دراسة تأثير الظروف الجوية على خصائص مادة متراكبة من الايبوكسي مع طور مطاطي

د. رنا مهدي صالح*

تاريخ الاستلام:2010/6/8
تاريخ القبول:2011/4/7

الخلاصة

تضمنت هذه الدراسة تحضير مزيج بوليمري من راتنج الايبوكسي مع المطاط الطبيعي (Natural Butadiene Rubber) وبنسبة 70%EP+30%NBR كمادة أساس مع استخدام ألياف قصيرة من الألياف الزجاجية نوع E-glass علاوة على ألياف الكاربون نوع HST High Strain fiber كمواد تقوية (Reinforcement) .

حضرت النماذج وبكسر حجمي قدره Vf = 35%، أضيفت دقائق السليكا SiO_2 بحجم حبيبي مقداره 75µm – 50 بنسبة مقدارها 3% إلى المادة المتراكبة لغرض تحسين الخصائص الميكانيكية قيد الدراسة (الصدمة ، متانة الشد و الصلادة)، ومعامل الانتشار في الماء والمحلول القاعدي كذلك تمت دراسة تأثير الأشعة فوق البنفسجية لازمان مختلفة على الخصائص سابقة الذكر، أظهرت النتائج إن المحلول القاعدي(KOH) تأثيره واضحاً في الخواص وان التشعيع اثر سلباً على الخصائص بدرجة اكبر من الماء وان المادة المتراكبة من ألياف الكاربون كانت تتمتع بمواصفات أفضل من حيث مقاومتها للإشعاع والماء والمحلول القاعدي.

كلمات مفتاحية: خليط بوليمري، الايبوكسي، المطاط الطبيعي، الصدمة، المحلول القاعدي.

Study The Environmental Effect on The Properties of (Epoxy / Rubber) Composite

Abstract

This study includes preparation of polymer blend consisting of epoxy resin with NBR (Natural Butadiene Rubber) with70:30 percentage respectively, and this blend is used as a matrix in a composite material together with short glass fiber E-glass and carbon fiber HST type as hybrid reinforcement.

Composite material specimens were prepared with a volume fraction V_f =35 %. SiO_2 with particle size 50-75 µm was added in a percentage 3% to improve mechanical properties, (Impact, tensile strength, hardness) and diffusion coefficient in water and basic solution. The effect of U.V. radiation was also studied for different intervals of exposure, for the previously mentioned properties

The results showed that KOH solution had a noticeable effect on the properties and the radiation affects negatively on the properties more than the water .The composite material reinforced with carbon fibers had better properties when considering its resistance to radiation, water, and alkaline solution.

*قسم العلوم التطبيقية، الجامعة التكنولوجية/ بغداد

https://doi.org/10.30684/ etj.29.8.19
University of Technology-Iraq, Baghdad, Iraq/2412-0758
This is an open access article under the CC BY 4.0 license http://creativecommons.org/licenses/by/4.0

المقدمة

تتعرض البوليمرات والمواد المتراكبة المحضرة منها إلى العديد من ظروف التحلل (degradation) ومنها تأثير الأشعة فوق البنفسجية والمحاليل على اختلاف أنواعها نظرا لاستخدام مثل هذه المواد في العديد من التطبيقات الصناعية خصوصاً إذا كانت المادة الأساس هي مزيج من بوليمرين احدهما متصلد حرارياً Thermoset والأخر مطاطي Elastomer [1] .

في العام 1996 قام العالمان Nien & Tan بدراسة خصائص متراكب هجيني من أليـاف الكاربون وألياف الزجاج في راتنج الفينل استر للحصول على أفضل خاصية شد ومقاومة كيميائية لألياف الكاربون في المتراكب [2] .

في العام 2002 قام الباحث Lawindy بدراسة خاصية الانضغاط والشد على خصائص مزيج بوليمري من EPDM اثيلين بروبلين داينتريت مع NBR مطاط النايتريل بيوتاداين مدعمة بالياف Azodic carbon amide وبتأثير درجات حرارية مختلفة [3].

ئجرى الباحث فراس (2002) ، دراسة تأثير الظروف البيئية على إلية الكسر بالصدمة لمتراكبات هجينة من ألياف الزجاج والكفلر تحت ظروف درجة حرارة والأشعة فوق البنفسجية والمحاليل بحساب طاقة الصدمة ولأعماق حز مختلفة حيث استنتج إن المحاليل كانت تأثيرها اكبر على متانة الكسر للنماذج عند توحيد نوع الليف وعمق الحز[4] .

في العام 2002 أجرت الباحثة (حميد) دراسة على تدعيم الايبوكسي بألياف الزجاج و ألياف معدنية (Steel Fibers) بشكل حصيرة مهجنة من النوعين وعلى هيئة طبقات بكسر حجمي 30% ودرست الخصائص الميكانيكية (الصدمة ، الصلادة) على المتراكبات المذكورة بعد غمرها في محاليل مختلفة ولاحظت التأثير السلبي على متانة الانحناء وإجهاد القص مع مرور زمن الغمر [5] .

