



دومین همایش ملی توسعه در علوم و صنایع شیمیایی



بررسی تاثیر نوع پلیمر و قدرت یونی محیط بر روی میزان جذب آب رزین های مورد استفاده در صنایع دریایی

حمیدرضا موحد^{۱*}، مصیب رضایی^۲، ذکریا فرهادی^۲

۱- دکتری، گروه مهندسی شیمی نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد مجتمع دانشگاهی یادگار امام شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- فوق لیسانس، مجتمع دانش بنیان، شرکت صنایع شیمیایی فراپل جم، همدان، ایران

sobabse@gmail.com

چکیده

در این تحقیق میزان جذب آب رزین های مختلف شامل اپوکسی وینیل استر، وینیل استر نوالاک و رزین پلی استر غیر اشباع که در صنایع دریایی و ساخت لوله های انتقال آب مورد استفاده هستند، مورد بررسی قرار گرفت. کمترین میزان جذب آب در ۲۴ ساعت اول مربوط به رزین اپوکسی وینیل استر و بعد از گذشت ۴۲ روز مربوط به وینیل استر نوالاک می باشد. افزایش میزان قدرت یونی باعث کاهش میزان جذب آب شد. با افزایش میزان جذب آب، سختی بارکول نمونه ها کاهش می یابد. کمترین میزان تغییر سختی نمونه ها مربوط به رزین وینیل استر اپوکسی نوالاک می باشد. داده های این پژوهش برای انتخاب بهتر نوع رزین استفاده شده در صنعت و همچنین جلوگیری از آلودگی محیط زیست می تواند استفاده شود.

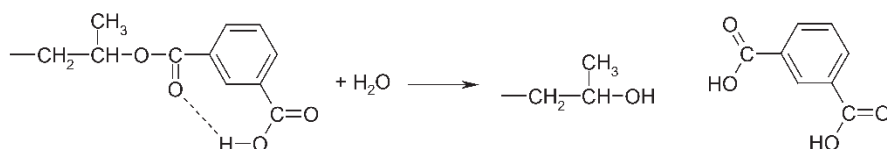
واژگان کلیدی: رزین پلی استر غیر اشباع، رزین اپوکسی وینیل استر، رزین وینیل استر نوالاک، جذب آب، سختی بارکول.

۱ مقدمه

رزین های پلی استر غیر اشباع از نوع رزین های گرما سخت بوده و قابلیت پخت از حالت مایع به جامد را مشروط به احراز شرایط مناسب دارا می باشند. رزین های پلی استر غیر اشباع پر مصرف ترین نوع رزین در دنیا می باشند. این رزین با منومر استایرن رقیق می شود که خود آن نیز در فرآیند پخت شرکت می کند و باعث ایجاد اتصالات عرضی می شود. رزین وینیل استر رزینی ترموست است که از استریفیکاسیون رزین اپوکسی با اکریلیک اسید یا متاکریلیک اسید به دست می آید. گروه وینیلی این ترکیب به نوع استر مصرفی بستگی دارد و باعث پلیمریزاسیون می شود (Devi. et al. 1985). رزین های وینیل استر شامل سه خانواده رزین های وینیل استر بر پایه بیسفنل A، اپوکسی نوالاک و اپوکسی برمینه شده می باشند. استفاده از اپوکسی نوالاک در ساخت آن خواص مطلوب تری را ارائه می دهد. رزین های وینیل استر خواص چقرمگی و مقاومت شیمیایی بسیار بهتری نسبت به رزین های پلی استر دارند. تغییر شکل حرارتی بالا (HDT) و استحکام چسبندگی خوب از دیگر خواص این رزین ها می باشد (Apicella. et al., 1983). از مهمترین کاربردهای رزین های پلی استری و وینیلی استفاده در مخازن، لوله های انتقال آب و شناورها گرفته تا کشتی سازی یا استخرهای شنای روباز می باشد. بنابراین بررسی آن ها وقتی در دراز مدت در مجاورت آب قرار می گیرند از اهمیت بالایی برخوردار است. دو پارامتر اصلی تعامل آب با پلیمر را توصیف می کند: ۱- میل پلیمر به آب (آب دوست بودن یا حلالیت) ۲- میزان نفوذ آب به ماتریس پلیمر (نفوذ)

مجاورت با آب باعث تغییر در خواص فیزیکی و شیمیایی رزین های پخت شده می شود. نفوذ آب یا سایر مولکول های کوچک به داخل پلیمر باعث کاهش شدید خواص مکانیکی آن می شود (Stamatakis, et al., 2010). بدترین تاثیری که آب بر روی رزین پلی استر غیر اشباع یا کامپوزیت های آن می گذارد شامل، تجزیه ماتریس با کاهش مقاومت برشی سطحی، لایه لایه سازی کامپوزیت و هیدرولیز عوامل اتصال دهنده می باشد.

