الجمهورية العربية السورية

جامعة دمشق

كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية

قسم هندسة التصميم الميكانيكي

تأثير المواد المضافة على الخصائص الميكانيكية لمادة (PVC) المستخدمة في الأنابيب المقاومة لأشعة الشمس

Effect of Additives on the Mechanical Properties of Sunlight Resistant (PVC) Pipes

أطروحة أعدت لنيل درجة الدكتوراه في هندسة التصميم الميكانيكي اختصاص علم المواد وهندستها

إعداد الطالب

المهندس: محمد يونس حجازي

بإشراف

الدكتور المهندس: محمد سمير البرزاوي

2022-2023

فهرس المحتويات

فهرس الأشكال التوضيحية ٧

فهرس الجداول ١٠

المستخلص ١٢

مقدمة: ١٤

١-مشكلة البحث ١٤
٢- هدف البحث : ١٤
٣- مسوغات البحث ١٤
الفصل الأول ١٥
(مادة البولي فينيل كلوريد والمواد المضافة إليها) ١٥
١-١- مقدمة ١٦
١-٢- تاريخ البولي فينيل كلوريد (PVC) ١٦
١-٢-المادة الأولية ١٦
١-٣-طرائق الحصول على فينيل كلوريد ١٦
١-٤-طرائق بلمرة كلور الفينيل. ١٧
١-٤-١-إنتاج البولي فنيل كلوريد في الكتلة ١٧
١-٤-٢-تحضير البولي فنيل كلوريد في معلق ١٧
١-٤-٣-تحضير البولي فنيل كلوريد في مستحلب ١٨
١-٥- تصنيف البولي فينيل كلوريد بحسب قيمة K ١٨
١-٦- صفات بولي فينيل كلوريد ١٩
١-٧- استخدامات البولي فينيل كلوريد ١٩
١-٨-المواد المضافة إلى مادة البولي فينيل كلوريد[2]. ١٩
١-٨-١- الاضافات ١٩
١-٨-٢- طرائق خلط الإضافات وتركيبها ٢٠
١-٨-٣-الملدنات plastifiant ٢١
١-٨-٣-١- أنواع الملدنات ٢١
١-٨-٣-٢- آلية عمل الملدنات ٢٢
١-٨-٣-٣- أثر الملدنات في خصائص البوليميرات ٢٢
١-٨-٣-٤-أهمية الملدنات ٢٣
١-٨-٤-المثبتات: stabilizers ٢٤
١-٨-٤-١-أنواع مثبتات الحرارة ٢٥
١-٨-٤-١-١-مثبتات خالية من المعادن (Metal-Free Base Stabilizers) ٢٥
١-٨-٤-١-٢-صابون معدني (كمثبتات أساسية)(Metal Soaps as Base Stabilizers) ٢٥
١-٨-٤-١-٣-مثبتات الرصاص (Lead stabilizer) ٢٦
١-٨-٤-١-٤-مثبتات الأرض النادرة: Rare Earth Stabilizers (RES) ٢٦
١-٨-٥-المواد المالئة ٢٦

١-٨-٦- المذيبات ٢٨
١-٨-٧-الملونات ٢٩
١-٨- مواد معيقة للاشتعال وسريان اللهب (Flame Retardant Materials) ٢٩
١-٨-٩-مواد حافظة ومواد ضد التعفن ٣١
١-٨-١٠- مواد مزلقة (Lubricant) ٣٢
٩-١-بعض مواد التزليق [7] ٣٣
١-٨-١١- مواد مضادة للكهرباء الساكنة (antistatic agent) ٣٣
١-٨-١٢-مواد مضادة للأكسدة وللأشعة فوق البنفسجية (antioxidant UV) ٣٤
١-٨-١٣- مثبتات الضوء (Light stabilizers) ٣٤
١-٨-١٤-ألياف تقوية ٣٤
١-٨-١٥-مواد لمنع الالتصاق في القوالب (antiblocking agent) ٣٤
١-٨-١٦- مواد للإرغاء أو عوامل نفخ (Blowing Agnet) ٣٥
١-٨-١٧- مواد مضافة أخرى ٣٦
١-٩-الخلاصة ٣٦
الفصل الثاني ٣٧
(أنابيب البولي فينيل كلوريد) ٣٧
٢-١- مقدمة ٣٨
٢-٢- الأنابيب المعدنية ٣٨
١-أنابيب الحديد ٣٨
٢-أنابيب الفولاذ المقاوم للصدأ ٣٨
٣-أنابيب نحاسية ٣٨
٢-٣-الأنابيب البلاستيكية ٣٩
٢-٣-١-أنواع الأنابيب البلاستيكية ٣٩
١- أنابيب البولي إيثيلين ٣٩
٢ - أنابيب البولي بروبلين ٤٠
٣ – أنابيب العزل الحراري (البوليسترين) ٤٠
٢-٤- أنابيب(PVC) ٤١
٢-٤-١- الخصائص والاستعمال ٤٢
٢-٤-٢- أنواع البولي فينيل كلوريد المستخدمة في صناعة الأنابيب ٤٢
٢-٤-٢-١-البولي فينيل كلوريد غير الملدن (UPVC). ٤٢
٢-٤-٣-٢-البولي فينيل كوريد المكلورChlorinated polyvinylchloride (CPVC) ٤٤
٢-٤-٣-مراحل إنتاج أنابيب(UPVC) ٤٥
٢-٤-٣-١-مرحلة المزج : ٤٥
٢-٤-٣-٢- مرحلة التصنيع: ٤٥
٢-٤-٣-٣-مرحلة التبريد: ٤٦
٢-٤-٣-٤-مرحلة السحب: ٤٧

٢-٥-الخلاصة: ٤٧
الفصل الثالث ٤٨
(تقادم المواد البلاستيكية) ٤٨
٣-١- مقدمة..... ٤٩
٣-٢- مبادئ دراسة التقادم والتقادم المسرع للبوليمرات والمواد البلاستيكية[13]: ٤٩
٣-٣- آليات التقادم في البوليمرات (Mechanisms of aging in polymers):..... ٥٠
٣-٣-١- التقادم /التفكك الحراري (Aging / thermal decomposition): ٥٠
٣-٣-٢- التجوية (Weathering) ٥١
٣-٣-٣- التفكك الكيميائي (Chemical dissociation) ٥٢
٣-٣-٤- إجهاد التحطم البيئي Environmental stress cracking (ESC) ٥٢
٣-٣-٥- الإشعاعات المؤينة(Ionizing radiation): ٥٣
٣-٣-٦- التقادم البيولوجي (Biological obsolescence): ٥٤
٣-٣-٧- الزحف (creep): ٥٤
٣-٣-٨- التعب (Fatigue): ٥٥
٣-٤- طرائق اختبار التقادم المسرع (Standard Accelerated Ageing Test Methods): ٥٥
٣-٤-١- طرائق اختبار امتصاص السائل (Liquid Absorption Test Methods): ٥٥
٣-٤-٢- طرائق اختبار الاستقرار الحراري (Thermal Stability Test Methods): ٥٥
٣-٥- طرائق اختبار اجهاد التحطم البيئي (ESC) : ٥٦
٣-٥-١- اختبار الشريط المنحني (Bent strip) ٥٦
٣-٥-٢- الشريط المنحني للمواد المرنة (Bent strip test for flexible materials): ٥٧
٣-٥-٣-انطباع (انغماس)الكرة والدبوس (Ball and pin impression): ٥٨
٣-٥-٤- تشوه الشد الثابت(Constant tensile deformation) ٥٨
٣-٥-٥- اختبار معدل الإجهاد البطيء (Slow strain rate testing): ٥٨
٣-٥-٧- اختبار إجهاد الشد الثابت (Constant tensile stress): ٥٩
٣-٥-٨- اختبار الحلقة C (C-ring tests): ٦٠
٣-٦- طرائق اختبار التجوية (Weathering Test Methods) ٦٠
٣-٦-١- التجوية الطبيعية (Natural Exposure) ٦٠
٣-٦-٢- التقادم الاصطناعي (Artificial Exposure) ٦٠
٣-٧- الخلاصة : ٦٢
الفصل الرابع ٦٣
(الدراسات المرجعية) ٦٣
٤-١- مقدمة..... ٦٤
٤-٢-الخلاصة ٧٤
الفصل الخامس ٧٦

(المواد والتجهيزات والاختبارات) ٧٦
٥-١-المواد المستخدمة البحث(Materials) ٧٧
٥-١-١-البولي فينيل كلوريد (PVC) ٧٧
٥-١-٢-ثاني أُكسيد التيتانيوم (TiO_2) ٧٧
٥-١-٣-أكسيد المغنزيوم (MgO) ٧٨
٥-١-٤-كربونات الكالسيوم ($caco_3$) ٧٨
٥-١-٥- مادة مثبتة KN 500 stabilizer ٧٩
٥-١-٦-حمض الشمع Stearic Acid ٧٩
٥-١-٧- شمع البارافين (paraffin wax) ٧٩
٥-١-٨- الملدن Plasticizer ٨٠
٥-١-٩- الكربون الأسود (هباب الفحم) Carbon Black N550 ..... ٨٠
٥-١-١٠- مادة مساعدة (Processing aid) ٨١
٥-٢-تحضير العينات ٨١
٥-٣-تعريض العينات للأشعة الفوق بنفسجية (UV) ٨٤
٥-٤-الطرائق التجريبية ٨٥
٥-٤-١- القياسات الميكانيكية (Mechanical measurements) ٨٥
١-اختبار الشدّ (Tensile Test) ٨٥
٢-اختبار الصدم (الأوزان الساقطة) ٨٦
٣- اختبار القساوة (Hardness Test) ٨٧
٤-اختبار الضغط الداخلي (Internal pressure test) ٨٨
٥-٤-٢-القياسات الحرارية (Thermal measurements) ٨٩
١-اختبار الارتداد الطولي (الأثر الحراري Thermal test) ٨٩
٢-اختبار درجة حرارة التلدين (نقطة فيكات)(VICAT Softening) ٩٠
الفصل السادس ٩٢
(النتائج ومناقشتها) ٩٢
٦-١- نتائج الخواص الميكانيكية (Mechanical properties) ٩٣
٦-١-١- نتائج اختبار الشد والاستطالة ٩٣
١-خواص الشد (tensile strength) ٩٣
٢-الاستطالة عند الانقطاع (Elongation at break %) ٩٥
٦-١-٢- نتائج اختبار الأوزان الساقطة ٩٦
٦-١-٣- نتائج اختبار القساوة ٩٧
٦-١-٤- نتائج اختبار الضغط الداخلي ٩٨
٦-٢- نتائج القياسات الحرارية (Thermal measurement results) ٩٩
٦-٢-١- نتائج اختبار الأثر الحراري ٩٩
٦-٢-٢- نتائج اختبار درجة حرارة التلدين (نقطة فيكات)(VICAT Softening) ١٠٠

٦-٣- تغيير المظهر الخارجي للعينات ١٠٢
الفصل السابع ١٠٤
(مقارنة أفضل النتائج مع منتجات محلية الصنع) ١٠٤
٧-١-مقدمة..... ١٠٥
٧-٢- مقارنة نتائج اختبار الشد والاستطالة..... ١٠٥
٧-٢-مقارنة نتائج اختبار القساوة ١٠٦
٧-٣- مقارنة نتائج اختبار الصدم (الأوزان الساقطة)..... ١٠٧
٧-٤- نتائج اختبار الأثر الحراري (الارتداد الطولي) ١٠٨
٧-٥- مقارنة نتائج اختبار نقطة التلدُن (فيكات) ١٠٨
٧-٦-خاتمة..... ١٠٩
الاستنتاجات والتوصيات..... ١١٠
المراجع..... ١١٢

فهرس الأشكال التوضيحية

رقم الشكل	موضوع الشكل	رقم الصفحة
(1-1)	أنواع الملدنات.	22
(1-2)	أنابيب نحاسية.	40
(2-2)	أنابيب البولي ايثيلين.	41
(3-2)	أنابيب العزل الحراري.	42
(4-2)	أنابيب (PVC).	42
(5-2)	مرحلة مزج الخليط.	46
(6-2)	نقل المزيج المبرد إلى قسم التصنيع.	47
(7-2)	قسم التسخين والتلدين.	47
(8-2)	قسم تبريد الأنابيب عن طريق الغمر بالمياه.	48
(9-2)	آلية شد الأنابيب وسحبها.	48
(1-3)	مخطط التحلل المائي العام للدائن.	53
(2-3)	نمو التصدع.	54
(3-3)	الشريط المنحني تقنية للبوليمرات المرنة.	58
(4-3)	الفرق في منحني الإجهاد عند التعرض لوسط كيميائي وعند التعرض للهواء.	60
(5-3)	جهاز اختبار الحمل ثابت.	60
(6-3)	طرائق اختبار الحلقة C لتقييم (ESC) في الأنابيب.	61
(1-4)	يوضح ازدياد تكتلات (TiO_2) مع ازدياد نسبة الإضافة إلى مادة (PVC)	66
(1-5)	ريزين البولي فينيل كلوريد (PVC).	78
(2-5)	ثاني أُكسيد التيتانيوم (TiO_2).	78
(3-5)	أكسيد المغنيزيوم (MgO).	79
(4-5)	كربونات الكالسيوم ($caco_3$).	79
(5-5)	مادة مثبتة (stabilizer).	80
(6-5)	حمض الشمع (Stearic Acid) .	80
(7-5)	شمع البارافين (paraffin wax).	81
(8-5)	زيت (DOP).	81
(9-5)	هباب الفحم (الكربون الأسود).	82

(10-5)	المادة المساعدة لعملية التصنيع (Processing aid).	82
(11-5)	إنتاج شركة (Formul).	83
(12-5)	آلة إنتاج أنابيب (PVC).	83
(13-5)	الخلاط (مازج المواد الاولية).	84
(14-5)	جهاز التقادم.	85
(15-5)	عينات الشد المقتطعة من الأنابيب.	86
(16-5)	أبعاد عينة الشد وفق المواصفة (ASTM D-412).	86
(17-5)	جهاز اختبار الشد.	87
(18-5)	جهاز اختبار الأوزان الساقطة.	87
(19-5)	جهاز اختبار القساوة.	88
(20-5)	عينات اختبار القساوة.	88
(21-5)	جهاز اختبار الضغط.	89
(22-5)	عينة اختبار الضغط الداخلي.	89
(23-5)	الفرن الحراري.	91
(24-5)	عينة اختبار الأثر الحراري.	91
(25-5)	جهاز اختبار درجة حرارة التلدين (vicat Softening).	92
(1-6)	مخطط الشد والاستطالة لعينات (PVC) محملة بمواد (TiO_2) (MgO).	94
(2-6)	العلاقة بين نسبة المواد المضافة (TiO_2/MgO)(MgO) (TiO_2) وإجهاد الشد عند الانقطاع.	95
(3-6)	العلاقة بين الاستطالة عند الانقطاع ونسبة المواد (MgO) (TiO_2) (TiO_2/MgO) المضافة إلى مادة (PVC).	96
(4-6)	القساوة لعينات (PVC) محملة بنسب مختلفة من (TiO_2)،(MgO) ، (TiO_2/MgO) والمعرضة لأشعة (UV).	98
(5-6)	أحد العينات المتشققة نتيجة اختبار الضغط الداخلي.	100
(6-6)	الارتداد الطولي الناتج عن الأثر الحراري الذي تعرضت له عينات (PVC) المحملة بنسب مختلفة بالمواد(TiO_2/MgO)(MgO)(TiO_2).	100
(7-6)	تأثير المواد المضافة على درجة حرارة تلدين مادة Vicat PVC) Softening) المعرضة لأشعة (UV).	103

(8-6)	تغيير المظهر الخارجي لعينات من مادة (PVC) تحتوي على المواد (TiO_2) (MgO) و (TiO_2/MgO) ومعرضة لأشعة (UV) في فترات (792–554–336 –168) ساعة.	104
(1-7)	مقارنة قيم إجهاد الشد لعينة (PVC) مضافاً إليها 2%(TiO_2) مع عينات من أنابيب (PVC) منتجة محلياً مجهولة الإضافات.	106
(2-7)	مقارنة قيم الاستطالة لعينة (PVC) مضافاً إليها 2%(TiO_2) مع عينات من أنابيب (PVC) منتجة محلياً مجهولة الإضافات.	107
(3-7)	مقارنة قيم القساوة لعينة (PVC) مضافاً إليها 2%(TiO_2) مع عينات من أنابيب (PVC) منتجة محلياً مجهولة الإضافات.	108
(4-7)	مقارنة الصدمات التي تحملتها عينة (PVC) مضافاً إليها 2%(TiO_2) بعينات من أنابيب (PVC) منتجة محلياً مجهولة الإضافات.	108
(5-7)	مقارنة قيم الارتداد الطولي لعينة (PVC) مضافاً إليها 2%(TiO_2) مع عينات من أنابيب (PVC) منتجة محلياً مجهولة الإضافات.	109
(6-7)	مقارنة قيم درجة حرارة التلدُن لعينة (PVC) مضافاً إليها 2%(TiO_2) مع عينات من أنابيب (PVC) منتجة محلياً مجهولة الإضافات.	110

فهرس الجداول

(1-1)	مواد مضافة أخرى إلى مادة (PVC).	37
(1-2)	بعض الخصائص العامة لمادة (PVC) المستخدمة في صناعة الأنابيب	44
(1-4)	تركيبة (PVC) (%).	68
(2-4)	قياس الوزن الحراري لمادة (PVC) بوجود المواد المالئة.	69
(3-4)	تركيبات العينات في أحد الدراسات المرجعية.	72
(4-4)	تركيبة عينات (PVC) في أحد الدراسات المرجعية.	74
(5-4)	خصائص الشد والانحناء لمادة (PVC) في أحد الدراسات المرجعية.	75
(1-6)	نسب المواد المضافة في كل خلطة مع إضافة مادة (TiO_2) ومادة (MgO).	85
(2-6)	نتائج اختبار الشد والاستطالة لعينات (PVC) مضافاً إليها (MgO) (TiO_2) (TiO_2/MgO).	98
(3-6)	عدد الصدمات التي تعرضت لها العينات قبل التحطم.	99
(4-6)	قيم قساوة عينات(PVC) محملة بنسب مختلفة من (TiO2)، (MgO) ،(TiO_2/MgO) والمعرضة لأشعة (UV).	100
(5-6)	نتائج اختبار الأثر الحراري لعينات (PVC) مضافاً إليها (MgO) (TiO_2) (TiO_2/MgO) بنسب مختلفة.	102
(6-6)	قيمة نقطة فيكات لعينات(PVC) محملة بنسب مختلفة من (TiO_2) و(MgO) و(TiO_2/MgO) والمعرضة لأشعة (UV).	103
(1-7)	مقارنة قيم إجهاد الشد لعينة (PVC) مضافاً إليها 2%(TiO_2) بعينات من أنابيب (PVC) منتجة محلياً مجهولة الإضافات.	108

جدول المصطلحات

(PVC)	Polyvinyl chloride	البولي فينيل كلوريد
(U-PVC)	unpalsticizedPolyvinyl chloride	البولي فينيل كلوريد غير الملدن
(C-PVC)	Chlorinated Polyvinyl chloride	البولي فينيل كلوريد المكلور
(PVC-M)	Polyvinyl chloride modifier	البولي فينيل كلوريد المعدل
(ESC)	Environmental stress cracking	إجهاد التحطم البيئي
(UV)	Ultra violet	الأشعة فوق البنفسجية
(TiO_2)	Titanium dioxide	ثاني أُكسيد التيتانيوم
(MgO)	Magnesium oxide	أُكسيد المغنيزيوم
WPVC	Wood Polyvinyl chloride	مركب (البوليفيني كلوريد مع دقائق الخشب)

المستخلص

خلفية البحث:

تعد مادة البولي فينيل كلوريد (PVC) من المواد البلاستيكية المستخدمة في الصناعات البلاستيكية، حيث تستخدم هذه المادة في كثير من التطبيقات منها (الأنابيب). كما أن مادة البولي فينيل كلوريد من المواد البلاستيكية التي تحتاج لمواد مضافة من أجل تغيير خصائص هذه المادة بما يلائم الغاية المرجوة من المنتج.

هدف البحث:

دراسة تأثير مادتي ثاني أُكسيد التيتانيوم (TiO_2) وأُكسيد المغنيزيوم(MgO) على أنابيب البولي فينيل كلوريد (PVC) المعرضة لأشعة الشمس،

المواد والطرائق:

حيث تم تصنيع عينات محملة بنسب مختلفة من هذه المواد على الشكل الآتي:

- % [(5.5)- (4.5)- (3.5)- (2.5)- (1.5)- (0.5):TiO_2] .
- % [(3)-(2.5)-(2)-(1.5)-(1)-(0.5):MgO] .
- % [(4/4)-(3/3)-(2/2)-(1/1):TiO_2/MgO] .

ومن ثم تعريض هذه العينات للأشعة فوق البنفسجية (ultra violet)(UV) الموجودة في أشعة الشمس التي تسبب تحلل مادة (PVC) وذلك باستخدام جهاز تقادم، ومن ثم اجراء بعض الاختبارات الميكانيكية والحرارية (الشد والاستطالة، القساوة، الضغط الداخلي، الأوزان الساقطة، الارتداد الطولي (الأثر الحراري) ،نقطة التلدين(نقطة فيكات)) .

النتائج العلمية:

أظهرت النتائج أن العينات التي تحتوي على 2.5%(TiO_2) تظهر خواص ميكانيكية أفضل حيث أدت إضافة مادة (TiO_2) الى زيادة مقاومة مادة (PVC) لتغلغل الأشعة فوق البنفسجية حتى نسبة %(2.5) ومن ثم تبدأ بالتكتل مما يؤدي إلى إضعاف الروابط العرضية بين سلاسل البوليمير وبالتالي تراجع في الخواص . أما بالنسبة للعينات المحملة بنسبة 2% (MgO) أبدت خواص حرارية أفضل من العينات المحملة (TiO_2), إلا أن المادة اكتسبت صفة الهشاشة (قساوة أعلى على حساب المتانة) حيث انخفضت الاستطالة ومقاومة الضغط الداخلي ومقاومة الأوزان الساقطة وبالتالي فهي مناسبة للمنتجات المعرضة لأشعة الشمس والحرارة وغير المعرضة للأحمال الميكانيكية. العينات التي تحتوي على 2%(TiO_2/MgO) أبدت خواص ميكانيكية أفضل من العينات التي تحتوي على (MgO) وأقل من خواص العينات التي تحتوي على (TiO_2)، الا انها أبدت خواص حرارية أقل من العينات التي تحتوي على (MgO) وبالتالي فهي مناسبة للتطبيقات غير المعرضة للحرارة.

الاستنتاجات:

العينات التي تحتوي على 2.5%(TiO_2) مناسبة لصناعة الأنابيب المعرضة لأشعة الشمس بالإضافة للأحمال الميكانيكية.

الكلمات المفتاحية:

أنابيب بولي فينيل كلوريد (PVC)، ثاني أُكسيد التيتانيوم (TiO_2) أكسيد المغنيزيوم(MgO) الأشعة فوق بنفسجية (UV).

مقدمة:

١- مشكلة البحث:

يؤدي تعرض منتجات مادة البولي فينيل كلوريد (PVC) للعوامل الجوية وأشعة الشمس إلى تحلل في بنيتها وبالتالي تغيير في الخواص الميكانيكية، الفيزيائية، الحرارية والكيميائية ويمكن أن تصل في النهاية إلى التحلل والتفكك التام . لذلك لابد من إضافة مواد إلى مادة (PVC) تعمل على مقاومة أشعة الشمس كما يجب أن تضاف هذه المواد حسب الغاية المرجوة من المنتج وظروف استخدامه لذلك لابد من دراسة دقيقة لنسب خلط هذه المواد .

٢- هدف البحث :

يهدف البحث إلى إيجاد النسبة الأفضل للمواد المضافة إلى مادة (PVC) المستخدمة في صناعة الأنابيب، بهدف تحسين الخصائص الميكانيكية على المدى الطويل من خلال مقاومة أشعة الشمس يتلخص ذلك بما يلي:

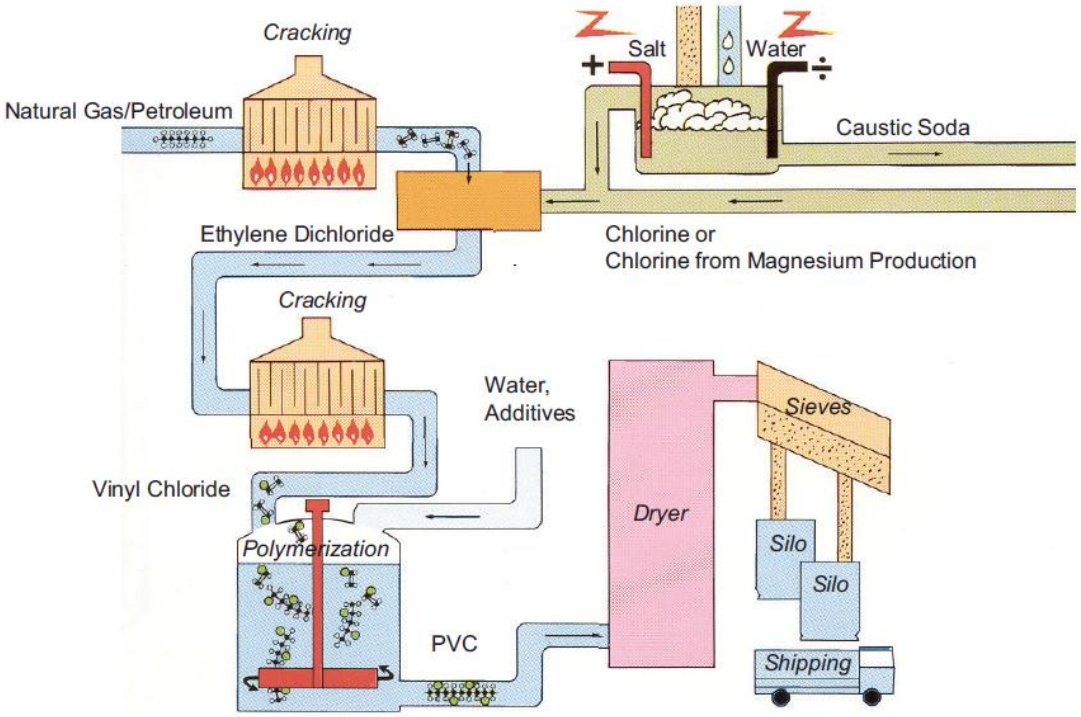
- تقييم الوضع الحالي لأنابيب (PVC) المنتجة محلياً من خلال مقارنة خصائها مع أفضل الخصائص التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة .
- تحسين مقاومة الأشعة فوق البنفسجية من خلال دراسة النسبة الأفضل لمادة ثاني أُكسيد التيتانيوم (TiO_2) ومادة أُكسيد المغنيزيوم (MgO) المضافة من خلال تحسين الخواص الميكانيكية.

٣- مسوغات البحث:

إن زيادة نسبة المواد المضافة يؤدي إلى زيادة في تكلفة صناعة الأنابيب، وتراجع في الخواص الميكانيكية المطلوبة.

الفصل الأول

(مادة البولي فينيل كلوريد والمواد المضافة إليها)



١-١- مقدمة :

متعدد كلوريد الفينيل (البولي فينيل كلوريد) (Polyvinyl chloride) اختصاراً (PVC) مادة بلاستيكية كثيرة الاستعمال، كما أن هذه المادة من البوليميرات التي تصنع بكميات كبيرة جداً عبر آلية جذرية حرة. عالمياً أكثر من 50% من البولي فينيل كلوريد المصنع يستعمل في البناء كمادة إنشائية لأنه رخيص وسهل التركيب. في السنوات الأخيرة تم استبدال البولي فينيل كلوريد مكان مواد إنشائية كثيرة في العديد من المناطق على الرغم من وجود مخاوف حول تأثير البولي فينيل كلوريد على البيئة والصحة البشرية. حيث أن هذا البوليمير غير مستقر تجاه الضوء والحرارة وهذا يؤدي إلى تغيرات واسعة في البنية وذلك بسبب إزالة (HCl) وهذا يؤثر أيضاً على خواصه الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية. يحضر البولي فينيل كلوريد من مونومير كلور الفينيل وهو مركب هام جداً في الصناعة.

١-٢- تاريخ البولي فينيل كلوريد (PVC):

اكتشف العالم (Regnault) البولي فينيل كلوريد في القرن التاسع عشر في عام(1835) ، وثم أكتشف مرة أخرى في عام (1872) من قبل العالم (Baumann) في كلا الاكتشافين ظهر البوليمير كمادة بيضاء صلبة داخل قوارير فينيل كلوريد التي تركت معرضة لضوء الشمس.

وفي مطلع القرن العشرين حاول العالم الروسي (Ostromisleusky) استعمال البولي فينيل كلوريد في المنتجات التجارية لكن الصعوبات التي واجهته في معالجته كانت كبيرة، وأحياناً كان يحصل على بوليمير هش.

في عام (1926) طوّر (Semon) طريقة لمعالجة البولي فينيل كلوريد بمزجه بالمضافات المختلفة والنتيجة كانت مادة أكثر مرونة وسهولة في التصنيع، وهذه الطريقة جعلت منه مادة ذات استعمال واسع في كل جوانب الحياة[1] .

١-٢-المادة الأولية:

فينيل كلوريد:(VC) وهو غاز عديم اللون، قابل للاشتعال، له رائحة تشبه رائحة الكلوروفورم وهو أثقل من الهواء[1] .

١-٣-طرائق الحصول على فينيل كلوريد:

نظراً لأهمية هذا المونومير فقد تم العمل على مجموعة من الطرق بهدف تصنيع هذا المركب وحالياً فإن المواد الأساسية الضرورية هي الكلور والإستيلين أو الإيثلين ويمكن استعمال الكلور على شكل عنصري فهو يحضر لذلك من التحليل الكهربائي لكلوريدات المعادن القلوية أو على شكل حمض كلور الماء، وهناك أربع طرائق للتصنيع، وهي[1] :

أ- نزع كلوريد الهيدروجين من ثنائي كلور الإيتان.

١- تحت تأثير القلويات.

٢-بالتحلل الحراري ويتم بدرجات حرارة عالية C^o(500-450)وبوجود وسيط من الحديد.

ب- بدءاً من الإستيلين : تتم بتفاعل HCL مع الإستيلين في الدرجة C^o(200-150) وتتم في الحالة الغازية في الدرجة المذكورة وبوجود وسيط من كلور الزئبق أو في وسط مائي في الدرجة C^o(25-20)، وهذه الطريقة لا تعطي نواتج ثانوية.

ج- بدءاً من الإيثلين: وذلك بكلورة الإيتلين حيث نحصل على ثنائي كلور الإيتان، وذلك في الدرجة C^o(60-40)وثلاثي كلور الحديد كوسيط.

