مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية
مجلد 41-عدد 2 (2025): 63- 78

Damascus University Journal for the Basic Sciences
Vol 41 No.2 (2025): 63 -78

تأثير الإجهادات ومعدلات سرعة القص العالية على سلوكية جريان مزيج من بولي حمض اللبن وبولي كربونات (50/50) في الحالة المنصهرة

خاتون خليل الحمد*[1]، فواز أحمد الديري[2]، باسلة أحمد إبراهيم[3]

[1]طالبة دكتوراه، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، دمشق، سورية،
khatoon.alhamad@damascusuniversity.edu.sy

[2] الاستاذ الدكتور المهندس فواز الديري، قسم الكيمياء، كلية العلوم،، جامعة دمشق، ريولوجيا المواد البلاستيكية،
AL-Deri@damascusuniversity.edu.sy.

[3] الاستاذة الدكتورة باسلة إبراهيم، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، كيمياء السيليلوز،
basela.Ibrahim@damascusuniversity.edu.sy.

الملخص:

حُضّر مزيج من بولي حمض اللبن و بولي كربونات PLA/PC بنسبة (50/50) في الحالة المنصهرة تحت تأثير درجات الحرارة وإجهادات القص العالية، وذلك باستخدام مقياس اللزوجة ذي القالب الشعري، رُسمت تحولات إجهاد القص الظاهري بدلالة سرعة القص الظاهرية عند درجات حرارة متنوعة (170, 180, 190, 200)، عُينت قيم دليل الجريان n للمزيج المدروس، وتبين لدينا من خلال الدراسة أن المزيج المدروس من فصيلة اللدائن الشبية بالبلاستيك (n<1)، كما دُرست منحنيات باكلي وذلك بدراسة تحولات الضغط P_c بدلالة النسبة L/R وتم تحديد قيمة (e =14)، ومن خلال هذه المعطيات تم تعيين اللزوجة الحقيقية η_c، ووجد أن اللزوجة الحقيقية تنخفض مع ارتفاع إجهاد القص ومعدلات سرعة القص العالية. ولتعيين طاقة تنشيط الجريان دُرست تحولات اللزوجة بدلالة مقلوب درجة الحرارة عند إجهاد قص ثابت وسرعة قص ثابتة، وتبين أن طاقة تنشيط الجريان عند إجهاد قص ثابت أكبر منها عند معدل سرعات القص الثابتة، ويعود ذلك إلى أن تغير اللزوجة أقل تأثراً في هذه الحالة.

ودرست مرونة المزيج المدروس باستخدام تقانة باروس (Barus)، تبين أن معدل الانتفاخ B يزداد بارتفاع إجهاد القص وينخفض بزيادة النسبة L/R.

تاريخ الإيداع: 2023/09/18
تاريخ الموافقة: 2023/12/11

حقوق النشر: جامعة دمشق – سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص CC BY-NC-SA 04

الكلمات المفتاحية: بوليمر PLA/PC، خواص ريولوجية، طاقة تنشيط الجريان، مرونة.

ISSN (online): 2789-6366
http://journal.damascusuniversity.edu.sy/index.php/index/index

The effect of stresses and high shear rates on the flow behavior of a mixture of polylactic acid and polycarbonate (50/50) in the molten state

Khatoon Khalil Al-Hamad*[1], Fawaz Ahmad Al-Derii[2], Basela Ahmed Ibrahim[3]

[1] PhD Student, Chemistry Department, Faculty of Science, Damascus University, Damascus, Syria, khatoon.alhamad @damascusuniversity.edu.sy
[2] Professor Dr, Chemistry Department, Faculty of Science, Damascus University, The rheology of plastics, AL-Deri@damascusuniversity.edu.sy.
[3] Professor Dr, Chemistry Department, Faculty of Science, Damascus University,Cellulose chemistry, basela.Ibrahim@damascusuniversity.edu.sy.

Abstract:

A blend of Poly(lactic acid) and polycarbonate PLA/PC in a ratio of (50/50) in the molten state was prepared under the influence of high temperatures and shear stresses using a capillary rheometer, The apparent shear stress transformations were plotted against apparent shear rate at various temperatures (170, 180, 190, 200)^{0}C. The flow index (n) values for the studied blend were determined, revealing that the blend belongs to the pseudoplastic plastics family (n<1), pressure-volume curves were studied by examining the changes in pressure transformations (Pc) with respect to the ratio of length to radius L/R, and a value of (e = 14) was determined, Based on these data ,the true viscosity was determined ηc, showing that the true viscosity decreases with increasing shear stress and high shear rates.

To determine the flow activation energy, viscosity transformations were studied with the inverse of temperature at constant shear stress and constant shear rate, It was found that the flow activation energy at constant shear stress is greater than that at constant shear rate, attributed to the lesser impact of viscosity changes in this case.

The elasticity of the studied blend was examined using the (Barus) technique, revealing that the swelling rate (B) increases with higher shear stress and decreases with an increase in the ratio L/R.

Received :2023/09/18
Accepted:2023/12/11

Copyright: Damascus University- Syria, The authors retain the copyright under a CC BY- NC-SA

Keywords: PLA/PC polymer blend, rheological properties, flow activation energy, elasticity.

المقدمة (Introduction):

كان هناك الكثير من التقدم في مجال المزائج البوليمرية في السنوات الأخيرة وتم تطويرها لتلبية المتطلبات مثل: صفات أفضل تلبي الجانب التطبيقي، مقاومة أكبر للتشوه في درجات الحرارة المرتفعة، ومقاومة أفضل للعوامل الفيزيائية والكيميائية، يمكن تعديل المادة البوليمرية النهائية بإضافة كميات صغيرة من المكونات الأخرى لتحقيق الخصائص المرغوبة. يمكن خلط جميع المكونات بنسب مختلفة لإنتاج مزائج جديدة بخصائص مختلفة تمامًا (Wnuczek et al., 2021) .

تنتمي مزائج البوليمر إلى صنف من المواد يتم فيها مزج ما لا يقل عن اثنين من البوليمرات معًا لانتاج مادة ذات خصائص فيزيائية مختلفة (Wnuczek et al., 2021 ; Parameswaranpillai et al ., 2014) .

في هذا العمل تم مزج كلاً من بولي حمض اللبن (PLA) وبولي كربونات (PC) في الحالة الصلبة، وبعد ذلك تم دراسة الخواص الريولوجية في الحالة المنصهرة، وبولي حمض اللبن (PLA) هو بولي أستر قابل للتحلل الحيوي و مشتق من مصادر متجددة (النشاء والسكر) (Gu et al., 2018)، استخدام PLA في المجال الطبي كمواد تمكين العظام و الأنسجة و الخيوط المستخدمة في قطب الجروح و كمادة حاملة للدواء (Martinez Villadiego et al., 2022; Hamod., 2015; Correia Pinto et al., 2017) .

ومن طرائق التشكيل المعروفة لبولي حمض اللبن القولبة بالحقن والبثق والتشكيل الحراري للحاويات والأكواب وبثق الأفلام والألياف (Hamad et al., 2014; Weber et al., 2002; Siebott., 2007) .