في العام 2004 قام الباحث Batra & Murarبدراسة تأثير حجم الدقائق والكسر ألحجمي على متانة الكسر لراتنج الايبوكسي مع دقائق الالومينا بحجوم مختلفة ، ووجد إن حجم الدقائق الصغير 50µm يقلل متانة الكسر ، أما عند الحجم 5µm فأن متانة الكسر تزداد مع زيادة الكسر ألحجمي للدقائق [6] .

العزاوي 2005 قامت بدراسة خصائص الصدمة ومعامل المرونة والانضغاطية لمتراكب من راتنج الايبوكسي مع الصوف الصخري وأسود الكاربون (Carbon black) بنسبة 20% كمتراكب هجيني وتبين إن المتراكب ألدقائقي من اسود الكاربون يمتلك أعلى معامل مرونة وصلادة بالمقارنة مع المتراكب الليفي من الصوف الصخري الذي امتلك أعلى مقاومة انضغاط [7].

في العام 2005 قام Kim& Jeony بدراسة الخصائص الميكانيكية (الكلال) للمطاط الطبيعي مع أنواع مختلفة من اسود الكاربون (N330 – N650 – N900) لدراسة عمر الكلال بتأثير أحمال مختلفة على خصائص الكلال [8] .

في هذا البحث سيتم دراسة تأثير الماء والمحلول القاعدي والأشعة فوق البنفسجية على خصائص الصدمة و الشد و الصلادة للمادة المتراكبة من أساس بوليمري (ايبوكسي+مطاط NBR) وبكسر حجمي V_f = 35% من ألياف الزجاج والكاربون المتقطعة ومقارنة النتائج قبل وبعد التعرض للظروف السابقة الذكر وبأزمان وصلت إلى 200 ساعة تشعيع وثلاثة أشهر من الغمر في المحاليل .

الجانب النظري

تعرف المواد المتراكبة على أنها نظام ناتج من اشتراك مادتين أو أكثر تمثل كل مادة طوراً منفصلاً في النظام بغية الحصول على مواد جديدة تلائم التطبيقات وتتألف من ثلاثة أجزاء رئيسية هي:

أ. المادة الأساس.

ب. مواد التدعيم.

ج. الطور البيني.

تأثر البوليمرات ومتراكباتها بظروف بيئية مختلفة تؤثر سلباً في معظم الخواص النهائية للمواد اعتماداً على زمن التعرض وجرعات التشعيع ونوع الأشعة اعتماداً على قوانين فيزيائية ثابتة ، حيث تسبب معظم هذه الظروف والجرعات الإشعاعية (سواء كانت فوق بنفسجية ، تحت الحمراء، أشعة كاما) أو المحاليل الأكالة (Aggressive) مثل حامض النتريك أو محلول NaOH في تكسر الأواصر الرابطة بين السلاسل البوليمرية أو تسبب في تحلل المادة المتراكبة من خلال السطح البيني (بين المادة الأساس ومادة التقوية) فإذا كانت الأواصر تساهمية فان تحلل الجريئة يؤدي إلى تكوين جذور حرة[9,1] .
واستناداً إلى نوع العامل المستخدم في تحطيم الآصرة فهناك نوعين من العوامل الفيزيائية والكيميائية ويشمل التحلل الفيزيائي (استخدام الطاقة الحرارية والضوئية والأشعة) أما الانحلال الكيميائي فيشمل العوامل الكيميائية(كالحوامض والقواعد والأملاح والأوكسجين) ففي عملية الانحلال الضوئي فان شدة تحلل البوليمر تعتمد على الطول الموجي للأشعة مثل الأشعة فوق البنفسجية في درجات الحرارة العالية كما يؤدي إلى حدوث فض البلمرة Depolymerization وتسمى العملية التحلل الضوئي (photo degradation) أما التحلل الكيميائي تسمى نوعين رئيسيين التحلل المائي بإضافة جزيئه ماء على المركز الذي يتم فيه كسر الآصرة والتحلل الحامضي (مثل حوامض الكاربوكسيلية مكونا مركبات ذات وزن جزئي واطئ اعتماداً على نوع الحامض وتركيزه) [9] .

الجانب العملي

- **المواد المستعملة**

1. استخدام راتنج الايبوكسي نوع Ep – 10 الذي يتصلد مع استخدام المصلد (Amine Hardene) بنسبة 3:1
2. مطاط (NBR)مطاط النايترايل وهو بشكل عجينة لدنة يتم إذابتها باستخدام مذيب الثنر ليصبح بشكل سائل يخلط مع راتنج الايبوكسي بنسبة 30% وزناً كنسبة مدروسة تحقق التخلص من هشاشية الايبوكسي .حيث من المعروف ان المذيب يتبخر بعد مرور 24 ساعة ليتجانس الخليط نهائيا [1].