وبنزع (HCL) في درجة حرارة عالية يعطي ثنائي كلور الإيتان جزيء كلور الفينيل، وذلك عند درجات حرارة عالية تتراوح بين C^o(500-400) بوجود أُكسيد الألمنيوم والكربون النشط كوسيط. ويمكن كلور الإيثلين مباشرة، وذلك عند درجات حرارة عالية C^o (600-500) .

ء - طريقة الأكسدة الكلورية :ويتم هذا التفاعل عند درجة حرارة عالية بحدود C^o(500-470) .

١-٤-طرائق بلمرة كلور الفينيل.

تتم بلمرة كلور الفينيل إما في كتلة أو في معلق أو في مستحلب. سرعة البلمرة تتعلق بنقاوة المونومير ودرجة الحرارة. وبالتحكم بدرجة حرارة البلمرة نستطيع التحكم بنتائج البلمرة وخواص البوليمير.

١-٤-١-إنتاج البولي فنيل كلوريد في الكتلة:

عند بلمرة كلور الفينيل في الكتلة يتم التفاعل في وسط المونومير السائل والذي يحوي على كلور الفينيل، تتم العملية بشكل مستمر أو متقطع وكذلك من الممكن أن تتم في درجات حرارة منخفضة C^0 (20-10) ودرجات حرارة عالية C^o(70-40) .

البوليمير الناتج عن عملية البلمرة يكون ذا توزع جزيئي جيد، ومن ميزاتها أيضاً نظافة البوليمير الناتج، وخواص العزل الكهربائي عنده جيدة إلى جانب شفافية القطع المنتجة منه.

١-٤-٢-تحضير البولي فنيل كلوريد في معلق:

ينتج القسم الأكبر من بوليمير البولي فنيل كلوريد بهذه الطريقة. إذ أن نوعية المنتج تكون جيدة بالإضافة إلى سهولة التحكم بعملية البلمرة، وكذلك يتم فصل الحرارة الناتجة عن التفاعل وهي بحدود (91.6)KJ/mol في الوسط المائي والذي ينتشر فيه كلور الفينيل السائل وبوجود منظم للمعلق كلور الفينيل في الوسط المائي يكون بشكل نقاط والتي تتم فيها عملية البلمرة. أولاً في كل نقطة تظهر الدقائق الأولى وعند نموها في المونومير تتكتل، وهذا يلاحظ عندما تصل نسبة التحويل إلى %(30-20) من

كلور الفينيل، وبعد ذلك تبدأ بالنمو والتكتل مع زيادة التحول. يؤثر العديد من العوامل في الكتلة الجزيئية للبوليمير المنتج وفي خواصـــه الفيزيائية الأخرى كدرجة حرارة التفاعل وكمية الماء والمونومير ودرجة التحول وغيرها، أما نوعية المنظم المستخدم ونشاط التحريك، فيؤثران وبشكل واضح على حجم دقائق البوليمير.

إن مادة (PVC) المنتجة بهذه الطريقة تكون بشكل مسحوق أبيض اللون فضلاً عن الخصائص الكهربائية والميكانيكية العالية.

١-٤-٣-تحضير البولي فنيل كلوريد في مستحلب:

إن بلمرة كلور الفينيل في مستحلب، وكما هي في معلق تتم في وسط مائي، ولكن بوجود مستحلب ومبادر منحلين في الماء، تتعلق سرعة العملية وخواص البولي فينيل كلوريد الناتج بطبيعة وتركيز المبادر والمستحلب و(PH) الوسط ونسبة المونومير إلى الطور المائي ودرجة الحرارة وغيرها من الشروط. إن لـ (PH) الوسط تأثير كبير في عملية البلمرة وفي خواص البوليمير، ويتم تنظيم الـ (PH) بإضافة فوسفات أو كربونات الصوديوم، وتكون عادة (PH) الوسط بحدود(8.5-8). ونظراً لعدم التمكن من الفصل الكامل للمستحلب عن البوليمير فإن البوليمير الناتج بهذه الطريقة يكون أسوأ من المنتج بطريقة المعلق بخواص العزل الكهربائي والثبات الحراري وكذلك الشفافية، ولكن بسبب سرعة البلمرة فيها ونعومة المسحوق المنتج تستعمل بشكل واسع، وهذه الطريقة يمكن أن تتم بشكل مستمر وبشكل متقطع، وينتج عن هذه الطريقة مسحوق أبيض اللون.

١-٥- تصنيف البولي فينيل كلوريد بحسب قيمة K :

تصنف مادة (PVC) الراتنجات بحسب قيمة K، والتي تعدّ مؤشراً على الوزن الجزيئي، ودرجة البلمرة[1].

• K70-75: قيمة K عالية الذي تعطي أفضل الخصائص الميكانيكية، ولكنها أكثر صعوبة في المعالجة بالإضافة إلى التكلفة العالية. فهي تحتاج لمزيد من الملدنات من أجل المعالجة، تستعمل في الأرضيات الصناعية.

• K65-68: متوسطة قيمة K، الأكثر استعمالاً. لديها توازن جيد من الخواص الميكانيكية منها . (UPVC) (Unplasticised PVC) تستعمل في كثير من التطبيقات (أنابيب عزل الكابلات .....) ذات تكلفة متوسطة.

• K58-60: قيمة K منخفضة. الخواص الميكانيكية أقل مما سبق، ولكنها سهلة المعالجة. تستعمل في منتجات التعبئة والتغليف، وتعتبر ذات تكلفة منخفضة.

١-٦- صفات بولي فينيل كلوريد:

تتعلق صـفات مادة(PVC) الميكانيكية والفيزيائية بتركيب وطرائق إنتاج هذا المركب. تحدد الصـفات الكيميائية لبولي فينيل كلوريد المتجانس بالبنية الكيميائية الأساسية لجزيء البوليمير ولكن من الأكيد أن بعض الصـفات الكيميائية (الثبات الحراري) تتأثر بوجود عدم انتظام في البنية مثل: السـلاسـل الجانبية وعدم الإشـباع. يتميز بولي فينيل كلوريد بوزن جزيئي كبير ففي درجات الحرارة العادية فان عدداً كبيراً من المركبات العضـوية ليس لها تأثير عليه أما المركبات التي تؤثر فيه هي الهيدروكربونات العطرية الكلورية وبعض الإسترات.

بعض خواص البولي فينيل كلوريد[2] :

- الصيغة الكيميائية ($CH_2=CHCl$) .
- درجة الحرارة الحرجةC^o(156).
- درجة حرارة التفكك C^o(450).
- حرارة البلمرة kj/mol(92).
- الضغط الحرج kPa(5600).

١-٧- استخدامات البولي فينيل كلوريد:

يستخدم البولي فينيل كلوريد في عزل الأبنية والمعادن والألياف الزجاجية ولإنتاج ورق الجدران والأنابيب وعزل الكابلات الكهربائية وكأغطية للأرض (عوازل للأرض) وفي صـناعة الأقمشـة المشـمعة وكل استخدام له طريقة تحضير خاصة به [2].

١-٨-المواد المضافة إلى مادة البولي فينيل كلوريد[2].

١-٨-١- الاضافات:

يضاف إلى المواد البلاستيكية (الريزينات) قبل التصنيع مواد إضافية ضرورية لتحسين الخواص وزيادة الجودة والمحافظة على الخواص أثناء التصنيع ومن ثم التخزين والاستعمال. أهم هذه المواد:

١-الملدنات.

٢-المثبتات.

٣-المواد المالئة.

٤-المذيبات.

٥-الملونات.

٦-مواد معيقة للاشتعال وسريان اللهب.

٧- مواد حافظة، ومواد ضد التعفن.
٨- مواد مزلقة.
٩- مواد مضادة للكهرباء الساكنة.
١٠- مواد مضادة للأكسدة والأشعة (UV).
١١- ألياف تقوية.
١٢- مواد لمنع الالتصاق في القوالب.
١٣- مواد للإرغاء أو عوامل النفخ.
١٤- مواد إضافية أخرى.

١-٨-٢- طرائق خلط الإضافات وتركيبها:

تتضمن عملية الخلط والتركيب والمزج أربع طرائق أساسية لإدخال الإضافات إلى مواد البلاستيك، وهي كالآتي:

١- إدخال الإضافات إلى المونميرات قبل عملية البلمرة.
٢- إدخال الإضافات في أثناء عملية البلمرة.
٣- إدخال الإضافات في خطوة تصنيع منفصلة (خلط البولمير).
٤- إدخال الإضافات مباشرة قبل عملية تشكيل البلاستيك أو في أثنائها.

هذه أربع طرائق لخلط الإضافات مع البلاستيك، إذ أن الطريقتين الأولى والثانية تتمان بوساطة منتجي الراتنجات الأساسية فقط بإدخال الإضافات التي تساهم أو تشارك في التفاعل (البلمرة) دون أن تؤثر هذه الإضافات عكسياً في عملية البلمرة.

الطريقة الثالثة هي أهم هذه الطرائق وهي تستعمل من قبل مصنعي الراتنجيات القائمين بالخلط والتركيب وكذلك القائمين بعملية التشكيل (المصانع) وتعطي هذه الطريقة أكبر مدى من التغير، ويمكن تمييز التغيرات الآتية:

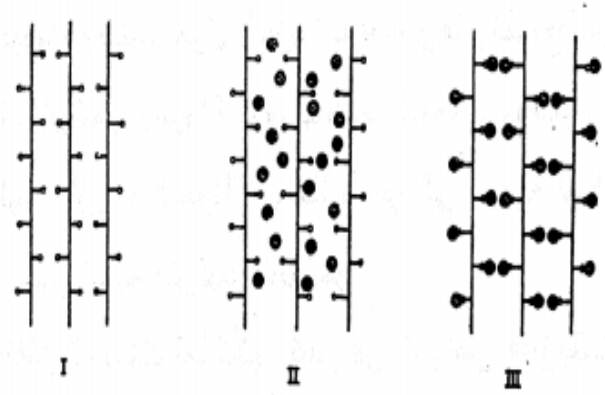
- خلط البودرة، يتم خلط المواد البلاستيكية عند درجة حرارة أخفض من درجة حرارة تلدينها نقطة تليينها.
- إنتاج المعجون حيث يتم خلط المادة الصلبة المكونة للمعجون مع كمية كبيرة من السائل، مثلاً إضافة المادة الملدنة إلى (PVC).
- إنتاج الحبيبات، تتضمن الخلط والتلدين.

أما الطريقة الرابعة، فهي تتم في المصانع القائمة بتشكيل مواد البلاستيك بإدخال حبيبات التلوين أو المركبات (ألياف زجاجية، خشب .....)

١-٨-٣-الملدنات plastifiant [3]:

هي أكثر المواد المضافة أهمية، وتُعرّف الملدنات بأحد الأشكال الآتية والموضّحة في الشكل (1-1):

- هي مواد ذات وزن جزئي منخفض تضاف للبوليميرات أو المواد اللاصقة لتحسين لدونتها.
- الملدنات عبارة عن مركبات تعمل على تلدين البوليمير لتجعله ليّناً في درجة حرارة أقل من المعتاد في أثناء عملية التشكيل، وقد تكون الملدنات مواد صلبة مثل الكافور أو سوائل عضوية ذات قوام زيتي وذات درجة تطاير منخفضة.
- مواد غير مرتبطة بالبوليمير في صيغته وشكله النهائي، وتبقى ما بين جزيئات البوليمير بشكل حر والهدف الأساسي من إضافتها مساعدة جزيئات البوليمير في الانزلاق اللدن فوق بعضها مما يكسب البوليمر اللدونة الكافية أي تقلل من قوى فاندر فالز بين الجزيئات.



الشكل(1-1) : ١) بوليمير غير ملدن ، ٢) بوليمير ملدن بوساطة ارتباط جزيئي ، ٣) بوليمير ملدن بوساطة تنظيم جزيئي .

الملدنات تقلل من درجة حرارة التحول الزجاجي، وتخفض درجة حرارة الانصهار، وتحسن من الظروف التشغيلية للبوليمير. تؤدي إضافتها إلى انخفاض لزوجة المواد البولميرية، وتعمل على الإقلال من صلابة المواد الصلبة.

١-٨-٣-١- أنواع الملدنات :

يوجد ملدنات داخلية (internal plastifiant) و ملدنات خارجية (external plastifiant).

الملدنات الداخلية: تضاف في أثناء عملية البلمرة، أما الملدنات الخارجية، فتضاف للبوليمير أو الريزين في أثناء التشكيل. كما ويوجد ملدنات أولية (primary plastifiant) وملدنات ثانوية secondary plastifiant)، والفرق بينهما أن الثانوية ضعيفة التوافق مع البوليمير وتضاف لتقليل الكثافة.

١-٨-٣-٢- آلية عمل الملدنات :

تقوم المادة الملدنة بإضعاف قوى الجذب والترابط الداخلية بين سلاسل البوليمر قوى فاندرفالس، وتعمل على تفكيكها والفصل بينها، ومنع التشابك فيما بينها، وتلتف حول الجزيئات فتحررها وتصبح حرة الحركة، فتنزلق سلاسل البوليمير بسهولة فوق بعضها البعض، وبالتالي تقل لزوجة مصهور البوليمر (زيادة السيولة)، وهذا يؤدي إلى سهولة تشكيل البوليمر دون أي تأثير في البنية التركيبية للبوليمر. كما أن للملدنات تأثير كبير على الخواص الفيزيائية والميكانيكية للبوليمير. يضيف المصنعون الملدنات إلى ريزينات صناعية معينة لجعلها أكثر ليناً وأكثر مرونة وأسهل تشكيلاً.

١-٨-٣-٣- أثر الملدنات في خصائص البوليميرات:

للملدنات تطبيقات واسعة لتحسين العديد من الخواص للبوليمير بحسب المنتج النهائي المطلوب:

١- خفض درجة حرارة التحول الزجاجي، وهذا من أهم استخدامات الملدنات عموماً، ويتضح ذلك من ميكانيكية عمل الملدنات.

٢- تجعل المادة أكثر ليونة، بناءً على التغير في الشكل البنائي للبوليمر، ويقاس ذلك بمقدار الانخفاض في درجة حرارة التحول الزجاجي.

٣- زيادة الاستطالة (elongation) وخفض قوة الشد (tensil strength) من النتائج الطبيعية للانخفاض في درجة حرارة التحول الزجاجي، نتيجة إضافة الملدنات.

٤- خفض قابلية الطرق (ductility) وتحسين مقاومة التصادم (impact resistance).

٥- تحسين خواص العديد من المواد عند درجات الحرارة المنخفضة بالتحكم في مختلف الأنواع، والتركيز للملدنات المضافة.

٦- التحكم في اللزوجة، حيث أن معظم الملدنات عبارة عن سوائل ذات لزوجة منخفضة، فإن إضافة الملدنات لمحلول أو مصهور البوليمرات يؤدي لخفض لزوجته، مما يحسن من الظروف التشكيلية وهناك العديد من الحالات التي تزداد فيها اللزوجة نتيجة ذوبان البوليمر في الملدن، مثال: ذوبان (PVC).

٧- تؤثر في الفعالية الكيميائية للبوليمر، فإضافة الملدنات تخفض اللزوجة وتخفف التركيز، مما يزيد من حرية حركة جزيئات البوليمر، فتتفاعل كيميائياً مع بعضها.

٨- تقلل من درجة حرارة انصهار البوليمر، درجة حرارة التماسك بالنسبة للمواد اللاصقة ، سماكة طبقة الدهان ومتانتها بالنسبة لمواد الطلاء.

٩- تقلل من زمن الخلط (Mixing time)، ضغط البثق (Pressure of extrusion)، حرارة الانصهار (melting temperature)، ومعدل التحلل (degradation rate).

١٠- تساعد على جودة انتشار الإضافات الأخرى بين سلاسل البوليمر، مثل المواد المالئة أو الملونات سواء أكانت إضافات سائلة أم صلبة، وخاصة تلك التي تذوب في الملدنات، وذلك يؤدي إلى جودة اتحادهم، وهذا يعمل على تحسين جودة المنتج.

١١- التأثير في الخواص الكهربائية يعتمد على الخصائص الكهربائية للملدنات والتي يمكن أن تكون موصلة أو عازلة.

١٢- خواص الاحتراق: معظم الملدنات تزيد من قابلية المواد للاشتعال والانسياب في أثناء الاشتعال وتكوين دخان، ولكن بعض الملدنات (مثل فوسفات أو كلورات البارافينات) تقلل من قابلية المواد للاشتعال وتكوين دخان.

١٣- مقاومة التحلل البيولوجي _ معظم الملدنات تزيد من جهد الهجوم البيولوجي، وبعض المواد المحتوية على ملدنات تحتاج لمواد اضافية لحمايتها. أما في حالة المواد المتحللة بيولوجياً، فإنه يضاف ملدنات خاصة لزيادة معدل التحلل.

١٤- تحسن خواص العزل الصوتي والاهتزازي.

١٥- تحسن النقاوة الضوئية والنفاذية، وذلك نتيجة التجانس بين مكونات النظام.

١٦- بصفة عامة تنخفض درجة التبلور (crystallinity)، ولكنه في أحيان كثيرة تزداد لزيادة حرية حركة جزيئات البوليمر المتبلورة.

١٧- زيادة التوافق بين مواد الإضافة والبولمير، وكذلك بين البولمير والبولمير في المخاليط (blends).

١٨- تحسين خواص الانعكاس الضوئي في بعض المركبات (comppsitions).

١٩- تزيد من الهجرة والهجرة العكسية للمركبات ذات الوزن الجزيئي المنخفض وهذا هام في عملية صبغ الاقمشة وغيرها من التطبيقات.

٢٠- تزيد من نفاذية الغازات.

١-٨-٣-٤-أهمية الملدنات:

١-الأهمية الاقتصادية:

١. تتميز الملدنات برخص ثمنها، وعند خلطها بالبولميرات فإن ذلك ينعكس على سعر التكلفة للمنتج النهائي حيث تصل نسبة الملدنات في بولميرات الفينيل %(50) بينما تتراوح نسبتها بين %(20-10) في البولميرات السيلولوزية.

٢. تضاف المواد الملدنة لإكساب البولمير الليونة والمرونة اللازمة وإضافة كمية كبيرة ينتج البولميرات السائلة، مثل الدهانات أو المواد اللاصقة وفي ذلك توسيع لمجالات استعمال البولمير.

إن الملدنات تعمل على تحسين الخواص التشكيلية، وكذلك الخواص الميكانيكية والفيزيائية للمنتج النهائي ولذلك ينبغي للمواد الملدنة أن يتوفر فيها بعض الخصائص، مثل:

١- التوافق مع الريزين التي تضاف إليه بحيث يصعب انفصالها بعد الخلط.
٢- عدم النزوح، ويمكن أن تقل خاصية ميل الملدن للنزوح نحو السطح باستعمال مادة ملدنة مبلمرة مثل البولي إسترات والزيوت الإبيوكسية (Epoxidized oils)
٣- يجب أن يكون الملدن اقل تطايراً وغير ملون.
٤- أن تكون المادة الملدنة أمنة بيئيا وغير سامة وخاصة إذا كان المنتج سيستعمل في تعبئة الأغذية وتغليفها.
٥- أن يكون عديم الرائحة ولا يتأثر بالمثبتات والملونات وغير قابل للاشتعال.

٣-٤-٢-الأهمية البيئية والصحية:

هناك تساؤلات طرحت حول تسرب هذه الملدنات إلى الأطعمة المعبأة بداخل الأوعية المصنوعة من البلاستيك، والمشكلة تتفاقم إذا تعرضت الأوعية أو الطعام للحرارة أو وجود الأطعمة التي تتحلل عند وجود المواد الكيمائية اللدائنية (ومنها على سبيل المثال: الزيت – الحمض –أو الكحوليات).

وبسبب عدم ارتباط المواد الملدنة كيميائياً مع بنية البولمير، تستطيع هذه المواد أن تهاجر إلى الاغذية من خلال مواد التغليف المستعملة وخاصة إذا كانت من رقائق (PVC) حاملة معها المواد الأخرى المستخدمة في صناعة هذا البولمير كالمثبتات والملدنات مما قد يحمل ضرراً على صحة الإنسان.

ويعتمد هروب هذه المواد الكيميائية او هجرتها كما يطلق عليها (migration)إلى داخل الأطعمة على طول المدة التي تبقى المادة الغذائية فيها داخل العبوة ودرجة الحرارة التي تتعرض لها. وتسجيل أعلى معدلات الهجرة للأطعمة التي تتصل بمادة العبوة اتصالاً مباشراً والتي بها نسبة دهون عالية.

١-٨-٤-المثبتات: stabilizers [3]:

هي مواد تستعمل لتبطيء أو تأخير تحلل البوليمر بمرور الزمن بفعل الحرارة والضوء أو الإشعاع فوق البنفسجي (UV). وتستعمل هذه المثبتات بنسب مئوية قليلة تضاف إلى الريزينات في أثناء عملية تصنيع المنتج.

ولا يوجد مثبت مثالي يمكن استعماله لكل الحالات، لذا يتم اختيار المثبت الأقرب لتحقيق الخواص المطلوب، مثل:

١- تستعمل مركبات أملاح الصوديوم والكالسيوم من أجل المواد الخالية من الرائحة والسمية.
٢- تستعمل أملاح القصدير والرصاص والباريوم لمقاومة الأكسدة والأشعة الفوق البنفسجية.
٣- يستعمل زيت الخروع ومركبات الباريوم والكالسيوم لتحقيق لدونة خاصة.

١-٨-٤-١-أنواع مثبتات الحرارة:

١-٨-٤-١-١-مثبتات خالية من المعادن (Metal-Free Base Stabilizers):

١- الرصاص
٢- اليوريا
٣- ثنائي فينيل اليوريا
٤- ثيوريا

١-٨-٤-١-٢-صابون معدني (كمثبتات أساسية)(Metal Soaps as Base Stabilizers):

لا تصـف هذه الفقرة مكونات ثابتة بل خليط من الأملاح المشـتقة من تفاعل الأحماض العضـوية مع المعادن، المعادن المعنية هي: الباريوم أو الكالسيوم من جهة والزنك أو الكاديوم من جهة أخرى.
المثبتات الصلبة: حمض البنزويك، حمض اللوريك، حمض الإستريك.
المثبتات السائلة: حمض الإثيل هكسانويك، حمض الأوليك، الأحماض ألكيلنزويك والفينولات.

- يضفي صابون الزنك وصابون الكاديوم لوناً جيداً على مادة (PVC)حيث تستبدل ذرات الكلور.
- الباريوم (يصنف على أنه سام): تعتمد سمية مركبات الباريوم على عدة عوامل حيث يصنف بعضها على أنه سام، وبعضها الآخر على أنه ضار.
- البلاستيسول: يستخدم في ورق الجدران والجلود الاصطناعية والقماش المشمع
- ستيرات الزنك والكاديوم: تعمل على غرار ستيرات الرصاص المحايدة إنها تؤخر عملية التكلس وتقلل عزم الدوران عند البثق.
- الأملاح المعدنية: تؤثر في الشفافية، اللمعان، أداء التجوية، إعادة التدوير، والعديد من الخصائص الأخرى.
- أملاح الزنك والكاديوم.
- مركبات الثيو (thio).
- مركبات (dialkytin): توفر ثبات على المدى الطويل.
- مركبات ثلاثي (alkyltin): عالية.
- مشتقات البوتلتين: تستعمل في كثير من التطبيقات التي لا تلامس مياه الشرب.
- مثبتات الأورغانتين (organotin): ذات ميل منخفض للهجرة في (u-pvc)، تستعمل في كثير من التطبيقات التي تلامس الطعام ومياه الشرب.

١-٨-٤-١-٣-مثبتات الرصاص (Lead stabilizer):

تعدّ مثبتات الرصاص من أقدم مثبتات مادة (PVC) تتفاعل مع حمض الهدروكلوريك ينتج عنه كلوريد الرصاص والذي له خصائص تصبغ هذا هو أحد الأسباب التي تمنع استعماله في التطبيقات الشفافة.

أنواع من مثبتات الرصاص:

- أُكسيد الرصاص الأصفر(PbO): من عيوبه صعوبة إخفاء اللون الأصفر كما أنه يتحول إلى اللون الأسود بالإضافة إلى تشكل الرصاص المعدني على سطحه.
- كبرتات الرصاص التريباسي (TBLS): يوفر ثباتاً حرارياً جيداً

١-٨-٤-١-٤-مثبتات الأرض النادرة: Rare Earth Stabilizers (RES):

تُعدّ مثبتات (RES) من أفضل المثبتات ومنها:

- (Albastnayt)
- (Znitim)
- (Jadulina)
- (al'uksinit)
- المثبتات الأرضية ذات ألوان متأصلة قوية، وهي قابلة للذوبان في الماء.
- تستعمل مع مثبتات تعتمد على الرصاص وكاديوم الباريوم وزنك الباريوم والكالسيوم والزنك، كما انها تتميز بثباتها الحراري على المدى الطويل.
- البوليولات :(polyols)

تزيد من امتصاص الماء في درجات الحرارة العالية.

- البروكلورات: (perchlorates)

استخدمت سابقاً كمثبت تجاري مع مثبتات الباريوم والزنك والكالسيوم، منها الهيدروكلوريت.

١-٨-٥-المواد المالئة[3]:

تمزج المواد المالئة الرخيصة عموماً مع الريزنيات البلاستيكية لتخفيض سعر المادة المستعملة في الصناعة ولكن يجب ألا يكون هذا على حساب الخواص الأساسية للمواد البلاستيكية (خاصة بعد ارتفاع اسعار المواد البلاستيكية).

في الحقيقة تؤثر المواد المالئة في الخواص الفيزيائية للريزينات بنسب متفاوتة لذا يجب تجربة هذه المواد مسبقا لمعرفة خواص المنتج كما يجب دراسة تأثير آلية الإنتاج (القولبة) على مزيج الريزين فهي تؤثر في:

- عزم الدوران والضغط والبثق.

- انتقال الحرارة.
- الخواص الميكانيكية (الصدم، الصلابة والاستطالة)
- الخواص الكهربائية.
- مقاومة الحريق.
- كثافة المنتج النهائي.
- شفافية المنتج النهائي.
- سعر المنتج.

وأهم المواد المالئة ودورها هي:

١- الغرافيت (فحم صناعي)، للحصول على مواد بلاستيكية لها ناقلية كهربائية.

٢- دقيق الخشب، الغرافيت، الأميانت والتراب الطبيعي للحصول على مواد بلاستيكية مقاومتها الكيميائية عالية.

٣- الكاؤلين (kaolin) (سيلكات الألمينوم المائية)، السيليس ومشتقاته (الميكا المطحون)، للحصول على مواد بلاستيكية مقاومة للحرارة، إذ يستعمل الأول بعد معالجته في صناعة أدوات بورسلان المائدة والورق والمطاط والدهانات.

٤- التالك والميكا: وتستخدم كمادة مالئة ولزيادة المرونة حيث إن بلوراتها تتمكن من الانزلاق على بعضها البعض مما يحافظ على مرونة المادة البلاستيكية.

٥- كربونات الكالسيوم ($CaCo_3$): أكثر المواد المالئة استخداماً في (PVC). إن الاستخدام الواسع النطاق لكربونات الكالسيوم كمادة مالئة في (PVC) يرجع على الأرجح إلى توفره بشكل جيد فضلاً عن سعره المناسب، ولونه الابيض الناصع بالإضافة إلى تأثيره المهم في جودة المنتج النهائي.

غالبا ما تطلى كربونات الكالسيوم بمادة (حمض دهني)، وجود الطلاء يمنع امتصاص الرطوبة. يتم تمييز كربونات الكالسيوم المطلية بوضعها في الماء إذا استقرت في القعر تكون غير مطلية. يعود سبب استخدام كربونات الكالسيوم المطلية إلى:

- تقليل التوتر السطحي (ذوبان أفضل للبوليمر، انخفاض امتصاص الماء)
- انخفاض الاحتكاك.
- تحسين خصائص الاحتكاك.

تؤثر كربونات الكالسيوم كمادة مالئة في معالجة(PVC) حيث تعمل على زيادة سرعة البثق باستعمال نفس خط التبريد.

لابد من الإشارة إلى ان استعمال المواد المالئة (التي تضعف الترابط بالتركيب) وبالتالي تضعف قوة الشد، لذا لابد من استعمال مواد تحافظ على بقاء خواص الشد جيدة من ناحية ثانية. إن استعمال المواد المالئة يحسن من خاصية ثبات الأبعاد للمنتج.

تختلف مصادر المواد المالئة (معدنية طبيعية، عضوية طبيعية، عضوية تركيبة) ولكنها تشترك بخاصية أساسية وهي رخص الثمن. من مصادرها:

١- سيليس، أمينات (اسبستوس)، سيليكات الألمنيوم والمغنيزيوم، كبريتات الكلس والباريوم والرصاص والميكا، والغرافيت والكاولين، مسحوق المعادن، ألياف صخرية او ألياف زجاجية.

٢- دقيق الخشب، فول صويا، الفلين، ألياف السليلوز.

٣- ألياف، مثل: النايلون والبولي استر وكذلك بقايا وزوائد المواد البلاستيكية نفسها.

تعد بعض المواد المالئة كملونات حيث تعطي دوماً لونها إلى الريزينات الممزوجة معها مثل أكسيد الحديد والكاولين وثاني أُكسيد التيتان.

١-٨-٦- المذيبات [4]:

دخلت اللدائن في كثير من الصناعات (التغليف والدهان .....) لذا أصبح موضوع المذيبات مهماً، نظراً لتركيبها وخواصها ومفعولها. إن بعض هذه المذيبات يدخل في التركيب والتصنيع. يجب أن تتوفر في المذيبات ما يلي:

١-الشفافية والصفاء قدر الإمكان.
٢-ثباتها عند التخزين.
٣-عديمة أو قليلة التأثير الفيزيولوجي.
المذيب أو المحل هو سائل أو غاز يذيب المواد الصلبة أو السائلة أو الغازية والذي ينتج عنه محلول.

يعدّ الماء أكثر المذيبات شيوعاً، ومعظم المذيبات الأخرى شائعة الاستعمال هي مواد كيميائية عضوية (أي تحتوي على الكربون والهيدروجين)، وتسمى هذه المذيبات بالمذيبات العضوية .تتصف المذيبات عموماً بنقطة غليان منخفضة وتتبخر بسهولة أو يمكن عزلها بالتقطير، تاركةً وراءها المواد المذابة. وللتمييز بين المذيبات والمذاب، تكون المذيبات عادة موجودة بنسب كبيرة. ويمكن استخدام المذيبات في استخلاص المواد القابلة للانحلال من المادة المذابة.