وفي دراسات سابقة تم توصيف البولي كربونات PC في الحالة المنصهرة والصلبة وتعد هذه البوليمرات من الناحية الكيميائية بولي إسترات حمض الكربون ناتجة عن بلمرة تكاثفية لملح البيس فينول _ A مع الفوسجين (ثنائي كلور الكربونيل) بوجود محل عضوي، تكون المواد المصنوعة من البولي كربونات شفافة ومقاومة للحرارة والكسر ومقاومة للضوء والماء والدهون والأملاح، تنحل بالعديد من المذيبات وهي ثابتة حرارياً ويمكن قولبتها في درجات حرارة عالية، ولها صفات كهربائية جيدة ويمكن قولبتها بالنفخ والحقن وأيضاً يمكن سحبها وتشكيلها، تستعمل البولي كربونات في العديد من الاستعمالات مثل دروع الوقاية المخبرية وكلوبات إنارة الشوارع وخوذات الوقاية والنظارات الشمسية ومجمعات الطاقة الشمسية ونوافذ الطائرات والمنازل(Hafad et al., 2021).

المواد والأجهزة المستخدمة (Materials and Devices):

المواد المستخدمة:

_بوليمر بولي حمض اللبن مستورد من شركة Bright China Industrial Company، كثافته $1.25\ g/cm^3$، معامل السيولة $MFI=12.5\ g/10\ min(190C^0/2.18Kg)$

_بوليمر بولي كربونات مستورد من شركة Korea Kumho Petrochemical Co، كثافته $1.04\ g/cm^3$، معامل السيولة $MFI=50\ g/10\ min(200C^0/21.6Kg)$.

القسم العملي:

1. طريقة تحضير المزيج:

حُضر مزيج من (PLA/PC) بنسبة (50/50) باستخدام آلة بثق بلولب وحيد (Hamad et al., 2011) ، بُثق المزيج من خلال قالب معدني بطول 4 سم وقطر 3 مم، حيث تندفع المواد إلى آلة تحبيب ليصار إلى تحبيبها.

اجريت الدراسة بمخبر ريولوجيا المواد عند درجات الحرارة $(170, 180, 190, 200)^0C$ ، وباستخدام مقياس اللزوجة ذي القالب الشعري المعدني (Déri et al., 1989) وذلك باستخدام أربعة قوالب معدنية أبعادها كما هو موضح بالجدول (1):

الجدول (1): أبعاد القوالب الشعرية المستخدمة

القالب الشعري	1	2	3	4
طول القالب الشعري L (mm)	0.8	1.4	2.4	3.5
نصف قطر القالب الشعري R(mm)	0.1	0.1	0.1	0.1
L/R	8	14	24	35

2. تعيين اجهادات القص ومعدلات سرعة القص واللزوجة:

أنجزت الدراسة باستخدام مقياس اللزوجة من خلال تعبئة المادة المراد دراستها داخل المستودع المحاط بسخانات خاصة وعند التوازن الحراري وتحول المادة إلى مصهور يَدفع البستون المصهور عبر القالب الشعري تحت تأثير حمولات مختلفة كميات معينة من المصهور ويتم تعيين تدفقه (Q) ومن خلالها يتم حساب معدل سرعة القص الظاهرية (Hamad et al., 2012) (γ_a) وفق العلاقة التالية:

$$\gamma_a = \frac{4.Q}{\pi.{R_c}^3} \qquad (1)$$

حيث أن:

R_c: نصف قطر القالب الشعري.(cm)

Q: غزارة التدفق الحجمية(cm^3/sec) .

وتحسب من العلاقة:

$$Q = \frac{G_m}{t} \qquad (2)$$

حيث: G_m: مقدار انسياب المادة (g)

t: الزمن (sec)

ومن خلال الحمولات يُعيَّن الضغط الظاهري (P) المؤثر والذي أدى إلى توليد سرعة القص وفق العلاقة التالية:

$$P_a = \frac{G\,.\,981}{\pi\,R^2} \qquad (3)$$

حيث: G: الثقل المطبق على المكبس (g)

R: نصف قطر البستون (R = 0.5cm)

ومن خلال قيم الضغط عند حمولات مختلفة يتم تعيين قيم إجهادات القص الظاهرية (τ_a) الموافقة وفق العلاقة التالية:

$$\tau_a = \frac{PR}{2L} \qquad (4)$$

حيث: P: الضغط ($dyne/cm^2$)

R: نصف قطر القالب الشعري (cm).

L: طول القالب الشعري (cm).

ومنه يمكن تعيين اللزوجة الظاهرية η_a (Hamad et al., 2010) من العلاقة التالية:

$$\eta_a = \frac{\tau_a}{\gamma_a} \quad (poise) \qquad (5)$$

_ تعيين اللزوجة الحقيقية η_c:

لتعيين اللزوجة الحقيقية لابد من اجراء تصحيح باكلي:

ويستند مبدأ باكلي من ملاحظة تراص الجزيئات المجتمعة عند مدخل القالب الشعري يحدث ما يشبه الاضطراب في حركتها ويسبب هذا الاضطراب إعاقة في دخول الجزيئات إلى القالب الشعري مما يسبب انخفاض في قيمة الضغط المطبق، ولحساب الضغط المفقود استخدمت مجموعة من القوالب الشعرية ذات أقطار متساوية وأطوال مختلفة كما هو موضح بالجدول (1).

وبتعيين العلاقة بين الضغط (P_c) و L/R عند قيم معينة لسرعات قص ظاهرية يتم تعيين قيمة (e) وذلك عند الدرجة (200^0C).

وبالتالي يتم تعيين إجهاد القص الحقيقي (Bagley., 1957) وفق العلاقة التالية:

$$\tau_c = \frac{P_c}{2\left(\frac{L}{R_c} + e\right)} \qquad (6)$$

حيث: τ_c : إجهاد القص الحقيقي.

P_c: الضغط الحقيقي داخل قناة القالب الشعري.

e: معامل تصحيح باكلي.

L/R_c: أبعاد القالب الشعري المستخدم.

فمعدل سرعة القص الحقيقي γ_c.

$$\gamma_c = \frac{(3n+1)}{4n}.\gamma_a \qquad (7)$$

ومن اجهاد القص الحقيقيτ_c ومعدل سرعة القص الحقيقية γ_c يمكن تعيين اللزوجة الحقيقية وفق العلاقة التالية:

$$\eta_c = \frac{\tau_c}{\gamma_c} \qquad (8)$$

حيث أنّ: γ_c : سرعة القص الحقيقية(sec^{-1}).

n : دليل لجريان.

γ_a: سرعة القص الظاهرية(sec^{-1}).

3_ طاقة تنشيط الجريان اللزج:

تسلك المواد سلوك سائل نيوتيني عندما يكون إجهاد القص ($\tau_a<10^3$ Pa) وسرعة قص ($\gamma_a<10^{-3}\,s^{-1}$) يتم دراسة طاقة تنشيط الجريان من خلال تحولات اللزوجة بدلالة مقلوب درجة الحرارة وفق علاقة أرينوس من النموذج(Kaseem et al., 2011).

$$\eta = A.\,e^{\frac{E_\tau}{R.T}} \qquad (9)$$

$$\eta = A.\,e^{\frac{E_\gamma}{R.T}} \qquad (10)$$

$$\ln\eta = \ln A + \frac{E}{R.T} \qquad (11)$$

حيث أنّ: E_τ: طاقة تنشيط الجريان عند اجهاد قص ثابت (kcal/mol).

E_γ: طاقة تنشيط الجريان عند سرعة قص ثابت (kcal/mol).

A: ثابت أرينوس.

R: ثابت الغازات العام ($R=1.987\ cal.mol^{-1}.K^{-1}$).