- **مواد التدعيم**

ألياف الزجاج نوع E-glass مقطعة قصيرة Chopped قطر 10-15µm وألياف الكاربون متقطعة نوع HST قطر15-20µm ودقائق السليكا بحجم حبيبي µm 50-70 تضاف إلى المتراكب بنسبة 3% . أضيفت مواد أخرى تدخل ضمن عوامل تحسين النوعية مثل سترات الرصاص وهي مواد خشنة تعمل على زيادة الترابط ألتشابكي بنسبة 0.5% ورغوة السليكا Foamed silica وهي مادة ذات حجم دقائقي صغير 15-20µm تضاف بنسبة قليلة إلى المتراكب النهائي لاتتجاوز 0.5%-0 وظيفتها ضمان عدم ترسب دقائق السليكا في القالب وتعرف تجاريا باسم(ايروسيل) .

استخدمت الطريقة اليدوية (Hand Layup method) في التحضير حيث تخلط الألياف مع دقائق السليكا ورغوة السليكا في الخليط البوليمري (الايبوكسي + NBR) حيث استخدمت الطريقة الوزنية في تحديد الكسر الحجمي للألياف وبالدقائق في النموذج وحسب العلاقة [1] :-

$$V_f = \frac{1}{1 + \frac{1 - \Psi}{\Psi} \cdot \frac{\rho_f}{\rho_m}}$$

حيث ..

ρ : الكسر الحجمي.

Ψ : الكسر ألوزني.

ρ_f : كثافة الألياف.

ρ_m : كثافة المادة الأساس.

يبلغ مقدار معدل طول الليف (5 mm)، كثافة الياف الزجاج ($2.5\ g/cm^3$)، كثافة الياف الكربون ($2\ g/cm^3$)، كثافة الايبوكسي(1.2 (g/cm^3).

يترك النموذج في القالب لمدة 24ساعة لإكمال عملية الربط ألتشابكي للبوليمر وضمان التصاقه بالألياف بعدها يتم تقطيع النماذج لغرض الفحوصات وحسب المواصفات القياسية العالمية وكما يلي :-

1. اختبار الصدمة حسب المواصفات ISO-179.
2. اختبار الشد حسب المواصفات ASTM D638-87 .
3. اختبار الصلادة Shore-D حسب المواصفات ASTM D2240.
4. اختبار امتصاصية المحاليل حسب المواصفات ASTM D570 .

جهاز التجوية

تم تعريض النماذج إلى الأشعة فوق البنفسجية باستخدام جهاز التجوية نوع (HANAU Xenon 150 light and weather tester) كمصباح زينون بشدة إشعاع ($2.3W/m^2$) وبطول موجي (300nm) ولفترات وصلت إلى (200) ساعة تشعيع .

جهاز اختبار الصدمة

تم استخدام جهاز الصدمة نوع جاربي (Charpy impact test) لغرض قياس طاق الصدمة للنماذج وحساب متانة الصدمة تم حساب مقاومة الصدمة (Impact strength) باستخدام العلاقة الاتية [10] :

$$Impact\ Strength = \frac{Fracture\ Energy(J)}{Cross - Sectional\ Area\ (m^2)}$$

جهاز الشد

تم استخدام جهاز (Microcomputer tensile testing machine) موديل (Dongguan Jianqiao JQ-997 instrument Co. Ltd) لحساب متانة الشد للنماذج وهو خاص بالمواد البوليمرية بأستخدام العلاقة الاتية:

$$Tensile\ Strength = \frac{Maximum\ Force\ (N)}{Cross - Sectional\ Area\ (m^2)}$$

جهاز اختبار صلادة شور

استخدم جهاز اختبار الصلادة نوع Shore-D (Durometer hardness) ايطالي المنشأ لقياس صلادة السطح للنماذج وهو عادة ما يستعمل هكذا نوع من المواد .

اختبار امتصاصية المحاليل

أما امتصاصية المحاليل فقد استخدمت معادلة فك (قانون فك الثاني) في الانتشارية لحساب معامل انتشار D للمحلول في النموذج علماً إن المعادلة هي :

$$D = 2\pi\left(\frac{Kb}{m_\infty}\right)^2$$

حيث ...

K: ميل المنحني بين الربح في الكتلة وجذر الزمن.

M∞ : أقصى ربحية بعد الغمر.

D: هو معامل الانتشار للمحلول في النموذج.

d: سمك النموذج.

و كانت أبعاد النموذج هي (10*10*3mm).

حيث الربح في الكتلة هو ($W\% = \frac{W_2 - W_1}{W_1}$)

W%: الربح بالكتلة، W_1: كتلة النموذج قبل الغمر، W_2: كتلة النموذج بعد الغمر.