وأقرب الأمثلة على ذلك هو غلي القهوة أو الشاي في الماء. تكون المذيبات عادة موائع صافية ولا لون لها وأغلبها يتصف برائحة مميزة. أما المذاب فتكون نسبته عادة قليلة في المحلول، مثل محلول الملح، حيث يمثل الملح مادة المذاب والماء هو المذيب.

وتركيز المحلول هو كمية المذاب في حجم معين من المذيب، ويمكن تقديرها(g\L) أو(mol\L). وتعرف الانحلالية بأنها الكمية العظمى من مركب قابل للذوبان في حجم معين من المذيب عند درجة حرارة معينة.

١-٨-٧-الملونات:

إن مسألة تلوين الريزين ليست بالبساطة والسهولة التي نظنها لأن الملونات يجب أن تحقق قدر الإمكان بعض الأمور المهمة عند اختيارها و منها [5] :

- سهولة التوزيع والانتشار.
- عدم السمية وخاصة عند استعمالها في مجالات التغذية.
- خصائص كهربائية في المواد التي تغلف الأسلاك الكهربائية والكابلات.
- توافق اللون والبصر.
- ثبات حراري وهذا يتعلق بدرجة حرارة القولبة.
- عدم الارتحال والهجرة.
- مقاومة كيميائية جيدة وخاصةً للأحماض والقلويات.
- تكاليف منخفضة.
- يجب ألا يتجاوز نسبة الملونات (5%) من وزن المادة البلاستيكية.

إن هذا الموضوع مهم ويحتاج إلى الخبرة ولمعرفة المزيد يمكن العودة إلى المراجع الكيميائية المتعلقة بالملونات والصبغات.

١-٨- مواد معيقة للاشتعال وسريان اللهب (Flame Retardant Materials):

إن تعرض المنشآت الصناعية لمخاطر الحرائق المستمرة التي تسبب الخسائر البشرية والمادية فرض على القائمين على هذه المنشآت استخدام مواد مقاومة اللّهب المتولد من الحرائق، وفي نفس الوقت تعمل كمادة عازلة وتعرف هذه المواد بالمواد المعيقة للّهَب(Flame Retardant Materials) والتي يمكن تعريفها على إنها مواد كيميائية لها القدرة على تحمل اللّهب المباشر حيث تعمل على منع نفاذه داخل المادة وكذلك منع انتشاره وحتى إخماده بشكل كامل. وتضاف إلى مواد ليس لها القدرة على مقاومة اللّهب لتحسين خواصها الحرارية. تضاف المواد المعيقة للّهب في أثناء تصنيع المواد المراد حمايتها من الاحتراق

أو بعده. إن تطور معيقات اللّهب سمح بالاستعمال الآمن للمواد التي لها القابلية للاشتعال عن طريق خفض قابليتها للاشتعال وخفض معدل احتراقها.

إن عملية إعاقة اللّهب أو حتى إيقافه تعتمد على طبيعة المادة المعيقة للّهب ، حيث يمكن أن تعمل معيقات اللّهب كيميائياً أو فيزيائياً في الحالة الصلبة والسائلة والغازية، إذ تتداخل المادة المعيقة للّهب مع عملية الاحتراق(Combustion process) خلال مراحل مختلفة من هذه العملية وبكلام آخر في أثناء التسخين (Heating) والتفكك أو التحلل (Decomposition) والاشتعال (Ignition) أو انتشار اللّهب (Flame spread).

تضاف هذه المواد عند التصنيع أو تضاف عند تحضير المادة الأولية. وفي كلتا الحالتين يكتسب المنتج النهائي خاصية عدم سريان اللهب.

تتعدد أشكال معيقات اللهب بتعدد الاستعمالات والغايات. و بصورة عامة ينصح بتطبيق النتائج التجريبية على استعمال معيقات اللهب على الدوام للحصول على أفضل النتائج[6] .

تستخدم غالباً معيقات اللهب لمواد البلاستيك المتصلب حرارياً(Ts) وخاصة البولستر غير المشبع والإيبوكسيد والبولي يوريثان القاسي (بلاستيك رغوي–اسفنج) المستعمل كعوازل حرارية أو صوتية. كما تستعمل معيقات اللهب في المواد البلاستيكية التي تستخدم في الأبنية والمفروشات والديكورات والسفن.

تستخدم كذلك معيقات اللهب لمواد البلاستيك الحراري(Tp) مثل البولي ستيرين(Ps) والبولي بروبلين(PP) والبولي أميد (PA) وقليلاً مع البوليستر المشبع. يجب الانتباه إلى سمية هذه المواد وخاصة في حالات ملامسة الأغذية أو الإنسان.

بعض معيقات اللهب:

١–أكسيد الأنتيمون الثلاثي (Antimony Trioxide).

ينتمي أكسيد الأنتيمون الثلاثي إلى مجموعة معيقات اللّهب غير العضوية (Inorganic Flame Retardants) ويمتلك الصيغة الكيميائية (Sb_2O_3) أو (Sb_4O_6)، ويكون ذا لون أبيض أو عديم اللون اعتماداً على تركيبه الداخلي. يكون أكسيد الأنتيمون الثلاثي مستقراً تحت درجة حرارة C^o(570). يضاف إلى المركبات الهالوجينية، فيعمل على زيادة كفاءتها في إعاقة اللَّهب، وبذلك يقلل من كميات إضافة هذه المركبات، إذ أن عدم وجود أكسيد الأنتيمون الثلاثي في المركبات الهالوجينية يتطلب إضافة كمية مضاعفة من المركب الهالوجيني للحصول على منتج معيق للَّهب ذو كفاءة تماثل كفاءته في حال وجود الأكسيد الثلاثي وبهذا فإن أكسيد الأنتيمون الثلاثي يعمل على خفض الكلفة ويساعد على تحسين الخواص الفيزيائية[6].

عند تعرض هذا النوع من معيقات اللَّهب إلى الحرارة فإنه لا يتبخر وإنما يتحلل ويحرر غازات غير قابلة للاشتعال، مثل بخار الماء وثاني أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكبريت وكلوريد الهيدروجين وغيرها من الغازات. ينتج أكثر هذه المركبات تفاعلات ماصة للحرارة (Endothermic Reactions). تعتمد آلية عملها على تفككها في درجات الحرارة العالية مما يؤدي إلى تحريرها لغازات غير قابلة للاشتعال تعمل على تخفيف مزيج الغازات القابلة للاشتعال ومن ثم عزل سطح المادة البلاستيكية عن الاتصال بالأكسجين كذلك تكوّن طبقة زجاجية حامية على الطبقة السفلية للمادة تمنع تأثيرات الأوكسجين والحرارة. تمثل هذه المجموعة حوالي (50%) من حجم الإنتاج العالمي للمواد المعيقة للَّهب[6].

إن إضافة أكسيد الأنتيمون الثلاثي يساعد على استنباط خواص جديدة غير متوفرة في المنتجات أو يكون من الصعب الحصول عليها بدون إضافته ومن هذه الخواص تعديل الاحتكاك، وتثبيت لمعان الأصبغة غير العضوية[6].

٢-بورات الزنك (Zinc Borate).

تعدّ بورات الزنك إحدى أنواع معيقات اللّهب غير العضوية والتي يمكن أن تحل محل أكاسيد الأنتيمون كمعيق لّهب محفز في اللدائن والمطاط حيث تعمل على زيادة فاعلية إعاقة اللّهب الأولية بوساطة طرح الجذور الحرة. تكون بورات الزنك على شكل مسحوق أبيض متبلور ومستقرة في الظروف الاعتيادية.

١-٨-٩-مواد حافظة ومواد ضد التعفن:

تتعرض بعض المنتجات أحياناً إلى بكتريا أو فطريات فتؤثر في الخواص الميكانيكية وخواص العزل. وخواص الكهرباء أو الألوان سواءً تأثير سطحي أو داخلي. وهذا يدعو لاستعمال مواد تحدُّ من هذه التأثيرات. إن المواد الحافظة تقاوم الميكروبات والبكتريا والفطريات والملدنات تقوم بصورة أولية مقام المواد الحافظة.

عند استعمال المواد الحافظة يجب مراعاة الشروط الأساسية من حيث عدم التأثير في الريزين الأساسي والملدنات والألوان، وأن يكون عديم الرائحة، وليس له أي تأثير صحي ثانوي خاصة بعد أن شاع استعمال المواد البلاستيكية كعبوات للأدوية الصلبة والسائلة وبعض الاستعمالات الغذائية كعبوات شراب الأطفال وبعض السوائل الكحولية الغازية. إن المواد الحافظة المعروفة تكون معدنية أو مركبات عضوية أو مزيجاً من الاثنين.

١-٨-١٠- مواد مزلقة (Lubricant):

يؤدي انزلاق المواد خلال آلات التصنيع المتعددة إلى سهولة في الإنتاج (كإنتاج الصفائح مثلاً) حيث يقوم بدور تحرير السلع المنتجة من تجاويف القالب، وعدم الالتصاق بها. تصنف المواد المزلقة لثلاثة أقسام [7]:

١- مواد مزلقة داخلية (ضمن كتلة اللدائن).
٢- مواد مزلقة خارجية وتعمل على سطوح الآلات.
٣- مواد مزلقة مزدوجة الوظيفة (داخلية وخارجية).

إن المواد المزلقة الداخلية تزيد من التحام السلاسل الجزيئية وهذا يؤدي لسهولة عجنها وسيولتها دون أن تبدل قوة الشد الخاصة بها. وهذا يساعد في عمليات البثق. أما المواد المزلقة الخارجية فتمنع التصاق المواد على آلات القولبة الساخنة وتخفض من الاحتكاك بين المواد والآلة ومن أشهر المزلقات الخارجية شمع البارافين والمشهور بالبرافين واكس. ويجب أن تكون كميتها محدودة.

تعدّ المواد المزلقة من إضافات مادة (PVC) المهمة، حيث لا يوجد تطبيق يخلو من المواد المزلقة. تؤثر المواد المزلقة في فيما يأتي:

١- الخواص الميكانيكية للبثق.
٢- عزم الدوران في أثناء البثق.
٣- درجة الحرارة.
٤- اللزوجة.
٥- الاستقرار الديناميكي.
٦- اللمعان.
٧- الابعاد النهائية للبثق.
٨- الانكماش.
٩- دمج المكونات كالمواد المالئة مثلاً.
١٠- يؤثر في درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg) ونقطة فيكات.
١١- كثافة المنتج النهائي.
١٢- شفافية المنتج النهائي.
١٣- سعر المنتج النهائي.

تصنع العديد من مواد المزلقة من مواد خام متجددة مثل الزيوت والدهون وبالتالي يختلف التركيب الكيميائي حسب المصدر.

بعض زيوت التزليق الاكثر استعمالاً في صناعة(PVC):

Fatty alcohols -
Diacarboxylic acid esters-
Fatty-
Complex esters-
Higher fatty acids-
PE waxes-
Paraffin waxes-

تعتمد قابلية الذوبان على عدد كبير من العوامل، منها:

١- درجة الحرارة.

٢- قطبية البولميرات.

٣- قطبية مواد التزليق.

٤- وجود مواد أخرى.

٥- وجود مواد تؤثر في قطبية البولمير.

٦- تتحول مواد التزليق الخارجية غير المتوافقة مع قطبية مادة (PVC) إلى مواد مزلقة داخلية متوافقة. بشكل جيد مع مادة البولي إيثيلين (PE).

ينصح بعدم استعمال المواد المزلقة بكثرة وذلك للأسباب الآتية:

١- قابلية ذوبان المواد المزلقة مختلفة (أي لا يصنف فقط داخلياً أو خارجياً)

٢- في كثير من الأحيان تكون قابلية الذوبان محدودة، فإن فائض زيوت التزليق الداخلية غير قابل للذوبان في مادة (PVC).

٩-١-بعض مواد التزليق [7]:

١- الكحول الدهني (Fatty alcohols) :

٢- إستيرات حمض الكربوكسيل (Dicarboxylic acid esters):

٣- صابون معدني (Metal soaps):

٤- إستيرات معقدة واستيرات (polyol):

٥- إستيرات الاحماض الدهنية والكحولات الدهنية (Esters of fatty acids and fatty alcohols):

٦- إستيرات حمض مونتانيك (Montanic acid esters):

١-٨-١١- مواد مضادة للكهرباء الساكنة (antistatic agent):

تقوم هذه المواد بتخفيف أثر التفريغ الكهربائي الستاتيكي المرافق لعمليات الإنتاج والذي يؤدي إلى ظاهرة إلتصاق الغبار الجوي على المنتجات.

ما يقلل استعمال المواد المضادة للكهرباء الساكنة هو عدم توافقها مع المواد المضافة الأخرى للريزينات أو تأثرها بحرارة التصنيع[8].

١-٨-١٢-مواد مضادة للأكسدة وللأشعة فوق البنفسجية (antioxidant UV):

تمنع مضادات الأكسدة عملية الأكسدة التي تحدث عندما تتفاعل البوليمرات مع الأكسجين الجوي. بالنسبة لبعض المركبات، يمكن أن يحدث ذلك تدريجيًا عند درجة حرارة الغرفة، ولكن جميع البوليمرات تقريبًا معرضة لخطر الأكسدة الحرارية عند معالجتها في درجات حرارة عالية. تتطلب عملية صب البلاستيك (مثل قولبة الحقن) أن تكون أعلى من درجة انصهارها أو درجة حرارة التحول الزجاجي C^o(200–300) وتحت هذه الظروف تحدث تفاعلات الأكسجين بسرعة أكبر بكثير. بمجرد البدء، تبدأ عملية الأكسدة عبر تفاعل متسلسل جذري حر يمكن أن يكون ذاتي الحركة. على الرغم من الجهود المبذولة عادة لخفض مستويات الأكسجين، إلا أنه في كثير من الأحيان لا يمكن تحقيقه، بل إن التراكيز المنخفضة للغاية للأكسجين يمكن أن تكون كافية للبدء في عملية التحلل [8].

١-٨-١٣- مثبتات الضوء (Light stabilizers)

يستعمل مثبت الضوء لمنع الأكسدة الضوئية للبوليمر، والتي هي النتيجة المشتركة لعمل الضوء والأكسجين [9].

١-٨-١٤-ألياف تقوية:

وهي مواد على شكل خيوط وألياف تؤمن الارتباط بين المركبات العضوية واللاعضوية، إذ تعمل على تحسين قوة الشد وقابلية النفوذ للماء والثبات ضد الرطوبة وجودة الخواص الكهربائية.

هناك أنواع أحدث من الألياف مثل التيتان (Titans) ومركبات الآراميد (Aramides) التي يستعاض بها عن الخيوط الفولاذية وتستعمل حالياً في الطيران والمركبات الفضائية والصناعات البحرية وأدوات الرياضة [9].

تستعمل ألياف الكربون في تقوية اللدائن (السفن الفضائية)، وألياف الزجاج مع المركبات المتصلبة حرارياً وخاصة البولستر غير المشبع وتتراوح نسبة التسليح %(80–10) وهذه الألياف خفيفة الوزن، ولا تتآكل، ويمكن أن تحل محل المعادن في صناعة الصواريخ والسيارات والطائرات[9].

١-٨-١٥-مواد لمنع الالتصاق في القوالب (antiblocking agent):

توضع هذه المواد على سطوح القالب فتمنع التصاق القطع المقولبة في تجويف القالب، كما تقوم بتزليق القطعة خارج التجويف ويجب أن تكون هذه المواد قادرة على تحمل حرارة القالب أو المادة البلاستيكية المقولبة، وعدم تأثيرها في المادة البلاستيكية. ترش هذه المادة غالباً مع الهواء المضغوط بمرشات للحصول على طبقة رقيقة جداً لا تؤثر في شكل المنتج النهائي [9].

١-٨-١٦- مواد للإرغاء أو عوامل نفخ (Blowing Agnet) [9]:

يتضمن إنتاج الفوم عادة (ولكن ليس دائماً) باستعمال معاملات النفخ، وذلك لتوليد غاز ضمن البوليمر. إن تشكيل الفوم له فائدة كبيرة في إنقاص وزن المنتج النهائي، وتحسين خواص امتصاص الطاقة والعزل الحراري والصوتي.

إن خصائص العزل للفوم تعتمد على الغاز الموجود في الخلايا. واختيار معامل النفخ ليست مسألة يمكن التعامل معها خلال مرحلة التصنيع وهو يؤثر أيضاً في الخصائص النهائية. وتعتمد هذه الخصائص على البنية المجهرية للفوم وعلى معدل حجم التجويف وبالتالي يعتمد على التوتر السطحي للسائل، ريولوجية المزيج في اللحظة التي يتم فيها تشكيل الفوم، درجة الحرارة المحيطة، عدد فقاعات الغاز في واحدة الحجم، السماكة الوسطية للجدار المحيط بالخلايا.....الخ.

معاملات النفخ عبارة عن إضافات تولد غاز في أثناء تصلّب البوليمر، ويتصلب البوليمر عندما ترتفع لزوجته بشكل كافٍ لعملية التصلب.

إن استعمالات معاملات النفخ ليست الطريقة الوحيدة للحصول على بوليمر رغوي. بل هناك طرائق أخرى تتضمن التوليد الميكانيكي للرغوة، أو الاندماج المباشر لكميات كبيرة من الكريات مجهرية رقيقة الجدران ومجوفة.

ويوجد هناك صنفان لمعاملات النفخ:

- معاملات النفخ الفيزيائية: التي تتغير من سائل لغاز بارتفاع درجات الحرارة أو بارتفاع الضغط.
- معاملات النفخ الكيميائية: التي تتحلل في أثناء عملية المعالجة، مما يؤدي إلى تحرير مادة غازية مثل ثاني أُكسيد الكربون أو النتروجين وذلك بوساطة تفاعل كيميائي.

والطرائق التجارية تستعمل معاملات نفخ فيزيائية وكيميائية معاً. حيث يولّد في البداية غاز ثنائي أُكسيد الكربون بوساطة معاملات النفخ الكيميائية ومن ثم يتم استخدام معاملات النفخ الفيزيائية وذلك للحصول على التركيب الخلوي. الحرارة المحررة أو الممتصة والناتجة عن معاملات النفخ يمكن أن تستعمل للمساعدة على السيطرة على العمليات الأخرى. يمكن استعمال مزيج من معاملي النفخ إذا أدى هذا إلى إعطاء الخصائص الحرارية الصحيحة.

إن اختيار معاملات النفخ يعتمد على البوليمر الذي يتم تحتويله إلى الفوم، وعلى العمليات الموجودة. إن الهدف ليس فقط إنتاج فوم بكثافة محدودة، ولكن لتحسين أدائه من جميع الجوانب.

معاملات النفخ الفيزيائية منخفضة الكلفة نسبياً، وهي لا تترك أي مخلفات صلبة. لكن استعمالها يتطلب أجهزة خاصة وهي غير فعّالة من الناحية الكيميائية وتشمل السوائل غير المستقرة (عضوية أو لاعضوية

مثل الماء) أو الغازات المضغوطة، مثل ثاني أُكسيد الكربون والنيتروجين اللذين يذوبان في البوليمر تحت تأثير الضغط لتشكيل الفوم عند إزالة الضغط. إن معاملات النفخ الفيزيائية تخفض من لزوجة المزيج عند استعمالها بكميات محدودة.

إن قابلية ذوبان الغاز في البوليمر تعتمد على الضغط ودرجة الحرارة. حيث تقل قابلية الغاز للذوبان بانخفاض الضغط.

١-٨-١٧- مواد مضافة أخرى [9]:

الجدول (1-1) مواد مضافة أخرى إلى مادة (PVC):

المواد الإضافية	الهدف من الإضافة
مسرعات	تستعمل كيميائياً لزيادة سرعة تفاعل ما غالباً (البلمرة) وخاصة في البلاستيك المتصلب حرارياً.
مضادات التشويش	لتحسين وضوح رقائق البلاستيك، مثل أكياس النايلون وذلك لمنع قطرات الماء من التكاثف على السطح الداخلي للرقائق.
تحقيق التوافق	لتحقيق التوافق بين بوليمرين مختلفين بحيث تكون عملية المزج سهلة.
المثبتات اتجاه الضوء	من أجل الحد أو التخفيض في التفاعلات الناتجة عن أشعة الضوء المرئي أو الفوق بنفسجي.
المشعات الضوئية	مواد عضوية فلورية تستعمل من أجل تصحيح عملية إزالة اللون، وتحسين بياض المنتج، إذ إنها تمتص الأشعة فوق البنفسجية وتعكسها على شكل ضوء مرئي.
الكربون	يعطي المواد البلاستيكية قوة إضافية وصلابة وإن إضافة الانابيب النانوية إلى الخلايا الشمسية البلاستيكية يزيد من كفاءتها آلاف المرات في تحتويل الطاقة الشمسية إلى تيار كهربائي.

١-٩-الخلاصة:

تُعدّ مادة البولي فينيل كوريد من أكثر المواد البلاستكية التي تحتاج إلى إضافة مواد أخرى إليها بهدف تحسين خصائصها الميكانيكية والفيزيائية والحرارية، لذلك تم في هذا الفصل التعريف بمادة البولي فينيل كلوريد وطرائق تصنيعها بالإضافة إلى ذكر بعض خصائصها، وبعض المواد المضافة إليها كالمثبتات والمزلقات والملدنات والمواد المالئة والمواد المقاومة للأكسدة ولسريان اللهب وذكر بعض الانواع لكل مادة مضافة.

الفصل الثاني

(أنابيب البولي فينيل كلوريد)

٢-١- مقدمة

عند اختيار الأنابيب يجب أن تؤخذ المعايير التالية بعين الاعتبار درجة الحرارة، طبيعة البيئة، المتانة المطلوبة، والضغط الداخلي، فضلاً عن التكلفة المادية. في هذا الفصل سوف يتم ذكر أنواع الأنابيب المستخدمة والتركيز على أنابيب(PVC) من حيث الانواع والاستخدامات بالإضافة إلى طريقة التصنيع والاختبارات المطبقة عليها.

٢-٢- الأنابيب المعدنية [10] :

المزايا المشتركة هي المتانة العالية.

١-أنابيب الحديد

بعض المزايا.:

- رخيص نسبياً.
- متانة عالية.

من العيوب:

- عدم وجود حماية ضد التآكل الداخلي والخارجي يجب أن تتغير هذه الأنابيب كل ٢٥ سنة.

٢-أنابيب الفولاذ المقاوم للصدأ

بعض المزايا:

- المظهر الخارجي.
- الموثوقية.

بعض العيوب:

- كلفة عالية
- ارتفاع تكلفة التثبيت.

٣-أنابيب نحاسية الشكل (2-1):

الشكل (2-1): أنابيب نحاسية.

بعض المزايا:

- المظهر الخارجي.
- الموثوقية.
- المتانة.
- القدرة على تحمل درجات الحرارة العالية.
- مقاومة للتآكل.

من العيوب:

-غير ملائمة للاستعمال بوجود الأحماض مع الماء.

٢-٣-الأنابيب البلاستيكية:

في الوقت الحاضر، هناك اتجاه ثابت من حيث تزايد الطلب على هذه الأنابيب. ويرجع ذلك إلى المزايا الآتية:

-مقاومة عالية للتآكل الكيميائي

-انخفاض الوزن.

-الموصلية الحرارية المنخفضة.

بعض العيوب:

-نفاذية الأكسجين.

-التأثر بأشعة الشمس المباشرة.

- فقدان المتانة بوجود الحمل مستمر لفترات طويلة من الزمن.

-يتطلب أدوات خاصة للتركيب ومعدات للحام.

٢-٣-١-أنواع الأنابيب البلاستيكية:

١- أنابيب البولي إيثيلين:

تستخدم أنابيب البولي إيثيلين الشكل (2-2) في شبكات المياه الباردة.

يتم إنتاج نوعين من أنابيب البولي إيثلين:

- البولي إثيلين منخفض الكثافة والبولي إيثيلين عالي الكثافة.

الشكل (2–2): أنابيب البولي إيثيلين

بعض المزايا الرئيسية لأنابيب البولي ايثيلين:

١- بديل ممتاز للأنابيب المعدنية التقليدية لتوفير المياه

٢- مقاومة لدرجات الحرارة المنخفضة وصولا إلى (20–) درجة مئوية.

بعض العيوب:

١- ارتفاع درجة الحرارة يقلل متانة البولي إيثيلين لذلك لا تستخدم في نقل المياه الساخنة.

٢- التأثر بأشعة الشمس المباشرة.

٢ ـ أنابيب البولي بروبلين:

بعض المزايا

١- المتانة العالية.

٢- انخفاض الموصلية الحرارية.

٣- انخفاض الوزن.

٤- مقاوم للتآكل الكيميائي.

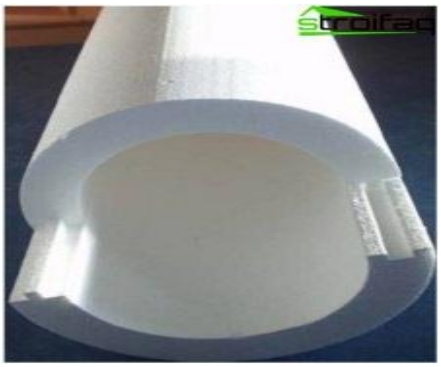
٥- سهلة التركيب.

٦- العزل الصوتي (بسبب الضجيج الناتج عن المطرقة المائية).

٧- تستعمل أنابيب البولي بروبلين في نقل المياه الصالحة للشرب.

٣ – أنابيب العزل الحراري (البوليسترين):

وهي المادة الأكثر طلبا لعزل أنابيب المياه الشكل(2–3).



الشكل (2-3): أنابيب العزل الحراري

٢-٤- أنابيب (PVC):

لا شك أن صناعة الأنابيب البلاستيكية من مادة (PVC) الشكل (2-4) أصبحت من الصناعات الهامة في وقتنا الحالي حيث استطاعت هذه الصناعة تحقيق نجاح كبير خلال سنوات قليلة وذلك بسبب انتشار استخدامها في العديد من الأغراض منها أنابيب الصرف الصحي وغيرها من الاستخدامات المفيدة والأكثر من ذلك انها اصبحت من المنتجات التي تصدّر على مستوى عالمي ناهيك عن الإنتاج المحلي منها كما يتزايد الطلب عليها دائمًا نتيجة حاجة بعض المناطق لتغيير شبكات الصرف الصحي بها بسبب التقادم او توصيل أنابيب لري بعض المناطق الجديدة كما تدخل مادة (البولي فينيل كلوريد) كمادة خام في صناعتها وسوف نستعرض فيما يلي خط إنتاج الأنابيب البلاستيك وكل ما يتعلق به.

الشكل (2-4): أنابيب (PVC).

بعض المزايا:

- متانة عالية.
- المقاومة الكيميائية.
- مقاومة للتآكل.

من العيوب:

تستعمل في أنظمة الصرف الصحي فقط.

٢-٤-١- الخصائص والاستعمال:

تستعمل أنابيب الضغط المصنوعة من البولي فينيل كلوريد الصلب لنقل السوائل وتصريف المياه تحت الضغط. وتستعمل بكثرة في التمديدات المنزلية والصرف الصحي وكذلك لاستعمالات حماية الكوابل الكهربائية والهاتفية. يوضح الجدول (2-1) بعض الخصائص العامة لمادة (PVC) المستخدمة في صناعة الأنابيب.

الجدول (2-1): بعض الخصائص العامة لمادة (PVC) المستخدمة في صناعة الأنابيب.

الخاصية	القيمة
الكثافة	(0.98) g/cm^3
معامل يونغ	(2900-3300) MPa
قوة الشد	(50-80) MPa
الاستطالة عند الكسر	(20-40)%
قوة الصدم	(2-5) kJ/m^2
درجة حرارة التحول الزجاجي (TG)	(87)C^o
نقطة الانصهار	(212) C^o
درجة حرارة فيكات	(85) C^o
معامل انتقال الحرارة	(0.16) W/(m.K)
حرارة نوعية	(0.2-0.4) cal/g
امتصاص الماء	(0.04-0.4)

٢-٤-٢- أنواع البولي فينيل كلوريد المستخدمة في صناعة الأنابيب [11]:

٢-٤-٢-١-البولي فينيل كلوريد غير الملدن (UPVC).

يتكون الـ (UPVC) في الأساس من البولي فينيل كلوريد، تسمح المرونة في مادة البولي فينيل كلوريد وبعد تعرضها لمعالجات خاصة من إنتاج مادة (UPVC)، حيث تعني الـ (U) غير ملّدن أو (unplasticized).

ميزات الـ(UPVC)

يوفر الـ (UPVC) مجموعة من الخصائص التي لا تقدمها أي مادة أخرى:

١- منتج خال من الرصاص:

يتم إنتاج وتصنيع أنابيب (UPVC) من مواد خام خالية تماماً من المعادن الثقيلة، ومنها على سبيل المثال لا الحصر، الرصاص. وفي الوقت نفسه تحتفظ بخواصها وسماتها الفيزيائية والمادية المرغوبة والتي تتميز وتعرف بها أنابيب(UPVC) :

- خالية تماما من المعادن الثقيلة.
- مطابقة للمواصفات الصحية.
- مطابقة للمواصفات والخواص الميكانيكية.
- علاوة على تميزها بخاصية الثبات والاتزان الحراري.

٢- التكنولوجيا:

تم الاستعانة بأحدث ما توصلت إليه التكنولوجيا الحديثة في عملية إنتاج أنابيب (UPVC) بالكامل، بدءاً من عملية الإنتاج والتصنيع وحتى وصول المنتج إلى المستهلك النهائي، وذلك لضمان الحصول على أعلى مستويات الجودة والحد من وجود أية عيوب أو أخطاء في الإنتاج والتصنيع، ومن ثم المنتج النهائي.

٣- غير سام:

يتم إنتاج وتصنيع أنابيب (UPVC) من مواد لا تحتوي على أية سموم، وهو الأمر الذي يضمن استخدام دون أية مخاطر. كما أنها لا تسمح بنمو وتراكم البكتيريا أو الطفيليات.

٤- المرونة:

يمكن تصنيف أنظمة شبكات أنابيب (UPVC) على أنها من بين فئة "الأنابيب المرنة من حيث التصميم"، ومن ثم، فإن هذه الميزة المتمثلة في "المرونة" توفر وتقدم ميزة هائلة لهذه النوعية من الأنابيب، وذلك مقارنة بنظيراتها من الأنابيب التي يتم إنتاجها وتصنيعها من المواد التقليدية، ومنها على سبيل المثال لا الحصر، الخرسانة، أو الفخار.

بالنسبة للأنابيب المرنة من الناحية التصميمية تقوم التربة بتدعيم ومساندة الضغوط والأحمال الواقعة على الأنابيب (بما في ذلك وزن التربة)، ونتيجة لذلك يحدث تشوه طفيف للأنابيب، إلا أنها لا تتعرض للكسر.

