

دراسات على السلوك الإكسوترمي والتجلتن لراتنجات البولستر غير المشبعة بأنظمة ثنائية من البادئات والمسرعات

الباحث: م . باسم محسن عمار

قسم هندسة المواد التطبيقية في كلية الهندسة التقنية في جامعة طرطوس

ملخص Abstract:

في هذه الدراسة، تم استخدام اتحاد لمواد بادئة متعددة تتعرض للتفكك بدرجات حرارة عالية أو منخفضة ومواد مسرعة ثنائية وذلك من أجل معالجة مادة البولستر غير المشبعة كما واستخدم كذلك بادئة ثنائية. تم استخدام محاليل بيروكسيد ميتيل إيثيل كيتون (MEKP) وبيروكسيد اسيتيل الأسيتون (AAP) كمواد بادئة ذات درجة حرارة منخفضة، واستخدم كذلك كل من فوق أكسيد البنزويل (BPO) وبيوتيل البيرينزوات (TBPB) كمواد بادئة وسيطية ومفككة ذات درجة حرارة عالية على الترتيب. لقد تم استخدام قياسات زمن التجلتن والسلوك الإكسوترمي الأدبياتي من أجل دراسة سلوك المعالجة. وقد تم التحقق من أن المادة البادئة المفككة ذات درجة الحرارة العالية لا يتعارض عملها مع المادة البادئة المفككة ذات درجة الحرارة المنخفضة. كما وقد وجد أيضا أن معدل المعالجة والقيمة الإكسوترمية يتأثران بمعدل التفكك للمادة البادئة ذات درجة الحرارة المنخفضة بطرق عدة، ووجد بدراسة الأنظمة الثنائية للمسرعات (نفتتات الكوبالت و ديميثيل الأثيلين (DMA)) أنه بزيادة تركيز الـDMA وخصوصا المسرعات ذات التفاعلية العالية، تسبب تغيرات حادة في البارمترات ويمكن أن يكون ذلك بسبب الطبيعة الأكثر تفاعلية للـDMA بالمقارنة مع تفاعلية نفتتات الكوبالت. والآن يمكننا القول في أن الاختيار الجيد للمادة البادئة الثنائية أو المسرع الثنائي يمكننا من تجنب التفاعلات الحرارية القصيرة الأمد و لذلك فإن النظام الثنائي يمكن أن يكون أكثر فعالية من النظام المفرد.

gel time and exotherm behavior studies of an unsaturated polyester resin initiated and promoted with dual systems

Abstract:

In this study, a combination of multiple starters subjected to disintegration at high or low temperatures and binary accelerator materials were used for the treatment of unsaturated polyester material, and a binary primer was also used. Methyl ethyl ketone peroxide (MEKP) and acetyl acetone peroxide (AAP) solutions were used as low-temperature starters, and benzoyl peroxide (BPO) and butyl perbenzoate (TBPB) were used as high-temperature intermediates and disintegrators, respectively. Measurements of gelatinization time and adiabatic exothermic behavior were used to study processing behaviour. It has been verified that the high-temperature loose starter does not interfere with the low-temperature loose starter. It was also found that the curing rate and the exothermic peak are affected by the dissociation rate of the low-temperature starting material in several ways, and it was found by studying the binary systems of accelerators (cobalt naphate and dimethyl ethylene (DMA)) that by increasing the concentration of DMA, especially accelerators with high reactivity, sharp changes in the parameters This could be due to the more reactive nature of DMA as compared to the reactivity of cobalt nitrate. Now we can say that a good choice of binary initiator or binary accelerator enables us to avoid short-lived thermal reactions and therefore the binary system can be more efficient than the single system.

المقدمة Introduction :

لقد أصبح استخدام أنظمة البادئات الثنائية أثناء العمليات على راتنج البوليستر غير المشبع (على سبيل المثال، عمليات تشكيل الراتنج بالتحول أو بالضغط) عملية صناعية شائعة، وهي مكونة من مادتين بادئتين. إحداهما مادة بادئة منخفضة الحرارة والأخرى ذات حرارة مرتفعة. وتفسير ذلك بسيط جدا، فعند البدء بعملية لمعالجة، يبدأ الراتنج بالمعالجة فورا بمساعدة المادة البادئة المنخفضة الحرارة وعندئذ يكتمل تفاعل المعالجة بمساعدة المادة البادئة المرتفعة الحرارة.

إن تفاعل المعالجة يمثل مرحلة مهمة جدا في عملية معالجة راتنج البوليستر غير المشبع من أجل إنتاج المركبات من أجل إنجاز منتج عالي الجودة، فإن تفاعل المعالجة يجب أن يحدث بأسلوب موجه. لقد أصبح من المعروف الآن أن معالجة راتنج البوليستر غير المشبعة هي عبارة عن نمو سلسلة أساسية حرة من الروابط المتقلة المشتركة (البلمرة) copolymerization بين الممدات الفعالة reactive diluents (مثل مونومير ستيرين) وبين الروابط البوليستيرية المضاعفة والقادمة من حمض الديكاربوكسيليك dicarboxylic الغير مشبع. وتبدأ عملية البلمرة المشتركة بمركبات البيروكسيد peroxides ، azo و azine والمنشطة إما بمركبات معدنية أو أمينات ثلاثية أو بتحريض كهربائي.

إن عددا من الدراسات ربطت وبشكل نوعي تأثير المواد البادئة والمسرعة بزمان التجلتن ومعدل المعالجة والسلوك الحراري لراتنج البوليستر غير المشبعة. فقد وجد العديد من التحليلات لدراسة تأثير تركيز المادة البادئة أو المسرعة على الفترة الهلامية وسلوك المعالجة لراتنج البوليستر غير المشبعة. لقد قام كل من Suspene و Yang بقياس النقاط الهلامية خلال المعالجة وربطها مع تركيز المادة البادئة و تركيز المادة المسرعة ومع درجة حرارة المعالجة. إن التصحيح اللازم من أجل أخذ الضياعات الحرارية في التفاعل الأديباتي بعين الاعتبار من قبل Rojas. فقد بينوا أن التصحيح هذا سوف يسمح بتحديد القوى المحركة للبلمرة. لقد تم تطوير نموذجين معتمدين على تقنية البلمرة الأساسية الحرة من أجل تحديد الفترة الهلامية لراتنج البوليستر غير المشبعة والمعالجة بواسطة t-butyl peroxy-2-ethyl hexanoate (PDO) and 2,5-dimethyl- (2,5 bis (2-ethyl-hexanoyl-peroxy) hexane (DMB).