T: درجة الحرارة المطلقة (K).

فطاقة تنشيط الجريان عند اجهاد قص ثابت أو معدل سرعة قص هي الطاقة الأضافية اللازمة لتجنب التدافع بين الجزيئات المنصهرة في قناة مقياس اللزوجة والقالب الشعري وتمثل هذه الطاقة الطاقة الحرة لتبدأ الجزيئات ارتحالها من مكان لآخر.

4- دراسة المرونة:

_ الانتفاخ عند خروج المصهور من قناة القالب الشعري أو ما يسمى معدل الانتفاخ أو معامل باروس (B) (Barus):

يعود الانفعال المرن في الحالة المنصهرة إلى طبيعة البوليمرات والعوامل القاصّة كالقوى الناظمية والمماسية، فعند اندفاع الصهارة في قناة القالب الشعري والاسطوانة الداخلية في مقياس اللزوجة تتحرر الجزيئات عند خروجها من قناة القالب الشعري ويتعلق هذا التحرر بطول القالب الشعري والحرارة واجهادات القص المؤثرة فينتابها نوع من الاضطراب المرن نتيجة هذا التحرر يتجلى باتساع قطرها وهو ما نطلق علية بانتفاخ المادة أو معامل باروس (B) (Barus) حيث يتم قياسه حسب العلاقة التالية (Kaseem et al., 2012) [17] وفق العلاقة التالية:

$$B = \frac{D}{D_0} \qquad (12)$$

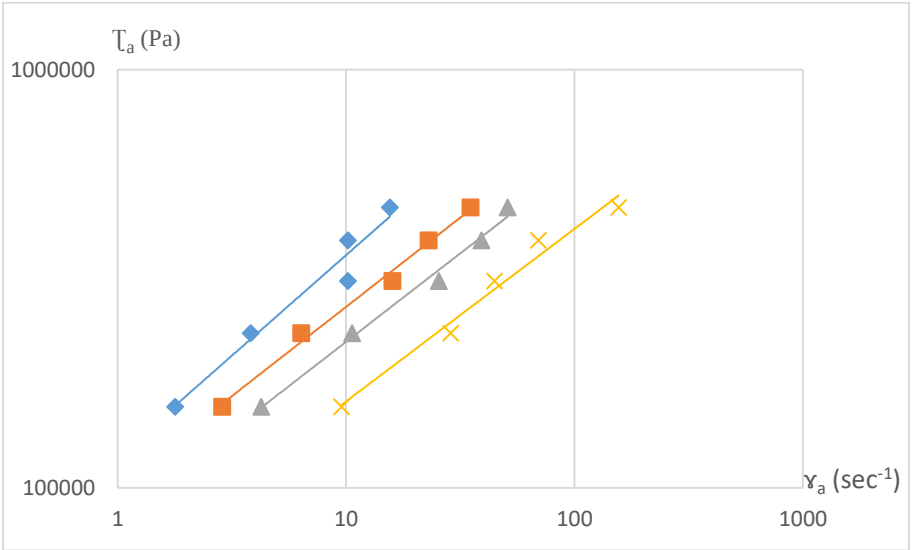
D- قطر العينة المنصهرة بعد خروجها من القالب الشعري.

D_0 - قطر القالب الشعري.

النتائج والمناقشة (Results and Discussion):

بياني الجريان:

وفقاً للمعطيات التجريبية لكل من إجهاد القص الظاهري τ_a وسرعة القص الظاهرية γ_a رُسمت تحولات إجهاد القص الظاهري بدلالة سرعة القص الظاهرية عند درجات الحرارة المطبقة ويمثل الشكل (1) منحنى الجريان للمزيج المدروس.



الشكل (1): تحولات إجهاد القص الظاهري τ_a بدلالة سرعة القص الظاهرية γ_a للمزيج PLA/PC(50/50) T(ºC)[(♦)170,(■)180,(▲)190,(×)200]

ويفيد هذا الشكل في تحديد سلوك الجريان للمزيج المدروس، ويفيد في تعين دليل الجريان n عند درجات الحرارة المدروسة وفق العلاقة الآتية:

$$n = \frac{d(\log \tau_a)}{d(\log \gamma_a)} \qquad (13)$$

ويبين الجدول (2) قيم دليل الجريان n للمزيج المدروس:

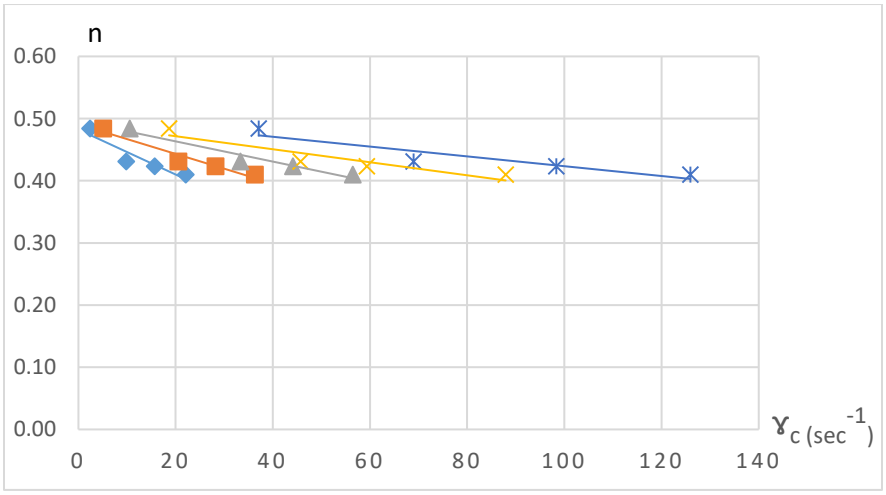
الجدول (2): قيم دليل الجريان n عند درجات الحرارة المطبقة

درجة الحرارة ^0C	170	180	190	200
n	0.48	0.43	0.42	0.41
نسبة الانحراف	0.52	0.57	0.58	0.59

تفيد قيم دليل الجريان في معرفة وتعيين:

- مدى انحراف الجريان عن قانون نيوتن. (أي إمكانية التعرف عن مدى الانحراف عن السوائل النيوتونية (n=1) فمنها ما يتبع السلوكية النيوتونية ومنها مايتبع سلوكية المواد الممددة (n>1) ومنها يتبع سلوكية المواد الشبيهة بالبلاستيك (n<1)).
- تغير اللزوجة بتغير معدل سرعة القص
- معدل سرعة القص الحقيقية
- تحديد نوع الجريان للمواد المدروسة
- تقصي معلومات عن توزع الوزن الجزيئي

تظهر قيمة n عند درجات حرارة معينة وإجهادات القص المطبقة أنها أقل من الواحد (n<1) وهو مايثبت أن المادة المدروسة عند الشروط المطبقة تسلك سلوك المواد الشبيهة بالبلاستيك، أي أن لزوجتها تنخفض مع ارتفاع معدل سرعة القص، ويبين الشكل (2) تحولات n بدلالة معدل سرعة القص γ_c:



الشكل (2): تحولات قيم دليل الجريان n بدلالة سرعة القص الحقيقية γ_c للمزيج PLA/PC(50/50)