٥- مقاومة الحرائق:

تتميز الأنابيب بصورة رئيسية بالخواص المثبطة للحرائق نتيجة احتواءها على مادة الكلوريد، وذلك حتى في حالة عدم وجود مثبطات الحريق. على سبيل المثال، تبلغ درجة حرارة اشتعال مادة (UPVC) (455) درجة مئوية، وهي درجة حرارة بالغة الارتفاع، علاوة على أنها مادة أقل من حيث تعرضها لمخاطر الحرائق نظرا لصعوبة اشتعالها. بالإضافة إلى ذلك، فإن الحرارة المنبعثة والصادرة عن الاحتراق تعدّ أقل بصورة ملحوظة في حالة مادة(UPVC) ، وذلك عند مقارنتها

بمواد مثل البولي ايثلين، والبولي بروبلين. لذلك، تسهم مادة (UPVC) في الحد كثيرا من انتشار وامتداد الحرائق إلى المواد المجاورة حتى أثناء الاحتراق.

٦- المقاومة الكيميائية:

نظرا لطبيعة تكوين السلسلة الرئيسية للبوليمر والتي يتم تكوينها من خلال الروابط الفردية لذرات الكربون، فإن مادة (UPVC) تتميز بمقاومتها الكيميائية العالية، بالنسبة للمواد البلاستيكية الأخرى المستخدمة في الأغراض العامة، ومنها على سبيل المثال، البولي ايثيلين، أو البولي بروبلين، أو البولي إسترين.

٧- القدرة على مقاومة التحلل:

ترتبط قدرة أنابيب (UPVC) على التحلل، كما هو الحال بالنسبة لجميع المواد البلاستيكية الحرارية الأخرى، بدرجة الانحلال الكيميائي للبوليمرات المستخدمة في صناعة هذه الأنابيب. على الرغم من ذلك، وبخلاف جميع الأنابيب البلاستيكية الحرارية الأخرى، فإن أنابيب (UPVC) غير قابلة للتأكسد. يتم الاستعانة بالمثبتات في أنابيب (UPVC) وذلك لمنع انحلال البوليمر أثناء عملية تصنيع وتخزين الأنابيب قبل القيام بدفنها في باطن الأرض.

٨- الاستقرار والثبات الميكانيكي:

تعدّ أنابيب (UPVC) من المواد المستقرة من الناحية الكيميائية، والتي يحدث لها تغيرات طفيفة في تركيب الجزيء، كما أنها تتعرض لتغيرات طفيفة للغاية فيما يتعلق بمقاومتها الميكانيكية.

مقاومة الصدم:

تتميز أنابيب (UPVC) بمقاومتها العالية للصدم وذلك عن نظيراتها من الأنابيب المصنوعة من حديد الزهر، أو الأنابيب المصنوعة من الفخار، والتي تتعرض لكثير من الفقد بسبب القطع نتيجة الكسر الناجم عن سوء التعامل مع هذه النوعية من الأنابيب أثناء عملية النقل، أو التركيب.

٢-٥-٣-٢-البولي فينيل كوريد المكلورChlorinated polyvinylchloride (CPVC)

يتم إنتاج (CPVC) عن طريق زيادة محتوى الكلور من% (56) إلى حوالي % (66) على الرغم من عملية ما بعد الكلورة. تتم عملية المعالجة بالكلور في مجموعات – CH2 التي تحول (PVC) في نهاية المطاف إلى بوليمر مشترك من كلوريد الفينيل مع %(1.2) ثنائي كلورو إيثيلين. تقلل عملية المعالجة بالكلور من قوى الجذب بين سلاسل البوليمرات وتجعل الـ (PVC) غير متبلور. ستؤدي هذه العوامل إلى زيادة قدرة (CPVC) على زيادة درجة حرارة الانتقال الزجاجي بنسبة%(50) تقريبًا عن (PVC) وكذلك لتعزيز اللزوجة في أثناء المعالجة.

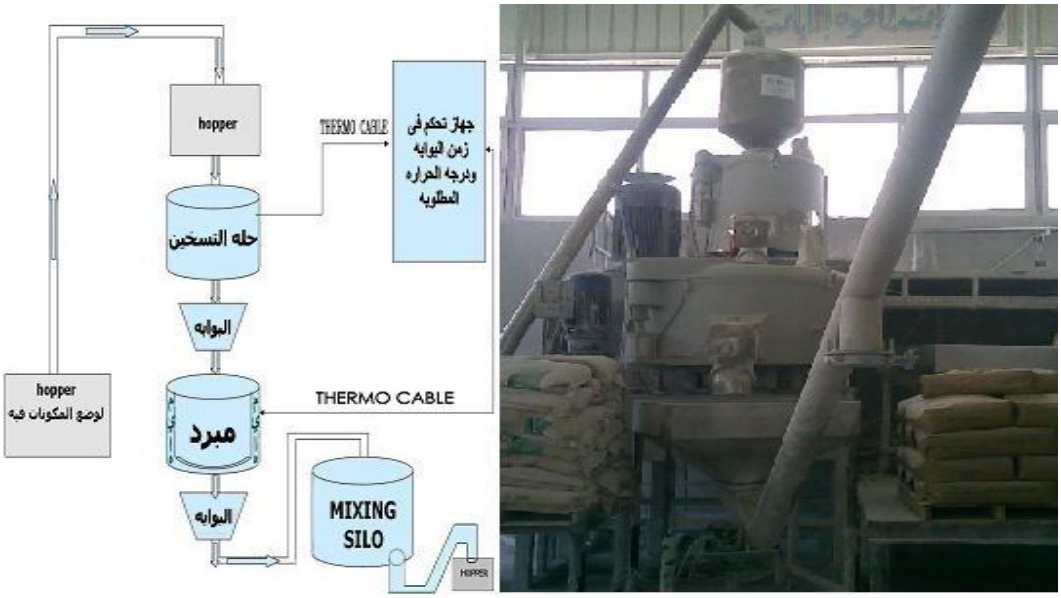
تبلغ درجة حرارة الخدمة العليا لـ (CPVC) حوالي (100) درجة مئوية، بينما تبلغ درجة حرارة (PVC) حوالي (60) درجة مئوية.

٢-٤-٣-مراحل إنتاج أنابيب (UPVC) :

في خط إنتاج الأنابيب البلاستيك تمر الأنابيب بمراحل عدة للإنتاج وهي [12] :

٢-٤-٣-١-مرحلة المزج :

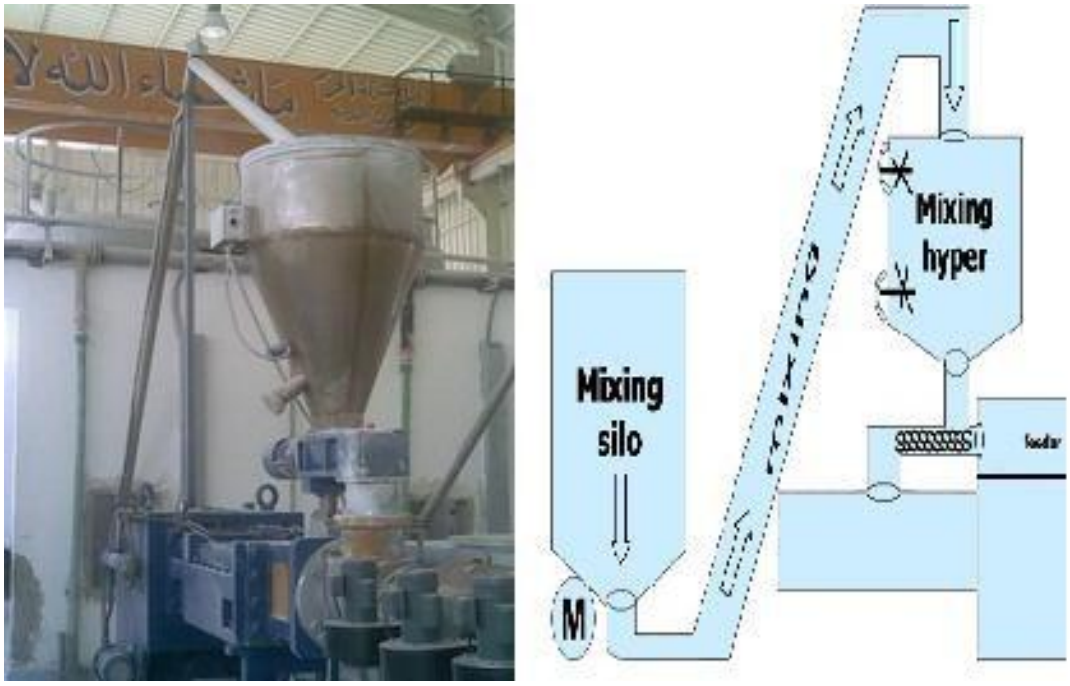
حيث يتم مزج مادة (UPVC) الخام مع المواد المضافة (المواد المالئة، المثبتات، الملدنات ،...) بدرجة حرارة ^{o}(200) حتى اكتمال عملية المزج كما هو موضح في الشكل (2-5) ومن ثم يُنقل المزيج إلى خزان التبريد لمدة (24) ساعة.



الشكل (2-5): مرحلة مزج الخليط

٢-٤-٣-٢- مرحلة التصنيع:

ينقل المزيج المبرد بوساطة آلية كما هو موضح بالشكل (2-6) إلى قسم التسخين والتلدين الموضحة في الشكل (2-7) ليتم تشكيله عن طريق تحتويله إلى عجينة في قوالب بأحجام مختلفة في خط إنتاج الأنابيب البلاستيكية.



الشكل (2-6): نقل المزيج المبرد إلى قسم التصنيع

الشكل(2-7): قسم التسخين والتلدين

٢-٤-٣-٣-مرحلة التبريد:

وفيها تُبرّد الأنابيب البلاستيكية عن طريق الغمر الكامل بالمياه كما هو موضح في الشكل (2-8)

الشكل (2–8): قسم تبريد الأنابيب عن طريق الغمر بالمياه.

٢-٤-٣-٤-مرحلة السحب:

يتم في هذه المرحلة تقطيع الأنابيب بعد سحبها بوساطة آلة سحب بعد التبريد والموضح في الشكل (2–9) ويتم تقطيع الأنابيب في خط إنتاج الأنابيب البلاستيكية بأحجام مختلفة حسب الطلب.

الشكل (2–9): آلية شد الأنابيب وسحبها.

٢–٥–الخلاصة:

تم في هذا الفصل التعريف بالأنابيب من حيث الأنواع والاستعمالات، فضلاً عن الميزات والعيوب لكل نوع وتم التركيز على أنابيب البولي فينيل كلوريد من حيث نوع البولي فينيل كلوريد المستعمل وخصائصه المختلفة، واخيراً تم التعريف بمراحل إنتاج هذه الأنابيب.

الفصل الثالث

(تقادم المواد البلاستيكية)

٣-١- مقدمة

تُستعمل البوليمرات بشكل متزايد في كثير من التطبيقات التي تتطلب خدمة طويلة الأجل في بيئات ذات ظروف قاسية. ونتيجة لذلك، يطلب من المصنعين وبشكل متزايد ضمان متوسط العمر المتوقع لمنتجاتهم، وخاصة عندما يكون الانهيار كارثياً. ومن الأمثلة على هذه التطبيقات ، وخزانات تخزين المواد الكيميائية، وعزل الكابلات، ومعدات سلامة العمال. كما تُطلب ضمانات بشكل متزايد للمكونات الهندسية في المنتجات مثل السيارات والأجهزة المنزلية، حيث ينظر المستهلكون في كثير من الأحيان إلى الضمانات طويلة العمر على أنها علامة على جودة المنتج.

إن استعمال المواد البلاستيكية في التطبيقات طويلة الأجل أو المهمة يتطلب فهمًا أفضل لآليات التفكك والتحلل للمنتجات البلاستيكية من أجل تحسين القدرة على التنبؤ بعمر المنتجات[12].

٣-٢- مبادئ دراسة التقادم والتقادم المسرع للبوليمرات والمواد البلاستيكية[13]:

يتعلق تقادم البوليمرات وتأثير العوامل الجوية بالعديد من العوامل التي تؤدي إلى إحداث تغيرات في مواصفات البوليمر، وأهم هذه العوامل:

١- ما يحيط بها من مواد ومؤثرات كيميائية (الأكسجين الموجود في الهواء، وأبخرة الحموض والماء)
٢- درجة الحرارة
٣- الأشعة فوق بنفسجية
٤- الأشعة ذات الطاقة العالية في المواد البلاستيكية التجارية فضلاً عن وجود مكونات أخرى في بنية البوليمير تتأثر بالعوامل السابقة لذلك عند اختيار مكونات البلاستيك يجب أن يكون الاختيار مناسباً للحد من التقادم الحاصل في المادة إلى الحدود الدنيا المقبولة.

الهدف من دراسة التقادم والتقادم المسرع للبوليمرات والمواد البلاستيكية:

١- تصنيف البوليمرات والمواد البلاستيكية من ناحية استقرارها الكيميائي أو تحملها الفيزيائي بالإضافة إلى العوامل المحيطة ومقاومتها لظروف التخزين والاستثمار مثل (التأكسد، التأثر بالحرارة، مقاومة الرطوبة، مقاومتها للمواد التي تكون على تماس معها) وكذلك تحديد الخواص الفيزيائية والميكانيكية لهذه المواد (الزحف، الاستطالة، معامل يونغ .....الخ)
٢- التنبؤ بالصلاحية الاستثمارية ومعرفة عمر الاستثمار الوسطي المتوقع ضمن شروط استثمار محددة وتحديد زمن الصلاحية للاستعمال بدءاً من لحظة التصنيع.

٣- اجراء اختبارات تسريع التفكك والتقادم في المخابر للتعرف إلى التفاعلات الكيميائية المسببة للتقادم، وتلف المواد، وآليات التفكك المرافقة، والتغير الحاصل في المظهر والمواصفات الفيزيائية التي تبديها المادة البلاستيكية أثناء تطور التقادم.

بشكل عام تستعمل أجهزة الاختبار المناخية لدراسة تقادم المواد البلاستيكية باستعمال تجهيزات التقادم المسرع يمكن تقليص المدة التي يمكن من خلالها التعرف إلى تقادم المواد البلاستيكية. مثلاً يمكن تعريض المادة البلاستيكية لإشعاع ذي اضاءة شديدة باستعمال لمبة قوس أكزينون فعوضاً عن تعريض العينة لعدة سنوات يمكن تعريضها لإضاءة شديدة تبلغ (1.5) مليون لوكس في الساعة أو لإشعاع شديد الاضاءة من مرتبة 100 مليون لوكس في الساعة والذي يقابل 100 سنة إضاءة طبيعية.

٣-٣- آليات التقادم في البوليمرات (Mechanisms of aging in polymers):

٣-٣-١- التقادم /التفكك الحراري (Aging / thermal decomposition):

يشير التفكك الحراري إلى العمليات الكيميائية والفيزيائية في البوليمرات التي تحدث في درجات حرارة مرتفعة. إن زيادة درجة الحرارة تسرّع معظم عمليات التحلل التي تحدث في البوليمرات مثل الأكسدة، والهجوم الكيميائي والزحف الميكانيكي. تعدّ الأكسدة بصورة عامة المشكلة الأكثر خطورة عند استعمال البوليمرات في درجات حرارة مرتفعة، يعتمد تأثير درجة الحرارة على عمليات الأكسدة وعلى التركيب الكيميائي للبوليمر. يبدأ التدهور الحراري بتفاعل الجذور الحرة P مع الأكسجين لتشكيل جذور البيروكسيد:

$$P + O_2 \rightarrow POO$$

تحتوي جميع البوليمرات على هذه الجذور الحرة بسبب زمن البلمرة والمعالجة. ومع ذلك، يمكن زيادة تركيز الجذور الحرة بشكل كبير عن طريق التفاعل مع الضوء أو الإشعاعات المؤينة. وبمجرد تشكيل جذور البيروكسيد. ستشمل عملية التفكك الكلية عادة على فترة تحريض طويلة نسبياً يتم خلالها ملاحظة القليل من التفكك. في نهاية هذه الفترة، هناك زيادة سريعة في التحلل مما يؤدي إلى انخفاض كبير في الخواص الميكانيكية للبوليمر. عمر التشغيل يتأثر بدرجة الحرارة ويقل بشكل كبيرة في درجات الحرارة المرتفعة. يمكن اعتبار فترة عملية التحلل عادةً العمر التشغيلي للبوليمر.

يمكن أن تحدث تغيرات فيزيائية أخرى في البوليمر عند درجات حرارة مرتفعة، أحد أكثر هذه التغيرات شيوعًا هو التمدد الحراري. التمدد الحراري قابل للعكس ولا يؤثر بصورة عامة في متوسط العمر المتوقع للبوليمر. ومع ذلك، في مركبات البوليمر، قد يؤدي عدم التطابق بين التمدد الحراري لمصفوفة

البوليمر والألياف إلى تفكك حراري ميكانيكي عند التعرض لدرجات الحرارة. قد تحدث آليات مماثلة أيضًا في المفاصل اللاصقة يمكن أن يؤدي التعرض القصير المفاجئ لدرجات الحرارة المرتفعة إلى ظهور ظاهرة تعرف باسم الارتفاع الحراري [14].

٣-٣-٢- التجوية (Weathering)

تشير التجوية أو الأكسدة الضوئية للبوليمرات بشكل خاص إلى التغيرات الكيميائية والفيزيائية التي تحدث عندما يتم امتصاص الإشعاع بوساطة البوليمر. يبدأ التحلل الضوئي عن طريق الإشعاع الشمسي، مما يؤدي إلى امتصاص الأشعة فوق البنفسجية، ومع ذلك، فإن الظروف المناخية الأخرى، مثل الحرارة والرطوبة وتلوث الهواء، تؤثر جميعاً في آليات التفكك والنتائج اللاحقة للتقادم [15].

عندما يتعرض البوليمر إلى الإشعاع الشمسي، فإن الطاقة التي يمتصها البوليمر تؤدي إلى تكوين جذور حرة داخل البوليمر عن طريق تفكك روابط (C–H) في سلاسل البوليمر.

$$PH \rightarrow P + H$$

يعتمد مدى التفاعل الكيميائي على فترة التعرض للإشعاع الذي يتعرض له البوليمير. بمجرد إنتاج الجذور الحرة، يولد التفاعل مع الأكسجين هيدرو بيروكسيدات (POOH).

$$P + O_2 \rightarrow POO$$

$$POO + PH \rightarrow POOH + P$$

يمكن أن تنفصل هذه الهيدروكسيدات بشكل أكبر لإنتاج سلسلة من منتجات التحلل بما في ذلك الألدهيدات والكيتونات. يمكن استعمال وجود هذه المجموعات الكربونية في البوليمر المتدهور كدليل كيميائي للتحلل. بمجرد تشكيل هذه الجذور الحرة، يمكنها الاستمرار في التفاعل عبر تفاعلات الانتشار بعد فترة طويلة من انتهاء التعرض للأشعة فوق البنفسجية الأولية. عادة ما تُونهى تفاعلات الجذور الحرة من خلال رد فعل أزواج من الجذور الحرة.

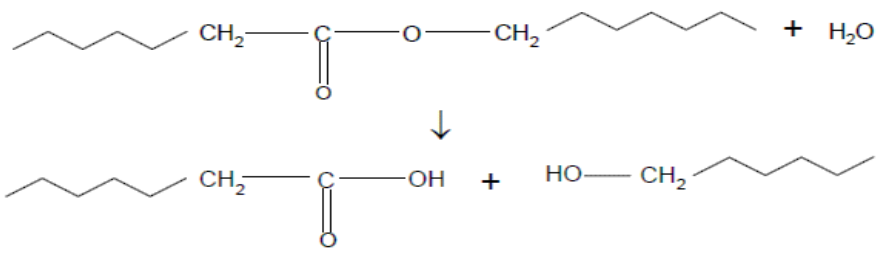
إن تكوين وانتشار الجذور الحرة لا يؤثر بحد ذاته في الخواص الميكانيكية للبوليمر، إذ إنها لا تغير بشكل كبير طبيعة السلسلة الطويلة لجزيئات البوليمر.

يحدث تدهور الخواص الميكانيكية لأن الجذور الحرة المنتجة غير مستقرة إلى حدٍّ كبير، وتخضع بسهولة للانقسام. وهذا يؤدي إلى تشكيل اثنين من سلاسل البوليمر، واحدة منها حرة وقادرة على مزيد من الانقسامات[16].

تتناقص شدة الأشعة فوق البنفسجية مع زيادة عمق المادة، حيث يكون التفاعل أكثر فاعلية بالقرب من السطح. بما أن الأكسجين يؤثر في التفاعل، فهناك علاقة بين الأشعة فوق البنفسجية وانتشار الأكسجين، بالإضافة إلى درجة الحرارة، لأن ذلك سيحدد أيضًا ردة فعل البوليمير وانتقال التفاعل. في ظل ظروف التعرض الطبيعية، ستكون هناك فترات تعرض للرطوبة والحرارة وفترات مظلمة يمكن أن يحدث فيها ازدياد في تركيز الأكسجين في المادة، والذي يقتصر على السطح القريب جدا بسبب الاستهلاك عن طريق التفاعل مع جذور البوليمر. يمكن أن يمتد دخول الأكسجين إلى عمق أكبر بسبب تناقص تركيز هذه الجذور وذلك بوساطة تفاعل الإنهاء في الفترة المظلمة.

٣-٣-٣- التفكك الكيميائي (Chemical dissociation)

يتضمن التفكك الكيميائي للدائن الحرارية تفاعلًا كيميائيًا محددًا للبوليمر مع السائل. التفكك الأكثر شيوعًا هو التحلل المائي بوساطة الماء والأحماض والقلويات [15] إسترات، أميدات (imides)، ومجموعات الكربونات. عندما تكون هذه المجموعات موجودة في السلسلة الأساسية بدلاً من السلسلة الجانبية، ينتج عن ذلك تفكك السلسلة. يمكن تلخيص مخطط التحلل المائي العام بالشكل(3-1):



الشكل (3-1): مخطط التحلل المائي العام للدائن

يمكن أن يؤدي انخفاض الوزن الجزيئي الناتج عن تفكك السلسلة إلى تقليل المتانة. من المعروف أن الإجهاد يسرع عملية انشقاق السلسلة وأيضًا يعزز معدل امتصاص السوائل.

٣-٣-٤- إجهاد التحطم البيئي Environmental stress cracking (ESC)

يظل إجهاد التحطم البيئي (ESC) أحد أكثر أسباب الانهيار في البوليمرات شيوعًا. السبب الرئيسي لهذا هو تعقيد هذه الظاهرة، فضلاً عن وجود بعض العوامل التي لها دور في حدوث إجهاد التحطم البيئي، مثل: التوافق الكيميائي، وانتشار السائل، وتشكل الإجهادات، ونمو التصدعات.

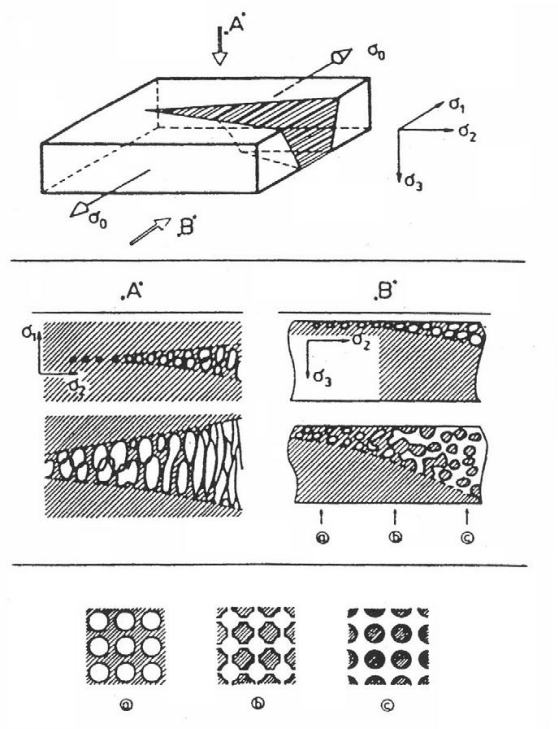
كما أن البوليمرات المتبلورة وغير المتبلورة معرضة لحدوث إجهاد التحطم البيئي. تكون البوليمرات غير المتبلورة عرضة بشكل خاص بسبب هيكلها المفتوح نسبيا الذي يؤدي إلى اختراق السوائل بسهولة. بمجرد أن يتغلغل السائل في البوليمر، يعزّز حدوث التصدعات في البوليمر. يسبق التحطم عادة تشكل تصدعات تبدأ في مواقع تركيز الإجهاد أو في مناطق عدم التجانس في البنية.

تعدّ آلية التحطم في البيئات الكيميائية عمومًا مماثلة لآلية التحطم في الهواء [17,18]. يبدأ التحطم بتطور التصدعات الصغيرة التي يبلغ قطرها حوالي (30) نانومتر الشكل(3-2). مع تطور منطقة التصدع، يحدث تشوه موضعي إضافي. ثم يبدأ بالنمو حتى تتشكل مناطق فارغة، وبوجود الإجهادات البيئية تكبر هذه الفراغات لتشكل هيكلاً فارغاً حيث يؤدي هذا الهيكل الفارغ في النهاية إلى التحطم[19].

تسرع البيئة عملية تشكيل التصدع، وذلك عن طريق التليين الموضعي [20,21]، وتعزز من الحركة النسبية الموضعية للسلاسل الجزيئية عن طريق تقليل ترابط الجزيئات بين السلاسل.

يمكن أن يكون تركيز الإجهاد مهمّاً لتطوير مناطق التصدع الموضعي (على الرغم من أن هذا لا يعتمد بالضرورة على تركيز الإجهاد)

يُعتقد أن النمو السريع من التصدع إلى التحطم يحدث عند مستوى الإجهاد الحرج غير المرن والمستقل عن البيئة ودرجة الحرارة[22,23]. هذا له انعكاسات مهمة لتقييم متانة البوليمر.



الشكل (3-2): نمو التصدع.

٣-٣-٥- الإشعاعات المؤينة (Ionizing radiation):

يغطي الإشعاع المؤين مجموعة من الإشعاعات، بما في ذلك الأشعة السينية وأشعة غاما والنيوترونات، جسيمات ألفا وجسيمات بيتا. عند تشعيع البوليمر، يتسبب الإشعاع المؤين في التحلل

وذلك عن طريق تكوين الجذور الحرة أو الأيونات في البوليمر. هذه المواد الوسيطة التفاعلية قادرة على بدء تفاعلات كيميائية تحدث بوساطة آليات جذرية أو أيونية حرة والتي تؤدي إلى التصدع كما تؤثر هذه الأشعة في تفاعلات الترابط.

إن الجذور الحرة ذات العمر الطويل، والتي توجد في الجزء الأكبر من المادة بعد التشعيع، هي المسؤولة عن التغييرات في الخصائص حتى بعد وقت طويل من التعرض للتشعيع. شدة الإشعاعات المؤينة على سطح الأرض ليست عالية عادةً بما يكفي للتأثير بشكل كبير في معظم المواد البلاستيكية، وبالتالي فإن اختبارات التعرض للإشعاع مطلوبة فقط فيما يتعلق بالمصانع النووية وحيث يستعمل الإشعاع لتطبيقات، مثل الأشعة السينية الطبية أو التعقيم[24,25] .

٣-٣-٦- التقادم البيولوجي (Biological obsolescence):

يُعدّ التقادم البيولوجي أحد أشكال التقادم غير الشائعة إذ إن اللدائن الحرارية الأكثر شيوعًا تقاوم الهجوم الميكروبيولوجي.

الحالات الوحيدة التي أثر فيها الهجوم البيولوجي في العمر المتوقع كانت مع بعض البولي يوريثان وبعض المواد المضافة منخفضة الوزن الجزيئي في(PVC). لم تكن هناك تقنيات تنبؤ لمتوسط العمر المتوقع للبوليمرات التقليدية بسبب التحلل البيولوجي تم تطويره بالرغم من وجود معايير لاختبار المقاومة. ومع ذلك، هناك اهتمام متزايد بتطوير البوليمرات قصيرة العمر من أجل التطبيقات الطبية وللاستعمال في عملية التغليف [16].

٣-٣-٧- الزحف (creep):

الزحف هو الاستطالة الدائمة التي تحدث في المادة نتيجة التحميل بحمل ثابت لفترة طويلة، ويحدث الزحف في المواد في أي درجة حرارة ولكنه يظهر بصورة أكبر في درجات الحرارة المرتفعة.

مثلاً معرفة المدة التقريبية التي تتحملها إطارات السيارات الواقفة قبل أن يحدث التشوه أو الفشل، أو الزيادة في الطول تحت تأثير ثقل مناسب عند مدة معينة للبوليمرات المطاطية، أما بالنسبة للبوليمرات الصلدة والهشة فإن قياس مقاومة الانزلاق أو الزحف صعبة جداً لأن التغير الحادث يكون قليلاً جداً ويستوجب استعمال أجهزة دقيقة لقياس هذا الطول ومن العوامل المؤثرة في مقاومة الزحف درجة الحرارة، فكلما اقتربت درجة الحرارة من درجة الانتقال الزجاجي (Tg) للبوليمرات قلت مقاومة الزحف أما عند درجة الحرارة المنخفضة تزداد مقاومة الزحف، وذلك لتقيد حركة السلاسل البوليميرية[16].

٣-٣-٨- التعب (Fatigue):

يحدث التحطم في البوليمرات عندما تتعرض لأحمال دورية عند إجهادات أقل بكثير من تلك التي يمكن أن تتحملها تحت الحمل الثابت. وتعرف هذه الظاهرة باسم التعب وهي إحدى الظواهر التي الى تؤدي تحطم البوليمرات. الفشل تحت التحميل الدوري يمكن أن يكون إما مطيلياً أو هشاً. تُعدّ حالات التحطم الناجم عن التعب خطيرة حيث لا يوجد تغيرات مرئية تشير إلى بداية التحطم [16].

٣-٤- طرائق اختبار التقادم المسرع (Standard Accelerated Ageing Test Methods):

يقدم الفصل التالي فكرة عامة عن طرائق الاختبار القياسية المتاحة لإجراء الاختبارات المسرعة للبوليمرات والمواد المركبة في بيئات ذات ظروف صعبة. تشمل (ISO) و(ASTM) قوائم شاملة لمعايير التقادم المسرع للمواد البلاستيكية والمطاط والمواد اللاصقة.

٣-٤-١- طرائق اختبار امتصاص السائل (Liquid Absorption Test Methods):

تشمل المواصفة [26] (ISO 175) والمواصفة [27] (ASTM D543) امتصاص السوائل الكيميائية في البوليمرات أما المواصفة [28] (ISO 62) والمواصفة [29] (ASTM D570), امتصاص الماء.