استخدم الماء الاعتيادي وكذلك المحلول القاعدي (KOH) بتركيز مولاري (0.5 N)، غمرت النماذج لفترة ثلاثة اشهر في تلك المحاليل وتم حساب معامل الانتشار.

النتائج و المناقشة

أوضحت النتائج الخاصة بهذه الدراسة إن مقاومة الصدمة تقل مع تعرض النموذج (المتراكب الهجيني) إلى الأشعة فوق البنفسجية والشكل (1) يمثل هذا التغير الواضح حيث إن الأشعة قد ساهمت بتكسير الأواصر التساهمية داخل المادة الأساس

والتي هي عبارة عن خليط بوليمري من (راتنج الايبوكسي مع مطاط النايترايل) ويساهم هذا في توليد جذور حرة تعمل على اضعاف النموذج [11] ان مادة الخليط لوحدها امتلكت مقاومة صدمة اعلى نظرا لمتانة تلك المادة بالمقارنة مع المواد الاخرى وان منطقة السطح البيني قد تاثرت بالاشعة وادت الى نقصانها ايضا.

يبين الشكل (2) تغير متانة الشد للنموذج قبل وبعد التعرض للأشعة فوق البنفسجية حيث تقل قيمتها أيضا ولنفس السبب أعلاه حيث تعتبر متانة الشد من اهم الفحوصات الميكانيكية التي تعبر عن مدى تغير الاجهاد مع الانفعال .

أما الشكل (3) فيبين تغير قيمة صلادة شور لسطح النموذج وتغير قيمها مع التعرض للأشعة فوق البنفسجية. إن الأشعة أثرت أيضاً على مقاومة السطح للغرز والخدش خصوصاً بعد مرور 150ساعة زمن، ان الاشعة هي احدى عوامل التحلل في البوليمرات والتي تعمل على تكسير الاواصرالضعيفة اولا وكذلك الثانوية .

أما تأثير الماء على خصائص النموذج قيد الدراسة فان جميع الخصائص تأثرت سلباً بعد غمر النماذج في الماء وكذلك في المحاليل و تختلف الالية في التفاعل مع المحلول من مادة الى اخرى فيحصل احيانا تلدين في المادة الأساس البوليمرية يصاحبه تغير في ابعاد النموذج حيث يحدث حالة الانتفاخ ويؤدي ذلك بدوره إلى تأثر منطقة السطح البيني بين المادة الأساس والمادة المدعمة وتولد شقوق مما يؤثر على الخصائص آنفة الذكر(متانة الصدمة ومتانة الشد والصلادة) والشكل (4) يبين منحني امتصاصية الماء على النماذج قيد البحث.ان تاثير الماء كان على المتراكب من اليأف الكربون اكبر بالمقارنة مع اليأف الزجاج والخليط لوحده وهذا يعزى الى ضعف في منطقة السطح البيني مابين المادة الاساس (الخليط) ومابين الالياف .والشكل (5) يبين مدى تاثر النماذج بالمحلول القاعدي فنرى ان القاعدة (KOH) قد اثرت في النماذج بشكل اكبر من تاثره بالماء [7,9].

نلاحظ بشكل عام إن الماء تأثيره اقل بالمقارنة مع الأشعة فوق البنفسجية ويكاد يكون تأثيره لا يذكر بالمقارنة مع المحلول القاعدي هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) . حيث نلاحظ من الاشكال (6) و (7) إن قيم متانة الصدمة قد انخفضت وبشكل واضح في النماذج قيد البحث، ذلك يعزى بالحقيقة كون إن القاعدة تعمل على زيادة سرعة آلية التحلل (Dissolution) حيث تنفذ جزيئات المحلول القاعدي إلى السطح البيني الموجود بين مادة الأساس والألياف باعتبارها اضعف منطقة في المادة المتراكبة وتبدأ بتقليل الترابط الكيمياوي ما بين الليف والمادة الأساس وتعمل على تكسير الأواصر الكيميائية الموجودة على سطح الألياف والمادة الأساس. وبصورة عامة كان تأثير المحلول القاعدي اكبر بكثير من الماء والأشعة فوق البنفسجية [9,10].

اما الشكل (8) و (9) فيمثل قيم متانة الشد للنماذج بعد الغمر في الماء ومتانة الشد للنماذج بعد الغمر في المحلول القاعدي على التوالي , اظهرت النتائج تحسن في متانة الشد للمتراكب الذي يحوي الياف الكربون بشكل واضح وبقي محافظا على قيمته تقريبا بعد الغمر في المحاليل .