التحكم بالإنتشار الحراري درس في البلمرة الحرارية لديميتاكريلات الغليكول لنانو الايتيلين (NEGDM) باستخدام خلائط من مادتين بادئتين عند درجات حرارة مختلفتين وذلك من قبل كل من Xia و Cook. إن استخدام الخلائط هو من أجل إنتاج قمتين إكسوترميتين ومن أجل نشر البلمرة عبر معدل أوسع لدرجات الحرارة في تجربة الحرارة المنحدرة DSC. وهذا يخفض من معدل البلمرة الأعظمي وبالتالي فإنه يمنع ويشكل فعلي كل التجاوزات الحرارية والميول في درجات الحرارة أثناء المعالجة ذات درجة الحرارة غير المتساوية. في البحث الحالي سلسلة من المواد البادئة (مثل البيروكسيدات العضوية والبيرينزوات) والمواد المسرعة واتحاداتهما (الأنظمة الثنائية فقط) من أجل البلمرة لخلائط راتنجات البوليستر غير المشبع وكتابة تقرير عن الدراسات التي تمت حول سلوك المعالجة عن طريق قياسات الفترة الهلامية النشر الحراري الزائف.

التجارب experimental :

المواد materials:

إن راتنجات البوليستر غير المشبعة والمستخدمة في الدراسة هي عبارة عن خليط من: 1 من أنهريد المالك maleic anhydride و 1.15 من حمض الأيزوفتاليك و 1.14 من غليكول البروبيلين و 1.44 من غليكول الديثيلين بحيث تحتوي على 40% من وزن الستيرين وبمعدل وسطي قدره 5.88 من مجموعات الفينيلين في كل من جزيئات البوليستر غير المشبع. إن الوزن الجزيئي الوسطي لراتنج البوليستر غير المشبع هو 2750g/mol كما أن الوزن الجزيئي المكافئ (mol C+C) هو 468g/mol. إن النسبة المولية molar ratio لستيرين/راتنج البوليستر غير المشبع هي 2.7. لقد استخدمنا كميات مختلفة من محلول بيروكسيد ميتيل إيتيل كيتون (MEKP) والذي يحتوي على 9.9% من الأوكسجين الفعال ومن محلول بيروكسيد أسيتون الأكتيل (AAP) والذي يحتوي على 4.1% من الأوكسجين الفعال على اعتبارها مواد بادئة منخفضة الحرارة والمجهزة بالأسماء التجارية التالية على الترتيب: Luperox K1 , Luperox K2 , Luperox K3. إن المادة البادئة الوسيطة المنخفضة الحرارة هي بيروكسيد الديبينزويل (BPO) من Pamukale Co كما أن المادة البادئة العالية الحرارة هي بيرينزوات التيبوتيل (TBPB) وباسم تجاري هو Trigonox C من Akzo Noble. هذا وإن محاليل

أنيلين الديقيتيل و نفتنات الكويالت (II)(DMA) (درجات تجارية) قد استخدمت كمواد مسرعة.

الجدولين (1) و (2) يعطيان ملخصا عن الاتحادات المختلفة للمواد البادئة والمسرعة المستخدمة في البحث الحالي.

الجدول(1): أنظمة المواد البادئة الثنائية المستخدمة في التجارب.

المواد	المكونات (wt%)(نسبة المادة البادئة)					
BPO/MEKP	0.00/2.00 (0)	0.25/1.75 (1/7)	0.50/1.50 (1/3)	0.75/1.25 (3/5)	1.00/1.00 (1)	1.25/0.75 (5/3)
BPO/AAP	0.00/2.00 (0)	0.25/1.75 (1/7)	0.50/1.50 (1/3)	0.75/1.25 (3/5)	1.00/1.00 (1)	1.25/0.75 (5/3)
TBPB/MEKP	0.00/2.00 (0)	0.25/1.75 (1/7)	0.50/1.50 (1/3)	0.75/1.25 (3/5)	1.00/1.00 (1)	1.25/0.75 (5/3)
TBPB/AAP	0.00/2.00 (0)	0.25/1.75 (1/7)	0.50/1.50 (1/3)	0.75/1.25 (3/5)	1.00/1.00 (1)	1.25/0.75 (5/3)

الجدول(2): أنظمة المواد المروجة الثنائية المستخدمة في التجارب.

المواد	المكونات (wt%)(نسبة المادة المروجة)				
<i>DMA/ Co⁺²</i>	0.0/0.1 (0)	0.1/0.1 (1)	0.2/0.1 (2)	0.3/0.1 (3)	0.4/0.1 (4)
<i>DMA/ Co⁺²</i>	0.0/0.5 (0)	0.1/0.4 (1/4)	0.2/0.3 (2/3)	0.3/0.2 (3/2)	0.4/0.1 (4)

في كل الصيغ المبينة في الجدول (1)، إن كل الرموز التي تحتوي على جزئين من المواد البادئة لكل جزء واحد لكل مئة جزء من خليط التفاعل الذي يحتوي على المواد البادئة الثنائية والمسرعة و راتنج البوليستر غير المشبع من ناحية الوزن. كما أن الجدول (2)

يبين الرموز التي تحتوي على أجزاء مختلفة من محلول DMA وذلك لكل مئة جزء من خليط التفاعل مع تركيز Co^{+2} الثابت (0.1/1.00 جزء من خليط التفاعل) كما ويبين الرموز التي تحتوي على 0.5 جزء من المادة المسرعة لكل مئة جزء من خليط التفاعل وذلك من ناحية الوزن.

الإجراءات والأدوات و Instrumentation and Procedures :

لقد تم قياس حرارة المعالجة بناء على ASTM D 2471-99. إن راتنج البوليستر الذي يحتوي على مسرع الكوبالت (II) أو على خليطها مع DMA قد مزجت مع الكمية الملائمة من المواد البادئة عند درجة حرارة البيئة كما أن المزيج قد مزج وبسرعة لمدة دقيقة واحدة. تقريباً، إن 70g من المزيج قد صب في كأس ورقي (بقطر يبلغ 4cm وارتفاعه 7cm) وذلك عند درجة حرارة البيئة. إن ارتفاع المزيج في الكأس الورقي هو 5cm. إن معطيات قد قيست بوضع مزدوجة حرارية thermocouple في مركز الكأس الورقي المعزول والمتصل مع مقياس حرارة رقمي.

قيست فترة التجلت من خلال قياس مقاومة الحركة لأنبوب ألنيوم له قطر يبلغ 3mm الذي يستخدم في قياس الفترة الهلامية. إن قياسات الحرارة والتي قد أنجزت خلال تفاعل المعالجة كانت قد أجريت باستخدام المسح التفاضلي PL,DSC-1500 calorimeter مع النتروجين كغازات مضيئة. إن جميع التجارب كانت قد أنجزت تحت الشروط المتساوية الحرارة من أجل الحصول على منحنيات تدفق الحرارة.

