تحضير وتشخيص ودراسة متراكبات نانو سليكا الطبيعية مع البولي استر رزن والبولى ستايرين—بيوتادايين

محمد عبد الكريم

طارق عبد الجليل منديل

قسم الكيمياء / كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء / كلية العلوم

جامعة الانبار

ABSTRACT

For the preparation of composite materials environ mentally friendly natural nano particle silica derived from rice husks has as streng thening of Iraqi natural materials in a ratio of(2, 4, 6, 8%) on the poly esterres in body and poly (styrene-co-butadiene) separately. Natural silica was identified using XRD and FTIR by measuring the proportion of SiO₂. AFM device was also used to measure the granular size of the silica nano particles. And the results of the study consistent with theoretic al studies . Results also showed mechanical models composite. That added nano-silica of 6 % to poly esterres in body results are increase the impact resistance values , hardness, and bending rigidity. As in the case of poly (styrene-co-butadiene) composite, the ratio of 2% is the optimized percentage of streng thening, which lead to increased valuesof impact, bending and hardness, these study also showed ability of natural silica composite mechanical properties to gives resistance to stress conditions during use .

Key words: Nano silica, polyester resin poly (styrene-co-butadiene), Composites.

الخلاصة

لغرض تحضير مواد متراكبة صديقة للبيئة تم إضافة السليكا الطبيعية النانوية والمستخلصة من قشور الرز العراقي كمواد تدعيم طبيعيه وبنسب وزنيه (2, 4 , 6 , 8 %) الى جسم البولي استر رزن والبولي ستايرين بيوتادايين كلاً على حدة .

* Presented at the second conference on Chemistry, University of Mosul, college of Education, 17-18 Novamber-2013.

شخصت السليكا الطبيعية باستخدام XRD و FTIR وذلك لقياس نسبة SiO₂ كما استخدم جهاز AFM لقياس الحجم الحبيبي لجسيمات السليكاالنانويه, وجاءت نتائج الدراسة مطابقة مع الدراسات النظرية. أظهرت النتائج الدراسةالميكانيكية لنماذج المتراكبات. أناضافت النانو سليكا بنسب المذكورة إلى جسم البولي استر رزن والبولي ستايرين-بيوتادايين أضفت إلى زيادة قيم مقاومة الصدمة, الانحناء,الشد و الصلابة., كما بينت هذه الدراسات نجاح السيليكاالطبيعية في تحضير متراكبات بخواص ميكانيكيه جيدة مقاومه لظروف الإجهاد إثناء الاستعمال وغير مجهدة للبيئة.

الكلمات المفتاحية: السليكا النانويه, بولى استر رزن, بولى ستايرين -بيوتادايين, المتراكبات

المقدمة Introduction

لازالت المتراكبات تساهم في تطوير تطبيقات البوليمرات وايجاد حلول لمشاكل الانحطاط في الخواص التطبيقية الناتجة من استخدام البوليمرات المتجانسة وتشكل البوليمرات الصناعية عاملا ملوثا للبيئة (1) ولغرض تقليل التلوث توجه البحث العلمي نحو انتاج بوليمرات متراكبة صديقة للبيئة (2)حيث جرى الاهتمام بإضافة مواد طبيعية لا تسبب تأثيرا على نشاط الكائنات النباتية والحيوانية وتقليل التلوث البيئي . تعد متراكبات البولي استر رزن والبولي ستايرين بيوتادايين مع السليكا من المتراكبات المهمة (3)وذلك لتقليل التأثير الناتج من ظروف التشغيل القاسية والناتجة عن الاجهاد الميكانيكي والحراري والجوي بسبب خاصية السليكا على امتصاص الاشعة فوق البنفسجية . uv وتبديدها ضمن جسم المتراكب (4).