الاستنتاجات

1. إن التعرض للأشعة فوق البنفسجية قد أثرت سلباً على متانة الصدمة والشد والصلادة ويزداد التأثير سلباً مع زيادة زمن التعرض، لكن تأثير الغمر في المحلول القاعدي على الخصائص كان اكبر بالمقارنة مع الأشعة والغمر بالماء.
2. إن قيم معامل الانتشار (D) تدلك على إن المحلول القاعدي قد سبب التآكل للنماذج أكثر من الماء النقي ، وان النموذج المدعم بألياف الزجاج ومسحوق السليكا كان مقاوماً اكبر للمحاليل الأنفة الذكر بالمقارنة مع ذلك المدعم بألياف الكاربون والسليكا (اضيفت السليكا لكافة المتراكبات وبنسبة 3% لغرض تجانس توزيع الالياف وزيادة التماسك للسطح البيني اما مادة رغوة السيليكا هي من المواد النانويه وتستخدم بشكل واسع في المتراكبات الدقائقية).
3. أبدى النموذج المدعم بألياف الكاربون مع مسحوق السليكا خواصاً ميكانيكية أفضل

بالمقارنة مع ذلك المدعم بألياف الزجاج مع السليكا .

جدول (1): قيم معامل الانتشار (D) للنماذج.

جدول(1)قيم معامل الانتشار (D) للماء والمحلول القاعدي

النموذج	معامل الانتشار في المحلول القاعدي (D)	معامل الانتشار في الماء (D)
الخليط +ألياف الكاربون + مسحوق السليكا	$11.321x10^{-11}$	$8.522x10^{-11}$
الخليط +ألياف الزجاج + مسحوق السليكا	$8.322x10^{-11}$	$7.991x10^{-11}$

المصادر

[1]اوهام محمد حميد، أطروحة دكتوراه، " تطوير ودراسة متراكبات بوليمرية ذات أسس مزدوجة"، 2006، الجامعة التكنولوجية.

[2]Tan and Nieu, J. Macromolecular chemistry 234, 53. 1996.

[3]Lawindy , J. Polymer international , 51 , 601 , 2002

[4]F. Foud, M.Sc. Thesis "Effect of environmental conditions on fracture mechanism by Impact", Applied science dep., University of Technology, 2002.

[5]أوهام محمد حميد، د. بلقيس محمد ضياء ، " التاثير البيئي على سلوكية متراكبات الايبوكسي " مجلة الهندسة والتكنولوجيا ، العدد 6 المجلد 21، 2002 .

[6]R.R. Marur and R.C. Batra, Journal of material science, Vol. 3, pp (1937-1990), 2004.

[7]AL-Azaway, Hanaa, M.Sc. Thesis, Applied science dept., University of technology, 2005.

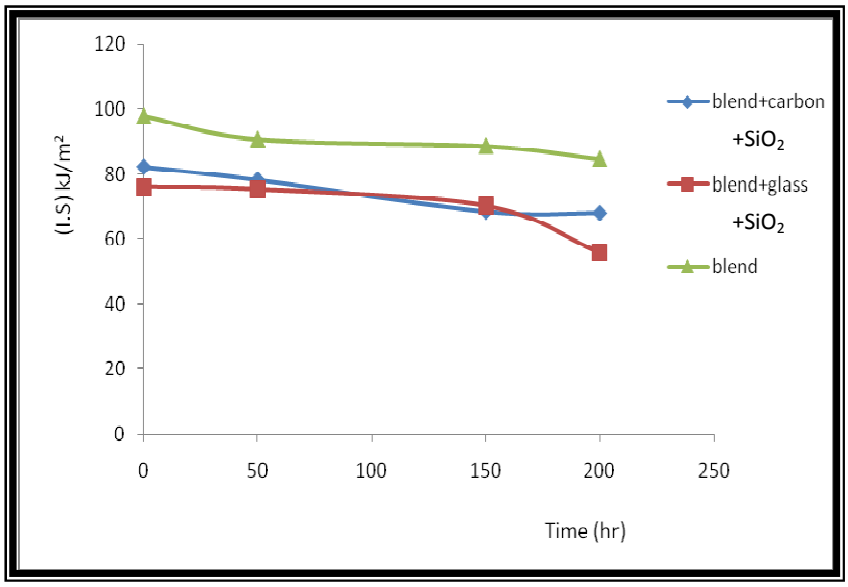
[8]J.H. Kim and H.r Jeony, International Journal of Fatigue, 27, 263, 2005.

[9]N.M. Emanuel, Chemical physics of polymer degradation and stabilization: VNU, science press, Utrecht, Netherlands, 1987.