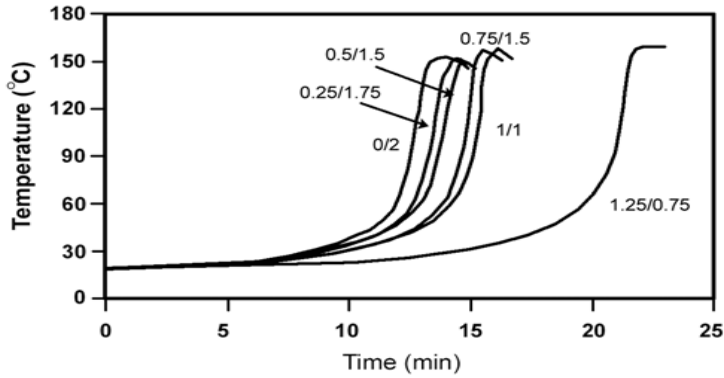
نتائج ومناقشة Results and Discussion

أنظمة المواد البادئة الثنائية Dual Initiator Systems

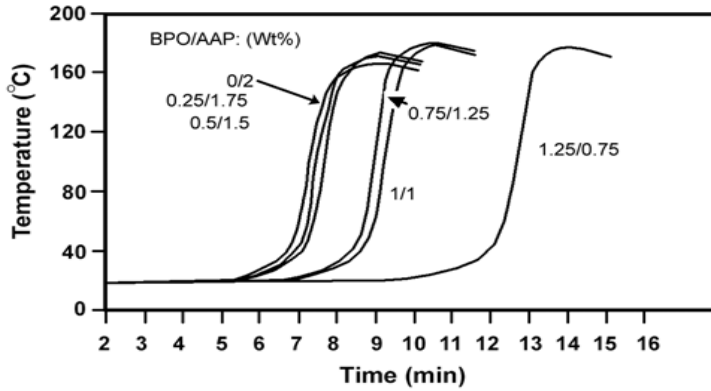
- تأثير المواد البادئة الثنائية BPO/AAP و BPO/MEKP

إن الشكلين (1) و(2) يبينان الدور الهام لـ BPO/AAP و BPO/MEKP كمزيج من المواد البادئة العالية والمنخفضة الحرارة على سلوك المعالجة لراتنج البوليستر غير المشبع في تراكيب مختلفة من المواد البادئة الثنائية على الترتيب. وباستخدام هذه الأشكال فإننا قد حددنا الزمن إلى القمة و قمة النشر الحراري ومعدل المعالجة (dT/dt) للمواد البادئة الثنائية BPO/AAP و BPO/MEKP.

يمكننا أن نلاحظ الفترة الهلامية والزمن إلى القمة لخلائط BPO/MEKP و BPO/AAP في الشكل 3. يمكننا أن نلاحظ وبشكل واضح في أن الفترة الهلامية والزمن إلى القمة يبينان السلوك المشابه فيما يتعلق بنسبة تركيز المواد البادئة. وهذا السلوك يبين أن تفكك المواد البادئة المنخفضة الحرارة (مثل MEKP و AAP) سوف يكتمل عندما يصل التفاعل إلى الفترة الهلامية. وبكلام آخر، إن تفكك المواد البادئة المنخفضة الحرارة لا يتعارض مع تفكك المواد البادئة المرتفعة الحرارة. نلاحظ أن الفترة الهلامية والزمن إلى القمة لا يتغيران بشكل ملحوظ عندما تكون معدلات المواد البادئة لكل من هذه الخلائط أقل من 1. إن أي زيادة في معدلات المواد البادئة (>1) تقود إلى التقليل من كمية المواد البادئة المنخفضة الحرارة، وبالتالي زيادة وقت الاستقراء ومن ثم الفترة الهلامية. إن التفسير المبين سابقا هو عبارة عن دليل عن الزيادة السريعة للفترة الهلامية والزمن إلى القمة، كما هو مبين في الشكل 3.

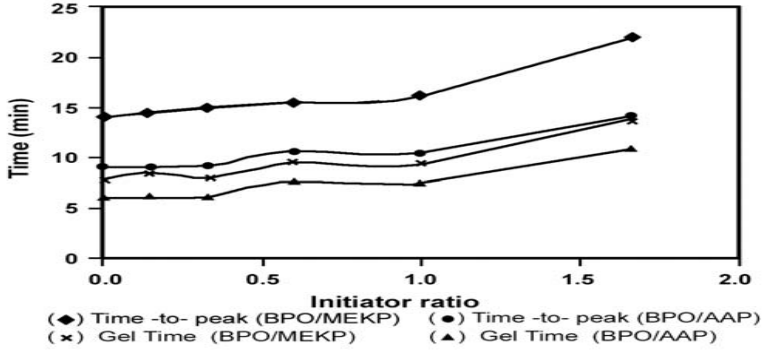


الشكل (1): القمة الإكسوترمية المقاسة لراتنج البوليستر غير المشبع والذي يحتوي على 2.0wt% من المادة البادئة الثنائية (BPO/MEKP) وعلى 0.5wt% من نفتات الكوبالت عند الدرجة $20^{\circ}C$. إن نسب الـ BPO/MEKP هي: 0,1/7,1/3,3/5,1,5/3 (من اليسار الليمين).

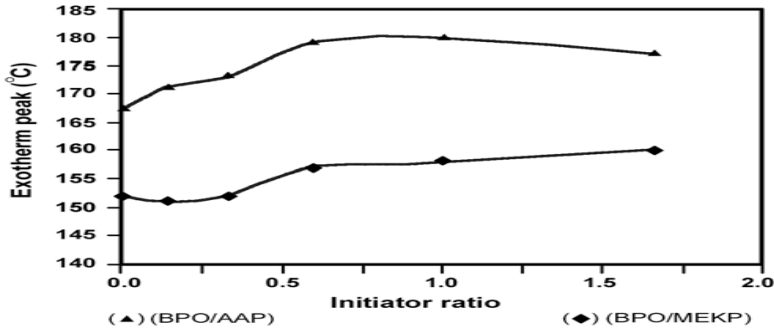


الشكل (2): القمة الإكسوترمية المقاسة لراتنج البوليستر غير المشبع والذي يحتوي على 2.0wt% من المادة البادئة الثنائية (BPO/AAP) وعلى 0.5wt% من نفتتات الكوبالت عند الدرجة $20^{\circ}C$. إن نسب الـ BPO/AAP هي: 0,1/7,1/3,3/5,1,5/3 (من اليسار لليمين).

إن النتائج حول القمة الإكسوترمية المقاسة باستخدام الشكلين (1) و(2) معروضة في الشكل (4). ومن الملاحظ من هذه النتائج أن سلوك المادة البادئة الثنائية BPO/MEKP مختلف تماما عن سلوك خليط BPO/AAP. إن القمة الإكسوترمية المقاسة الأعظمية الملاحظة في مخطط BPO/AAP، وليس في مخطط BPO/MEKP، هي عبارة عن نتيجة معدل تفكك العالي من أجل المادة البادئة المنخفضة الحرارة وهذا موضح من خلال اختبار المعالجة المتساوي الحرارة عند الدرجة $28^{\circ}C$ كما هو مبين في الشكل 5. وهذا الشكل يبين أن معدل تفكك AAP أسرع بكثير من معدل تفكك MEKP. وبمقارنة DSC thermograms المتساوي الحرارة في AAP مع تلك الخاصة بـ MEKP نجد أن الـ QAAP (حرارة تفاعل AAP) أكبر مما هي عليه في حالة QMEKP. ولذلك فإننا نتوقع القمة الإكسوترمية المقاسة في حالة خليط BPO/AAP أعلى مما هي عليه في حالة خليط BPO/MEKP وذلك عند أي معدل للمادة البادئة (الشكل 4).