برهم کنش رزین پلی استر غیر اشباع و رزین های بر پایه اپوکسی با آب منجر به افزایش وزنی شده که مربوط به آب جذب شده می باشد. اما با گذشت زمان شاهد کاهش جرم که مربوط به شستشوی واحدهای مولکولی ریز از سطح قطعه می باشد. عوامل دیگری نیز می تواند در این مورد دخیل باشد که از جمله آن می توان به موارد زیر اشاره کرد: (۱) اثر کوپلیمر، (۲) اثرات اتوکاتالیستی، (۳) اثر انتهای زنجیر پلیمر یا عوامل فیزیکی (۴) تغییر در آب دوستی نمونه با درجه پیری، (۵) اثرات مرتبط با انتشار آب (Stamatakis, et al., 2010). هیدرولیز شدن نمونه رزین پلی استر غیر اشباع باعث تولید اسید کربوکسیلیک می کند که خود می تواند به عنوان کاتالیزور برای انجام هیدرولیز بیشتر عمل کند. لازم به ذکر است، انتهای زنجیره واکنش پذیرتر از واحدهای سازنده واقع در وسط زنجیره هستند (Autran, et al., 2002). مکانیسم واکنش هیدرولیز شدن رزین پلی استر غیر اشباع را در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱: مکانیسم واکنش هیدرولیز شدن رزین پلی استر غیر اشباع

در طی فرآیند جذب آب، استرها (با قطبیت متوسط) به گونه های آب دوست تر (کربوکسیلیک اسید یا الکل) تبدیل می شوند. همچنین آب در یک رقابت بین واکنش هیدرولیز و انتشار از لایه های سطحی به لایه های عمیق تر شرکت می کند. قدرت یونی یک محلول به وسیله میزان یون های محلول اندازه گیری می شود. کمیت قدرت یونی (I) به عنوان میزانی برای رفتار غیرایده ال محلولهای الکترولیت، اولین بار بوسیله لوویس و رندال مطرح شد:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (1)$$

که در آن C_i و Z_i به ترتیب غلظت و باریون I می باشد و مجموع برای تمام محلول محاسبه می شود. در این تحقیق میزان جذب آب سه نوع رزین شامل رزین پلی استر غیر اشباع، رزین وینیل استر و رزین اپوکسی وینیل استر نوولاک و همچنین تاثیر قدرت یونی محیط بر روی آن مورد بررسی قرار گرفته و داده های بدست آمده در بخش های بعد ارائه خواهد شد.

۲ مواد و روش ها

رزین های مورد استفاده در این تحقیق از تولیدات شرکت صنایع شیمیایی فراپل جم می باشد. جهت پخت رزین پلی استر از کبالت اکتوات ۱/۰ درصد (Farapol C 9010) تولیدی فراپل جم به عنوان شتابدهنده و کاتالیست متیل اتیل کتون پراکسید برند Akprox A60 شرکت Alpa ترکیه استفاده شد. برای پخت رزین اپوکسی وینیل استر و اپوکسی نوالاک علاوه بر کبالت اکتوات و کاتالیست Akprox A60 از دی متیل آنیلین نیز استفاده شد. به منظور انجام تست تعیین میزان درصد جذب آب، قالب ها تهیه و پخت شد و درون آب مقطر، آب با قدرت یونی متفاوت (تهیه شده با انحلال پتاسیوم کلراید در آب) و آب دریا قرار گرفت و در بازه های زمانی مورد نظر وزن شدند. با استفاده از فرمول زیر که بر اساس استاندارد ایزو ISO 62 2008: Plastics - Determination of water absorption تدوین شده است. شماتیک قالب مخصوص تهیه نمونه در شکل ۲ آورده شده است.

$$\text{آب جذب درصد} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (2)$$

W1=وزن اولیه نمونه W2=وزن ثانویه نمونه

ساختار رزین های مورد استفاده در شکل ۳ آورده شده است.

۳ نتایج و بحث

۳-۱- میزان درصد جذب آب بر اساس نوع رزین

برای بررسی اثر نوع رزین، سه نوع رزین اپوکسی وینیل استر، وینیل استر نوالاک و رزین پلی استر غیر اشباع مورد بررسی قرار گرفت. نتایج میزان جذب آب با قرارگیری نمونه ها در آب مقطر در شکل ۴ آورده شده است.



شکل ۲: شماتیک قالب جهت تهیه نمونه های مورد بررسی

Figure 1 is a line graph titled "رطوبت بخار آب (WV%)". The y-axis is labeled "درصد رطوبت بخار آب" and ranges from 0 to 1.6. The x-axis is labeled "زمان (ساعت)" and ranges from 0 to 25. There are eight data series representing different PU samples, each with a unique color and marker. The series are: PU-2025 (blue circles), PU-2024 (orange squares), PU-2023 (green triangles), PU-2022 (red diamonds), PU-2021 (purple crosses), PU-2020 (brown asterisks), PU-2019 (pink pluses), and PU-2017 (black dots). All series show an increasing trend in WV% over time, with PU-2025 having the highest values and PU-2017 having the lowest.