في كل من هذه الاختبارات، توزّن العينات القياسية ثم تُغمر في درجة حرارة ثابتة في سائل الاختبار. بعد فترة زمنية متفق عليها تتم إزالة العينات من السائل ومسحها باستعمال قطعة قماش جافة قبل الوزن. بعد ذلك يمكن إعادة العينات إلى الوسط لاستمرار التعرض شريطة أن يتم تقليل وقت الخروج من الوسط. يجب أن يكون للميزان المستعمل دقة mg (0.5) أو أفضل، والتي يمكن تخفيفها إلى mg (1) إذا كان امتصاص الماء أكبر من (1%). تُرسم الزيادة في الكتلة مقسومة على الكتلة الأولية، التي تقاس على فترات زمنية منتظمة، مع الزمن من أجل تحديد منحنى الامتصاص. يمكن عرض النتائج إما على أنها زيادة في الكتلة بعد فترة معينة من الغمر وإمّا كما عُرّفت الكتلة عند التشبع على أنها زيادة الوزن من ثلاثة قياسات متتالية تختلف في القيمة بأقل من (1%) من إجمالي زيادة الوزن.

٣-٤-٢- طرائق اختبار الاستقرار الحراري (Thermal Stability Test Methods):

توفر المواصفة [30] (ISO 2578) إجراءً قياسيًا للاستقرار الحراري للبوليمرات باستعمال تعبير (Arrhenius). يتيح هذا المعيار للمستعمل تحديد أعلى درجة حرارة يمكن أن يتعرض لها البلاستيك لفترة زمنية محددة قبل أن تتحلل خاصية معينة بشكل غير مقبول.

تكمن أهمية هذه المواصفة في أنها الطريقة الوحيدة لتحديد معادلة (Arrhenius) للتنبؤ بتقادم البولميرات من خلال جمع البيانات على المدى الطويل.

تغطي المواصفة [31] (ISO 176) والمواصفة (ASTM) [32] (D1203) ثبات الملدنات في البوليمرات، وكلاهما يقيس كمية الملدنات المفقودة. تُعدّ طرائق الاختبار هذه بسيطة لمراقبة الجودة.

٣-٥- طرائق اختبار اجهاد التحطم البيئي (ESC) :

يشمل اختبار(ESC) عدداً من المعايير الوطنية والدولية. يمكن تقسيم طرائق الاختبار هذه إلى مجموعتين، تلك التي تستند إلى تشوه المستمر، وتلك القائمة على الحمل المطبق. المعايير الدولية الرئيسية لاختبار مقاومة (ESC)، هي:

اختبارات التشوه المستمر

- الشريط المنحني.
- اختبار الشريط المنحني للمواد المرنة.
- انطباع الكرة والدبوس.
- تشوه الشد الثابت.
- اختبار الإجهاد البطيء.

اختبارات الحمل المستمر

- إجهاد الشد الثابت.
- اختبارات الحلقة –C .

يقدم القسم التالي لمحة مختصرة عن طرائق اختبار (ESC) التي تم توحيدها. مزيد من المعلومات التفصيلية حول هذه وغيرها من الاختبارات غير القياسية يمكن الحصول عليها من خلال مراجعة فنية حديثة حول طرائق اختبار (ESC) والتي تنتجها (Turnbull) و (Maxwell). [33]

٣-٥-١- اختبار الشريط المنحني (Bent strip)

يتضمن اختبار الشريط المنحني (ISO 4599) تثبيت عينة الاختبار على جسم نصف دائري لتطبيق إجهاد معروف على العينة. يمكن أن يتدرج نصف قطر انحناء الجسم، للحث على مستويات مختلفة من الإجهاد في العينة. يمكن حساب سلسلة التدرج هذه باستعمال المعادلة الآتية:

$$\varepsilon(\%) = \frac{d}{2r + d} \times 100$$

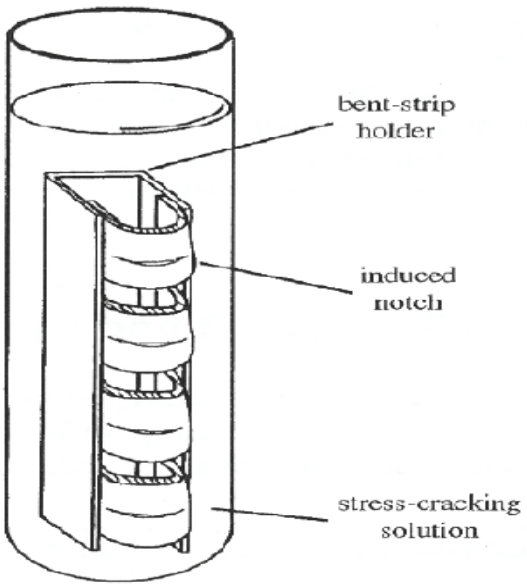
حيث (d) هو سماكة العينة و (r) هو نصف القطر السابق. بمجرد ملامسة البيئة الكيميائية يتم إجهاد العينة. بعد وقت محدد، تتم إزالة العينات من الجهاز وتُفحص بصريا بحثًا عن تحطم أو اختبارها ميكانيكيّاً لتقييم قوتها المتبقية.

يستخدم هذا الاختبار بشكل شائع لتقييم حساسية ESC للبوليمرات غير المتبلورة. هذه الطريقة غير مناسبة للبوليمرات شبه المتبلورة، إذ أن الإجهاد المطبق على العينة سوف ينخفض في أثناء الاختبار[34].

٣-٥-٢- الشريط المنحني للمواد المرنة (Bent strip test for flexible materials):

طوِّر هذا الاختبار من قبل مختبرات(Bell) في الولايات المتحدة الأمريكية، وتم توحيده منذ ذلك الحين باعتباره [35](ASTM D1693). هذه التقانة مناسبة للبوليمرات المرنة مثل البولي إيثيلين، ولكن يجب استعمالها فقط لأغراض مراقبة الجودة يظهر الشكل (3-3) توضيحاً لنوع الجهاز المستخدم في طريقة الاختبار هذه.

العينات المستعملة في هذا الاختبار هي أشرطة مستطيلة الشكل mm (38*13*3) مثبتة في مجرى بحيث تطوى العينة على نفسها بزاوية 180 درجة لإنتاج إجهاد داخل العينة. بمجرد تحميلها في المجرى تتعرض العينات فورًا للبيئة الكيميائية في ظروف الاختبار المطلوبة. ثم تُفحص العينات بصرياً على فترات زمنية محددة ويلاحظ الوقت اللازم لتفكك (50%) من العينات [35].



الشكل (3-3) الشريط المنحني للموادالمرنة[35].

٣-٥-٣-انطباع (انغماس)الكرة والدبوس (Ball and pin impression):

يستعمل اختبار انطباع الكرة والدبوس بشكل أساسي للمكونات الجاهزة المعقدة. تتضمن الطريقة حفر سلسلة من الثقوب ذات القطر المحدد في البوليمر. يتم إدخال سلسلة من الكرات الضخمة أو المسامير في الثقوب للحث على مجموعة من الإجهادات المختلفة. بعد ساعة تُغمر العينات في البيئة لمدة (20) ساعة. ثم تجفف العينات وتُفحص بصرياً بحثًا عن أثر انغماس. يتم استخدام أصغر كرة تسبب التشويش المرئي لتحديد مقاومة (ESC) للبوليمر[37].

٣-٥-٤- تشوه الشد الثابت(Constant tensile deformation)

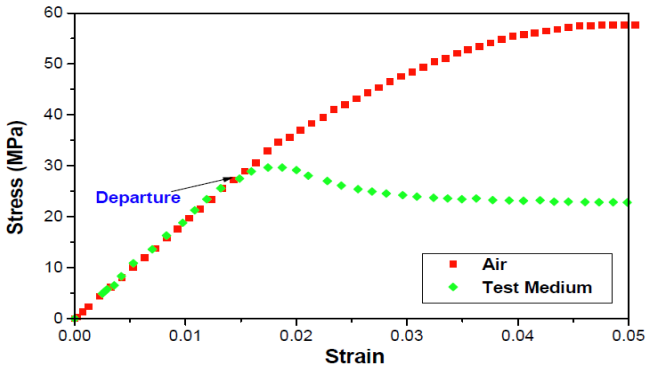
يعد اختبار تشوه الشد الثابت اختباراً جديداً نسبيًا طوِّر حاليّاً كمعيار (ISO) (ISO 220) الجزء (5). تتضمن طريقة الاختبار تطبيق تشوه ثابت للعينة، ومراقبة انخفاض الإجهاد الذي يحدث في أثناء غمرها في البيئة الكيميائية. يتكرر الاختبار باستعمال مستويات أصغر من التشوه تدريجياً حتى يتم تثبيت منحنيات استرخاء الإجهاد في الاختبارات المتتالية على بعضها بعضاً. يعرف الإجهاد المطبق المطلوب لإنتاج هذا المستوى من التشوه بأنه الضغط الحرج. تُحدّد مقاومة (ESC) للمادة من خلال مقارنة الضغط الحرج الذي تم الحصول عليه في البيئة مع تلك الموجودة في الهواء[38].

٣-٥-٥- اختبار معدل الإجهاد البطيء (Slow strain rate testing):

استُعملت طريقة معدل الإجهاد البطيء مؤخرًا فقط لتوصيف أداء اللدائن على الرغم من أنها تطبق على المعادن، ويتم تطويرها حاليًا إلى معيار مثل (ISO DIS 220) الجزء (6). تتضمن طريقة الاختبار إخضاع العينة لمعدل إزاحة ثابت في أثناء تعرضها للبيئة الكيميائية.

تُجرى الاختبارات تحت تأثير إجهاد أحادي المحور بمعدلات إجهاد منخفضة لتعزيز تأثير البيئة على العينة. يُراقب الحمل والإزاحة بشكل مستمر من أجل رسم منحنيات الإجهاد.

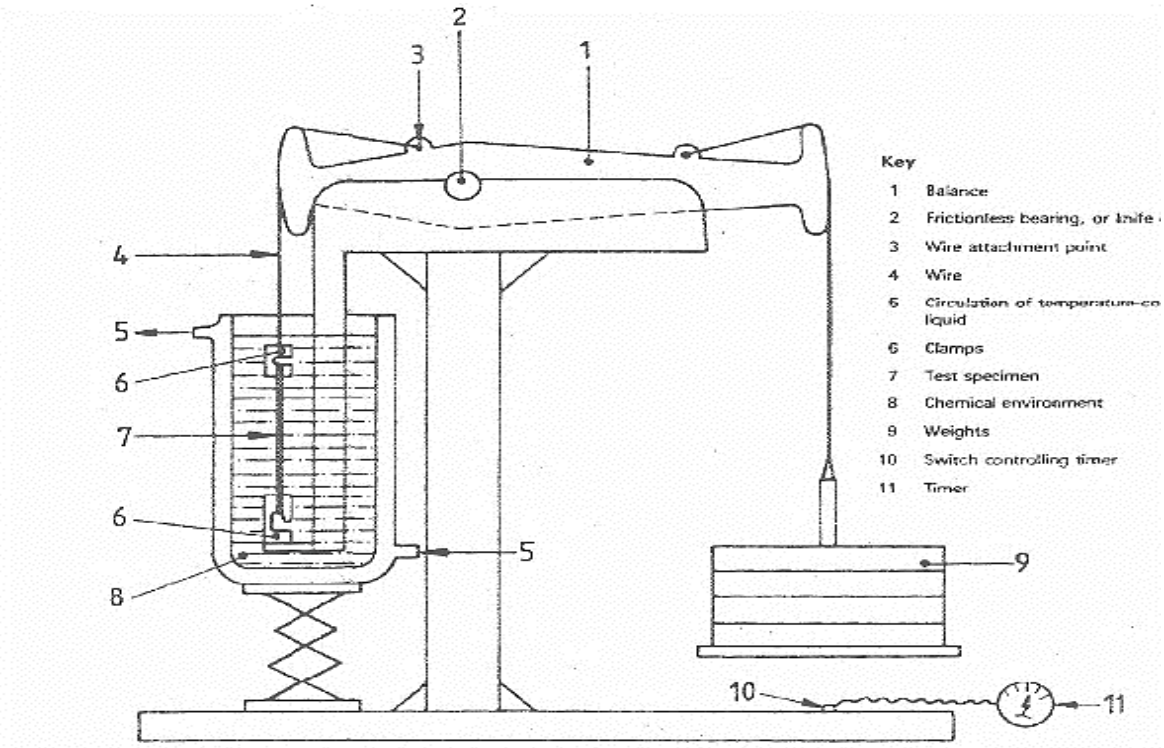
وبالتالي، يمكن اكتشاف بداية بدء التحطم من خلال منحنى الإجهاد في البيئة الكيميائية عن ذلك الموجود في الهواء. الشكل (3–4) تتمثل المزايا الرئيسة لهذا الاختبار في أنه سريع نسبياً، ويتطلب عينات قليلة، ويمكن أن يكون آلياً [39].



الشكل (3–4): الفرق في منحني الإجهاد عند التعرض لوسط كيميائي وعند التعرض للهواء[39].

٣-٥-٧- اختبار إجهاد الشد الثابت (Constant tensile stress):

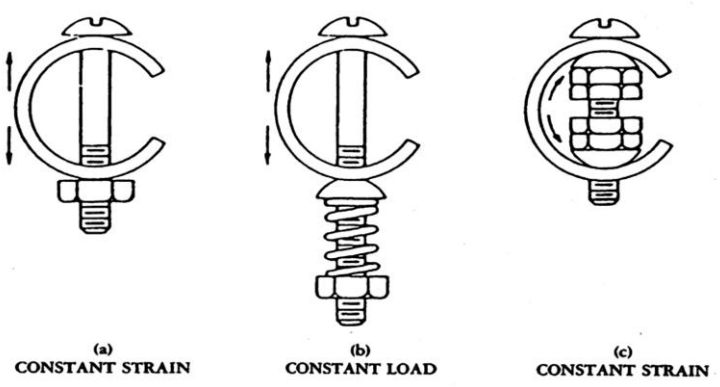
إن السمة المميزة لهذا الاختبار هو تطبيق حمل ثابت على العينات، يظهر الشكل (3–5) توضيحاً لنوع الجهاز المستخدم في طريقة الاختبار هذه. تتضمن هذه التقنية إخضاع العينة المختبرة لإجهاد شد ثابت، ويُحقق ذلك عادةً باستعمال وزن ثابت الذي يُعلق من أحد طرفي العينة. ثم تُغمر العينة في الوسط وتُراقب على فترات منتظمة لتحديد بداية التحطم. يمكن استعمال الوقت اللازم لظهور التشققات عند بداية تطبيق الإجهاد، أو يمكن استعمال الإجهاد الذي لا تظهر فيه أي تشققات في فترة زمنية محددة (عادة 100 ساعة) كمقياس لمقاومة (ESC) [40].



الشكل (3–5): جهاز اختبار الحمل ثابت[40].

٣-٥-٨- اختبار الحلقة C (C-ring tests):

غالبًا ما تستعمل عينات C–ring لاختبار الأنابيب وتم توحيدها لاختبار أنابيب البولي إيثيلين في (ASTM F–1248). يظهر الشكل (3–6) الأجهزة النموذجية لاختبار العينات. يُعدّ الإجهاد المحيطي ذا أهمية أساسية، ويختلف هذا الضغط حول محيط الحلقة C من الصفر إلى الحد الأقصى على السطح الخارجي والداخلي للقوس. يمكن تطوير حمولة ثابتة تقريبًا على العينة عن طريق وضع نوابض معايرة على مسمار التحميل [41].



الشكل (3–6): طرائق اختبار الحلقة C لتقييم (ESC) في الأنابيب[41].

٣-٦- طرائق اختبار التجوية (Weathering Test Methods)

٣-٦-١- التجوية الطبيعية (Natural Exposure)

يُعدّ الهدف النهائي للتجوية المسرعة هو التنبؤ بعمر المنتج في ظل ظروف الخدمة، لذلك فإن أنسب الشروط هي تلك التي تطابق بيئة الخدمة تمامًا. يتم الحصول عليها بسهولة أكبر عن طريق الكشف على العينات بشكل طبيعي في مواقع التعرض للهواء الطلق. يوجد عدد من مواقع الاختبارات المحددة في المملكة العربية السعودية وأستراليا والولايات الجنوبية للولايات المتحدة الأمريكية. يمكن تحقيق التسارع أيضًا من خلال استعمال مرايا (Fresnel) التي تركز ضوء الشمس الموجه إلى العينة [42].

وترد الإجراءات القياسية لاختبار تجوية البوليمرات في وضح النهار الطبيعي، وضوء الشمس المركزة باستعمال مرايا (Fresnel) في المواصفة [43] (ISO 877)، و[44] (ASTM D1435)، [45] (ASTM D4364-02) و [46] (ASTMG24-05).

٣-٦-٢- التقادم الاصطناعي (Artificial Exposure)

التقادم الاصطناعي هو تعريض عينات الاختبار لمصدر ضوء اصطناعي في حجرة خاصة يتم فيها التحكم بدرجة الحرارة والرطوبة ورذاذ الماء. ميزة التجوية الاصطناعية هي أنه من السهل تسريع الاختبار حيث يتم التحكم في جميع ظروف التعرض. المشكلة في هذه الطريقة هي معرفة كيفية

تفاعل هذه البارامترات المختلفة في عملية التجوية. البارامتر الرئيس في جميع أجهزة التجوية المسرعة هي مصدر الضوء، الذي يجب أن يحاكي بشكل مثالي الإشعاع الشمسي. الأنواع الرئيسة لمصادر الضوء الاصطناعي المستعملة، هي: قوس الكربون، وقوس زينون، وأنبوب الفلورسنت[47].

١- قوس الكربون (**Carbon-Arc**)

حتى الستينيات كان مصدر الضوء الوحيد المتاح بمستويات إشعاع كافية هو مصدر قوس الكربون. يتكون الطيف النموذجي من قوس الكربون من سلسلة من انبعاثات التي تُثبت على خلفية مستمرة. الطيف ليس متطابقًا تماماً مع الإشعاع الشمسي، خاصة في الأطوال الموجية المنخفضة (أقل من 350 نانو متر). هذه الأطوال الموجية ذات الطاقة العالية والقصيرة تؤدي إلى ضرر شديد لدرجة أنه لا علاقة له بأي عملية تجوية طبيعية.

على الرغم من أوجه القصور هذه، لا تزال مصابيح القوس الكربوني قيد الاستعمال. وهناك استعمال موحّد للمواد البلاستيكية في المواصفة [48] (ISO 4892) الجزء (1) ، (ASTM D1499-99) [49].

٢- مصابيح زينون (Xenon Lamps):

مصابيح قوس زينون تعطي محاكاة أفضل بكثير لأشعة الشمس الطبيعية من مصادر الإضاءة الأخرى، ولكنها أغلى بكثير. يحتوي طيف قوس زينون على أطوال موجات فوق البنفسجية أقصر من تلك الموجودة في الإشعاع الشمسي ولكن المرشحات يمكن أن تزيلها بسهولة. تنبعث من مصابيح زينون أيضًا الأشعة تحت الحمراء من مستويات عالية، والتي يجب أيضًا إزالتها لمنع ارتفاع درجة حرارة العينة. تشمل معدات التعرض لمصابيح الزينون النموذجية مثل (Xenon 1200) التي وصفها ديفيس وسيمز رذاذ الماء، بالإضافة إلى التحكم في الرطوبة.

تُعدّ مصابيح زينون الآن المصدر المفضل من حيث إنتاج الطيف الشمسي المطلوب. تم توحيد إجراءات الاختبارات التي تستخدم مصابيح زينون في المواصفة القياسية [50] (ISO 4892) الجزء (2) و(ASTM) [51] (D2565-99).

٣- مصابيح أنابيب الفلورسنت (Fluorescent Tube Lamps):

تُعدّ أنابيب الفلورسنت بديلاً أرخص بكثير من مصابيح قوس زينون، القادرة على محاكاة الأطياف الشمسية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية الحرجة من الأطياف. يتم إنتاج الإشعاع من مصباح الفلورسنت عن طريق إعادة انبعاث أطياف الطول الموجي الطويل من مصدر بخار الزئبق منخفض الضغط. ويتحقق ذلك من خلال طلاء الفوسفور على السطح الداخلي للمصابيح. يمكن أن يختلف

التوزيع الطيفي للضوء المشع بوساطة الأنابيب وفقًا لنوع الأنبوب المستعمل. لتسريع الاختبارات، يمكن استعمال أنابيب (UV-B). هذه لديها ذروة قوية للأشعة فوق البنفسجية في حوالي (313) نانومتر، والتي تسرّع عملية التحلل. ومع ذلك، فإنها تنقل أيضًا إشعاعات مكثفة أقل من (270) نانومتر، والتي لا توجد في الإشعاع الشمسي ويمكن أن تؤدي إلى تدهور غير موجود في الخدمة العادية.

وترد إجراءات الاختبار القياسية لاستعمال أنبوب الفلورسنت في [52] (ISO 4892) جزء (3) و [53] (ASTM D4329−99).

٣-٧- الخلاصة :

يتعلق تقادم البوليمرات وتأثير العوامل الجوية بعددٍ من العوامل التي تؤدي إلى إحداث تغيرات في مواصفات البوليمر حيث تم في هذا الفصل تعريف التقادم الحاصل في البوليمرات واستعراض آلياته وطرائق اختبار (ESC) وطرائق اختبار التجوية سواء كانت الطبيعية منها أو الاصطناعية من أجل التنبؤ بعمر البوليمر أو من أجل اختبار جودة المنتج. بشكل عام، هناك فهم علمي جيد لآليات التقادم المؤدية إلى التدهور، ولكن لم تُحوّل تلك المفاهيم إلى إجراءات أو معايير رسمية. المعيار الوحيد الذي يمكن من خلاله استقراء البيانات متعددة النقاط للتنبؤ بعمر البوليمر على المدى الطويلة هو (ISO 2578)، والذي يستعمل معادلة أرهينيوس لتحديد الاستقرار الحراري طويل المدى.

الفصل الرابع

(الدراسات المرجعية)

٤ – ١ – مقدمة:

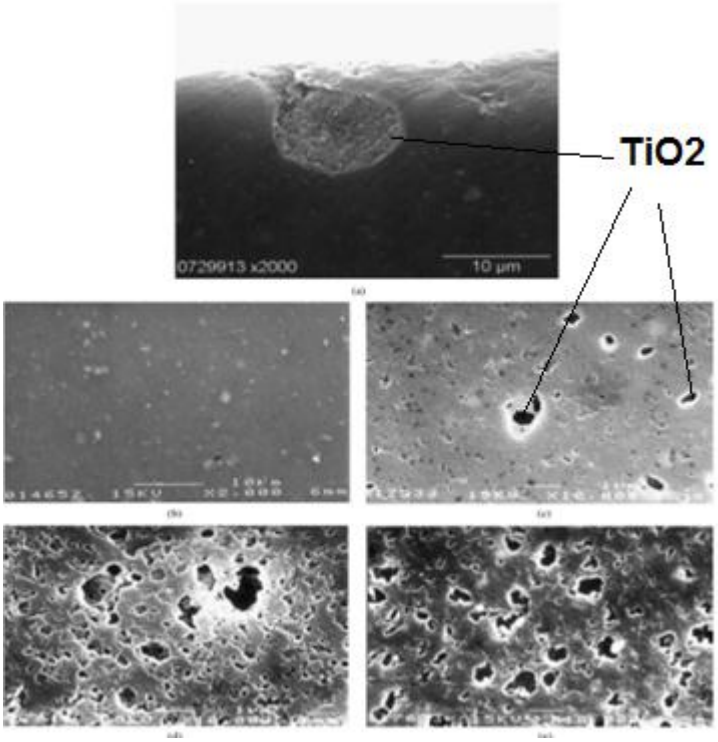
لا تزال مادة البولي فينيل كلوريد (PVC)، مادة لا غنى عنها في كثير من التطبيقات على الرغم من تطوير مجموعة متنوعة من مواد البوليمر في صناعة البلاستيك، كما أن طبيعة مادة (PVC) يجعلها متفوقة من حيث المتانة، والقابلية للتشكيل، والقدرة على مقاومة الحريق مقارنة بالمواد البلاستيكية الأخرى. بالإضافة إلى ذلك، يتم إظهار جودة تصميم (PVC) من خلال القدرة على إنتاج مادة صلبة أو لدنة مع إمكانية إعادة التدوير، ويبرز ذلك من خلال القدرة على استعمالها في مجموعة واسعة جدًا من التطبيقات، مثل: الأنابيب وبروفيلات النوافذ، نظرًا لتكلفتها المنخفضة وكفاءتها الاقتصادية ومتانتها العالية. ومع ذلك توجد مشكلة رئيسة في التطبيقات المعرضة للعوامل الجوية ولأشعة الشمس حيث يحدث تحلل في بنيتها.

من المعروف أن البوليمرات تتحلل تدريجياً تحت تأثير الضغط البيئي، حيث يتضح ذلك في التغيرات التي تطرأ على المظهر الخارجي بالإضافة إلى التغيرات في الخصائص الفيزيائية والميكانيكية. لذلك، أضيفت المثبتات والأصباغ إلى هذه المادة لحمايتها، حيث أصبح تطوير مواد مثبتة جديدة عالية الكفاءة توفر ثباتًا لتطبيقات مادة (PVC) موضوعًا مهمًا لدى كثير من الباحثين.

فيما يأتي مجموعة من الأبحاث ذات الصلة، وهي:

١- درس الباحث (Sheng Xu) (2000) [54] : تأثير (TiO_2) في تحلل مادة (PVC) الناتج عن تأثير أشعة (UV) . حيث تم إضافة (TiO_2) بنسبة %(10-5-1) إلى مادة (PVC) والخلط عند درجة حرارة C^o (170) ومن ثم تصنيع ألواح سماكتها mm (3) بالضغط على الساخن لمدة 8 دقائق وتعريضها لأشعة (UV) لفترات مختلفة.

أجرى الباحث اختبار تحليل البنية حيث أظهرت النتائج تكتل جزيئات (TiO_2) التي تزيد على %(5). حيث يوضح الشكل (4-1) التكهفات مع جزيئات (TiO_2) المتكتلة.



الشكل(4–1): يوضح ازدياد تكتلات (TiO_2) مع ازدياد نسبة الإضافة إلى مادة (PVC)[54].

٢– درس (Shu Saeki) وآخرون (2001) [55] تأثير المواد المضافة في إزالة الكلور من مادة (PVC) بالمعالجة الميكانيكية الكيميائية حيث تم طحن عينة (PVC) مع مادة مضافة في الهواء لفحص تأثير المادة المضافة على إزالة الكلور من (PVC). كانت إضافات المسحوق المختارة في هذه التجربة هي (CaO)، خليط من (CaO) و (SiO_2)، خبث فرن الصهر، عينة خبث نموذجية، و ($CaCO_3$). اختلفت النسبة المولية لـ (Ca) في المادة المضافة إلى (Cl) في (PVC) من (1) إلى (4). لُخِّصت النتائج التجريبية كالآتي:

١. كانت المادة المضافة الأكثر فعالية هي الخبث المحضر صناعياً. كانت المواد المضافة الأخرى فعالة أيضًا إلى حد ما، حيث أن كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) كانت الأقل فاعلية.

٢. يمكن تحقيق إزالة الكلور بشكل كامل بعد حوالي (4) ساعات من إضافة الخبث الاصطناعي إلى (PVC) بكمية phr (2).

٣. تتحسن إزالة الكلور مع زيادة النسبة.

٤. يؤدي (CaO) كمادة مضافة دورًا مهمّاً في التفاعل مع (Cl) و (H) في (PVC) في أثناء الطحن، وتعمل المساحيق الأخرى، مثل (SiO_2) كمساعد للطحن.

٣- درس (Fethi Kami,sli) (2005) [56] قابلية استعمال أُكسيد المغنيسيوم مع ثاني أُكسيد التيتانيوم في أبواب ونوافذ (PVC) حيث فُحصت من حيث تغير اللون أو البهتان وبعض الخصائص الميكانيكية. لكل مركب مرتبط بكمية مختلفة من (MgO) و (TiO_2)، تم استخدام خمسة مركبات مختلفة لإنتاج مقاطع (PVC) للأبواب والنوافذ، تم خلط خمسة تركيبات مختلفة من (PVC) في مجفف ساخن عند درجة حرارة (120) درجة مئوية لمدة (15) دقيقة وبعد هذه العملية يبُرد المركب في الخلاط إلى (40) درجة مئوية خلال(15) دقيقة ليصبح جاهزًا للبثق. تم عرض نسب المواد في هذه المركبات في الجدول (4-1)

الجدول (4-1) تركيبة (PVC) (%).

Material	Compound 1	Compound 2	Compound 3	Compound 4	Compound 5
PVC	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
TiO_2	5.00	4.17	3.75	3.33	2.50
MgO	-	0.83	1.25	1.67	2.50
$CaCO_3$	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Impact modifier	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
TIN-41	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
ESKAY-4	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80
WBCA	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22

أجرى الباحث، اختبار التجوية المتسارعة (ASTM.G-23.81) (ISO 4892)، واختبار المظهر، واختبار الصدم، واختبار قوة الشد، وفقًا لمعيار(ASTM.D-638.84) (ISO.1184).

١. اختبار المظهر(الشكل): تم اختبار جميع العينات الواردة في الجدول (4-1)، لتحديد التجانس في اللون، وعيوب التصنيع، مثل الشقوق والمسام والأجزاء غير المملوءة.

يشير اختبار المظهر أن البروفيل المصنوع من المركب بنسب أُكسيد المغنيسيوم إلى ثاني أُكسيد التيتانيوم (3/1) هو الأنسب من حيث تغير اللون.

٢. اختبار قوة الصدم في درجة حرارة منخفضة: أُستعملت (10) عينات لكل مركب بطولmm (300±5) لقياس قوة الصدم للبروفيلات المصنعة من تركيبات البولي فينيل كلوريد الواردة في الجدول (4-1). تُجرى التجارب بالطريقة الآتية: يُحتفظ بالعينات قبل الاختبار في المجمد عند (10-) درجة مئوية لمدة ساعة. يُطبق الاختبار على كل عينة خلال 10 ثوانٍ بعد إخراجها. يتم إجراء اختبار قوة الصدم في البرودة بإسقاط الجسم بوزن g (5 ± 1000), وله نهاية شبه كروية من مسافةmm (1000±10) بطريقة السقوط الحر على العينة الموضوعة لتكون موازية لسطح الأرض.

يوضح اختبار قوة الشد أن إضافة المغنيسيوم يقلل الأُكسيد الموجود في المركبات وبالتالي يزيد من صلابة المادة. القيم التي تم الحصول عليها لقوة الشد N/mm^2(35–60).

٤- درس (Tamer Karayildirim) (2006)[57] تأثير بعض المواد المالئة في تحلل مادة (PVC)، وهي الطين الأحمر Red Mud (RM) وكربونات الكالسيوم و(dolomite) إذ أجرى اختبار التحليل الحراري، و قياس الوزن الحراري . حيث أظهرت النتائج فاعلية RM كمادة مضافة بنسبة phr (15) تليها مادة كربونات الكالسيوم كما هو موضح في الجدول (4–2).