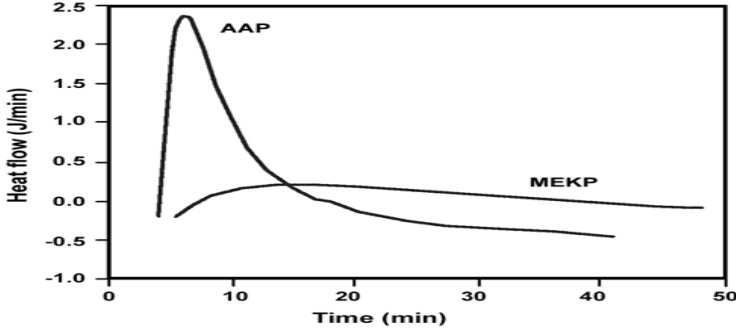
الشكل (3): الفترة الهلامية والزمن إلى القمة إعتقاداً على نسبة المادة البادئة من أجل راتنج البوليستر غير المشبع والمبتدئة بـ 2.0wt% من المواد البادئة الثنائية و 0.5wt% نفتينات الكوبالت عند الدرجة $20^{\circ}C$.



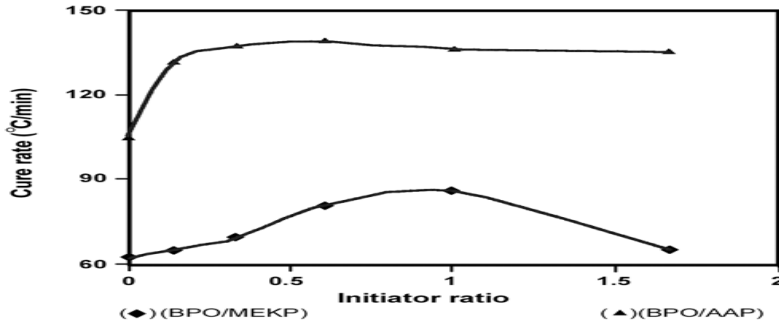
الشكل (4): القمة الإكسوترمية المقاسة مقابل معدل المادة البادئة للمواد البادئة الثنائية والمضافة إلى راتنج البوليستر غير المشبع والمبتدئة بـ 2.0wt% من المواد البادئة الثنائية و 0.5wt% من محلول نفتينات الكوبالت عند الدرجة $20^{\circ}C$.

يعطي الشكل 6 مخططات نسبة المعالجة مقابل معدل المادة البادئة وذلك من أجل كل من نظامي BPO/AAP و BPO/MEKP. إن من الواضح تماماً من هذا المخطط أنه يوجد معدل معالجة أعظمي في نظام BPO/MEKP في حين أنه يوجد حد نهائي في نظام BPO/AAP. والسبب في هذه الملاحظة هو في أن معدل تفكك AAP أعلى بالمقارنة مع MEKP (الشكل 5).

دراسات على السلوك الإكسوترمي والتجلتن لراتنجات البوليستر غير المشبعة بأنظمة ثنائية من البادئات والمسرعات



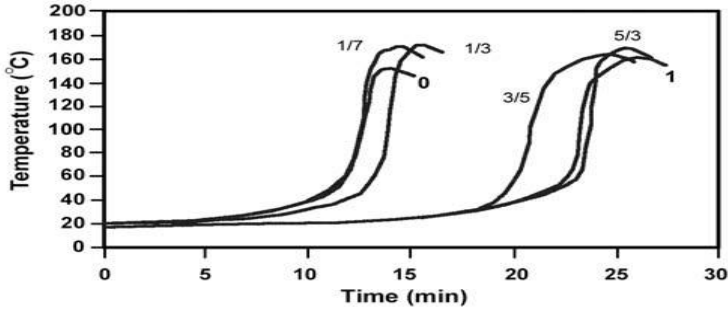
الشكل (5): اختبار المعالجة المتساوي الحرارة DSC عند الدرجة $28^{\circ}C$ من أجل راتنج البوليستر غير المشبع والحاوي على 2.0wt% من MEKP و AAP والمعززة بـ 0.5wt% من نافتينات الكوبالت.



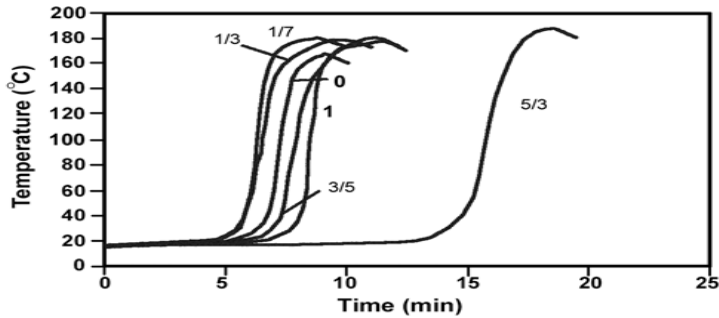
الشكل (6): الاختلافات في معدل المعالجة مقابل معدل المادة البادئة للمواد البادئة الثنائية المضافة إلى راتنج البوليستر غير المشبع والمبتدئ بـ 2.0wt% من المواد البادئة الثنائية و 0.5wt% من محلول نافتينات الكوبالت عند الدرجة $20^{\circ}C$.

- تأثير المواد البادئة الثنائية TBPB/AAP و TBPB/MEKP

يبين الشكلين (7) و (8) تأثير TBPB/AAP و TBPB/MEKP كخليط من المواد البادئة العالية والمنخفضة الحرارة على سلوك المعالجة لراتنج البوليستر غير المشبع باستخدام مركبات مختلفة على الترتيب. إن الزمن إلى القمة والقمة الإكسوترمية ومعدل المعالجة (dT/dt) للمواد البادئة الثنائية TBPB/AAP و TBPB/MEKP قد حسبت باستخدام الأشكال (9-10-11).



الشكل (7): النشر الحراري المقاس بالنسبة لراتنج البوليستر غير المشبع والحاوي على 2.0wt% من المواد البادئة الثنائية (TBPB/MEKP) و 0.5wt% من نفتينات الكوبالت عند الدرجة $20^{\circ}C$.

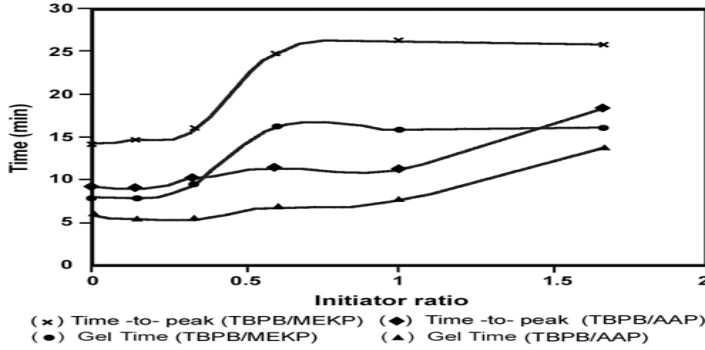


الشكل (8): القمة الإكسوترمية المقاسة بالنسبة لراتنج البوليستر غير المشبع والحاوي على 2.0wt% من المواد البادئة الثنائية (TBPB/AAP) و 0.5wt% من نافتينات الكوبالت عند الدرجة $20^{\circ}C$.