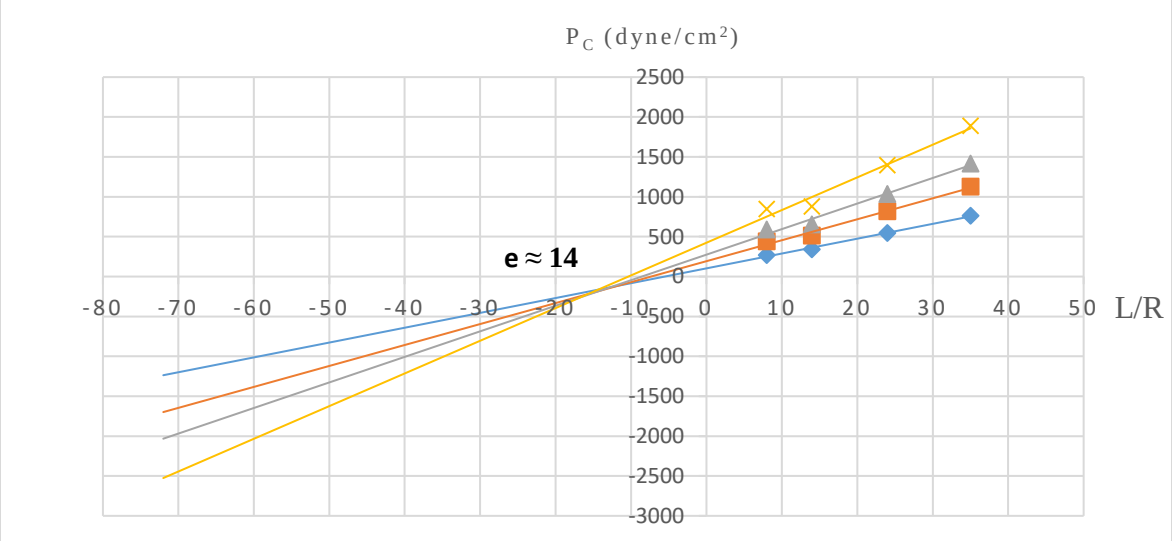
T(ºC)[(♦)170,(■)180,(▲)190,(×)200]

نلاحظ من الشكل (2) انخفاض قيم n بدلالة ارتفاع معدل سرعة القص، أي أن دليل الجريان يتماشى مع حساسية معدل سرعة القص عند ارتفاع درجات الحرارة.

بيانات اللزوجة الحقيقية η_c :

مستقيمات باكلي:

دُرست خواص اللزوجة من خلال تعيين سرعة القص الظاهرية γ_a وإجهاد القص الظاهري τ_a واللزوجة الظاهرية η_a ، ولتعيين اللزوجة الحقيقية η_c لا بد من دراسة منحنيات باكلي وذلك بدراسة تحولات الضغط P_c بدلالة النسبة L/R ، قمنا بتحديد قيمة (e) ، وتم حساب إجهاد القص الحقيقي من العلاقة (6).ويمثل الشكل (3) تحولات الضغط الحقيقي P_c بدلالة النسبة L/R للمزيج المدروس عند درجة الحرارة (200^0C).



الشكل (3): مستقيمات باكلي _ تحولات الضغط Pc بدلالة النسبة L/R للمزيج PLA/PC(50/50)

$\gamma_a(sec^{-1})[(\blacklozenge)\mathbf{10},(\blacksquare)\mathbf{50},(\blacktriangle)\mathbf{100},(\mathbf{x})\mathbf{150}]$

بعد أن حسب إجهاد القص الحقيقي τ_c وسرعة القص الحقيقي γ_c أصبح بالإمكان تعيين اللزوجة الحقيقية η_c وفق العلاقة (8) ، وتبين الجداول (3, 4, 5, 6) قيم اجهاد القص الحقيقي τ_C وسرعة القص الحقيقية γ_C واللزوجة الحقيقية η_C :

الجدول (3) قيم (τ_C) , (γ_C) , (η_C) عند الدرجة (170^0C) والقالب (L/R=8).

المزيج	G(Kg)	G_m(g)	P_C(Pa)	$\tau_C(pa)$	$\gamma_C(sec^{-1})$	$\eta_C\ (pa.s)$
PLA/PC 50/50	2	0.07	2.40E+06	2.64E+07	2.27E+00	1.16E+07
	3	0.15	3.60E+06	3.96E+07	4.86E+00	8.15E+06
	4	0.35	4.80E+06	5.28E+07	1.13E+01	4.66E+06
	5	0.48	6.00E+06	6.60E+07	1.55E+01	4.25E+06
	6	0.61	7.20E+06	7.92E+07	1.97E+01	4.01E+06

الجدول (4) قيم (τ_C) , (γ_C) , (η_C) عند الدرجة (180^0C) والقالب (L/R=8).

المزيج	G(Kg)	G_m(g)	P_C(Pa)	$\tau_C(pa)$	$\gamma_C(sec^{-1})$		$\eta_C\ (pa.s)$
PLA/PC 50/50	2	0.09	2.40E+06	2.64E+07	3.83E+00		6.89E+06
	3	0.20	3.60E+06	3.96E+07	8.51E+00		4.65E+06
	4	0.50	4.80E+06	5.28E+07	2.13E+01		2.48E+06
	5	0.72	6.00E+06	6.60E+07	3.06E+01		2.15E+06
	6	1.10	7.20E+06	7.92E+07	4.68E+01		1.69E+06

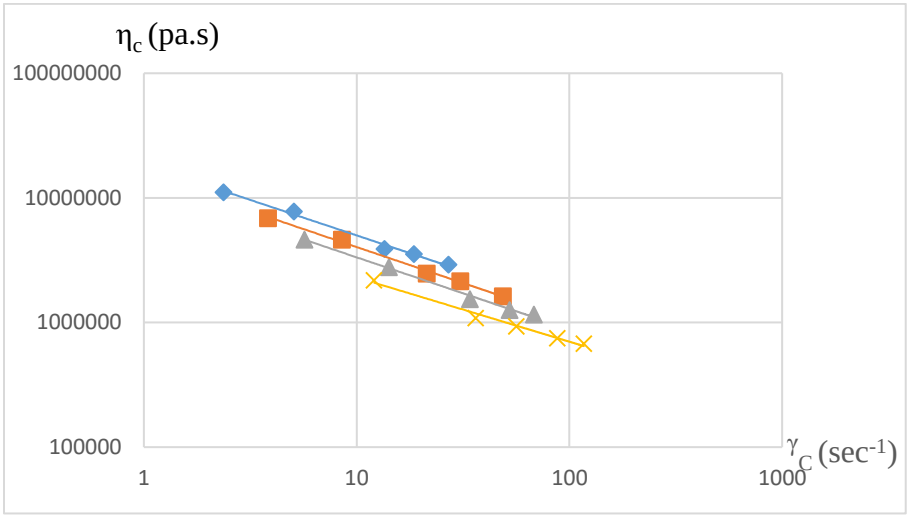
الجدول (5) قيم (τ_C) , (γ_C) , (η_C) عند الدرجة (190^0C) والقالب (L/R=8).

المزيج	G(Kg)	G_m(g)	P_C(Pa)	$\tau_C(pa)$	$\gamma_C(sec^{-1})$	$\eta_C\ (pa.s)$
PLA/PC 50/50	2	0.10	2.40E+06	2.64E+07	5.69E+00	4.64E+06
	3	0.25	3.60E+06	3.96E+07	1.42E+01	2.78E+06
	4	0.60	4.80E+06	5.28E+07	3.42E+01	1.55E+06
	5	0.92	6.00E+06	6.60E+07	5.24E+01	1.26E+06
	6	1.20	7.20E+06	7.92E+07	6.83E+01	1.16E+06

الجدول (6) قيم (τ_C) , (γ_C) , (η_C) عند الدرجة (200^0C) والقالب (L/R=8).