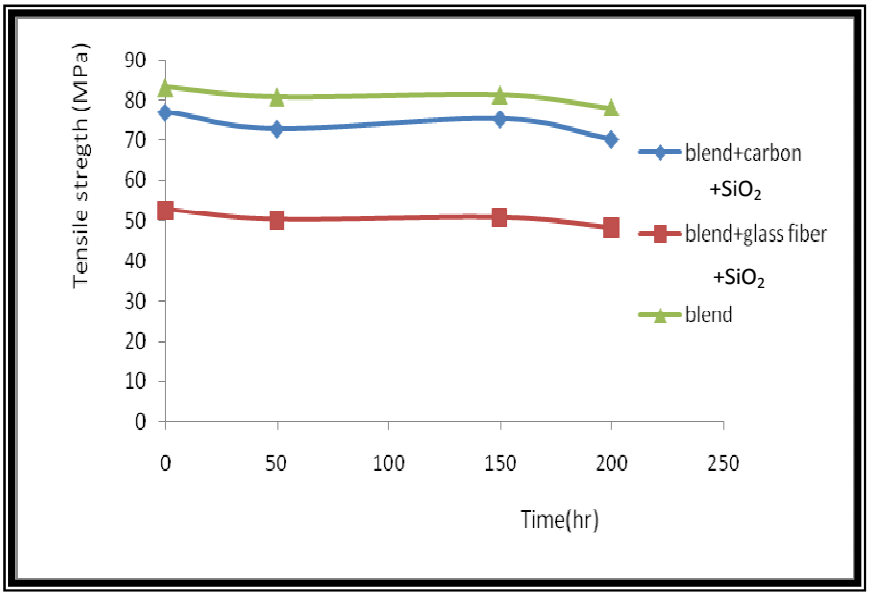
[10]رولا عبد الخضر عباس ، "دراسة التأثير الحراري على الخواص الميكانيكية لمتراكب هجيني" ، مجلة النهرين – العلوم – المجلد العاشر– العدد الأول– ص (11-23)2007 .

[11]M. Bikales, Encyclopedia of polymer science and engineering Vol. 4 , P. 40 , 1985 , John & Wiley sons,UK.

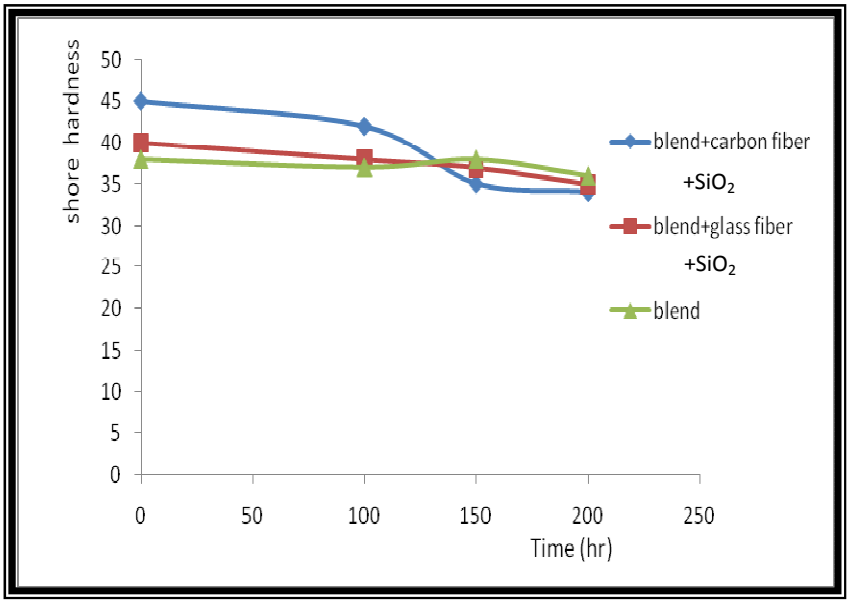
[12]K.J. Soderholm, "Effect of water on glass filled methacrylate resins"; Journal of material science, Vol.18 No.10, PP. (2957-2962), 1983.UK.



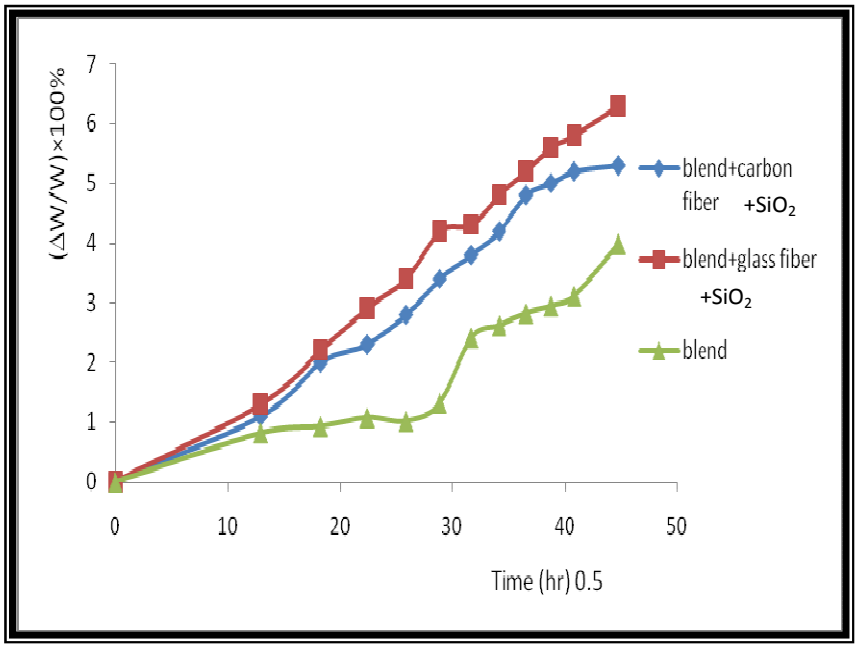
الشكل (1) تغير قيم متانة الصدمة مع زمن التشعيع بألاشعة فوق البنفسجية