و إذا أخذنا بعين الاعتبار المخططات الموجودة في الشكل (9) فإننا يمكن أن نلاحظ سلوكين مختلفين. فمن أجل خليط TBPB/MEKP فإنه يوجد منطقة على شكل قمة صغيرة (في كل من الفترة الهلامية والزمن إلى القمة) والتي تشير إلى أن معدل المعالجة سيكون ثابتاً من أجل أي معدل للمادة البادئة أكبر من 0.8.

وبملاحظة معدل المعالجة مقابل معدل المادة البادئة في الشكل (11)، فإننا سوف نجد منطقة على شكل قمة صغيرة أخرى فوق القيمة 0.8. و من ناحية أخرى، فإن مخططات المادة البادئة الثنائية TBPB/AAP تبين أن الفترة الهلامية والزمن إلى القمة تزدادان بشكل مستمر مع زيادة معدل TBPB/AAP من 13min وحتى 18min على الترتيب. نلاحظ أن جميع المخططات في الأشكال 3 و 9 تبين أن هنالك قيمة محددة لمعدل

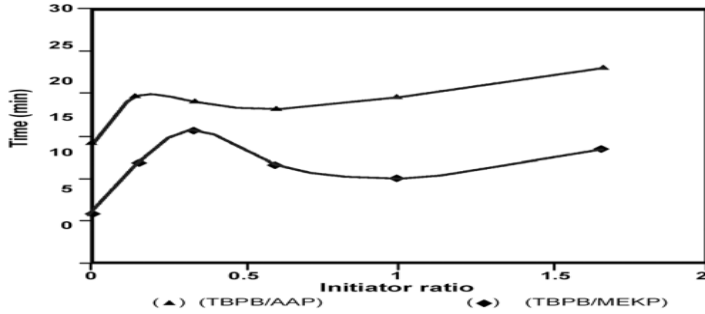
المادة البادئة والتي تزداد عندها بسرعة كل من الزمن إلى القمة والفترة الهلامية. وهذه المخططات هي معدلات فعالة حيث تلعب عندها المادة البادئة العالية الحرارة (مثل BPO أو TBPB) دور المادة البادئة الأساسية. ويتم الحاجة للوقت الأطول في التفكك عندما تصل المادة البادئة الموجودة في الخليط إلى تركيز فعال وبالتالي فغن كلا من الزمن إلى القمة والفترة الهلامية تزدادان فجأة.



الشكل (9): اعتماد الفترة الهلامية والزمن إلى القمة على معدل المادة البادئة من أجل راتنج البوليستر غير المشبع والمبتدئ بـ 2.0wt% من المواد البادئة الثنائية و 0.5wt% من نفتينات الكوبالت عند الدرجة $20^{\circ}C$.

يبين الشكل (10) درجات حرارة المعالجة العظمى مقابل معدل المادة البادئة من أجل تفاعل المعالجة لراتنج البوليستر غير المشبع والمبتدئ بالمواد البادئة الممزوجة TBPB/MEKP و TBPB/AAP. إن من الواضح تماماً في هذه المخططات أن القيمة العظمى ومن ثم الدنيا تظهرا وفي النهاية فإن المخططات ترتفع بالقرب من أو فوق درجات الحرارة العظمى. وبالمقارنة بين النقاط الأعظمية للمخططات في الشكل (10) مع الشكل (11)، يمكننا وبسهولة أن نستنتج أن هذه القيم الأعظمية تظهر عند نفس معدلات المادة البادئة من أجل كل من أنظمة المواد البادئة الممزوجة مثل: 0.33 و 0.14 من أجل TBPB/AAP و TBPB/MEKP على الترتيب. كما ونجد أن درجة الحرارة ترتفع بسبب أن إضافة TBPB إلى MEKP هي بين درجات الحرارة ($20^{\circ}C - 15$) ولكن بالنسبة لـ AAP فإنها أقل $10^{\circ}C$ (الشكلين (4) و(10)). وبمقارنة منحنى الحرارة زمن (المشار إليه في الشكل (7)) مع المنحنى المرتبط به في الشكل (8)، فإننا سنجد أن درجة الحرارة الأعظمية للنشر الحراري بالنسبة لـ MEKP هي $143^{\circ}C$ بينما تبلغ القيمة

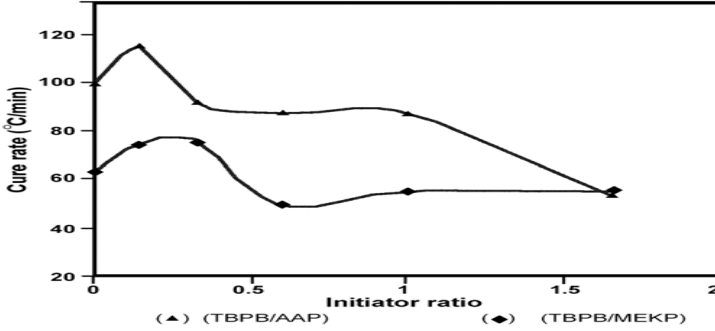
$164^{\circ}C$ بالنسبة لـ AAP. إن هذا الاختلاف بين درجات الحرارة الأعظمية للنشر الحراري (أي: $21^{\circ}C = 164 - 143$) هو سبب جيد من أجل وصف ارتفاع درجة الحرارة الأعلى بسبب إضافة TBPB إلى MEKP مقارنة مع AAP.



الشكل (10): القيمة الإكسوترمية مقابل معدل المادة البادئة للمواد البادئة الثنائية المضافة إلى راتنج البوليستر غير المشبع والمبتدئ بـ 2.0wt% من المواد البادئة الثنائية و 0.5wt% من محلول نيتينات الكوبالت عند الدرجة $20^{\circ}C$.

من أجل نظام المواد البادئة الثنائية TBPB/MEKP، من الواضح من الشكل (11) أن معدل المعالجة يرتفع للقيمة العظمى ($75.5^{\circ}C/min$) ومن ثم ينزل إلى القيمة الدنيا ($49.3^{\circ}C/min$) وفي النهاية يقترب من الحد ($55.1^{\circ}C/min$). عندما يكون معدل المادة البادئة أكبر من 0.5، فإن معدل المعالجة للمواد البادئة الثنائية TBPB/MEKP يكون أقل منه في حالة النظام المفرد (أي أنه من أجل MEKP فإن تلك القيمة تظهر عند معدل للمادة البادئة قدره 0). يمكن أن نستنتج أن TBPB لا يتفكك بمعدل لـ TBPB/MEKP أعلى من 0.5. ويمكن أن نلاحظ أن زيادة معدل المادة البادئة إلى القيمة 0.3 (النقطة الأعظمية من منحنى TBPB/MEKP في الشكل 11) يزيد من معدل المعالجة وبالتالي فإن TBPB تأخذ دوراً مهماً في تفاعل التفكك. كما أن الشكل (9) يبين أن تغيير الفترة الهلامية لا يظهر عند معدل قدره 0.3 وبالتالي يحدث تفكك المادة البادئة العالية الحرارة (TBPB). إن مخطط معدل المعالجة للمادة البادئة الثنائية TBPB/AAP هو نفسه تقريباً الخاص بـ TBPB/MEKP، ولكن القيمة في الحالة الأولى تنحدر (تتخفص) و بشكل حاد عندما تصل قيمة معدل المادة البادئة إلى 1. عندما يكون تركيز AAP في خليط المواد البادئة منخفضاً (أي أقل من 1.0%) فإن