الجدول (4–2) قياس الوزن الحراري لمادة (PVC) بوجود المواد المالئة.

		T_i (°C)	T_{max} (°C)	ΔW_1 (%)
PVC	2	184.2	255–296.8	61.5
	5	192.4	268.1–311.1	63.4
	10	212.9	283.8–338.3	61.6
	15	214.3	290.6–339.8	62.6
PVC + dolomite	2	192.4	276.3	57.9
	5	196.4	290.6	58.7
	10	206.7	302.9	59.1
	15	215.8	310.5	59.1
PVC + $CaCO_3$	2	198.2	282.5	59.4
	5	204.7	300.9	59.1
	10	198.5	315.2	60.2
	15	202.6	321.3	61.8
PVC + RM	2	202.6	257.9	60.7
	5	227.2	278.4–304.9	60.3
	10	243.6	288.6–321.3	58.1
	15	221.1	278.4–311.1	57.5

٥-درس M. Moghri (2008) [58] تأثيرات المواد المضافة على انصهار مادة (PVC) الصلبة إذ أضيفت كميات متفاوتة من كبريتات الرصاص (tribasic lead sulfate) (TBLS) ،و ستيرات الرصاص ثنائي القاعدة (dibasic lead stearate) (DBLS) ، وستيرات الرصاص المحايدة (neutral lead stearate) (NLS) ، وستيرات الكالسيوم (calcium stearate) (Ca.St.) ، stearic acid (St.Ac) ، وشمع البارافين (paraffin wax) (PW). أظهرت نتائج بحثه الآتي:

١. يقلل (TBLS) و (DBLS) من وقت الاندماج بين المواد ويزيدان من عامل الانصهار.

٢. يزيد (NLS) من وقت الاندماج. قد تكون هذه الآثار بسبب دورها في الحد من احتكاك الجسيمات ومشاركتها في تحييد حمض الهيدروكلوريك المتطور.

٣. يُظهر (Ca.St) انخفاضًا ثابتًا في وقت الاندماج وزيادة مطردة في عامل الانصهار. قد يحدث هذا السلوك نتيجة لتأثيرات المواد المضافة الأخرى على تفاعلها مع (PW).

٤. يُظهر (PW) و(St.Ac) زيادة في وقت الاندماج وتقليل عامل الاندماج، حيث يظهر الأول تأخيرًا أكبر في الاندماج.

٦- (Imran Nazir Unar) (2010) [59] تأثير المواد المضافة المختلفة على الخصائص الفيزيائية لمادة البولي فينيل كلوريد حيث دُرس مركب البولي فينيل كلوريد (PVC) مع بعض الإضافات لتعزيز الخصائص الفيزيائية والميكانيكية. حُضّرت فئتان من التركيبات (PVC الملدن وغير الملدن) باستعمال (PVC) (قيمة K تتراوح من 60 إلى 70).

تم خلط المواد المضافة المختلفة المصنفة عمومًا مثل الملدنات والحشوات والمثبتات والأصباغ "أجزاء لكل مائة راتنجات (phr) مع البوليمر الأساسي. حُضِّر مركب (PVC) الخاص بالكابلات ومركب الأحذية من فئة (PVC) الملدن التي تحتوي بشكل أساسي على مواد ملدنة مثل ديوكتيل فثالات (DIOP) phr (40) وزيت فول الصويا الإيبوكسيد phr (3-2) مع الملدنات العامة -50 phr (80) على التوالي. بينما تم تحضير مركبات الألواح والأنابيب الصلبة كفئة (PVC) غير ملدنة تحتوي على مواد (مالئة / مثبتات) مختلفة مثل كبريتات الرصاص ثلاثي القاعدة phr (6) وستيرات الرصاص phr (1) و (phr (0.4) glyceryl monostearate) في الأنابيب الصلبة و(phr (2) butylin mercaptides) وإستر الأحماض الدهنيةphr (0.8-0.5) في مركب الألواح الصلبة. أجرى الباحث مجموعة من التجارب مثل قوة الشد والاستطالة عند القطع والصلابة والوزن النوعي للعينات.

اظهرت النتائج الآتي:

١. تزداد قوة الشد في حالة عدم وجود عوامل تلدين ووجود مواد مالئة. أقصى قيمة تم الحصول عليها لقوة الشد هيkg/cm^2 (550,67) لمركب الأنابيب البلاستيكية الصلبة. تقل قوة الشد مع زيادة محتوى الملدنات وتكون القيمة الدنيا المقابلة kg/cm^2 (120,33) لمركب الأحذية.

٢. تتناقص الاستطالة مع زيادة محتوى (المادة المالئة / المثبت) لمجموعة العينات الخالية من الملدنات، بينما تزداد مع زيادة محتوى الملدنات لمجموعة المركبات المرنة (مركبات PVC الملدنة). أقصى استطالة تم الحصول عليها عند الكسر للعينات الملدنة (التي تحتوي بشكل أساسي على مادة ملدنة) هي% (351,33) أظهرت العينات ذات المادة المالئة أدنى استطالة عند الكسر عند % (134,33).

٣. تزداد القساوة شور (A) و(D) لكل من مركبات (PVC) الملدنة وغير الملدنة إلى قيم (80) shoreD، بينما انخفضت قساوة مركب الأحذية (PVC الملدن) إلى قيمة shoreA (65,33).

٤. تظهر المركبات الصلبة (مركبات PVC غير الملدنة) قيمًا أعلى قليلاً للوزن النوعي مثل 1,4233(أنابيب PVC) و1,4067(ألواح PVC) مقارنة بالمركبات اللينة (مركبات PVC الملدنة) بقيم 1,373(مركب الكابلات) و1,23(مركب الأحذية). السبب المحتمل لهذه الزيادة الطفيفة في الوزن النوعي هو أن المادة المالئة أكثر كثافة من الملدنات.

٧- درس(Kantima Chaochanchaikul) (2011) [60] استقرار الهياكل الجزيئية والخواص الميكانيكية لمركبات (PVC) والخشب (Wood PVC) بوساطة مثبتات (Tinuvin) و (TiO_2) إذ قارن فاعلية هذه المثبتات للأشعة فوق البنفسجية من خلال تقييم التغيرات في الخواص الهيكلية والميكانيكية لعينات (PVC) و(WPVC) في أثناء التجوية بالأشعة فوق البنفسجية نتيجة لزيادة محتويات كل مثبت. جهِّز جزيئات دقيق الخشب. تم الحصول على جزيئات دقيق الخشب من النجارة وعمليات الأشغال الخشبية.

أُضيفت جزيئات دقيق الخشب في مركبات (PVC)، وفق القيم الآتية phr (100–50–0). كما استُعملت مثبتات للأشعة فوق البنفسجية في هذا العمل، وهي (Tinuvin P)، وثاني أُكسيد التيتانيوم. قُطعت عينات (PVC) و (WPVC) بعد عملية البثق بأبعاد تعتمد على طرائق الاختبار القياسية المستخدمة.

تم تجوية عينات (PVC) و (WPVC) المحضرة، وفق مقياس الطقس (Q–panel, OH) الذي يعمل وفقًا لـ ASTM G154 (2006). قام بتعريض عينات (PVC) و (WPVC) للعوامل الجوية من خلال التعرض الدوري للأشعة فوق البنفسجية.

أُختبرت الخصائص الميكانيكية لعينات (PVC) و (WPVC) التي لم تتعرض للعوامل الجوية وعينات عُرِّضت للعوامل الجوية (قوة الشد والانحناء).

أُجريَ اختبار الشد بسرعة تبلغ mm/min (5). تم إجراء اختبار الشد ASTM D638 (1990) العينة من النوع الأول.

تم تحديد خصائص الانحناء باستخدام ASTM D790 (1990).

أظهرت نتائج الاختبارات أن أكثر مثبتات الأشعة فوق البنفسجية فاعلية والمقترحة في هذا العمل هو (Tinuvin P).

٨- درس (Teng-Chun Yang)(2014)[61] تأثير ثاني أُكسيد التيتانيوم في التغيرات الكيميائية والجزيئية في بنية مادة (PVC) أثناء التجوية المتسارعة باستعمال أشعة (UV).

أُحتفظَ في هذه الدراسة بمحتوى جميع المواد المضافة ثابتًا كما هو موضح في الجدول (4–3)، باستثناء (TiO_2)، الذي تمت إضافته بمحتويات phr (10–5–0).

الجدول (4–3) تركيبات العينات في هذه الدراسة.

Ingredient	Chemical formula	Content (phr)		
		PVC(T_0)	PVC(T_5)	PVC(T_{10})
PVC matrix	$(CH_2CHCl)_n$	100	100	100
Acrylic polymer	$(CH_2CCH_3COOCH_3)_n$	0.7	0.7	0.7
Paraffin wax	C_nH_{2n+2} $(n = 18–48)$	0.5	0.5	0.5
Organotin mercaptide	$R'_nSn(SCH_2COOR'')_{4-n}$	0.6	0.6	0.6
Fatty acid soap	$Ca(RCOO)_2$, $Zn(RCOO)_2$	1.5	1.5	1.5
Titanium dioxide	TiO_2	0	5	10

أُجريت التجوية المتسارعة في اختبار (UV) باستعمال مصابيح الفلورسنت(Q–Lab) UVA–340، تتكون دورة الاختبار في هذه الدراسة من (8) ساعات من التعرض للأشعة فوق البنفسجية عند درجة حرارة (50) درجة مئوية و (4) ساعات في الظلام عند نفس درجة الحرارة. استمر الاختبار الكامل (1920) ساعة (80 يومًا). جُفِّفت جميع العينات التي تعرضت للعوامل الجوية في الهواء في الظروف المحيطة لمدة (24) ساعة قبل اختبار الخصائص المختلفة.

أظهرت النتائج أن تفاعلات التفكك المتسلسل والتفاعل المتشابك قد أدت دورًا مهمّاً في التجوية المتسارعة لمادة (PVC) بدون (TiO_2). حيث نتج عن فصل السلسلة جزيئات أقصر وأكثر قدرة على الحركة كانت قادرة على الخضوع لبلورة ثانوية، وبالتالي زيادة تبلور (PVC) بعد التجوية. ومع ذلك، فإن إضافة (TiO_2) إلى (PVC) تمنع بشكل فعال الأكسدة الضوئية وانفصال السلسلة وتحسّن من مقاومة (PVC) للظروف الجوية، لأن (TiO_2) كان بمثابة جهاز فرز جيد للأشعة فوق البنفسجية وامتصاص في مصفوفة (PVC). تشير هذه النتائج إلى أن ألواح (PVC) المحملة بـ (TiO_2) يجب أن تكون قادرة على الاحتفاظ بخصائصها الميكانيكية بشكل أكثر فاعلية في أثناء التجوية الخارجية. كما أشار إلى وجوب اختبار تأثير (TiO_2) في شكل السطح والخصائص الميكانيكية لتطبيقات (PVC) الخارجية في الدراسات المستقبلية.

٩- درس (Zhen Zhang) (2014)[62] استقرار تأثير ثاني أُكسيد التيتانيوم في التحلل الضوئي لمادة (PVC) إذ تم الحصول على استقرار كبير عن طريق إضافة ثاني أُكسيد التيتانيوم (TiO_2) إلى مادة البولي فينيل كلوريد.

أُجريت مقارنة بين التحلل الضوئي مع (TiO_2) وبدونه. أشارت نتائج اختبارات اختلاف اللون وشكل السطح والتحليل الحراري الوزني إلى مقاومة عالية للأشعة فوق البنفسجية للمركبات مقارنة بالخليط الغير حاوي على (TiO_2). أظهرت المركبات قوة شد غير قابلة للتغيير تقريبًا ومعدل استطالة محدد عند الكسر، بينما لُوِحظ خسارة كبيرة في هاتين الخاصيتين للخلطات غير الحاوية على (TiO_2).

كشفت اختبارات تحويل فورييه بالأشعة تحت الحمراء والريولوجية أيضًا عن تأثير التثبيت الذي يمارسه (TiO_2).

١٠- درس (Teng-Chun Yang) (2015) [63] تأثير جزيئات ثاني أُكسيد التيتانيوم على الشكل السطح (Surface Morphology) والخصائص الميكانيكية لمركبات (PVC) في أثناء التجوية المتسارعة، حيث قام بإجراء التجوية المتسارعة (UV) لمركبات البولي فينيل كلوريد (PVC) بكميات مختلفة من جزيئات ثاني أُكسيد التيتانيوم phr (10-5-0) لاختبار تأثير (TiO_2) في شكل السطح والخصائص الميكانيكية.

أجرى التجوية المتسارعة في اختبار(UV) باستعمال مصابيح الفلورسنت. استمر الاختبار الكامل (1920) ساعة (80 يومًا). تم تجفيف جميع العينات التي تعرضت للعوامل الجوية في الهواء في الظروف المحيطة لمدة (24) ساعة قبل اختبار الخصائص المختلفة.

أجرى اختبار المسح المجهري الإلكتروني (SEM) بعد طلاء العينات بالبلاتين، فُحِصت الصور المورفولوجية السطحية لمركبات (PVC) عن طريق المسح المجهري الإلكتروني.

قاس الخصائص الميكانيكية الديناميكية لمركبات (PVC) عبر التحليل الميكانيكي الديناميكي. كما قام بإجراء اختبار الشد بمعدل mm/min (10) وفقًا لمعيار (ASTM D638) على العينات القياسية، تم تقييم قوة الصدم وفقًا للمواصفة (ASTM D4226).

تشير النتائج إلى أن الشكل السطحي لمادة (PVC) بدون (TiO_2) لم يظهر تغييرات حتى (960) ساعة، ولكنه أظهر سطحًا خشنًا وهشّاً بعد (1920) ساعة من التجوية المتسارعة. بالنسبة لمادة (PVC) المحمل بمادة (TiO_2)، لم يلُحظ أي تأثير كبير في الخصائص الميكانيكية بعد التجوية المتسارعة، على الرغم من التدهور الملحوظ الذي حدث في الطبقة السطحية. حُسّنت مقاومة العوامل الجوية مع زيادة نسبة (TiO_2) في مركبات (PVC) إذ حُدّد ذلك من خلال الأداء الميكانيكي. على الرغم من أن جسيم (TiO_2) الموجود في مصفوفة (PVC) يعمل كمحفز ضوئي لتعزيز تدهور السطح، إلا أنه يمنع التقصف، ويؤخر انخفاض الخواص الميكانيكية الناتجة عن عملية التجوية المتسارعة.

١١- درس (Michael Schiller) (2015) [3] المواد المضافة إلى مادة (PVC) حيث استعرض انواع المواد المضافة (تصنيع، خواص، استعمالات) كما توقع نسب المواد المضافة لمادة (PVC) المستعملة في عدة تطبيقات منها:

نسب المواد المضافة للأنابيب المستعملة في التمديدات الكهربائية:

- phr (100) [k = 65–68] (PVC).
- phr (0-10) مواد مالئة.
- phr (0-8) مقاومة الصدم (أكريليت أو CPE).
- phr (2,5-3,5) المثبتات العضوية/ مُثبتات الكالسيوم والزنك/ مثبتات الرصاص.
- **نسب المواد المضافة لأنابيب الصرف الصحي:**
- phr (100) [k = 65–68] (PVC).
- phr (5–15) مواد مالئة.
- phr (0–5) مادة مقاومة للصدم (أكريليت أو CPE).

أو

- phr (2,2–3,2) مُثبتات الكالسيوم والزنك/ مثبتات الرصاص.
- phr (8–12) مُثبتات الكالسيوم والزنك/مثبتات الرصاص/ مثبتات عضوية.

نسب المواد المضافة لعزل الكابلات.

- phr (100) [k = 65–71] (PVC) .
- phr (80–100) مواد مالئة.
- phr (50–60) phthalate.
- phr (2,5–5) مثبتات الكالسيوم والزنك/ مثبتات الرصاص.

١٢- درس (Hussein Ali Shnawa) (2016) [64] إمكانات(tannins) كمادة مضافة حرارية مثبتة لكلوريد البولي فينيل، إذ قُيّم الاستقرار الحراري لمادة (PVC) في جو مؤكسد من خلال قياس الانسياب والتحليل الحراري الوزني. بالإضافة إلى ذلك، قيسَ تأثير هذا المركب الفينولي في الخصائص الحرارية الميكانيكية الديناميكية باستعمال التحليل الحراري الميكانيكي الديناميكي. كما قُدّرت مورفولوجيا سطح البوليمر بوساطة تقانة المسح المجهري الإلكتروني، يوضح الجدول (4–4) نسب المواد الداخلة في تركيب عينات (PVC).

الجدول (4–4) تركيبة عينات (PVC)

PVC samples	PVC compound	Tannins/ phr	DOP/ phr
PVC/0 phr tannins	100	0.0	10
PVC/0.5 phr tannins	100	0.5	10
PVC/1.0 phr tannins	100	1.0	10
PVC/2.0 phr tannins	100	2.0	10

درس الخواص الحرارية لمادة (PVC) المحتوية على (tannins) في وجود المثبت الحراري التجاري في هذه الدراسة. بشكل عام، تشير جميع النتائج إلى أن (tannins) يمكن أن يحسن بشكل طفيف نشاط المثبت الحراري وبالتالي الاستقرار الحراري لمادة (PVC)، والذي يرجع بشكل أساسي إلى عمل (tannins) كمضادات للأكسدة.

أظهرت النتائج أن إضافة (tannins) يمكن أن تضفي ثباتًا إضافيًا ومرونة لمركب (PVC)، ويمكن أيضًا الاستنتاج أن (tannins) لم تسبب أي انخفاض في الاستقرار الحراري لمادة (PVC) في أثناء الخلط الحراري والقولبة الحرارية عند(200–165) درجة مئوية على التوالي.

١٣- درس (Aran Asawakosinchai) (2007) [65] مثبتات الحرارة العضوية للبولي فينيل كلوريد (PVC) حيث تم فحص قدرة إعادة التدوير، والخصائص الميكانيكية والحرارية لمادة (PVC) مع مثبتات الحرارة العضوية، مثل اليوراسيل (DAU) والأوجينول، إذ استعمل الباحث مادة (PVC) صنف K–66 . المواد المضافة لمركب (PVC) هي كربونات الكالسيوم كمواد مالئة، في حين تم استخدام الرصاص، (Ca / Zn)، المثبت العضوي (OBS) والمثبت العضوي اليوراسيل والأوجينول. كمثبتات الحرارة.

حُضّرت مركبات (PVC) من راتينج (PVC)، وكربونات الكالسيوم phr(10)، وكل من المثبت الحراري phr(0.3)، والرصاص، (Ca / Zn)، و (OBS)، و (DAU)، والأوجينول لفحص مدة التثبيت، وتغير اللون، والخصائص الميكانيكية. أُعيدت عملية إعادة تدوير العينات (5) مرات إذ أُجريت مجموعة من الاختبارات، درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg) وخاصية مقاومة الحريق بالإضافة إلى الشد والانحناء. تم الحصول على (PVC) مستقر مع (DAU) والأوجينول لتوفير خصائص شد وانحناء أفضل مع مثبتات الحرارة متعددة المكونات كما هو موضح في الجدول (4–5).

الجدول (4–5): خصائص الشد والانحناء لمادة (PVC) مع أنواع مختلفة من مثبتات الحرارةphr (0.3) عند درجة حرارة معالجة تبلغ (180) درجة مئوية.

PVC samples	σ_t, MPa	E_t, GPa
PVC/lead	52.5 ± 1.6	1.49 ± 0.06
PVC/(Ca/Zn)	52.7 ± 1.1	1.47 ± 0.04
PVC/OBS	52.6 ± 1.5	1.49 ± 0.05
PVC/DAU	56.5 ± 1.6	1.61 ± 0.05
PVC/eugenol	57.2 ± 0.7	1.62 ± 0.04

١٤-صنّعت (Sihama I. Al-Shalchy) وآخرون (2020)[66] وقيّمت الخصائص الميكانيكية لثلاثة أنواع من الخلطات البوليمرية والمركبات البوليمرية. حُضّرت المجموعة الأولى من (بولي فينيل كلورايد: بولي بروبيلين (PVC: PP)) بنسب مختلفة من البولي بروبلين (15-10-5).
حُضّرت المجموعة الثانية بإضافة ethylene propylene diene monomer (1)% (EPDM) إلى عينات المجموعة الأولى. وبالمثل، حُضّرت المجموعة الثالثة بإضافة (1)% acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) إلى عينات المجموعة الأولى.

حُضّرت جميع العينات بتقانة المزج المصهور باستعمال آلة بثق ثنائية اللولب. تم تعزيز العينة المثلى من المجموعات الثلاث بنسب مختلفة من جزيئات ثاني أُكسيد التيتانيوم (TiO_2) النانوية.

تظهر نتائج الخواص الميكانيكية أن مزيج البوليمر (PVC-PP-EPDM) له قيم أعلى في مقاومة الانضغاط ومعامل الانحناء وقوة الصدم، في حين أن مزيج البوليمر (PVC-PP-ABS) له قيم أعلى في مقاومة الانحناء. كانت أعلى قيمة لمقاومة الانحناء (13.2 Mpa) لمزيج البوليمرات الثلاثية (94%PVC , 5%PP , 1%EPDM)، بينما أعلى قيمة لمقاومة الانحناء كانت Mpa (78) لمزيج البوليمر الثلاثي (94% PVC, 5%PP, 1%ABS).

أدت إضافة جزيئات (TiO_2) النانوية إلى تحسين الخواص الميكانيكية للمركبات المحضرة.

كما أشار تحليل المورفولوجيا إلى أن المركبات لها تكوين هيكل متجانس، نتيجة للكفاءة العالية لكل من جسيمات (TiO_2) النانوية و (EPDM).

١٥-راجع (Abdallah S. Elgharbawy) (2022) [67] إضافات (الملدنات والمثبتات والمواد المالئة ....) وتطبيقات البولي فينيل كلوريد، وطلب التوسع في الأبحاث للتحقيق في صناعة مادة (PVC) والتوسع في استعمالاتها.

٤-٢-الخلاصة:

تُعدّ مادة ثاني أُكسيد التيتانيوم (TiO_2) من أكثر المواد المضافة أهمية بالنسبة لمادة (PVC) المستعملة في التطبيقات المعرضة للهواء الطلق نظرًا لامتصاصها الممتاز للأشعة فوق البنفسجية. بالنسبة لمعظم التطبيقات، تم استخدام (TiO_2) لتحسين مظهر ومتانة منتجات (PVC).

درس عدد قليل من الباحثين نواتج التحلل وآليات الأكسدة الضوئية لمضافات (PVC) المدمجة تحت ظروف التجوية المختلفة، تتضمن الدراسة الحالية تأثير نسبة إضافة مادة (TiO_2) إلى مادة (PVC)

المستخدمة في صناعة الأنابيب من حيث شكل السطح، والخصائص الميكانيكية والحرارية وذلك في أثناء عملية التجوية المتسارعة.

كما تُعدّ مادة أُكسيد المغنيزيوم من المواد المهمة التي تعطي مادة (PVC) مقاومة صدم عالية وبالتالي قدرة أكبر على مقاومة الأحمال الخارجية والصدمات اثناء النقل والتركيب وفي فترة الاستثمار أيضاً.

الفصل الخامس

(المواد والتجهيزات والاختبارات)

٥-١-المواد المستخدمة البحث (Materials) :

٥-١-١-البولي فينيل كلوريد (PVC):

عبارة عن مسحوق أبيض اللون كوري المنشأ صنع شركة SEUNGJIN ENTERPRISE ، الصيغة الجزيئية $(C_2H_3Cl)_n$)، الكثافة $0.98\ g/cm^3$ ، مقاومة الانضغاط (87.5) Kgf/cm^2 الحرارة النوعية cal/cm (0.25–0.4) ، درجة حرارة الاستعمال العظمى–(80 , $104)C^o$ يوضح الشكل (5–1) ريزين البولي فينيل كلوريد (PVC).

الشكل (5–1): ريزين البولي فينيل كلوريد (PVC)

٥-١-٢-ثاني أُكسيد التيتانيوم (TiO_2):

عبارة عن مسحوق أبيض كوري المنشأ، صنع شركة (JAEWOO ENPLA)، كثافته (4,23) g/cm^3، نقطة انصهاره C^o(1843)، نقطة الغليان C^o(2972)، يستعمل (TiO_2) كمادة مقاومة لأشعة الشمس، الشكل (5–2) ثاني أُكسيد التيتانيوم (TiO_2).

الشكل (5–2): ثاني أُكسيد التيتانيوم (TiO_2).

٥-١-٣-أكسيد المغنزيوم (MgO) :

عبارة عن مادة صلبة بلورية بيضاء غير عضوية، المنشأ مصر، صنع شركة الوطني، الوزن الجزيئي g/mol (40.304)، الكثافة g/cm^3 (3.581) . الشكل(5-3) : أكسيد المغنزيوم MgO .

الشكل (5-3): أكسيد المغنيزيوم (MgO).

٥-١-٤-كربونات الكالسيوم ($caco_3$):

مسحوق أبيض ناعم، البلد المنشأ سورية، الشركة المصنعة الثجاج للصناعات الكيميائية، الكثافة g/cm^3 (2,711)، نقطة الانصهار C^o (1339)، الكتلة المولية g/mol (100,08). يوضح الشكل (5-4) كربونات الكالسيوم ($CaCo_3$).

الشكل (5-4): كربونات الكالسيوم ($CaCo_3$)

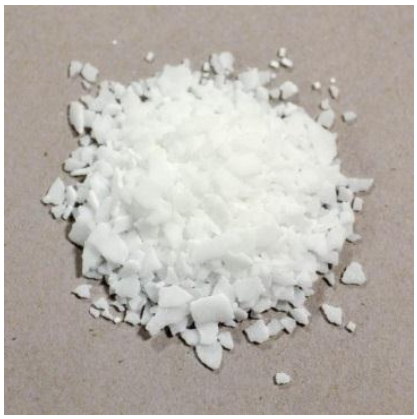
٥-١-٥- مادة مثبتة KN 500 stabilizer:

عبارة عن مسحوق أبيض كوري المنشأ، الشركة المصنعة (DANSUK)، النوع KN 500 الموضح في الشكل (5-5) مناسب كمادة مثبتة في صناعة أنابيب (PVC).

الشكل (5-5): مادة مثبتة (stabilizer).

٥-١-٦-حمض الشمع Stearic Acid :

ماليزي المنشأ، الشركة المصنعة (KLK OlEO) ذو مظهر حبيبي اللون كما هو موضح في الشكل (5-6)، درجة النقاء (99.2%)، نسبة اليود (max 0.8%)



الشكل (5-6): حمض الشمع (Stearic Acid).

٥-١-٧- شمع البارافين (paraffin wax) :

صيني المنشأ الشركة المصنعة **(Beijing Dongke United Technologies)** تتراوح درجة الانصهار ما بين C^o(56-58). الكثافة g/cm^3 (0,9). ينصهر شمع البارافين في الإسترات، والإيثر، والبنزين، ولا يذوب في الماء. يتميّز شمع البارافين بسرعة اشتعاله. يوضح الشكل (5-7) شمع البارافين المستعمل.

الشكل (5–7) : شمع البارافين (paraffin wax).

٥–١–٨– الملدن Plasticizer :

زيت ثنائي أوكتيل فتالات (Dioctyl Phthalate) المعروف (DOP) صيغته الكيميائية ($C_{24}H_{38}O_4$) ، صيني المنشأ ، صنع شركة (Zhengzhou San Techchem) سائل شفاف اللون كما هو موضح في الشكل (5–8)، كثافتهg/cm^3 ((0,988) النقاوة (Min 99.5%) نقطة الوميض (Min 196 C^0) .

الشكل (5–8): زيت (DOP).

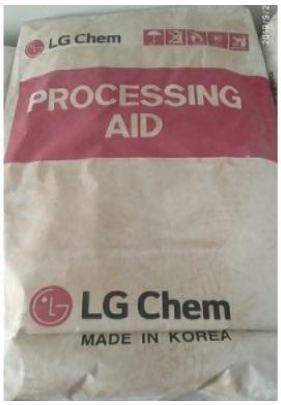
٥–١–٩– الكربون الأسود (هباب الفحم) Carbon Black N550 :

عبارة عن مسحوق أسود كما هو موضح في الشكل (5–9) يستخدم كصبغة لإعطاء المنتج اللون الرمادي أوكراني المنشأ، الشركة المصنعة (Jsc S. Carbon Black Chemical Plant). درجة النقاء % (99)، الكثافة g/cm^3 (0.3)، نسبة الرماد الأعظمية %(0.5) .

الشكل (5–9): هباب الفحم (الكربون الأسود).

٥-١-١٠- مادة مساعدة (Processing aid) :

يتم إضافته كمادة مساعدة في أثناء عملية المعالجة، عبارة عن مسحوق أبيض كما هو موضح بالشكل (5–10)، كوري المنشأ، الشركة المصنعة (LG Chem).



الشكل (5–10): المادة المساعدة لعملية التصنيع (Processing aid).

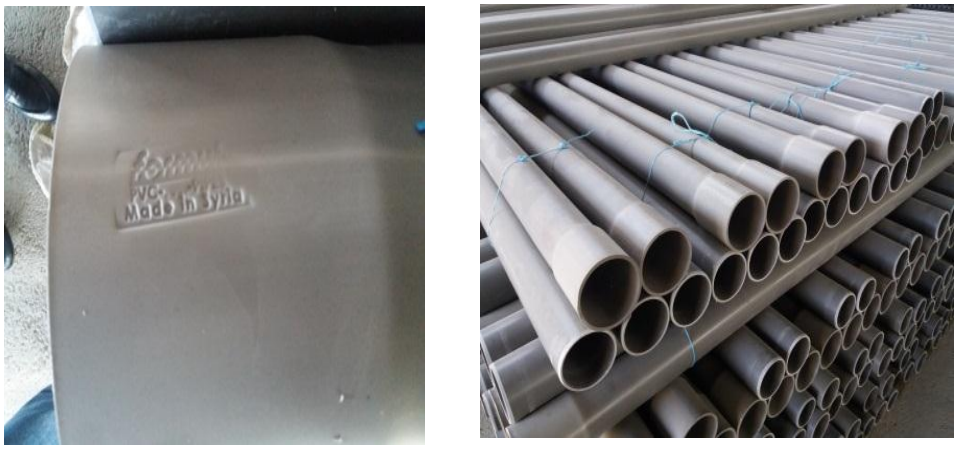
٥–١–١١–البولي إيثيلن المكلور(CPE):

مسحوق أبيض، غير سام، مقاومته الكيميائية عالية، يضاف إلى مادة (PVC)، لإعطائها صفة المتانة.