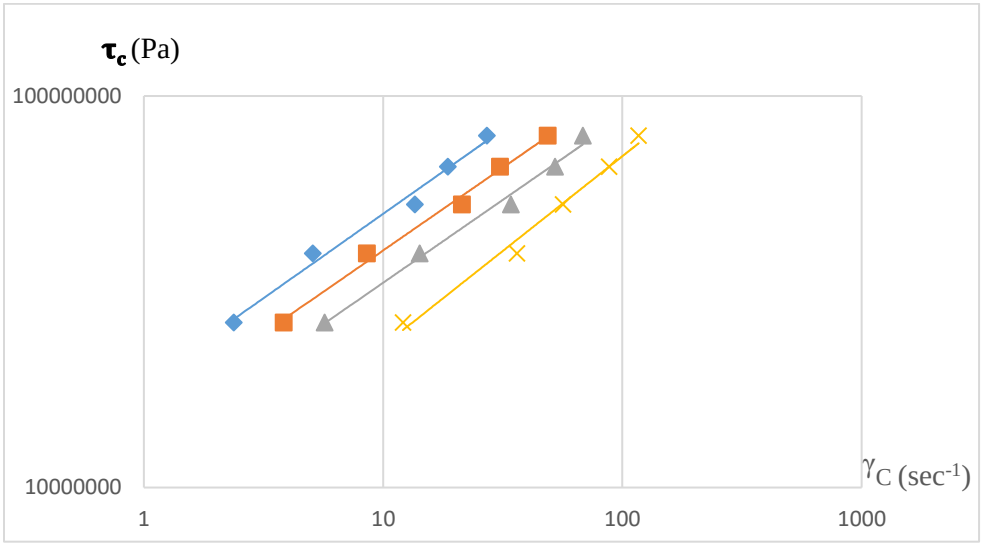
المزيج	G(Kg)	G_m(g)	P_C(Pa)	$\tau_C(pa)$	$\gamma_C(sec^{-1})$	$\eta_C\ (pa.s)$
PLA/PC 50/50	2	0.15	2.40E+06	2.64E+07	1.30E+01	2.04E+06
	3	0.45	3.60E+06	3.96E+07	3.89E+01	1.02E+06
	4	0.70	4.80E+06	5.28E+07	6.05E+01	8.73E+05
	5	1.09	6.00E+06	6.60E+07	9.41E+01	7.01E+05
	6	2.45	7.20E+06	7.92E+07	2.12E+02	3.74E+05

يبين الشكل (4) تحولات اللزوجة الحقيقية η_c بدلالة سرعة القص الحقيقية γ_c، تبين لدينا من الشكل (4) انخفاض اللزوجة مع زيادة سرعة القص حيث يقترب سلوكها من الموائع الشبيهة بالبلاستيك.



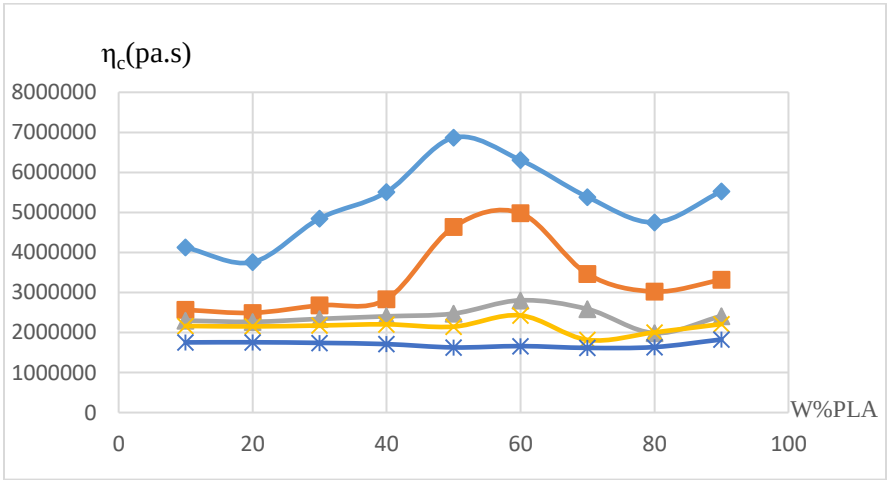
الشكل (4): تحولات اللزوجة الحقيقية η_c بدلالة سرعة القص الحقيقية γ_c للمزيج PLA/PC(50/50) T(ºC)[(♦)170,(■)180,(▲)190,(×)200]

ويبين الشكل (5) تحولات إجهاد القص الحقيقي τ_c بدلالة سرعة القص الحقيقية γ_c عند درجات الحرارة المطبقة، ويفيد هذا الشكل في تحديد سلوك الجريان للمزيج المدروس



الشكل (5): تحولات إجهاد القص الحقيقي τ_c بدلالة سرعة القص الحقيقية γ_c للمزيج PLA/PC(50/50) T(ºC)[(♦)170,(■)180,(▲)190,(×)200]

_تمت دراسة تغير تحولات اللزوجة الحقيقية η_C بدلالة نسب المزج المدروسة W%PLA عند درجة الحرارة (180^0C) والقالب L/R (8 = وذلك عند اجهادات قص ثابتة، ويظهر الشكل (6) أن اللزوجة تمر بنهايات عظمى ونهايات صغرى تمنح الإمكانية لاختيار المزج المناسب لكل عملية تشكيل.



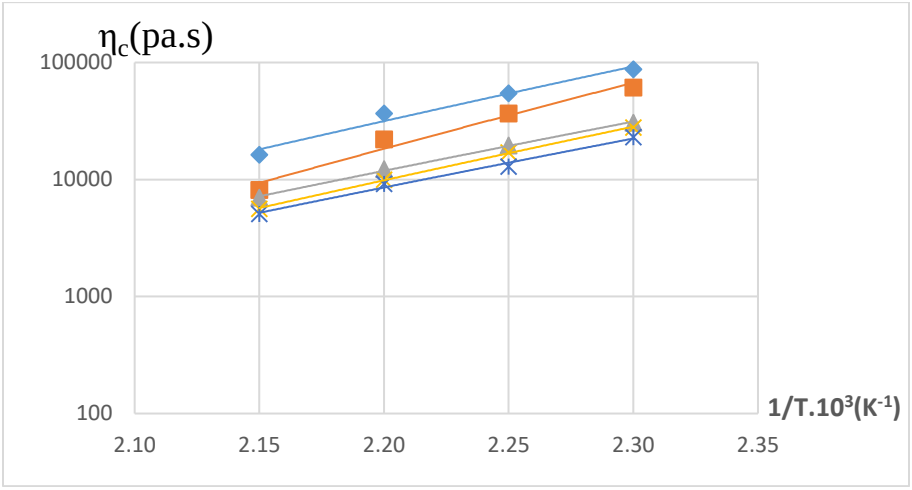
الشكل (6): تحولات اللزوجة η_c بدلالة نسب المزج W%PLA عند درجة حرارة (180 ^{0}C)

$\tau a(dyne/cm^2)$ [(♦)τ_a1; 56 10^5 ,(■) τ_a 2; 34*10^5,(▲) τ_a 3; 12*10^5,(x) τ_a3; 91*10^5, (*)τ_a4; 69*10^5]

نلاحظ أيضاً من تحولات اللزوجة الحقيقية بدلالة نسب المزيج بأن النهايات العظمى والصغرى تظهر بشكل أوضح عند إجهادات القص ($dyne/cm^2$) ((x) τ_a3; 91*10^5, أكثر مما عليه عند إجهادات القص الثانية ((♦)τ_a1; 56 10^5 ,(■) τ_a 2; 34*10^5,(▲) τ_a 3; 12*10^5) ($dyne/cm^2$) (*)τ_a4; 69*10^5)، بمعنى أن صهارة البوليمر تقترب من السلوكية النيوتونية وتبعد عن سلوكية الجريان.