Time (h)	PU-2025	PU-2024	PU-2023	PU-2022	PU-2021	PU-2020	PU-2019	PU-2017
0	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
5	0.55	0.50	0.45	0.40	0.35	0.30	0.25	0.22
10	0.85	0.75	0.70	0.65	0.60	0.55	0.50	0.45
15	1.05	0.95	0.90	0.85	0.80	0.75	0.70	0.65
20	1.25	1.15	1.10	1.05	1.00	0.95	0.90	0.85
25	1.40	1.30	1.25	1.20	1.15	1.10	1.05	1.00

شکل ۶: میزان درصد جذب آب
رزین پلی استر غیر اشباع

مشاهده می شود با افزایش میزان غلظت نمک و افزایش قدرت یونی محیط، میزان جذب آب برای هر سه نوع رزین کاهش می یابد. با مقایسه داده های بدست آمده، میزان کاهش درصد جذب آب برای رزین پلی استر غیر اشباع و بعد از آن مربوط به رزین

اپوکسی وینیل استر می باشد. شکل ۷ نشان می دهد، تغییرات میزان جذب آب برای نمونه های تهیه شده از وینیل استر اپوکسی نوالاک به هم نزدیک بوده و تغییرات آن کم می باشد که نشان از استقلال نسبی این نوع رزین به شرایط محیطی می باشد. با توجه به این نتایج، رزین بر پایه اپوکسی نوالاک و اپوکسی وینیل استر مناسب ترین نوع برای استفاده در صنایع مذکور و محیط های مرتبط با آب می باشند.

۳-۳- تاثیر میزان قدرت یونی محیط بر روی سختی نسبی نمونه رزین

با توجه به اینکه با جذب آب احتمال تغییر خواص مکانیکی نمونه رزین های مورد بررسی وجود دارد، سختی نسبی بارکول نمونه های ساخته شده با هر سه نوع رزین مورد بررسی قرار گرفت. روش تست بر اساس استاندارد ASTM D 2538-13 می باشد. در جدول ۱ سختی بارکول نمونه ها بعد از پخت و قبل از قرارگیری در معرض آب آورده شده است.

جدول ۱: تاثیر نوع رزین بر روی سختی بارکول اولیه

نوع رزین	وینیل استر اپوکسی نوالاک	اپوکسی وینیل استر	پلی استر غیر اشباع
سختی بارکول	۴۴	۴۲	۴۲

با قرار گرفتن در معرض آب، سختی بارکول نمونه ها کاهش می یابد. نتایج بدست آمده برای قرار گیری نمونه ها در آب مقطر در مدت ۴۲ روز در شکل ۹ آورده شده است. با توجه به نفوذ آب در نمونه ها و ایجاد پیوند با سطح رزین و همچنین متورم شدن نمونه ها، میزان سختی آن ها کاهش میابد. با گذشت زمان به دلیل کاهش میزان جذب آب و همچنین شسته شدن لایه اولیه، سختی افت کمتری داشته و در انتهای دوره به میزان ثابتی رسید.

۴ نتیجه گیری

با توجه به نتایج بدست آمده مشخص شد که با تغییر نوع رزین و همچنین محیط قرار گیری نمونه ها از لحاظ میزان قدرت یونی که توسط انحلال نمک پتاسیم کلراید ایجاد شده بود، میزان درصد جذب تغییر می کند. همچنین افزایش میزان قدرت یونی باعث کاهش میزان جذب آب شد. سختی بارکول نمونه ها هم تحت تاثیر میزان جذب آب متغیر می باشد.

قدردانی

نویسندگان از شرکت صنایع شیمیایی فراپل جم برای فراهم کردن امکانات و مواد لازم برای انجام پروژه قدردانی می کنند.

مراجع

Apicella, A., Migliaresi, C., Nicolais, L., Iaccarino, L., and Roccotelli, S. (1983). The water ageing of unsaturated polyester-based composites: influence of resin chemical structure. *Composites*, 14(4), 387.

Autran, M., Pauliard, R., Gautier, L., Mortaigne, B., Mazeas, F., Davies, P. (2002). Influence of mechanical stresses on the hydrolytic aging of standard and low styrene unsaturated polyester composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 84(12), 2185.

Devi, M.S., Murugesan, V., Rengaraj, K., and Anand, P. (1998). Utilization of flyash as filler for unsaturated polyester resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 69(7), 1385.

Stamatakis, G., Knuutinen, U., Laitinen, K., and Spyros, A. (2010). Analysis and aging of unsaturated polyester resins in contemporary art installations by NMR spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 398(7), 3203.