٥–٢–تحضير العينات:

حُضِّرت العينات الموضحة في الشكل (5–11) بقطر mm (75) سماكةmm(3)، وفق المواصفة الألمانية (DIN 8062) و المواصفة (ASTM D-17855) بنسب خلط كما هو

موضح في الجدول (5-1) باستعمال آلة إنتاج أنابيب ذات منشأ صيني، الشركة المصنعة (zhangjiagang Faygo Union Science Co)، الموضحة بالشكل (5-12) والموجودة في معمل (Formul) لإنتاج أنابيب (PVC) و(PPR) مدينة عدرا الصناعية – ريف دمشق .



الشكل (5-11): إنتاج شركة (Formul).

الشكل (5-12): آلة إنتاج أنابيب (PVC).

قبل عملية الإنتاج خُلِطت المواد بالنسب المحددة في الجدول (5-1) بوساطة خلاط خاص ذي منشأ صيني، الشركة المصنعة (zhangjiagang Faygo Union Science Co) والموضح في الشكل (5-13) حيث تبلغ سَعَة الخلاط العظمة Kg (500)، سرعة دوران محور الخلاط rpm (900)، تمت عملية الخلط لمدة ساعتين تقريباً حيث تستمر عملية الخلط حتى تصبح درجة حرارة المزيج C^0 (120) تقريباً، وعند الوصول إلى درجة الحراة المطلوبة ينقل الخلاط أوتوماتيكياً الخليط إلى وعاء التبريد حتى تصبح درجة حرارته C^0 (70) ومن ثم يُخرج الخليط .

الشكل (5-13): الخلاط (مازج المواد الاولية).

أُبقيت الخلطات لمدة 24 ساعة بعد عملية تصنيعها، وذلك من أجل تبريدها بالإضافة إلى إتمام عملية البلمرة بشكل كامل، ومن ثم صُنّعت العينات على شكل أنابيب.

الجدول (5-1): نسب المواد المضافة في كل خلطة مع إضافة مادة (TiO_2) ومادة (MgO):

رقم العينة	0	1	2	3	4	5	6
PVC-K(67)%	75.785	75.285	74.285	73.285	72.285	71.285	70.285
Stabilizer%	3	3	3	3	3	3	3
Steric acid%	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
PE wax%	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Processing aid%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Ca Co_3%	15	15	15	15	15	15	15
CPE%	5	5	5	5	5	5	5
Carbon Black%	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
إضافة **TiO_2** في المرحلة الاولى							
TiO_2%	0	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	5.5
إضافة MgO في المرحلة الثانية							
MgO%	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3
إضافة MgO , TiO_2 في المرحلة الثالثة							
TiO_2%	0	0.5	1	2	3	4	-
MgO%	0	0.5	1	2	3	4	-

٥-٣-تعريض العينات للأشعة الفوق بنفسجية (UV):

عُرِّضت العينات التي أُنتجت بنسب مختلفة من المواد المضافة إلى الأشعة فوق البنفسجية (UV) (ultra violet) بوساطة جهاز التقادم (ageing) أو ما يعرف التجوية المسرعة، الموضح بالشكل (5-14)، ذي منشأ صيني الشركة المصنعة (GAOGE) والموجود في مخبر البولميرات في مركز الأبحاث والاختبارات الصناعية، وفق المواصفة (ISO 4892) و(ASTM D4329-99)

الشكل(5-14): جهاز التقادم.

حيث وضِعَت العينات والتي يبلغ عددها (18) عينة بطول متر تقريباً لكل عينة ضمن الجهاز لمدة (35) يوم أي ما يعادل (32) سنة في الظروف الطبيعية(بحسب خواص الجهاز) حيث تتعرض العينات إلى أشعة (UV) باستعمال أنابيب فلوريسنت والتي تصدر أشعة (UV) ذات طول موجي (313-270) نانو متر بالإضافة إلى تيار من الهواء وبخار الماء حيث يُنتَج الإشعاع من مصباح الفلورسنت عن طريق إعادة انبعاث أطياف الطول الموجي الطويل من مصدر بخار الزئبق منخفض الضغط. ويتحقق ذلك من خلال طلاء الفوسفور على السطح الداخلي للمصابيح. يمكن أن يختلف التوزيع الطيفي للضوء المشع بوساطة الأنابيب وفقًا لنوع الأنبوب المستعمل.

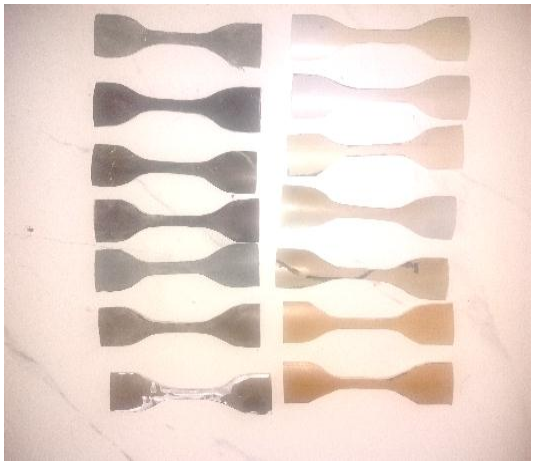
يمكن استعمال أنابيب (UV-B) ذات طول موجي (313) نانومتر، والتي تسرع عملية التحلل. ومع ذلك، فإنها تنقل أيضًا إشعاعات مكثفة أقل من (270) نانومتر، والتي لا توجد في الإشعاع الشمسي، ويمكن أن تؤدي إلى تدهور غير موجود في الخدمة العادية.

٥-٤-الطرائق التجريبية

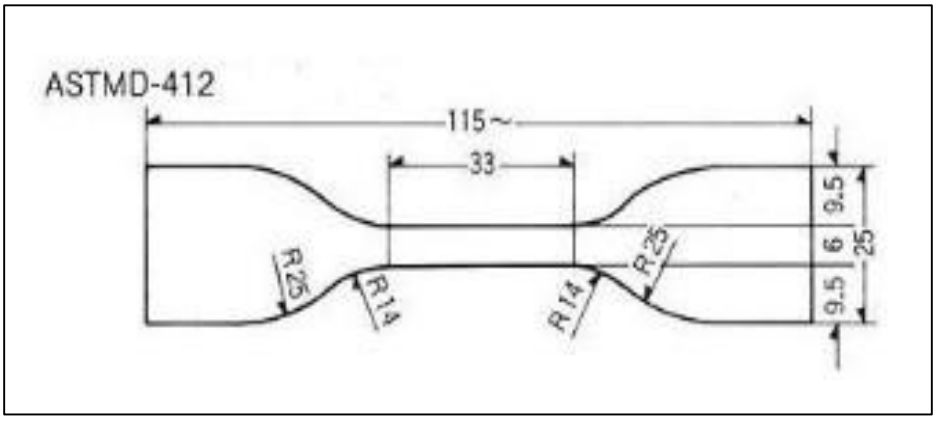
٥-٤-١- القياسات الميكانيكية (Mechanical measurements)

١- اختبار الشدّ (Tensile Test) :

حُضِرت عينات الشد الموضحة في الشكل (5-15)، وفق المواصفة (ASTMD-412) والتي تحدد أبعاد العينة، كما هو موضح في الشكل (5-16)، طُبّقت التجربة بسرعة شد (5) mm/min وتحديد قيمة إجهاد الشد والاستطالة الناتجة لكل عينة.



الشكل (5-15): عينات الشد المقتطعة من الأنابيب.



الشكل (5-16): أبعاد عينة الشد وفق المواصفة (ASTM D-412).

أُجرِيَ اختبار الشد والاستطالة في مخبر المواد البلاستيكية ضمن كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية (جامعة دمشق)، باستخدام جهاز ألماني الصنع (Test -114) الموضح في الشكل (5-17).

الشكل (5-17): جهاز اختبار الشد.

٢- اختبار الصدم (الأوزان الساقطة):

الغرض منه التأكد من قدرة تحمل الأنبوب لصدمة من كتلة محدده ساقطة من ارتفاع محدد باستعمال جهاز اختبار الصدم (الأوزان الساقطة)، صيني المنشأ الموضح في الشكل(5-18) والموجود في معمل طوبى بلاست لصناعة أنابيب (PVC) إذ أُجرِيَ الاختبار وفق المواصفة (ISO 9854: 2010)، وذلك وفق المراحل الآتية:

الشكل (5-18): جهاز اختبار الأوزان الساقطة

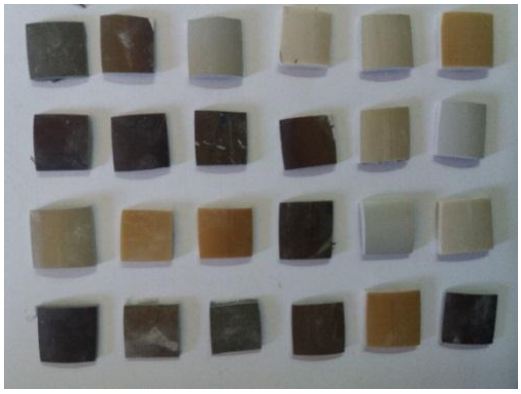
- أُخذِت عينات من الأنابيب المنتجة بطول 20 سم، ورسم 14 خطاً موازياً لمحورها على محيط العينة.
- ضُبِطَ الجهاز بحيث يسمح للرأس الضاربة ذات الوزن (2)kg بالسقوط الحر من ارتفاع 2 متر على العينة .
- توضع العينة على قاعدة التثبيت (حرف v) بحيث يكون أحد تلك الخطوط في أعلى الانبوب.

– إجراء الاختبار، وذلك بالسماح للوزن الساقط بالاصطدام بالعينة، وفى حالة عدم حدوث شرخ، تدار العينة بحيث يأخذ الخط الثاني الوضع الأعلى للعينة ، تكرر هذه العملية إلى أن تنتهى الخطوط أو تنكسر العينة.

٣- اختبار القساوة (Hardness Test):

أُجريَ اختبار القساوة وفقاً للمواصفة (DIN-53505) عند درجة حرارة الغرفة، وذلك باستعمال جهاز (Digital Shore Hardness Tester)، صنع شركة (Zwick) الألمانية الموضح في الشكل (5–19)، أبعاد عينة الاختبار mm (3*40*40)الموضحة في الشكل (5–20)، يظهر جهاز الاختبار قيمة القساوة الناتجة عن غرز إبرة معيارية في اختبار القساوة، تم تكرار التجربة خمس مرات لكل عينة، وأخذ المتوسط الحسابي لمجموع القراءات.

الشكل (5-19): جهاز اختبار القساوة



الشكل (5-20): عينات اختبار القساوة.

٤-اختبار الضغط الداخلي (Internal pressure test):

يهدف هذا الاختبار إلى معرفة مدى تحمل الأنبوب للإجهادات الناتجة عن الضغط الداخلي في درجات حرارة مختلفة خلال فترات زمنية مختلفة وفقاً للمواصفة (T8252 ISO1167)، استُعمِل جهاز الضغط الداخلي نوع (JINHAIHU)، ذو منشأ صيني، حيث يوضح الشكل (5-21) جهاز الضغط، وكما يوضح الشكل (5-22) عينة الضغط.

الشكل (5-21) جهاز اختبار الضغط.

الشكل (5-22): عينة اختبار الضغط الداخلي.

- أُخذِت عينة من الأنبوب بطولCm(86) وقطر mm(75).
- نُظّفت العينة من المواد والشوائب العالقة بها (من الشحوم أو الزيوت) و ذلك باستخدام الماء وقطعة قماش (يجب أن تكون العينة متساوية، وليس بها أي حواف مدببة أو خدوش).
- تم قياس القطر الخارجي لكل عينة بالإضافة إلى السماكة حيث تم تسجيل أقل سماكة.
- أُحكم إغلاق نهايتي العينة بوساطة غطاء معدني محكم الإغلاق، إذ تُغمر في الحوض

الخاص بالضغط عند درجة الحرارة التي سوف يجرى عندها الاختبار وإبقاؤها عند درجة الحرارة المطلوبة لمدة لا تقل عن ساعة قبل رفع الضغط عنها .

- طُبّق ضغط داخليbar(35) لمدة ساعة كاملة عند درجة حرارة ^{o}(60) وفقاً للمواصفة المستعملة في هذا الاختبار.

- حُسِب ضغط الاختبار المطلوب من المعادلة الآتية:

$$P = \frac{2\sigma S}{D - S}$$

P: ضغط الاختبار[mPa]. S: أقل سماكة موجود بالعينة[mm].

D: القطر الخارجي للعينة[mm]. σ: إجهاد الضغط [mPa]

ملحوظة:

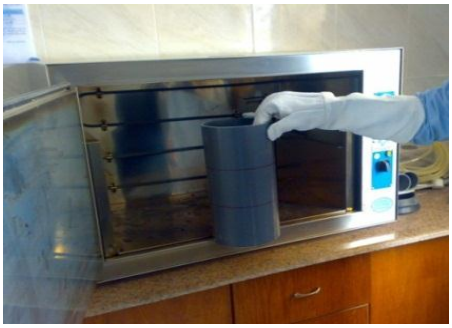
١- يجب ألا يزيد الضغط على (2%) ± من قيمته .

٢- يجب أن تجتاز العينة الاختبار تحت الضغط المطلوب في الزمن المحدد دون حدوث أي تسريب أو تحطم للعينة.

٥-٤-٢-القياسات الحرارية (Thermal measurements)

١- اختبار الارتداد الطولي (الأثر الحراري Thermal test):

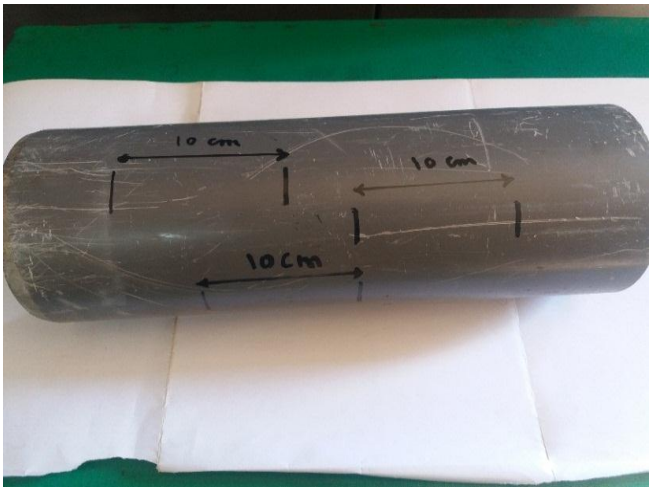
الغرض من هذا الاختبار معرفة تغير طول العينة بعد تعرضها للحرارة. بحيث لا تزيد النسبة المئوية للتغير في طول العينة على %(5). ويجب ألا تظهر أي تشققات أو أي فجوات أو أي تشوهات على الأنبوب إذ أُستعمل في هذا الاختبار وفق المواصفة القياسية السورية (465) فرن حراري، نوع (Dipl.Lng.W.Ehret GmbH) الموضح في الشكل (5-23).



الشكل (5-23): الفرن الحراري.

خطوات اختبار الأثر الحراري:

- أُخِذت عينة من الأنابيب المنتجة بطول Cm(20).
- وضِـــعَت علامتان عرضـــيتان متوازيتان على العينة بحيث تكون المســـافة بين العلامتين Cm(10) وذلك بقلم رفيع على أربع مناطق على مدى قطر الأنبوب، كما هو موضـــح في الشكل (5-24).
- وضِعَت العينة بالفرن الحراري عند درجة حرارة C^o (110) درجة مئوية، تُرِكَت العينة بالفرن لمدة (60) دقيقة، كما هو محدد في المواصفة.



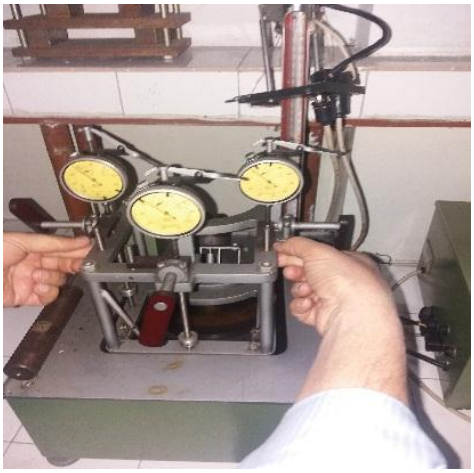
الشكل (5-24):عينة اختبار الأثر الحراري

٢-اختبار درجة حرارة التلدين (نقطة فيكات)(VICAT Softening):

الغرض من هذا الاختبار: هو تحديد درجة حرارة التلدّن للمواد التي ليس لها نقطة انصهار محددة، مثل البلاستيك وتستعمل من اجل مقارنة الخصائص الحرارية للمواد المختلفة. تُعّين على أنها درجة الحرارة التي تُختَرق فيها العينة إلى عمق mm(1) بوساطة إبرة ذات نهاية مسطحة ذات مقطع

عرضي دائري أو مربعmm^2(1). بالنسبة لاختبار Vicat A، تُستعمل حمولة N (10). بالنسبة لاختبار Vicat B، يكون الحمل N (50).

أُجريَ الاختبار وفق المواصفة (ASTM D 1525) باستعمال جهاز من إنتاج شركة (Ualitest)، موديل (HV−3000) والموضح في الشكل (5−25)، حيث تم اعتماد حمولة N (10) وارتفاع تدريجي للحرارة بمعدل C^o/h(60) .



الشكل (5-25): جهاز اختبار درجة حرارة التلدّن (Vicat Softening).

الفصل السادس

(النتائج ومناقشتها)

نتائج الاختبارات ومناقشتها

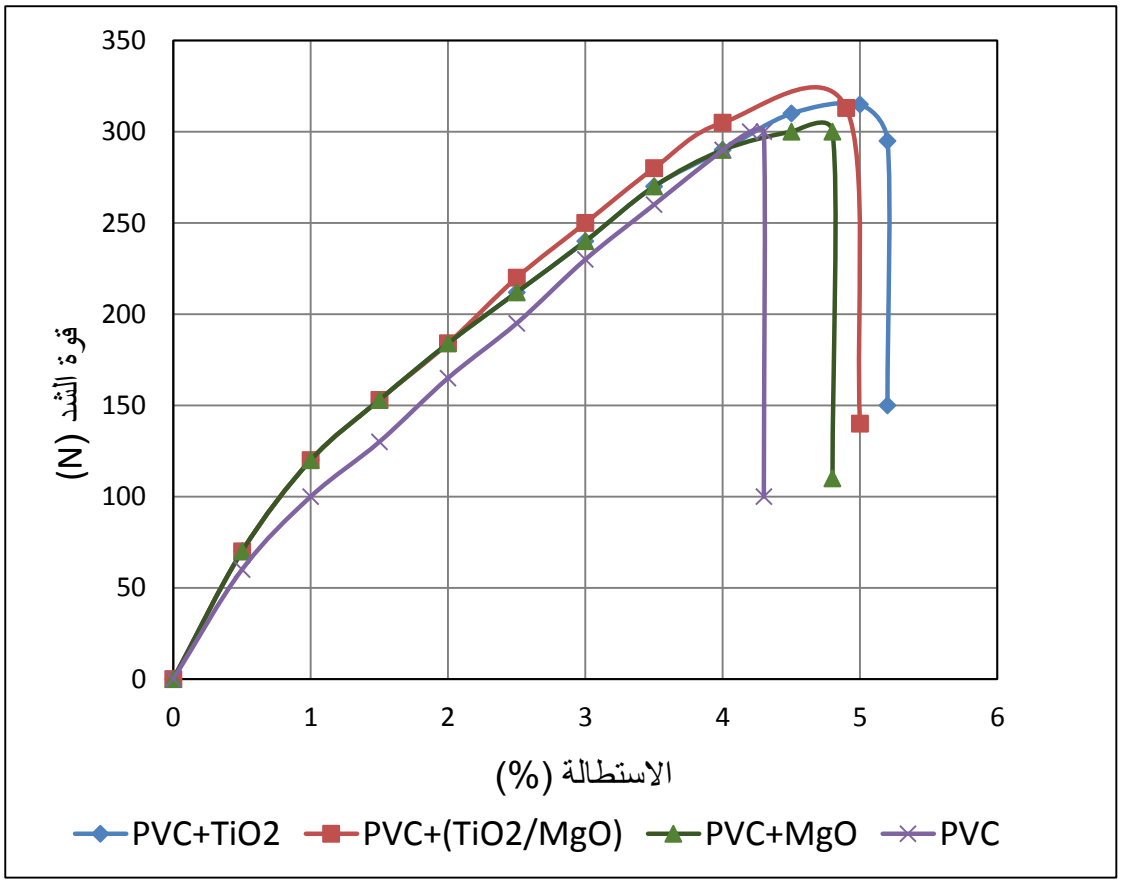
(Test results and discussion)

٦-١- نتائج الخواص الميكانيكية (Mechanical properties):

٦-١-١- نتائج اختبار الشد والاستطالة:

١- خواص الشد (tensile strength):

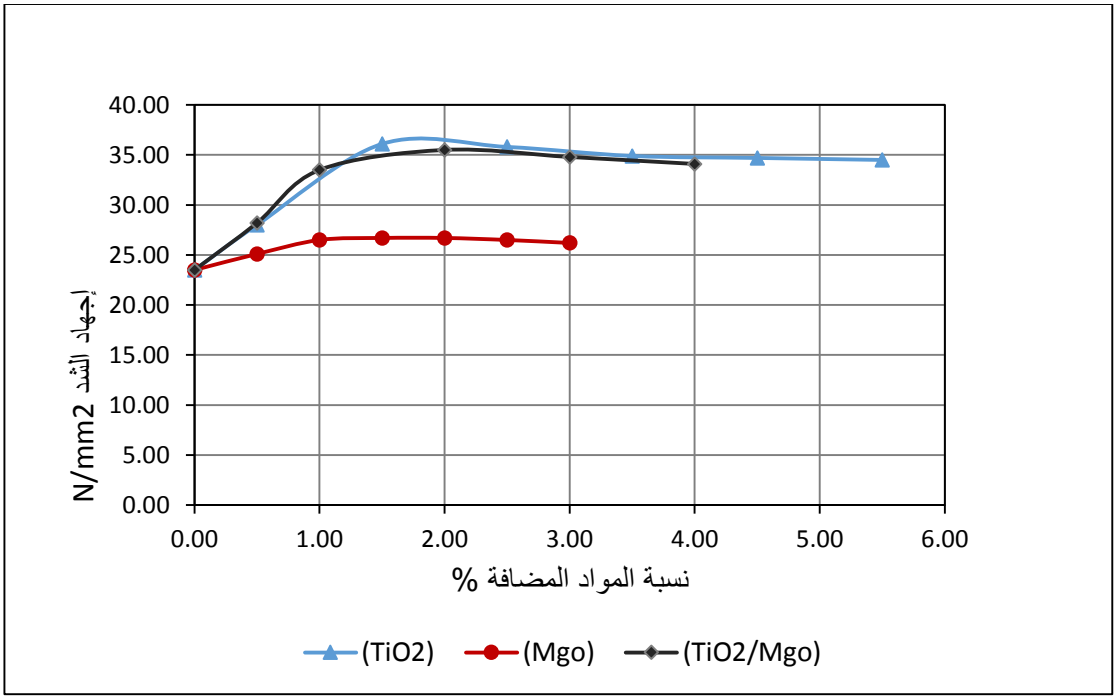
يوضح الجدول (6-1) نتائج اختبار الشد والاستطالة، كما يوضح الشكل (6-1) نماذج لمخطط الشد والاستطالة لعينات (PVC) محملة بمادة (TiO_2)،(MgO) وبنسب مختلفة حيث تتأثر قوة الشد لمادة (PVC) المعرضة لأشعة الشمس، وذلك تبعاً لتغلغل الأشعة فوق البنفسجية (UV) الناتجة عن أشعة الشمس في البنية الداخلية، فعند ازدياد عمق التغلغل تنقص مقاومة إجهاد الشد.



الشكل (6-1): مخطط الشد والاستطالة لعينات (PVC) محملة بمواد (MgO) (TiO_2).

إذ نجد من الشكل أن العينات التي تحتوي على (TiO_2) ذات استطالة أكبر ومقاومة شد عالية.

كما يوضح الشكل (6-2): تغير قيمة إجهاد الشد عند الانقطاع بتغير نسبة إضافة كلٍّ من المواد (TiO_2) (MgO) (TiO_2/MgO) على النحو الآتي:



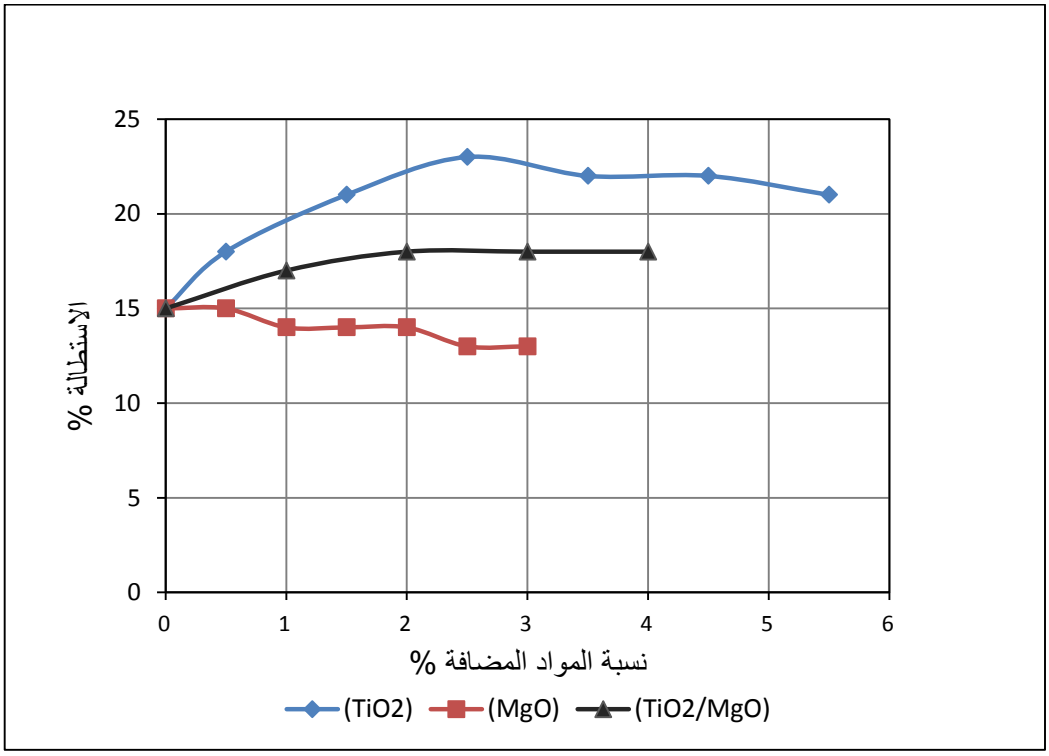
الشكل (6-2): العلاقة بين نسبة المواد المضافة (TiO_2/MgO)(MgO) (TiO_2) وإجهاد الشد عند الانقطاع.

- عند النسبة % (0) من مادة (TiO_2)،(MgO) كانت أخفض قيمة لمقاومة الشد، ويعود ذلك لقوة تأثير الأشعة فوق البنفسجية وتغلغلها بشكل كبير إذ تتشكل الجذور الحرة بشكل أكبر ولمسافة أعمق داخل السطح مما يؤدي إلى انقطاع في السلاسل العملاقة للبوليمير وبالتالي تراجع في الخصائص الميكانيكية.
- عند نسبة إضافة % (0.5) من مادة (TiO_2) يُلحظ ازدياد مقاومة الشد، ويعود سبب ذلك إلى منع استمرار تغلغل أشعة (UV) إلى مسافة أعمق وبالتالي الحدّ من تشكل الجذور الحرة.
- عند النسبة % (1.5-2.5) من مادة (TiO_2) فإن مقاومة الشد تزداد بشكل أكبر، ويعود ذلك إلى الدور الأكبر الذي تقوم به جزيئات (TiO_2).
- عند نسبة إضافة (2.5-5.5%) من مادة (TiO_2) تبدأ مقاومة الشد بالانخفاض بشكل تدريجي، ويعود سبب ذلك إلى تشكل كتل من (TiO_2) تؤدي الى إضعاف الروابط العرضية بين سلاسل البوليمير بالإضافة الى تراجع دور (TiO2) في تبديد طاقة أشعة (UV) مما يؤدي الى تغير في البنية (كهجرة الملدنات) بالتالي تراجع في الخصائص الميكانيكية.

- كما أن إضافة (MgO) كان لها تأثير منخفض، مقارنةً بإضافة مادة (TiO_2) يعود ذلك إلى عدم قدرة (MgO) على إيقاف تغلغل أشعة (UV)، ومنع حدوث تفاعلات تفكك السلاسل وتشكل الجذور الحرة.
- أما عند إضـــافة (TiO_2/MgO)، فإن مقاومة تأثير أشـــعة (UV) في مادة (PVC) كان أفضل من إضافة (MgO) لوحده، بسبب دور (TiO_2).

٢- الاستطالة عند الانقطاع (Elongation at break %):

يوضح الشكل(6-3) العلاقة بين الاستطالة عند الانقطاع ونسبة المواد (MgO) (TiO_2) (TiO_2/MgO) المضافة إلى مادة (PVC).



الشكل (6-3): العلاقة بين الاستطالة عند الانقطاع ونسبة المواد (MgO) (TiO_2) (TiO_2/MgO) المضافة إلى مادة (PVC).

يُلحظ من الشكل أن الاستطالة تزداد بشكل تدريجي بسيط مع ازدياد نسبة مادة (TiO_2) حتى نسبة إضافة %(0-2.5)، ويعود ذلك إلى مقاومة تأثير الأشعة فوق بنفسجية (UV) والحفاظ على السلاسل العملاقة والروابط العرضية للبوليمير ومنع تشكل الجذور الحرة ، ومن ثم تبدأ الاستطالة بالانخفاض التدريجي حتى نسبة إضافة %(5.5) ويعود سبب ذلك إلى تكتل الكمية الإضافية من (TiO_2).

كما يُلحظ عند إضافة مادة (MgO) انخفاض الاستطالة بشكل تدريجي حتى نسبة إضافة %(3)، ويعود سبب ذلك إلى عدم قدرة مادة (MgO) على منع تغلغل أشعة (UV)وتفكك الروابط العرضية والسلاسل العملاقة للبوليمير.

أما عند إضافة الخليط (TiO_2/MgO) إلى مادة (PVC) فان الاستطالة تزداد حتى نسبة إضافة (2/2) ومن ثم تحافظ على الاستطالة ويعود سبب ذلك إلى تأثير (TiO_2).