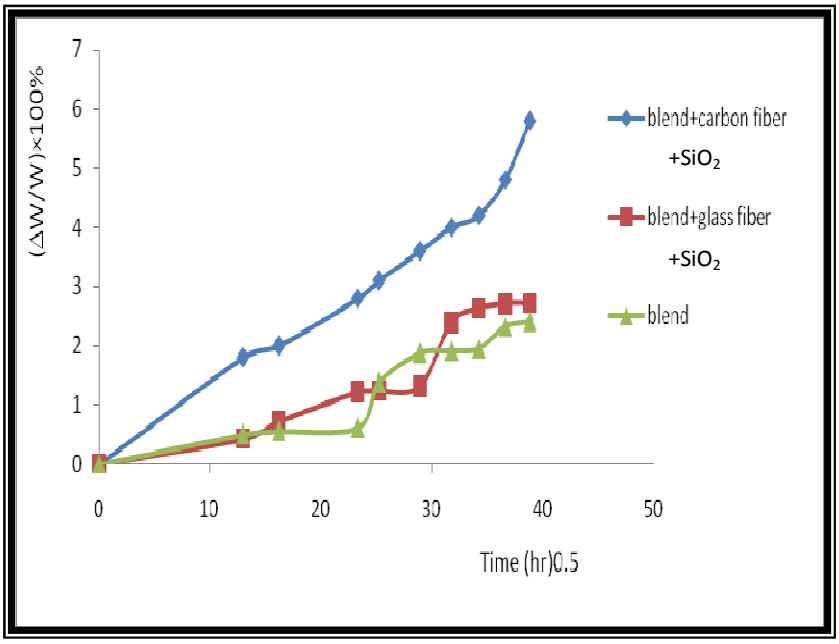
الشكل (2) تغير قيم متانة الشد مع زمن التشعيع بألاشعة فوق البنفسجية



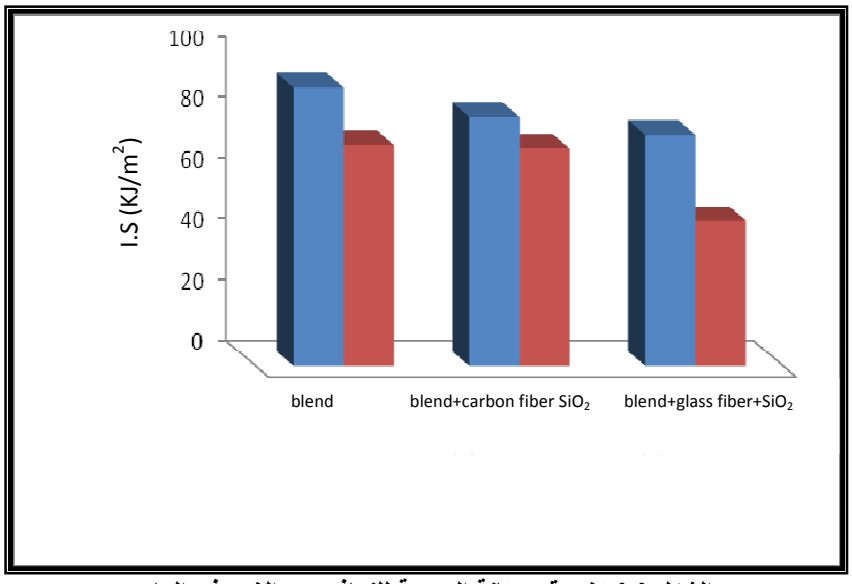
الشكل (3) تغير قيم صلادة شور مع زمن التشعيع بألاشعة فوق البنفسجية