السليكا الطبيعية احد انواع السليكا المتعددة والمستخدمة في المتراكبات (مثل سليكا الرصاص , سيليكات المغنسيوم , وسليكا فيوم) . ولذلك استمرت الدراسات الحديثة على تطوير متراكبات السليكا وخصوصا انتاج السليكا بشكل جسيمات (النانو) لغرض زيادة قدرة المتراكبات على تحمل الاجهاد والظروف الاجهادية (6.5)حيث ان جسيمات النانو تزيد من عمليات الامتزاز والالتصاق مع المادة البوليمرية (البولي استر رزن أوالبولي ستايرين بيوتادايين) بسبب زيادة المساحة السطحية لجسيمات السليكا. (7)

تهدف الدراسة الحالية إلى تحضير وتشخيص متراكبات من البولي استر غير المشبع والبولي ستايرين-بيوتادايينمع السليكا النانوية الطبيعية المحضرة من قشور الرز ودراسة خواصها الفيزيائية والميكانيكية لغرض إنتاج متراكبات صديقة للبيئة لتقليل التلوث البيئي الناتج من المتراكبات الصناعية⁽⁸⁾.

الجزء العملىExperimental Section

المواد : قشور الرز (مطاحن الناصرية), البولي استر رزن (UP) من الشركة السعودية والبولي ستايرين -بيوتادايين من شركة SAGMA الامريكية.

الاجهزة :فرن لكهربائي (Sanyo/Drying oven (Japan) , جهاز قياس , جهاز قياس (Sanyo/Drying oven (Japan) , جهاز قياس (IZOD) , وجهاز قياس مقاومة الصدمة (Digital Stirrer Global lab) ، وجهاز الموجات فوق (Digital Stirrer Global lab) وجهاز الموجات فوق (Ultrasonic Device) وجهاز قياس الشد صيني المنشأ

FT-IR NICOLETIR -100- Spectrophometer, وجهاز XRD امريكي المنشأ.

استخلاص السليكا الطبيعية

اجريت عمليات استخلاص السليكا الطبيعية بغسل السليكا بالماء المقطر ومن ثم تجفيفها بدرجة حرارة 80 لمدة 24 ساعة , بعدها تم معاملتها بحامض HCl4M في دورق 250 مجهز بمكثف وتصعيد المحلول بدرجة حرارة 100 لمدة ساعتين , بعدها تم غسل القشور بالماء المقطر لطرد الحامض حتى PH=7 ، ثم حرقها بدرجة حرارة 550 لمدة ساعتين .

تحضير نانو سليكا

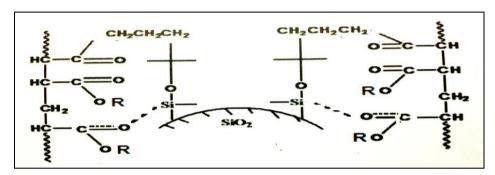
حضر النانو سليكا باستخدام طريقة الجرف بالأمواج الفوق الصوتية واستخدام مادة اسيتايل ثلاثي برومو امونيوم CTBA كمادة مانعة للتكتل و لمدة ساعة بعدها تم ترشيح السليكا و تجفيفها بدرجة حرارة 500لمدة 8 ساعات والاحتفاظ بها في مجفف زجاجي لحين استخدامها .

النمذجة:

باستخدام طريقة القولبة بالصب اليدوي وبنسب وزنيه (2%, 4%, 6%, 8%, 8%) من النانو السليكا وحضرت عينات الدراسة بسكبها بقوالب زجاجية مصنعه لهذا الغرض وبأبعاد ($30 \times 30 \times 6mm$) بمزج السليكا مع البولستر الغير مشبع باستخدام خلاط ميكانيكي لحين الامتزاج التام بعدها يتم إضافة المصلد (EMKP) من Fluka بنسبة السلام قبل الصب بمادة مانعة للالتصاق (محلول 3% فينايل الكحول). و تركت القوالب لتتصلب بدرجة حرارة المختبر لليوم التالي ولإكمال عملية التصليبتم وضعها في الفرن بدرجة حرارة $80 \times 6mm$ ولمدة ساعة ، وكذلك الحال بالنسبة لمتراكبات البولي ستايرن – بيوتادايين حيث تم القولبة بالصهر في درجة حرارة ($220-240C^{\circ}$) ولمدة نصف ساعه ، بعد ذلك قطعت النماذج وحسب مواصفات ASTM لغرض اجراء القياسات.