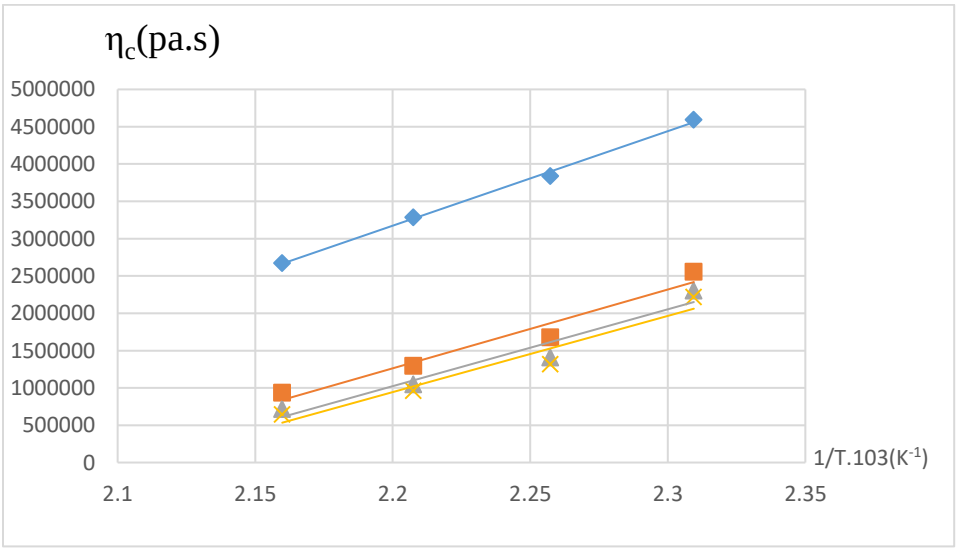
تعيين طاقة تنشيط الجريان اللزج:

دُرست تحولات اللزوجة الحقيقية بدلالة مقلوب درجة الحرارة المطلقة تحت تأثير إجهاد قص ثابت أو سرعة قص ثابتة بالاعتماد على علاقة أرينوس. ويمثل الشكلان (7) و(8) تحولات اللزوجة الحقيقية بدلالة مقلوب درجة الحرارة المطلقة للمزيج المدروس تحت تأثير إجهاد قص ثابت وسرعة قص ثابتة:



الشكل (7) تحولات (η_c) بدلالة $(1/T)$ للمزيج PLA/PC(50/50)

$\tau a(dyne/cm^2)$ [(♦)τ_a1; 56 10^5 ,(■) τ_a 2; 34*10^5,(▲) τ_a 3; 12*10^5,(x) τ_a3; 91*10^5, (*)τ_a4; 69*10^5]



الشكل (8) تحولات (η_c) بدلالة $(1/T)$ للمزيج PLA/PC(50/50)

$\gamma_a(Sec^{-1})$ [(♦)10 ,(■)50 ,(▲) 100,(x)150]

ومن هذه الأشكال نتمكن من تعيين طاقة تنشيط الجريان عند إجهاد قص ثابت أو سرعة قص ثابتة، ويبين الجدول (7) قيم طاقة التنشيط عند إجهاد قص ثابت وسرعة قص ثابتة للمزيج المدروس:

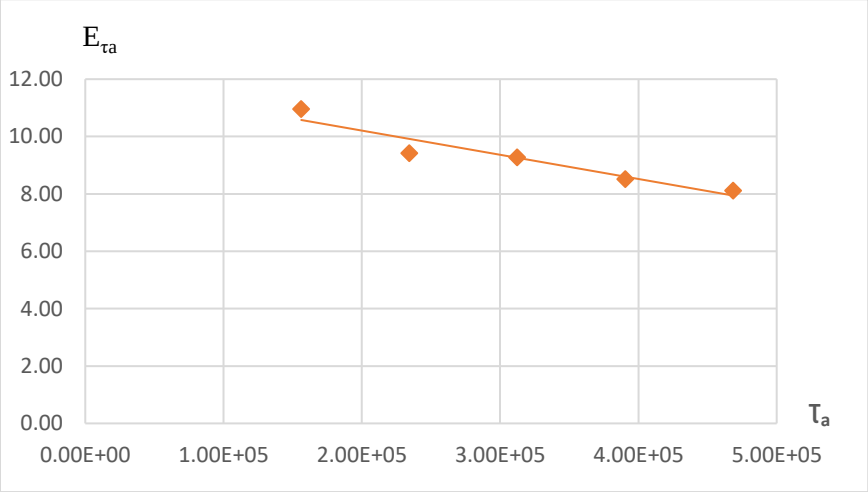
الجدول (7): قيم طاقة تنشيط الجريان عند ثبات τ_a أو γ_a

τ_a (dyne/cm²)	1.56E+05	2.34E+05	3.12E+05	3.91E+05	4.69E+05
$E_{\tau a}$ (kcal/mol)	10.96	9.42	9.28	8.52	8.12
γ_a (sec^{-1})	10	50	100	150	-
$E_{\gamma a}$ (kcal/mol)	5.10	5.71	6.60	6.99	-

تعبر طاقة تنشيط الجريان اللزج على مدى حساسية لزوجة المادة تجاه تغير درجة الحرارة، فكلما كانت قيمة طاقة تنشيط الجريان اللزج أكبر زادت حساسية لزوجة المادة نحو تغير درجة الحرارة والعكس صحيح.

وتظهر قيم طاقة تنشيط الجريان الواردة في الجداول السابقة للبوليمرات المدروسة والبوليمرات المأخوذة من المراجع بأنها تتقارب من بعضها البعض على الرغم من قيم الوزن الجزيئي المتباين من بوليمر وآخر والذي يمكن منه الاستنتاج بأن طاقة تنشيط الجريان لا تتعلق بالوزن الجزيئي وهو ما أشارت الية المراجع العلمية (F. RAMSTEINER ., 1972 , A . S . LODGE .1964).