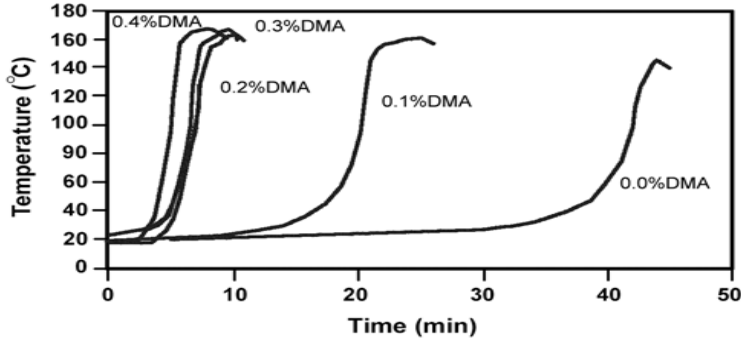
الحرارة المتولدة بسبب تفكك AAP لن تكون كافية لتفكيك TBPB وبالتالي فإن معدل
المعالجة ينخفض فجأة. وهذا ليس صحيحا من أجل
المادة البادئة TBPB/MEKP لأن QMEKP أقل من QAAP. ومن ناحية أخرى، فإن
مخطط TBPB/MEKP سيتواجد تحت مخطط TBPB/AAP (الشكل 11) وذلك عند
جميع النقاط ما عدا النقطة الأخيرة.



الشكل(11): التغيرات في معدل المعالجة مقابل معدل المادة البادئة للمواد البادئة الثنائية
المضافة إلى راتنج البوليستر غير المشبع والمبتدئة بـ 2.0wt% من المواد البادئة الثنائية
و 0.5wt% من محلول نفتنات الكوبالت عند الدرجة $20^{\circ}C$.

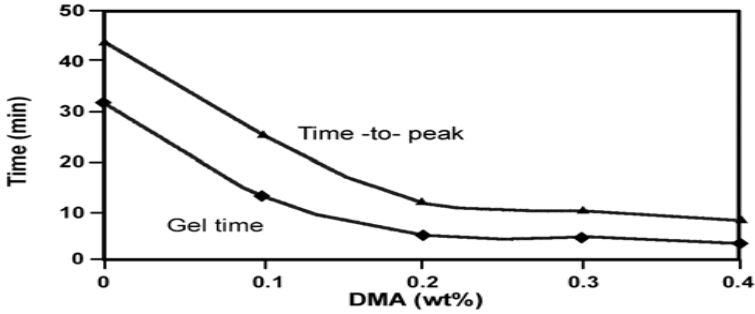
أنظمة المواد المسرعة الثنائية Dual Promoter Systems

يبين الشكل (12) تأثير تركيز DMA على سلوك الإكسوترمي لراتنج البوليستر غير
المشبع الحاوي على 0.1wt% من محلول نافتينات الكوبالت وعلى 0.1wt% من
محلول MEKP. يمكننا أن نلاحظ وبشكل واضح أن وقت الاستقراء ينخفض بسرعة مع
زيادة تركيز DMA. وهذا بسبب الطبيعة التفاعلية للـ DMA والذي يهاجم ويسهولة
جزيئات MEKP وينتج وبسرعة كلا من أساسي البيروكسي والألكوكسي الذين يُبدآن
تفاعل البلمرة.



الشكل (12): القمة الإكسوترمية المقاسة لراتنج البوليستر غير المشبع الذي يحوي على 1.0wt% من MEKP وعلى 0.1wt% من نافتينات الكوبالت وعلى كميات مختلفة من DMA عند الدرجة $20^{\circ}C$.

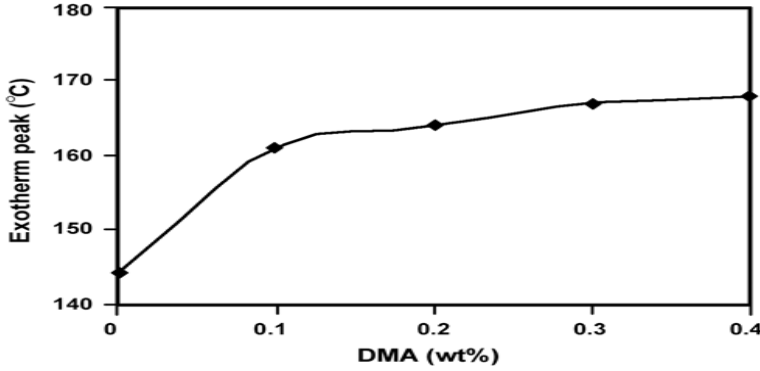
يبين الشكل (13) الفترة الهلامية والزمن إلى القمة مقابل تركيز DMA باستخدام المعطيات التي تم الحصول عليها من الشكل (12). نلاحظ أنه من أجل قيم للـ DMA أعلى من 0.2wt% فإن الفترة الهلامية والزمن إلى القمة لا يتغيران وهذا الأمر يفترض بأنهما يصلان إلى قيمة حدية لأن DMA هي مادة مسرعة فعالة جدا.



الشكل (13): الفترة الهلامية والزمن إلى القمة على تركيز DMA من أجل راتنج البوليستر غير المشبع والمبتدئ بـ 1.0wt% من MEKP و 0.1wt% من نفتينات الكوبالت عند الدرجة $20^{\circ}C$.

إن المعطيات في الشكل (14) تبين أن زيادة تركيز DMA يزيد أيضا من القمة الإكسوترمية (أي درجة الحرارة الأعظمية على المخططات في الشكل 12). ويجب أن نلاحظ أنه وباستثناء المستويات المنخفضة ($<0.1wt\%DMA$) فإن القمة الإكسوترمية

تزداد بشكل بطيء مع ارتفاع تركيز DMA إلى 0.4wt%. وبشكل عام، فإنه يوجد توافق بين المخططات الزمنية مخططات القمة الإكسوترمية.

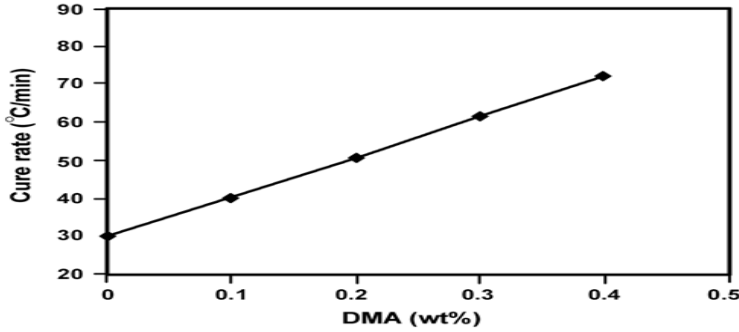


الشكل (14): القمة الإكسوترمية مقابل تركيز DMA المضاف إلى راتنج البولستر غير المشبع والمبتدئ بـ 1.0wt% من MEKP و 0.1wt% من نافتينات الكوبالت عند الدرجة $20^{\circ}C$.