النتائج والمناقشة Results and Discussion

ان اضافة السليكا الطبيعية الى البولي استر الغير مشبع والبولي ستايرين—بيوتادايينتؤدي الى زيادة جيدة في الخواص الميكانيكية ويعود السبب الى قدرة ذرة السليكون في السليكا SiO_2 على تكوين أواصر مع البولي استر بسبب وجود الاواصر غير المشبعة (C=C) وجزيئات ويوضح الشكل (1) طبيعة التآصر في الاستر



الشكل .1. طبيعة الترابط بين السليكا والبولى استر رزن

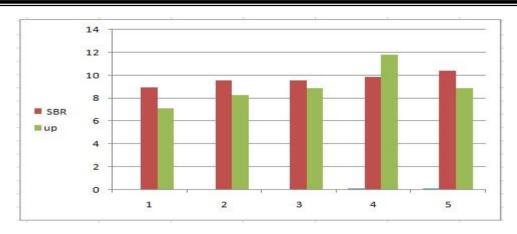
مما جعل متراكبات البولي استر تعطي خواص ميكانيكية جيدة مع زيادة تركيز السليكا . اما في حالة البولي ستايرين – بيوتادايين(SBR) حيث أن هناك عاملان يلعبان دورا أساسيا في تغير قيم النتائج هما الحجم الحبيبي والشكل البلوري لذلك أظهرت النماذج تحت القياس فكرة واضحة عن بناء جسم البوليمر وتركيبة⁽⁹⁾.

مقاومة الصدمة:Impact Resistance

استخدم جهاز مقاومة الصدمة IZOD Impact testerاإذ تم استخدام ثقل 5,42 جول في المطرقة حتى تحطم النموذج حيث كانت القيم مبينة في الجدول 1.

 kJ/m^2 الستر مقاومة الصدمة للبولي استر والبولي ستايرين - بيوتادايين مع السليكامقاسه

Addition Rate	SBR	UP
%0	8.975	7.12
%2	9.58	8.303
%4	9.53	8.913
%6	9.86	11.797
%8	10.39	8.913



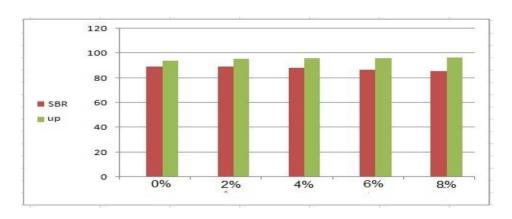
شكل .2. قيم مقاومة الصدمة للبولي استر والبولي ستايرين- بيوتادايين مع السليكا

يظهر جدول .1. والشكل .2. ان مقاومة الكسر والصدمة للبولي استر تزداد طرديا مع زيادة نسب إضافة السليكا اذ كانت النسبة المثالية 6% ويعود السبب في قدرة البولي استر على تكوين أواصر تناسقية مع السليكا $5iO_2$ بسبب احتواء تركيبة على الأواصر المزدوجة ومجاميع الاستر وتشبع الأواصر. أما في البولي ستايرين— بيوتادايين ازدادت بشكل عام مع زيادة نسبة الإضافة للسليكا المضافة.

الصلابة:Hardnessاستخدام الجهاز 2240 ASTM D كيث تم الصلابة Shore حيث تم الحصول على القيم المبينة في الجدول.2

جدول. 2. قيم الصلابةللبولي استر والبولي ستايرين مع السليكا

Addition Rate	SBR	UP
%0	89.2	94.06
%2	89.2	95.6
%4	88.2	95.86
%6	86.5	96.23
%8	85.6	96.46



شكل .3. قيم الصلابة للبولي استر رزنو البولي ستايرين مع السليكا

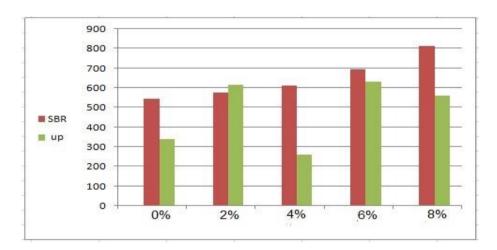
يظهر الجدول .2. والشكل .3. ان قيم الصلابة (اختراق السطح) قيم متقاربة اذ ازدادت مع زيادة النسبة الوزنية لإضافة السليكا لمتراكبات البولي استر والبولي ستايرين - بيوتادايين وتعتمد على صلابة المادة المدعمة .