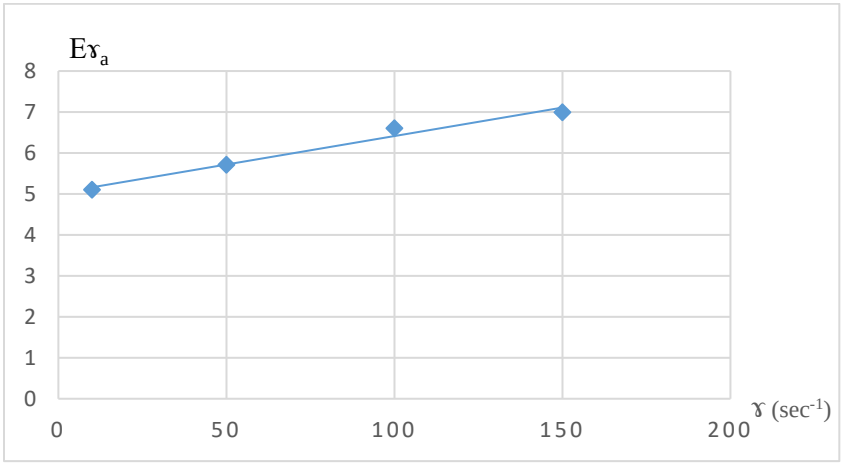
نلاحظ من الجدول (7) أن قيم طاقة تنشيط الجريان تنخفض بارتفاع إجهاد القص وتزداد بارتفاع سرعة القص، وتكون طاقة تنشيط الجريان عند إجهاد قص ثابت أكبر منها عند سرعة قص ثابتة، ويعود ذلك إلى أن تغير اللزوجة أقل تأثراً عند سرعات قص مما هو علية عند أجهادات القص ولا سيما العالية منها، ويبين الشكل (9) تحولات طاقة تنشيط الجريان $E_{\tau a}$ بدلالة اجهاد القص τ_a عند درجات الحرارة ^0C (170, 180, 190, 200):



الشكل (9) تحولات $(E_{\tau a})$ بدلالة (τ_a) للمزيج PLA/PC(50/50)

$\tau a(dyne/cm^2)$ [(♦)τ_a1; 56 10^5 ,(■) τ_a 2; 34*10^5,(▲) τ_a 3; 12*10^5,(x) τ_a3; 91*10^5, (*)τ_a4; 69*10^5]

نلاحظ من الشكل (9) بأن هنالك انخفاض في معدل طاقة تنشيط الجريان عند تأثير ارتفاع معدل اجهادات القص، أي أن الاجهادات تميل إلى تعديل سلوكية تدفق المادة المنصهرة، ويبين الشكل (10) تحولات طاقة تنشيط الجريان $E_{\gamma a}$ بدلالة معدل سرعة القص γ_a عند درجات الحرارة ^0C(170, 180, 190, 200):



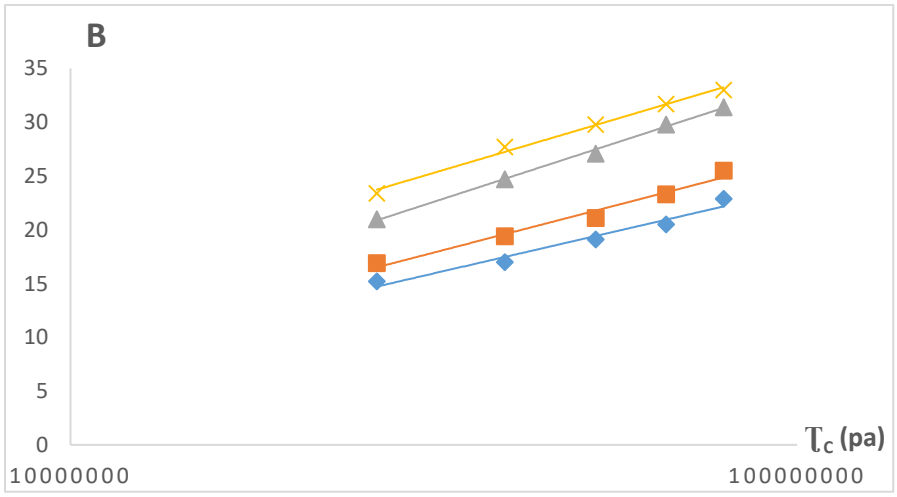
الشكل (10) تحولات $(E_{\gamma a})$ بدلالة (γ_a) للمزيج PLA/PC(50/50)

$\gamma_a(Sec^{-1})$ [(♦)10 ,(■)50 ,(▲) 100,(x)150]

نلاحظ من الشكل (10) بأن هنالك ارتفاع في طاقة التنشيط لتعديل سلوك التدفق للمادة المنصهرة، لأن معدلات سرعة القص حساسة جداً عند تأثير اجهادات القص بشكل عام على سلوكية الجريان ولأن معدلات سرعة القص تكون أقل تأثيراً مما علية في حالة الاجهادات المماسية ومنه لابد من طاقة تنشيط لتعديل سلوكية الجريان.

دراسة المرونة:

دُرست مرونة المادة المدروسة باستخدام تقانة باروس وذلك بقياس قطر المادة بعد خروجها من القالب الشعري وتم تقدير القطر على بعد 1سم من نهايات العينة بعد تبريدها، ويمثل الشكل (11) تحولات B بدلالة إجهاد القص τ_c عند درجات حرارة معينة:

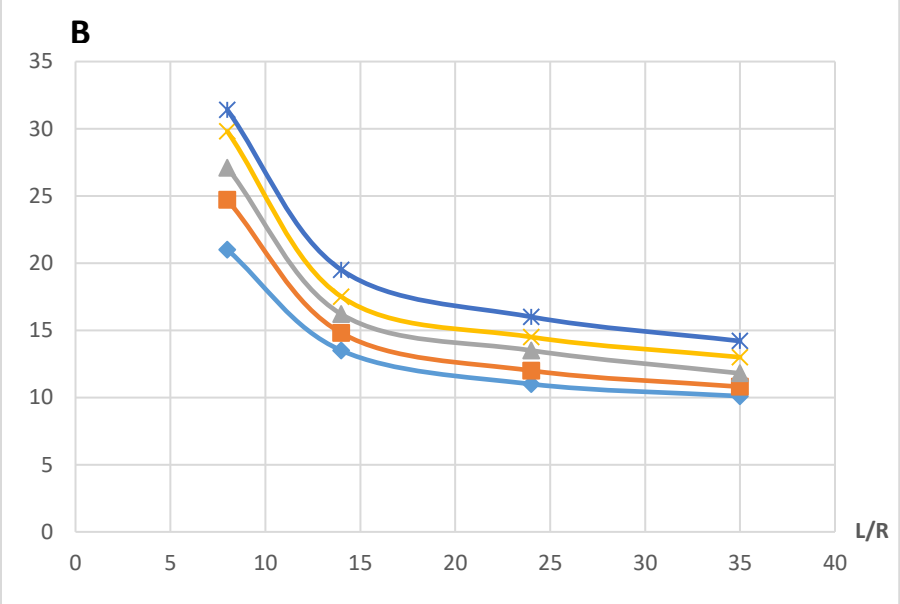


الشكل (11): تحولات B بدلالة إجهاد القص الحقيقي τ_c للمزيج PLA/PC(50/50)

T(°C)[(♦)170,(■)180,(▲)190,(×)200]

نلاحظ من الشكل (11) أن معدل الانتفاخ B يرتفع بارتفاع إجهاد القص الحقيقي.

ويمثل الشكل (12) تحولات B بدلالة L/R عند درجات الحرارة ^0C (170, 180, 190, 200):



الشكل (12): تحولات B بدلالة النسبة L/R للمزيج PLA/PC(50/50)

P(Pa): [(♦)$2.5*10^6$,(■)$3.75*10^6$,(▲)$5*10^6$,(x)$6.25*10^6$,(*)$7.50*10^6$]

نلاحظ من الشكل (12) أن معدل الانتفاخ B ينخفض ثم يصبح أكثر استقراراً بازدياد النسبة L/R أي أنه عند ازدياد طول القالب سوف يحدث استرخاء للجهد بشكل أكبر مما يؤدي إلى انخفاض الإجهادات المتبقية في الصهارة عند مغادرة فتحة القناة الشعرية بالقالب، ومن ثم انخفاض في معدل الانتفاخ B، وبالتالي تصبح طاقة التشوه للمرونة أكثر ثباتاً كلما كان طول القناة الشعرية أكثر امتداداً وبالعكس فإنه كلما قلَّ امتداد طول القناة الشعرية فإن الطاقة المنتشرة تظهر بشكل حرارة.