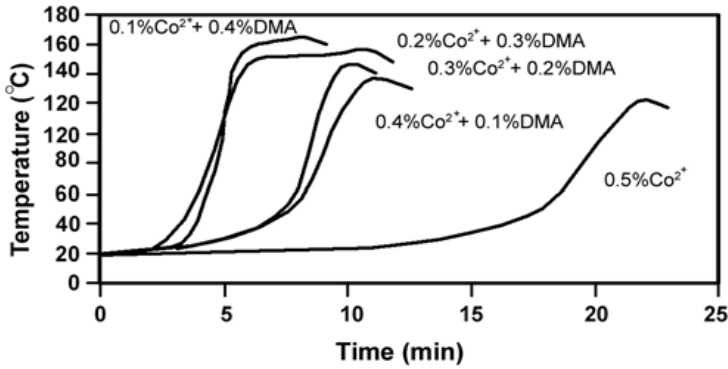
يشير الشكل (15) إلى أنه توجد علاقة خطية بين تركيز DMA ومعدل المعالجة لراتنج البولستر غير المشبع والحاوي على $0.1wt\%Co^{+2}$ وعلى 0.1wt% من MEKP. أن معدل البلمرة الجذرية الحرة سوف يزداد بمعدل 21/2 عندما تضاعف من تركيز المادة المسرعة وذلك بسبب فرضية أنه يوجد نهاية ثنائية الجزيء. إن نتائجنا لا تدعم هذه الفرضية ومن المحتمل أن يكون ذلك بسبب أن آلية البلمرة في أنظمة المواد المسلحة الثنائية تختلف عن أنظمة المواد المسلحة الأحادية.

يبين الشكل (16) تأثير اختلاف مستوى DMA/Co^{+2} كمزيج من المواد المعززة على سلوك المعالجة لراتنج البولستر غير المشبع والحاوي على 0.5wt% من المواد المسلحة الثنائية وعلى 0.1wt% من MEKP عند درجة الحرارة $20^{\circ}C$. وعند قيمة منخفضة لتركيز DMA، فإن فترة الاستقراء طويلة كما أن القمة الإكسوترمية منخفضة. أن معدل تفكك الـ DMA أسرع بكثير مما هو عليه من أجل نفتات الكوبالت. عند زيادة مستوى DMA فإن زمن الاستقراء ينخفض بشكل تدريجي. في الأشكال (17) و (18) و (19) فإن الفترة الهلامية وزمن القمة وقمة النشر الحراري ومعدل المعالجة للعينات التي تحتوي

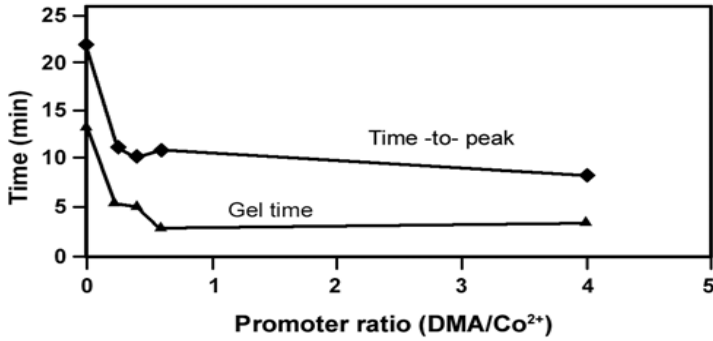
على 0.5wt% من خليط المواد المسلحة تحدد كتوابع لمعدل المادة المعززة (DMA/Co^{+2}) عند الدرجة $20^{\circ}C$.



الشكل (15): الاختلافات في معدل المعالجة مقابل تركيز DMA المضاف إلى راتنج البوليستر غير المشبع والمبتدئ بـ 1.0wt% من MEKP و 0.1wt% من نفتات الكوبالت عند الدرجة $20^{\circ}C$.

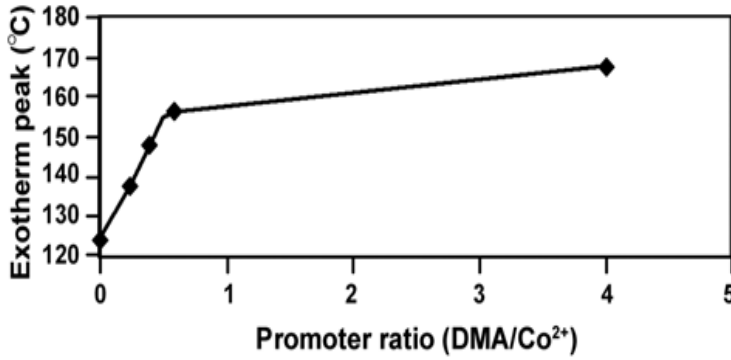


الشكل (16): النشر الحراري المقاس لراتنج البوليستر غير المشبع الذي يحوي على 1.0wt% من MEKP وعلى 0.5wt% من المادة المعززة الثنائية عند الدرجة $20^{\circ}C$.

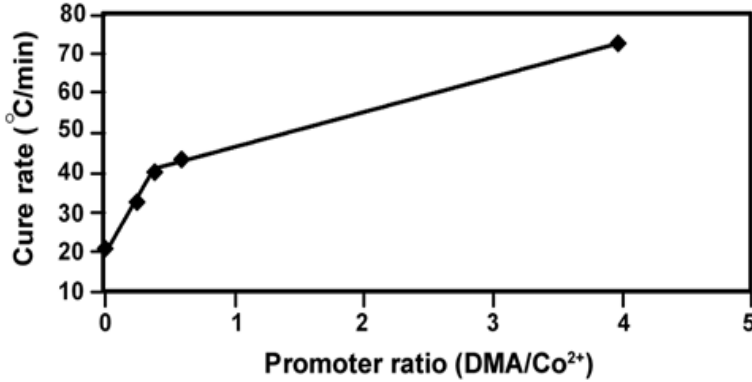


الشكل (17): اعتماد الفترة الهلامية والزمن إلى القمة على معدل المادة المعززة من أجل راتنج البوليستر غير المشبع والمبتدئ بـ 1.0wt% من MEKP و 0.5wt% من المادة المعززة الثنائية عند الدرجة $20^{\circ}C$.