Bending الانحناء:

اجريت اختبارات خاصية الانحناء للمتراكبات حتى تحطم النموذج ووفق ASTM بجهاز رقمي حديث وبظهر جدول .3.

	•	
Addition Rate	SBR	UP
%0	545	340
%2	575.4	616.7
%4	610.3	261.26
%6	696.0	630.29
%8	811.2	562 02

جدول. 3. قيم الانحناء للبولي استر والبولي ستايرين -بيوتادايينمقاسه kg/cm²



شكل. 4. قيم الانحناء للبولي استر رزن والبولي ستايرين - بيوتادايين مع السليكا

قيم اختبارات الانحناء للبولي استر رزن والبولي ستايرين – بيوتاداييننلاحظ أنها تزداد بشكل عشوائي مع زيادة النسبة المئوية للسليكا المضافة بالنسبة للبولي استر رزن اذ كانت اعلى مقاومة انحناء عند النسبة 6% مما يدل على قوة الترابط التآصري . وتختلف مقاومة الانحناء عن اختبار الصدمة بمعدل الإجهاد إذ تخضع العينة في اختبار الانحناء لمعدل إجهاد بطيء يسمح بتفاعل الشقوق مع الدقائق. كما تتأثر مقاومة الانحناء بشكل كبير بقوة الربط بين مادة الأساس ومادة التقوية (9). اما بالنسبة لمتراكبات SBR حيث ازدادت مع زيادة النسبة الوزنية للتدعيم بسب قوة الترابط بين السيلكا وجسم المتراكب وكذلك فأن المساحة السطحية Surface area دورا في

عملية التسليح وعلى كل حال فأن السليكا الطبيعية المنتجة من قشور الرز تمتلك مساحة سطحية عالية لذلك تعطى خواص ميكانيكية أفضل.

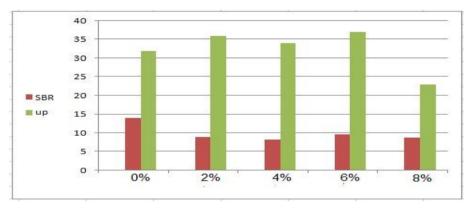
اختيار الشد :Stress Test

اجربت اختبارات الشد حتى فشل النموذج ووفق طربقة اختبار ASTM بجهاز صيني المنشأ جدول4.

جدول .4. قيمالشد للبولى استر رزن والبولى ستايرين - بيوتادايين مقاسة MPa

Addition Rate	SBR	UP
%0	14	32
212	0	2.6

Addition Rate	SBR	UP
%0	14	32
%2	9	36
%4	8.3	34
%6	9.6	37
%8	8.7	23



شكل .5. قيم الشد لمتراكبات UP, SBR

من النتائج العملية التي تم الحصول عليها من فحص الشد للعينات عند فشل العينة ومن خلال الجدول .4. والشكل .5. وجد بان قيمة الإجهاد stressلمتراكب البولي استر ازدادت في النسب2% لجميع مواد التدعيم.وببين الشكل .6. منحنى الإجهاد والاستطالة بالنسبة لمادة UP بدون تدعيم إذ كانت قيمة الإجهاد 32Mpa وباستطالة 4.6% ، وكذلك يبين الشكل .7. منحنى الإجهاد والاستطالة لنفس المادة وبنسبة اضافة مقدارها 2% مع السليكا الطبيعية اذ كانت قيمة الاجهاد36 MPa وباستطالة %5.2 وهذا يعزى إلى الترابط القوى بين دقائق السليكا المضافة والمادة الأساس(UP) اذ أن الترابط القوى سوف لا يسمح بتكون العيوب الداخلية (الشقوق) بشكل سريع.اما في حالة SBR يظهر من خلال اختبار الشد ان قيم الإجهاد لمادة SBR بلغت 14MPa بدون تدعيم وباستطالة %2.6 كما في المنحني المبين في 9MPa أصبحت قيمة الإجهاد 8. الشكل 8. وعند إضافة السليكا الطبيعية 8.وباستطالة \$2.1 كما في الشكل .9. وببين الجدول .4. والشكل .5. ان قيم مقاومة الشد انخفضت مع زيادة النسبة الوزنية للتدعيم اذ كانت نسب عالية عند بداية النسب المئوية ثم بدأت بالانخفاض مع زيادة النسب الوزنية بالنسبة, بسبب ان المواد المضافة أدت إلى زيادة صلابة