ومن خلال الدراسة على العينات المختبرة وجد بأنه لا تأثير ملحوظ على درجات الحرارة.

L/R	$\tau(pa)$	$\gamma(s^{-1})$
8	$1.56.10^5$	9.55
8	$2.34.10^5$	28.66
8	$3.12.10^5$	44.59
8	$3.91.10^5$	69.43
8	$4.69.10^5$	156.05
8	$5.47.10^5$	187.90
8	$6.25.10^5$	207.01
8	$7.03.10^5$	257.96

الشكل (13): شكل توضيحي للعينة المختبرة عند زيادة اجهاد القص

نلاحظ من الشكل (13) بأنه عند اجهادات القص العالية بأن العينات تعاني نوعاً من التمزق وخشونة في السطح وزيادة في المقطع نتيجة التشوه الحاصل.

الاستنتاجات (Discussion):

- ❖ دُرست الخواص الريولوجية للمزيج المحضر في الحالة المنصهرة تحت تأثير درجات الحرارة وإجهادات القص العالية. وتبين لدينا أن هذه المزيج ينتمي إلى المواد الشبيهة بالبلاستيك.
- ❖ اللزوجة الحقيقية تنخفض مع ارتفاع إجهاد القص ومعدلات سرعة القص العالية.
- ❖ عُينت قيم دليل الجريان n للمزيج المدروس، وتبين لدينا من خلال الدراسة أن المزيج المدروس من فصيلة اللدائن الشبية بالبلاستيك (n<1).
- ❖ دُرست تحولات اللزوجة بدلالة مقلوب درجة الحرارة المطلقة وعُينت طاقة تنشيط الجريان بالاعتماد على علاقة ارينوس، وتبين أن طاقة تنشيط الجريان اللزج للمزيج المدروس عند إجهاد قص ثابت أكبر منها عند معدل سرعات القص الثابتة، ويعود ذلك إلى أن تغير اللزوجة أقل تأثراً في هذه الحالة.
- ❖ دُرست مرونة المزيج المحضر باستخدام تقانة باروس ووجد أن معدل الانتفاخ (B) يزداد بارتفاع إجهاد القص الحقيقي τ ، وينخفض ثم يصبح أكثر استقرارا بازدياد النسبة L/R .
- ❖ تنخفض قيمة دليل الجريان n مع ارتفاع معدل سرعة القص.
- ❖ طاقة تنشيط الجريان عند اجهاد قص ثابت $E_{\tau a}$ تنخفض بارتفاع τ_a، وعند سرعة قص ثابتة $E_{\gamma a}$ تزداد بارتفاع γ_a لتعديل سلوكية الجريان.
- ❖ عند ازدياد اجهادات القص العالية تتشوه العينات البوليمرية فيتغير مقطعها وتظهر خشونة على السطح.
- ❖ لا تأثير فعال للحرارة عند دراسة المرونة على العينات المختبرة.

المراجع (References):

1. Wnuczek, K., Puszka, A., Klapiszewski, Ł., & Podkościelna, B. (2021). Preparation, Thermal, and Thermo-Mechanical Characterization of Polymeric Blends Based on Di (meth) acrylate Monomers. *Polymers*, *13*(6), 878..

2. Parameswaranpillai, J., Thomas, S., & Grohens, Y. (2014). Polymer blends: state of the art, new challenges, and opportunities. Characterization of polymer blends, 1-6.

3. Gu, L., Nessim, E. E., Li, T., & Macosko, C. W. (2018). Toughening poly (lactic acid) with poly (ethylene oxide)-poly (propylene oxide)-poly (ethylene oxide) triblock copolymers. Polymer, 156, 261-269.

4. Martinez Villadiego, K., Arias Tapia, M. J., Useche, J., & Escobar Macías, D. (2022). Thermoplastic starch (TPS)/polylactic acid (PLA) blending methodologies: a review. Journal of Polymers and the Environment, 30(1), 75-91.
5. Hamod, H. (2015). Suitability of recycled HDPE for 3D printing filament.
6. Correia Pinto, V., Costa-Almeida, R., Rodrigues, I., Guardão, L., Soares, R., & Miranda Guedes, R. (2017). Exploring the in vitro and in vivo compatibility of PLA, PLA/GNP and PLA/CNT-COOH biodegradable nanocomposites: Prospects for tendon and ligament applications. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 105(8), 2182-2190.
7. Hamad, K., Ko, Y. G., Kaseem, M., & Deri, F. (2014). Effect of acrylonitrile–butadiene–styrene on flow behavior and mechanical properties of polylactic acid/low density polyethylene blend. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 9(3), 349-353.
8. Weber CJ, Haugaard V, Festersen R, Bertelsen G (2002) Production and applications of biobased packaging materials for the food industry. Food Addit Contam 19:172–177.
9. Siebott V (2007) PLA—the future of rigid packaging. Bioplastics Mag 2:28–9.
10. Hafad, S. A., Hamood, A. F., AlSalihi, H. A., Ibrahim, S. I., Abdullah, A. A., Radhi, A. A., ... & Alogaidi, B. R. (2021, August). Mechanical properties study of polycarbonate and other thermoplastic polymers. In Journal of Physics: Conference Series (Vol. 1973, No. 1, p. 012001). IOP Publishing.
11. Hamad, K., Kaseem, M., & Deri, F. (2011). Rheological and mechanical characterization of poly(lactic acid)/polypropylene polymer blends. Asia-Pacific Journal of ORIGINAL PAPER, J Polym Res 18, 1799-1806.
12. Déri, F., Aldeyab, S., & Majid, B. (1989).Correlation Pratique et Mathématique de l'Énergie d Activation de l' Écoulement pour le Polyéthylène Basse-Densité, Polyéthylène Haute-Densité, Polystyrène et d'Autres Polyoléfines. Die Angewandte Makromolekulare Chemie (173) 1-13 (Nr. 2581).
13. Hamad, K., Kaseem, M., & Deri, F. (2012). Preparation and characterization of binary and ternary blends with poly (lactic acid), polystyrene, and acrylonitrile-butadiene-styrene.
14. Hamad, K., Kaseem, M., & Deri, F. (2010). Rheological and mechanical properties of poly (lactic acid)/polystyrene polymer blend. Polymer bulletin, 65, 509-519.
15. Bagley E . B (1957) End corrections in the capillary flow of polyethylene. J Appl Phys 28:624-627 .
16. Kaseem, M., Deri, F. (2011). Preparation and Characterization of Acrylonitrile – Butadiene – Styrene/ Corn Starch Composites. Malaysian Polymer Journal, 27(2), 43-48.
17. Kaseem, M., Hamad, K., & Deri, F. (2012). Preparation and studying properties of thermoplastic starch/acrylonitrile–butadiene–styrene blend. International Journal of Plastics Technology, 16, 39-49.
18. F. RAMSTEINER – Kunststoffe , 62 , 766 (1972).
19. A . S . LODGE : " Elastic liquids " – Academic Press – New – York 1964.