إن قياسات النشر الحراري للعينات الحاوية على DMA مع $0.1wt\%Co^{+2}$ وعلى 0.5wt% من DMA تبين أسلوباً مماثلاً للفترة الهلامية والزمن إلى القمة والقمة الإكسوترمية (قارن الشكلين 13,14 مع الشكلين 17,18) ولكن أسلوبها من ناحية معدل المعالجة مختلف بشكل كامل (قارن الشكل 15 مع الشكل 19). الأشكال 17,18,19 تبين أن بارامترات النشر الحراري تنخفض أو تزداد بشكل مفاجئ فوق $0.75DMA/Co^{+2}$ وعند معدلات أعلى للمادة البادئة فإن بارامترات النشر الحراري تتغير بشكل بطيء أو أنها تبقى ثابتة تقريباً. والسبب في ذلك هو في أن الـ DMA عبارة عن مادة مسلحة فعالة جداً مقارنة مع نفتات الكوبالت وبالتالي عند تركيز ثابت فإن تشكل الأساس الحر بسبب الـ DMA يكتمل.



الشكل (18): القيمة الإكسوترمية مقابل معدل المادة المعززة لـ DMA/Co^{+2} المضافة إلى راتنج البوليستر غير المشبع والمبتدئ بـ 1.0wt% من MEKP و 0.5wt% من المادة المعززة الثنائية عند الدرجة $20^{\circ}C$.



الشكل (19): الاختلافات في معدل المعالجة مقابل معدل المادة المعززة لـ DMA/Co^{+2} المضافة إلى راتنج البوليستر غير المشبع والمبتدئ بـ 1.0wt% من MEKP و 0.1wt% من المادة المعززة الثنائية عند الدرجة $20^{\circ}C$.

الاستنتاجات والتوصيات:

إن سلوك المعالجة لراتنج البولستر غير المشبع والمبتدئ بالمواد البادئة الثنائية الكوبالت/المادة المسلحة الثنائية DMA قد تمت دراستها عن طريق إجراء قياسات فترة التجلت و السلوك الإكسوترمي. كما يتبين في أن المادة البادئة الثنائية يمكن أن تكون أكثر فعالية من المادة البادئة المفردة. وهذا بسبب أن الاختيار الجيد للمادة البادئة الثنائية يمكن أن يجنبنا من التفاعلات الإكسوترمية القصيرة الأمد. وتبين النتائج أن تفكك المادة البادئة المنخفضة الحرارة لا يتداخل مع تفكك المادة البادئة المرتفعة الحرارة. إن مخطط القمة الإكسوترمية في نظام المادة البادئة الثنائية BPO/AAP له نقطة أعظمية والتي هي نتيجة لمعدل التفكك العالي للمادة البادئة المنخفضة الحرارة AAP.

إن كلا من نظامي TBPB/MEKP و TBPN/AAP تبين نقطة أعظمية في مخطط قمة النشر الحراري الخاص بكل منهما ولذلك فإننا نستنتج بأنه بعد هذه القيمة الأعظمية فإن معدل المعالجة ينفذ ببطء نتيجة لوجود TBPB في الخليط (أي بسبب انحلال MEKP و AAP من قبل TBPB). إن وجود معدل المعالجة الأعظمي مع نظام BPO/MEKP (وليس مع نظام BPO/AAP) هو نتيجة لمعدل التفكك الأعلى لـ AAP بالمقارنة مع MEKP. وعندما يكون تركيز AAP في نظام TBPB/AAP أقل من 0.1wt% فإن الحرارة المتولدة بسبب تفكك AAP لن تكون كافية لتفكيك TBPB وبالتالي فغن معدل المعالجة ينخفض بشكل حاد.

وهذا الأمر ليس صحيحاً من أجل نظام المادة البادئة الثنائية TBPB/MEKP بسبب أن QMEKP أقل من QAAP. ومن أجل أنظمة المواد المسلحة الثنائية فإنه من الواضح أنه ومع زيادة تركيز DMA فإن بارامترات النشر الحراري تتغير بشكل حاد بسبب الطبيعة التفاعلية للـ DMA وذلك بالمقارنة مع نفتتات الكوبالت.

المراجع: References

- 1 – J. JAMES , ANDREJ. M. KRYSIK, POO CHOW -*Composite Panels with Biofiber or Office Wastepaper Bonded with Thermoplastic and/or Thermosetting-* United States Department of Agriculture – Forest Products Laboratory – Research Note-EPL-RN-0294 – 2004
- 2 – SAMSON .AYELE .BEKALO, HANS .WOLF .REINHARDT – *Fiber of Coffee and Husk and Hulls for Production of Particleboard - Materials and Structure (2010)43, 1049-1060*
- 3 – Е. ЕНЧЕВ, Г .БЛЬСКОВА – *ДЪРВЕЧНО-ЗНАНИЕ-ЗЕМИЗДАТ- СОФИЯ-1989 – 336*
- 4 –AZADEH. KIAEIFAR, MOHSEN. SAFFARI, BEHZAD. KORD –*Comparative Investigation on The Mechanical Properties of Wood Plastic Composites Made of Virgin and Recycled Plastics – World Applied Sciences Journal – 2011,14(5),735-738*
- 5 – BLEZKI.A.K, REIHMANE .S, J. GASSAN - *Thermoplastics reinforced with wood fillers - A literature review, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 1998,37:451-468*
- 6 –YONG.LEI, QINHLIN.WU, FEI. YAO, YANJUN. XU - *Preparation and properties of recycled HDPE/natural fiber composites",2007*
- 7 – ATUANYA.C.U, IBHADODE.A.O.A, IGBOANUGO.A.C – *Potential of Using Recycled Low Density Polyethylene in Wood Composite Board – Tribology in industry,2011, volume 33, No;1 , 11-17*
- 8 –POO. CHOW, CHARLIE. T. BOWERS, JOHN.A.YOUNGQUIST, JIM.H.MUEHI, ANDREZEJ.M.KRZYSIK – *Fasteners Resistance of Non-Woven and Melt-Blended Composite Made From Cornstalk Fibers and Recycled Plastic - International Wood and Natural Fiber Composites Symposium April 10-11, 2002 in Kassel/Germany*
- 9 –MENGEL.OGLU.FAITH, KARAKUS KADIR - *Some Properties of Eucalyptus Wood Flour Filled Recycled High Density Polyethylene Polymer -Composites - Turk J Agric, 2008, 32, 537-546*

10 -NWIGBO. SOLOMON, C.U.ATUANYA - *Evaluation of the Mechanical Properties of Recycled Polyethylene / Iroko wood Saw Dust Particulate Composite* -

J. Basic. Appl. Sci. Res,2011, 1(12)2806-2810

11 –IDRIS.U.D, AIGBODION.V.S, ATUANYA.C.U, ABDULL
AHI. J

- *Eco-Friendly Water Melon Peels Alternative to Wood – Based Particleboard Composite* – Tribology in Industry –2011 Volume
33,N;4,173-181

12 – ABDOLLAH.NAJAFI – *Lignocelluloses Filler / Recycled HDPE Composites Filler Type on Physical and Flexural Properties-*

13 –SUCHSLAND. O, WOODSON. G. E – *Fiberboard Manufacturing in the United State*, Agric-Handbook 640

14 – Г.КАУШР- *АЗРУШНИЕ ПОЛИМЕРОВ* – Издательство
Мира – МОСКВА, 1981,440

15 – В. П. СОЛОМКО – *НАПОЛНЕННЫЕ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИЕСЯ ПОЛМЕРЫ* – КИЕВ – НАУКОВА
ДУМКА- 1980,264