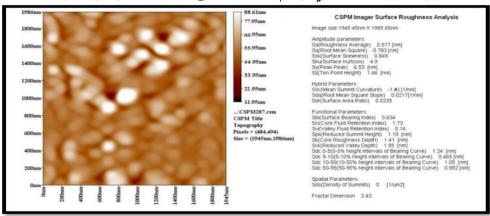
المتراكب البوليمري وزيادة قوة الترابط وإشغال الأواصر المزدوجة في البداية ومن ثم يبدأ تشبع الأواصر المزدوجة وإشغال المسافات البينية بين جزيئات المتراكب البوليميري.

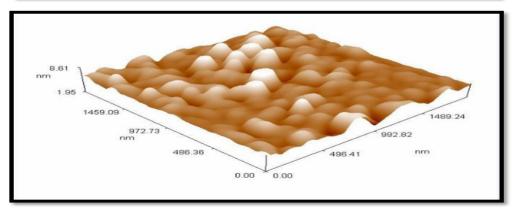
تشخيص النانو سلكا

شخصت السلكا النانوية بأستخام جهاز حيود الاشعة السينية XRD وأظهر شكل (10) درجة نقاوة السليكا من رسم مخطط الطيف. كما تظهر الصورة رقم (1) الحجم الحبيبي للسليكا النانوية والتي تتراوح بمعدل $35\,$ nm باستخدام جهاز AFM. وكذلك أظهر طيف $50\,$ nm الشكل (11) قمة قوية تعود الى $50\,$ التشخيص جميعها منسجمة مع التوقعات النظرية للبحث.

الاستنتاجاتConclusions

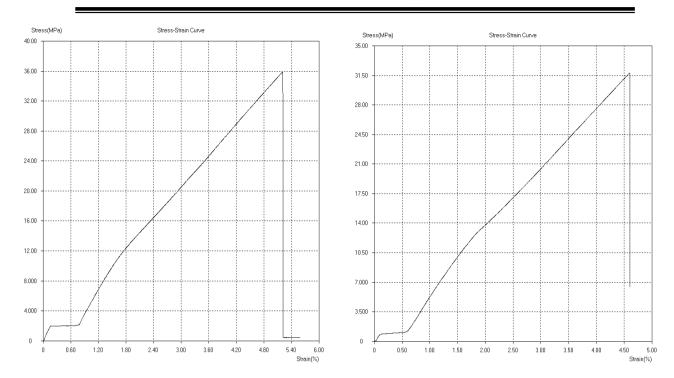
أظهرت نتائج الدراسة نجاح السليكا الطبيعية في إنتاج متراكبات مع البولي استر رزن والبولي ستايرين-مشترك- بيوتادايين, صديقة للبيئة ذات خواص ميكانيكية جيدة قادرة على مقاومة ظروف الاستعمال القاسية والتقليل من الاعتماد على المتراكبات الصناعية مثل الياف الزجاج او املاح المعادن الملوثة للبيئة وغير قابلة للتحلل البيولوجي او الطمر . كما تم في هذا البحث التخلص من الفضلات الزراعية (قشور الرز) في انتاج مواد ذات قيمة أفضل, صديقة للبيئة يمكن تحللها بيولوجيا بوساطة البكتريا وعدم الاعتماد على عمليات الحرق والطمر .