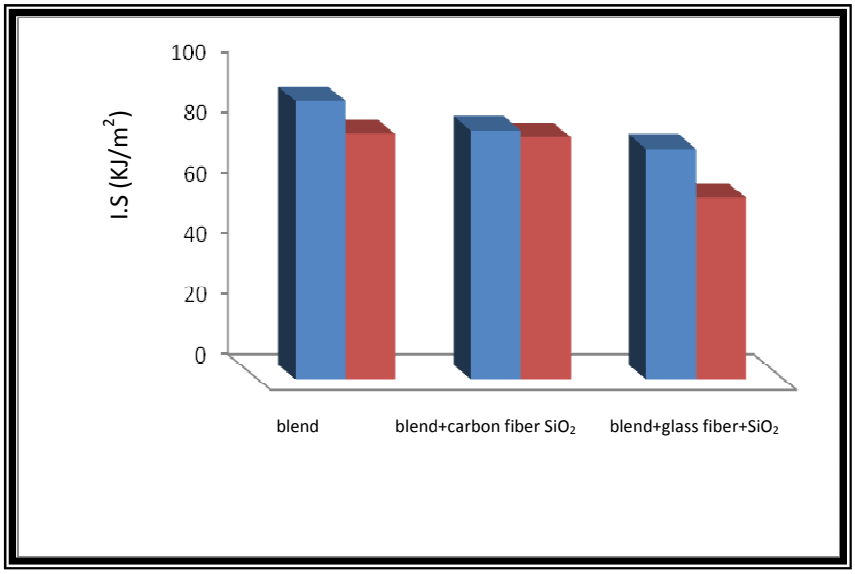
الشكل (4) منحني امتصاصية الماء على النماذج



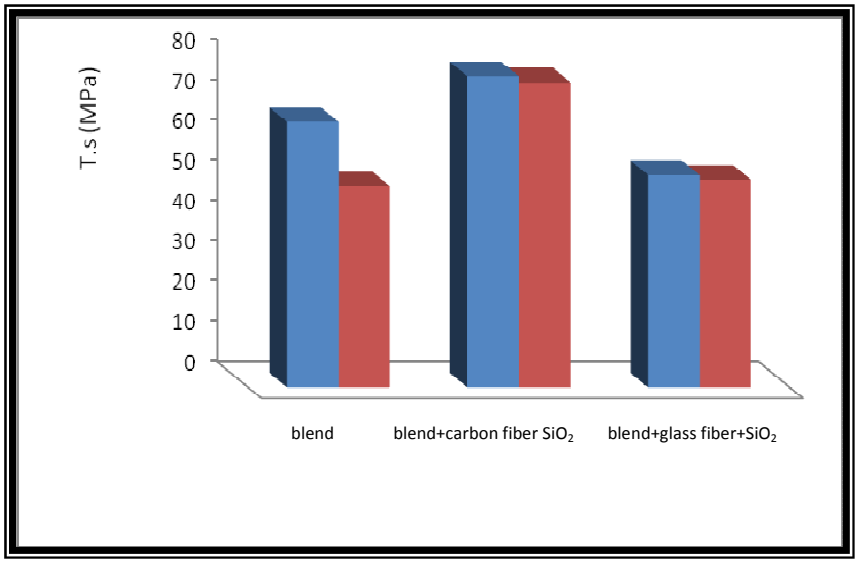
الشكل (5) منحني امتصاصية المحلول القاعدي (KOH)



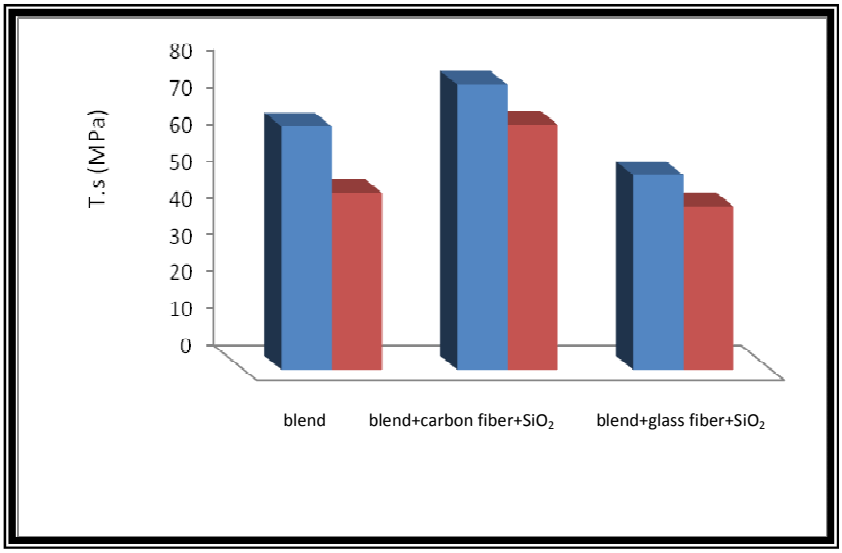
الشكل (6) تغير قيم متانة الصدمة للنماذج بعد الغمر في الماء



الشكل (7) تغير قيم متانة الصدمة للنماذج بعد الغمر في المحلول القاعدي (KOH)



الشكل (8) تغير قيم متانة الشد للنماذج بعد الغمر في الماء



الشكل (9) تغير قيم متانة الشد للنماذج بعد الغمر في المحلول القاعدي (KOH)