الطبقات، مما يزيد احتمالية فصل الطبقات أو ضعف

التصاق الطبقات، أما في المعالجة الإشعاعية يمكن معالجة المادة

بسماعات كبيرة بسبب قدرة الطاقة الإشعاعية على الاختراق وخاصة أشعة

غاما. وهذا ما يفتح مجالات استخدام للمادة بشكل أوسع. [12] [3].

- في المعالجة الإشعاعية يوجد امكانية للتحكم في مسار ومراحل التفاعلات

بإيقاف التشعيع عند إي معدل جرعة و الحصول على بنية مختلفة

وخصائص مختلفة أما في المعالجة الحرارية لا يوجد امكانية للتحكم، مما

تتيح هذا الميزة بالحصول على خصائص أفضل. [12]

وبالتالي تجانس البنية التي تنتج عن المعالجة الإشعاعية وانخفاض العيوب

بشكل كبير في المادة الناتجة وهذا ما جاء في العديد من الدراسات [13] [12] [3].

8 الاستنتاجات والتوصيات:

8.1 الاستنتاجات :

- إن البلمرة الضوئية بأشعة غاما عند معدل الجرعة (15 KGy/h) أعطت

أفضل مقاومة انحناء، وهي تمثل القيمة المثلى.

- تحسن قيمة مقاومة الانحناء عند استخدام طريقة البلمرة الضوئية مقارنة

بالمعالجة التقليدية الحرارية عند معدل الجرعات (15-18 KGy/h).

- إن تحسن قيمة مقاومة الانحناء في البلمرة الضوئية 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، ممكن أن نلخص أبرز التوصيات التي يجب أخذها بعين الاعتبار عند الخوض في هذا المجال، وممكن أن تعطي قيمة إضافية لعملية البلمرة الضوئية وتعطي نتائج أكثر دقة:

- استخدام القيم المثلى التي توصلنا إليها في التطبيق العملي وفي الدراسات اللاحقة التي تبحث في هذا المجال.
- مراقبة عملية الشيع مثل استخدام الأدوات وأجهزة القياس المباشرة أثناء عملية الشيع يمكن أن تعطينا نتائج إضافية وحقائق أكثر عن عملية المعالجة الإشعاعية، مثل المستشعرات الحرارة و جهاز قياس معدل الجرعة الممتصة وغيره.
- ادخال أنظمة التحكم الرقمية لسهولة التحكم ببارامترات عملية المعالجة مثل جرعة أو زمن الشيع.

References:

- [1] G. G. Odian, *Principles of polymerization*, 4th ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2004.
- [2] G. G. Odian, *Principles of polymerization*, 4th ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2004.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.

- [6] I. Puci, 'Radiation crosslinking and liquid-liquid transitions in unsaturated polyesters', p. 12, 2009.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] B. I. Kharisov, 'Radiation Synthesis of Materials and Compounds', p. 581, 2013.
- [11] 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.

- [12] 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.
- [13] C.-P. George, 'An integrated analysis of styrene/unsaturated polyester free radical cross-linking polymerizations', p. 364, 1993.
- [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] Department of Industrial and Production Engineering, University of Ibadan, Nigeria., 'Modeling of Microwave Curing of Unsaturated Polyester Based Composite Materials as Production Process Guide', *J. Adv. Eng. Technol.*, vol. 1, no. 1, Art. no. 1, Jan. 2014, doi: 10.15297/JAET.V1i1.05.

- [16] S. B. Liu and T. L. Yu, 'Study of the microgelation of unsaturated polyester resins by dynamic light scattering', *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 196, no. 4, pp. 1307–1318, Apr. 1995, doi: 10.1002/macp.1995.021960430.
- [17] 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.