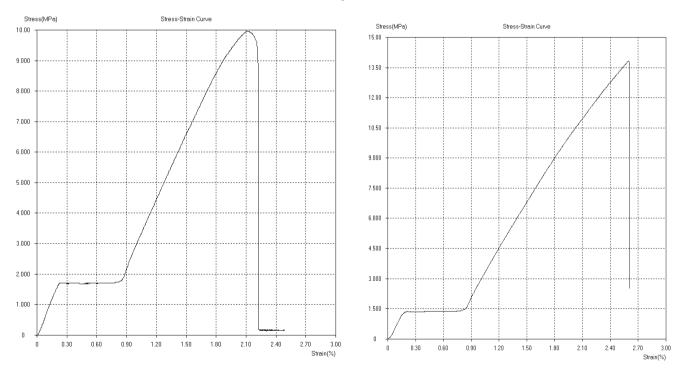
صورة (1) نانو سليكا المحضرة من القشور بجهاز AFM

طارق عبد الجليل منديل و محمد عبد الكريم

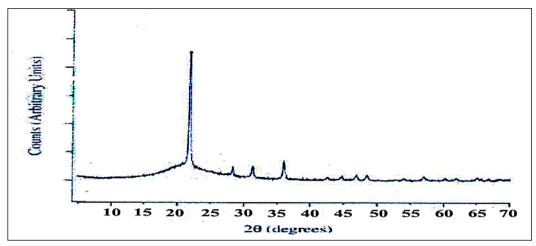


شكل .6. منحني Stress - Strain ك UP ك Stress - Strain بدون تدعيم

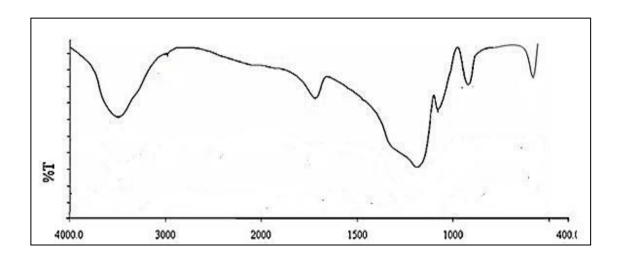
لـUPمع 2%



شكل .8.منحنيSBR —Stress - Strainشكل .9.منحنيSBR بدون تدعيم .8 يدون تدعيم .9 يدون تدعيم .8 يدون تدعي



الشكل .10. طيف XRD للسليكا المحضرة من القشور.



الشكل .11. طيف FT-IR السليكا الطبيعية

المصادر References

- 1) Netravali A. N and S. Chabba, Composites get greener,),(2003), *Materials Today*, 6(422-429)
- 2) Abdul Rahim K., Mr.HamidR., Abdul-AbbasH.(2012)"effecton the behavior offillersDryslidingwearandtearofapolyesterresinunsaturated "Iraqi Journal Mechanical Engineering, Journal 12, Number2,.
- 3) Anne.SphieS.christlle. D. Herve.(2011) .F" Effect of aformalation named Giral on mechanical properties of acomposite bases on silica and UP.polym. Bull. , 66, 77-94.
- 4) Sherif El-EskandaranyM.(2009) Journal of Nanoparticles, Vol.2 pp14-22.
- 5) Victoria L. Finkenstadt ,Cheng-Kung Liu, Roque E. LinShu L.(2007) "Poly(lactic acid) green composites using oilseed coproducts as fillers" Science direct, Industrial Crops and Products 26 36–43.
- 6) Czigany, T.,(2004). *Journal of Composite Materials*, **38**, 9: 769-778
- 7) Le Digabel, F., Boquillon, N., Dole, P., Monties, B., &Ave´rous, L. .(2004). Properties of thermoplastic composites based on wheat straw lignocellulosic fillers. Journal of Applied Polymer Science, 93(1),428-436
- 8) Van de Velde, K., & Kiekens, P. .(2002). Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. Polymer Testing, 21(4), 433–442.
- 9) Meethaq M. Abed. M. H. Al-Maamori(2013). Compression behavior Polymer Concrete by using ultrasonic of wave test, Vol. 4 No. 2.