الجدول(6-1) : نتائج اختبار الشد والاستطالة لعينات (PVC) مضافاً إليها (MgO) (TiO_2) (TiO_2/MgO):

(TiO_2)%	0	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5
إجهاد الشد N/mm^2	23,5	28	36,1	35,8	34,9	34,7	34,5
الاستطالة %	15	18	21	23	22	22	21
(MgO)%	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3
إجهاد الشد N/mm^2	-	25,1	26,5	26,7	26,7	26,5	26,2
الاستطالة %	-	15	14	14	14	13	13
(TiO2)(MgO)%	0	0,5/0,5	1/1	2/2	3/3	4/4	-
إجهاد الشد N/mm^2	-	28,2	33.5	35,5	34,8	34,1	-
الاستطالة %	-	16	17	18	18	18	-

٦-١-٢- نتائج اختبار الأوزان الساقطة:

أظهرت نتائج الصدم، كما هو موضح بالجدول(6-4)، تفاوت قدرة العينات على تحمل الصدمات وذلك على النحو الآتي:

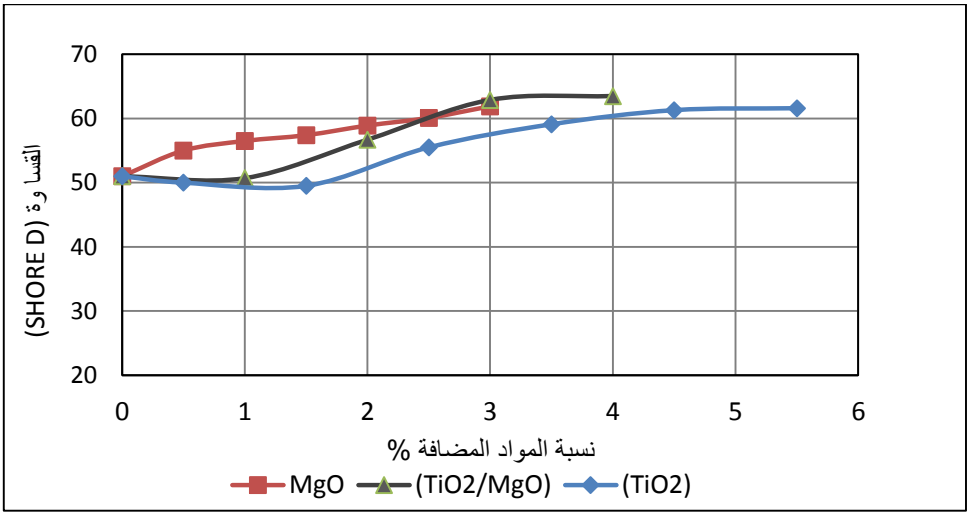
- العينات التي لا تحتوي على (TiO_2)، (MgO) تحطمت من الصدمة الأولى .
- عند إضافة (TiO_2) بنسب مختلفة، أظهرت العينة التي تحتوي على % (1.5-2.5)أكثر مقاومة للصدمات، حيث تحطمت العينات بعد الصدمة الخامسة، أما باقي العينات التي تحتوي على نسب أكبر تنقص مقاومتها للصدمات، ويعود سبب ذلك إلى تكتل جزيئات (TiO_2) واكتساب مادة (PVC) لصفة الهشاشة نتيجة هجرة الملدنات.

الجدول(6-2): عدد الصدمات التي تعرضت لها العينات قبل التحطم:

عينات تحتوي على(TiO_2)							
نسبة % TiO_2	0	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	5.5
عدد الصدمات	0	2	5	5	4	4	4
عينات تحتوي على (MgO)							
نسبة MgO%	0	0,5	1	1.5	2	2.5	3
عدد الصدمات	0	0	1	1	3	3	3
عينات تحتوي على (TiO2 / MgO)							
نسبة TiO_2 / MgO%	0.5/0.5	1/1		2/2		3/3	4/4
عدد الصدمات	2	3		4		4	4

٦-١-٣- نتائج اختبار القساوة :

تُعدّ القساوة من الخصائص الميكانيكية المهمة والتي تمكن المادة من الحفاظ على سطحها متماسكاً تحت تأثير الأحمال الخارجية، إذ تتأثر هذه الخاصية في مادة (PVC) بعدة عوامل أهمها المواد المضافة ونسبة إضافتها. ومن أهم هذه المواد الملدنات (plasticizer) التي تتأثر بأشعة الشمس على المدى البعيد وتنخفض نسبتها في المادة مما يؤدي إلى ازدياد صفة الهشاشة. يوضح الشكل (6-4) القساوة لعينات (PVC) محملة بنسب مختلفة من (TiO_2)، (MgO)،(TiO2/MgO) والمعرضة لأشعة (UV):



الشكل (6-4): القساوة لعينات (PVC) محملة بنسب مختلفة من (TiO_2)،(MgO) ، (TiO_2/MgO) والمعرضة لأشعة (UV).

يُلحظ من الشكل ازدياد قساوة العينات مع ازدياد نسبة إضافة كل من (TiO_2)، (MgO) ، (TiO_2/MgO) . العينات التي تحتوي على (TiO_2) أبدت قساوة منخفضة حتى نسبة %(2.5) ويعود سبب ذلك إلى منع تغلغل أشعة (UV) وبالتالي الحفاظ على بنية البوليمير من التحلل وفقد الملدنات .

أما العينات التي تحتوي على (MgO) تزداد فيها القساوة بزيادة نسبة إضافة هذه المادة، ويعود سبب ذلك إلى فقدان المواد الملدنة نتيجة تغلغل أشعل (UV) بالإضافة إلى أن مادة (MgO) تزيد من قساوة (PVC) بسبب زيادة الكتلة.

الجدول (6-4): قيم قساوة عينات(PVC) محملة بنسب مختلفة من (TiO2)، (MgO)، (TiO_2/MgO) والمعرضة لأشعة (UV).

(TiO_2)%	0	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	5.5
Shore D	51	50	49.5	55.5	59.1	61.3	61.6
(MgO)%	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3
Shore D	51	55	56.5	57.4	58.9	60.1	61.9
(TiO_2/MgO)%	0/0	1/1	2/2	3/3	4/4	-	-
Shore D	51	50.7	56.7	62.9	63.5	-	-

٦-١-٤- نتائج اختبار الضغط الداخلي :

بعد أن تم تطبيق الضغط الداخلي على عينات من مادة (PVC) محملة بنسب مختلفة من (TiO_2) و(MgO) و(TiO_2/MgO) ولمدة ساعة كاملة عند درجة حرارة C^o (60) ظهرت تشققات في جميع العينات عدا العينات التي تحتوي على نسبة%(2.5-1.5) مادة (TiO_2) و%(2/2) (TiO_2/MgO) .

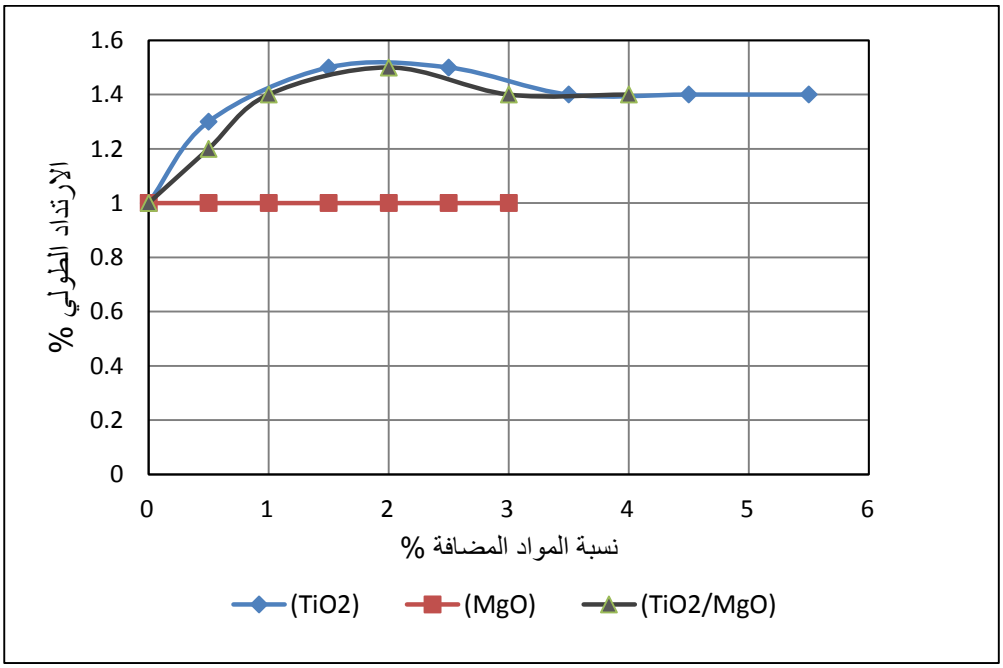
أما بالنسبة لباقة العينات فقد ظهرت بها شقوق وشروخ وانتفاخات حيث يوضح الشكل (6-5) أحد هذه العينات ويعود سبب ذلك الى اكتساب العينات لصفة الهشاشة.

الشكل (6-5): أحد العينات المتشققة نتيجة اختبار الضغط الداخلي.

٦-٢- نتائج القياسات الحرارية (Thermal measurement results):

٦-٢-١- نتائج اختبار الأثر الحراري:

يوضح الشكل (6-6) مقدار الارتداد الطولي الناتج عن الأثر الحراري الذي تعرض له عينات (PVC) المحملة بنسب مختلفة بالمواد (TiO2/MgO) (MgO) (TiO2) الموضحة في الجدول (6-5)، إذ أظهرت النتائج تفاوتاً في نسبة الارتداد الطولي لهذه العينات.



الشكل(6-6): الارتداد الطولي الناتج عن الأثر الحراري الذي تعرض له عينات (PVC) المحملة بنسب مختلفة بالمواد (TiO_2)(MgO)(TiO_2/MgO).

العينات التي تحوي (TiO_2) بنسبة % (1.5–2.5)كان الارتداد الطولي الناتج عن الأثر الحراري هو الأكبر حيث بلغت نسبة الارتداد الطولي % (1.5)، ويعود السبب في ذلك إلى أن العينات عند هذه النسب قاومت تغلغل أشعة (UV)، وعند وضع هذه العينات في فرن اختبار الأثر الحراري كان لهذه العينات النصيب الأكبر من الخسارة في البنية (خسارة المواد المضافة، تحلل البنية).

أما العينات التي تحتوي على (MgO) بنسبة % (0.5–3) كان الارتداد ثابتاً بنسبة (1%)، يعود السبب في ذلك إلى أن العينات خسرت الجزء الأكبر من بنيتها في مرحلة التعرض لأشعة (UV). كما أظهرت العينات التي تحتوي على (TiO_2/MgO) تفاوتاً في قيمة الارتداد الطولي، حيث ظهرت أكبر قيمة للارتداد الطولي عند نسبة تحميل %(2/2) وحيث بلغت قيمة للارتداد الطولي %(1.5)

الجدول (5–6): نتائج اختبار الأثر الحراري لعينات (PVC) مضافاً إليها (MgO) (TiO_2) (TiO_2/MgO) بنسب مختلفة:

(Tio_2)%	0	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	5.5
الارتداد الطولي %	1	1.3	1.5	1.5	1.4	1.4	1.4
(MgO)%	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3
الارتداد الطولي %	1	1	1	1	1	1	1
(TiO2/MgO)%	0	1	2	3	4	-	-
الارتداد الطولي %	1	1.5	1.7	1.6	1.5	-	-

٦-٢-٢- نتائج اختبار درجة حرارة التلدين (نقطة فيكات)(VICAT Softening):

يوضح الجدول (6–6) قيمة نقطة فيكات لعينات(PVC) محملة بنسب مختلفة من (TiO_2) و (MgO) (TiO_2/MgO) والمعرضة لأشعة (UV) ، إذ لُوحِظَ تفاوت كبير في درجة حرارة التلدين لجميع العينات مع ازدياد نسب المواد المضافة المذكورة سابقاً وذلك بسبب تأثير أشعة (UV) في العينات فعند ازدياد تأثير أشعة (UV) تزداد خسارة المواد الملدّنة وبالتالي زيادة في قساوة العينات .

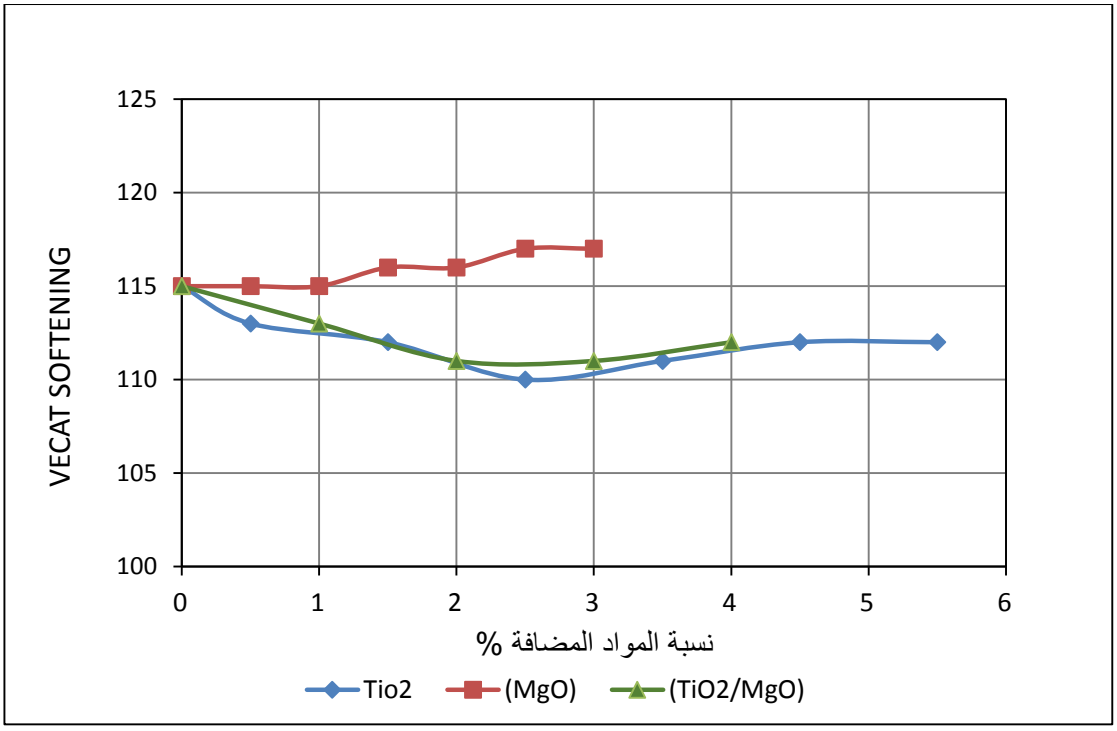
الجدول (6-6): قيمة نقطة فيكات لعينات(PVC) محملة بنسب مختلفة من (TiO_2) و(MgO) و(TiO_2/MgO) والمعرضة لأشعة (UV):

$(Tio_2)\%$	0	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	5.5
VICAT Softening C^o	115	113	112	110	111	112	112
$(MgO)\%$	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3
VICAT Softening C^o	115	115	115	116	116	117	117
$(TiO_2/MgO)\%$	0/0	1/1	2/2	3/3	4/4		
VICAT Softening C^0	115	113	111	111	112		

يُلحظ أن درجة حرارة التلدين للعينات التي لا تحتوي على (TiO_2) و(MgO) بلغت (115) درجة مئوية وذلك لعدم مقاومة مادة (PVC) لتأثير أشعة (UV) الضارة والتي ينتج عنها ازدياد في قساوة العينات، وذلك نتيجة فقد الملدّنات كما ازدادت درجة حرارة التلدين للعينات المحملة بمادة (MgO) بشكل تدريجي بسيط ضمن المجال (115-117)حيث تعمل هذه الزيادة من مادة (MgO)على زيادة قساوة العينات بالإضافة لتأثير أشعة (UV) .

أما بالنسبة للعينات المحملة بمادة (TiO_2/MgO) فقد بلغت أعلى قيمة لدرجة حرارة التلدين (113) عند نسبة تحميل % (1/1)، وبلغت أخفض قيمة (111) عند نسبة تحميل %(2/2) و%(3/3) ويعود سبب ذلك إلى وجود مادة (TiO_2) التي تعمل على تقليل تغلغل أشعة (UV) وبالتالي التقليل من خسارة المواد الملدَنة .

وعند التحميل بمادة (TiO_2) فقد انخفضت درجة حرارة التلدين حتى نسبة تحميل% (2.5) ومن ثم بدأت بالارتفاع حتى (112) درجة مئوية عند نسبة تحميل % (5.5) ويعود سبب ذلك إلى أن الزيادة في كمية (TiO_2) تكون فاعلة لحدٍّ معين، ومن ثم تبدأ جزيئات (TiO_2) بالتكتل، يوضح الشكل (6-7) تأثير المواد المضافة على درجة حرارة تلدّن مادة PVC المعرضة لأشعة (UV).



الشكل (6-7): تأثير المواد المضافة في درجة حرارة تلدين مادة PVC (Vicat Softening) المعرضة لأشعة (UV).

٦-٣- تغيير المظهر الخارجي للعينات:

ان التعرض للإشعاع الشمسي يسبب اهتراء المواد البلاستيكية وبشكل خاص الأشعة فوق البنفسجية (UV) غير المرئية والتي تتميز بأطوال موجية قصيرة مسؤولة عن الاهتراء الضوئي (تخريب سلاسل البوليمر) مما يؤدي إلى تدهور الخواص الفيزيائية (تغير اللون أو حتى لجزء من السطح)، حيث يتكون الاشعاع الشمسي الذي يصل إلى سطح الأرض من الأشعة المرئية بشكل رئيس والأشعة تحت الحمراء ، تقريباً %(43) من الإشعاع الشمسي في المنطقة تحت الحمراء له طول موجي أكبر من (700)nm ، إذ يكون تأثير هذه الأشعة قليلاً في كثير من المواد البلاستيكية، ويقتصر على تسخين المادة فقط.أما %(52) من الاشعاع الشمسي هو في الأشعة المرئية ولها طول موجة (400-700)nm ، أما %(5) الأخيرة تكون بشكل أشعة فوق بنفسجية ولها طول موجي (100-400)nm ، حيث الأشعة فوق البنفسجية يمكن أن تصنف (قريب، بعيد، الابعد)، وتم تصنيفها كمصطلح إلى (UVA,UVB,UVC) إذ طول موجة (UVA) هو: (320- 400)nm، أما طول موجة (UVB) هو: (280-320)nm ، بينما طول موجة (UVC) هو (100-280)nm ، يصل نوعان فقط من الأشعة فوق البنفسجية إلى سطح الارض هي (UVA,UVB) لأن طبقة الأوزون تمنع أشعة (UVC) من الوصول إلى سطح الأرض [68].

يوضح الشكل (6–8) تغيير المظهر الخارجي لعينات من مادة (PVC) تحتوي على المواد (TiO_2) و(MgO) و(TiO_2/MgO) وبنسبة إضافة %(2) لكل مادة و معرضة لأشعة (UV) في فترات (792–554–336 –168) ساعة. إذ يُلحظ من الشكل أن مادة (TiO_2) لها الدور الأكبر في مقاومة تأثير أشعة (UV) .

كما يلاحظ تأثير أشعة (UV) الكبير على عينات (PVC) بدون إضافة أي مادة من المواد السابقة، وذلك في فترة تعرض (168) ساعة مقارنةً بمادة (PVC) مضافاً إليها (TiO_2).

(0)%				
(MgO)%2				
(TiO_2/MgO)%2/2				
(TiO_2)%2.5				
	168 h	336 h	554 h	792 h

الشكل (6–8): تغيير المظهر الخارجي لعينات من مادة (PVC) تحتوي على المواد (TiO_2) و (MgO)و (TiO_2/MgO) ومعرضة لأشعة (UV)
في فترات (792–554–336 –168) ساعة.

الفصل السابع

(مقارنة أفضل النتائج مع منتجات محلية الصنع)

الفصل السابع

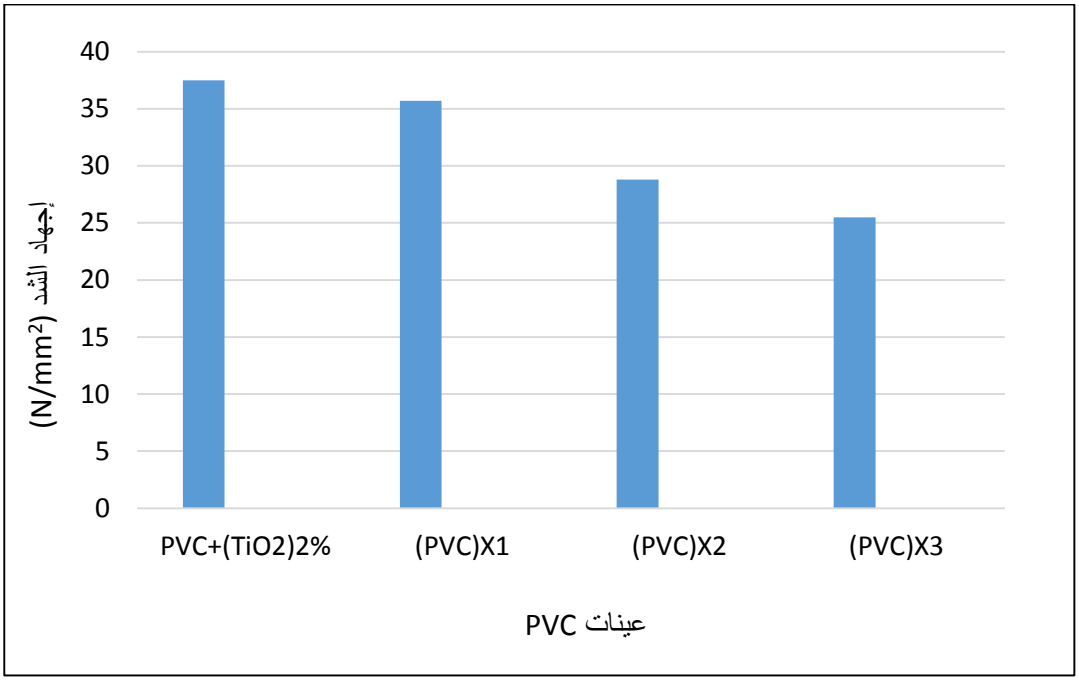
(مقارنة أفضل النتائج مع منتجات محلية الصنع)

٧-١-مقدمة:

أُجريَ في هذا الفصل مقارنة نتائج اختبار أنابيب محلية الصنع بأفضل خواص تم الحصول عليها عند إضافة مادة (TiO_2) إذ قورنت بثلاث منتجات محلية الصنع (X_3)(X_2)(X_1) بعد التقادم وظهرت النتائج على الشكل الآتي:

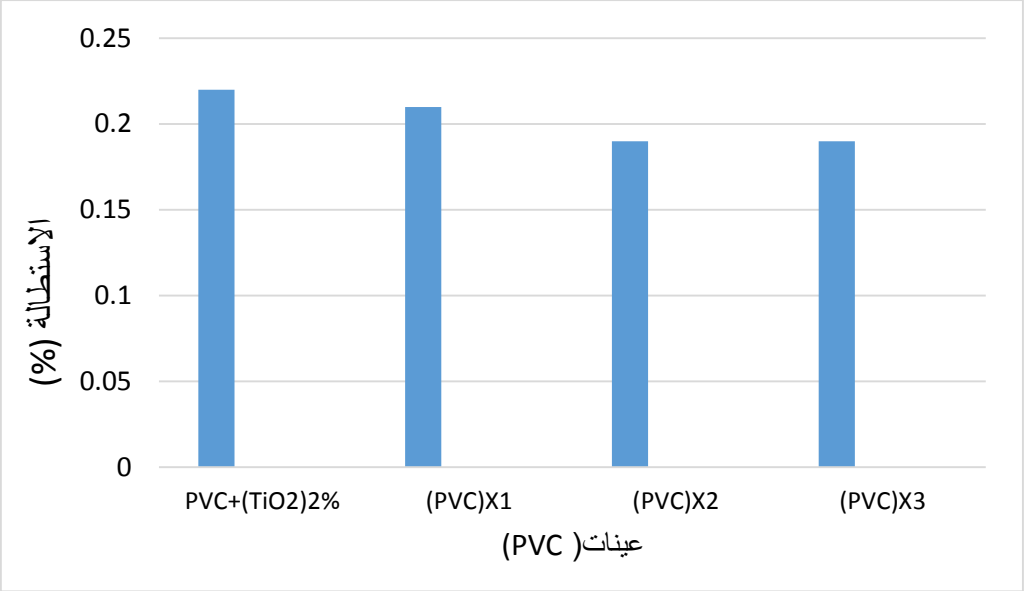
٧-٢- مقارنة نتائج اختبار الشد والاستطالة:

يوضح الشكل (7-1) نتائج إجهاد الشد لعينة (PVC) مضافاً إليها % 2(TiO_2) وعينات من أنابيب (PVC) منتجة محلياً مجهولة الإضافات إذ تعطي العينات المحملة 2%(TiO_2)إجهاد شد أفضل من باقي العينات المصنعة محلياً .



الشكل (7-1): مقارنة قيم إجهاد الشد لعينة (PVC) مضافاً إليها 2%(TiO_2) بعينات من أنابيب (PVC) منتجة محلياً مجهولة الإضافات.

كما يوضح الشكل (7-2) مقارنة قيم الاستطالة لعينة (PVC) مضافاً إليها 2%(TiO_2) بعينات من أنابيب (PVC) منتجة محلياً مجهولة الإضافات حيث اظهرت النتائج أن العينات المحملة 2%(TiO_2) ذات استطالة أكبر من باقي العينات.



الشكل (7–2): مقارنة قيم الاستطالة لعينة (PVC) مضافاً إليها 2%(TiO_2) مع عينات من أنابيب (PVC) منتجة محلياً مجهولة الإضافات.

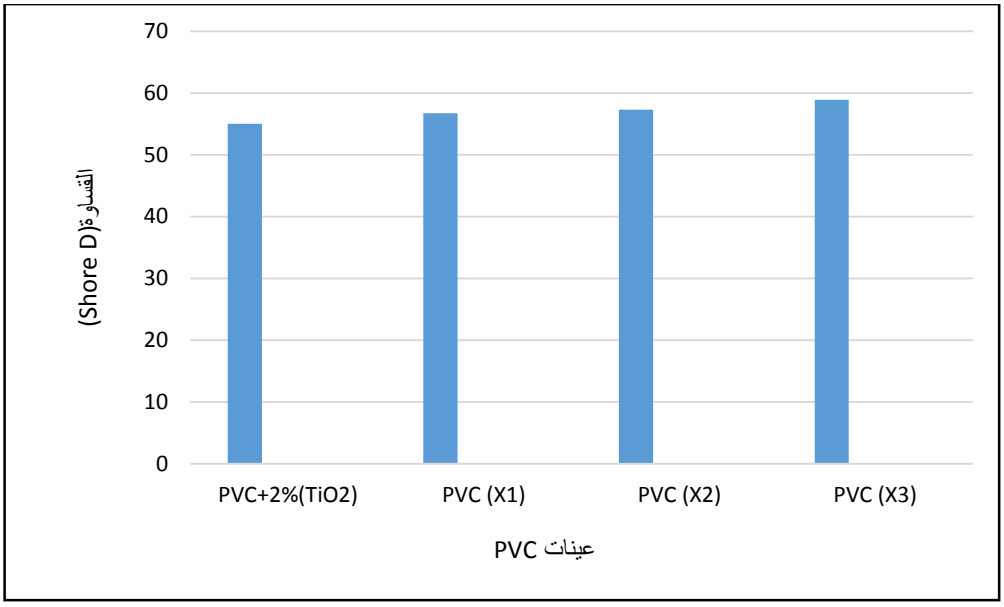
يوضح الجدول (7–1) قيم إجهاد الشد والاستطالة لعينة (PVC) مضافاً إليها 2%(TiO_2) مع عينات من أنابيب (PVC) منتجة محلياً مجهولة الإضافات.

الجدول (7–1): مقارنة نتائج اختبار الشد:

العينة	PVC+(TiO_2)2%	PVC(X_1)	PVC(X_2)	PVC(X_3)
إجهاد الشد[N/mm^2]	36.5	35.7	28.8	25.5
الاستطالة[%]	22	21	19	19

٧–٢–مقارنة نتائج اختبار القساوة:

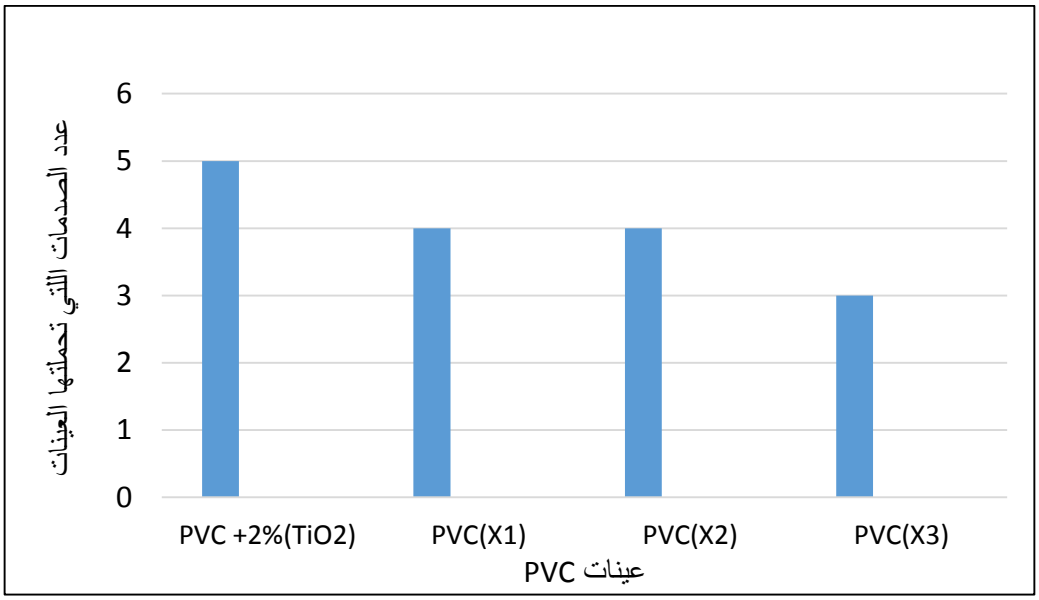
يوضح الشكل (7–3) مقارنة قيم القساوة لعينة (PVC) مضافاً إليها 2%(TiO_2) مع عينات من أنابيب (PVC) منتجة محلياً مجهولة الإضافات حيث اظهرت النتائج أن العينة X_3(PVC) ذات قساوة أكبر من $PVC_{(TiO2)2\%}$ إلا أن الاخيرة أكثر متانة .



الشكل (7–3): مقارنة قيم القساوة لعينة (PVC) مضافاً إليها 2%(TiO_2) بعينات من أنابيب (PVC) منتجة محلياً مجهولة الإضافات.

٧–٣– مقارنة نتائج اختبار الصدم (الأوزان الساقطة):

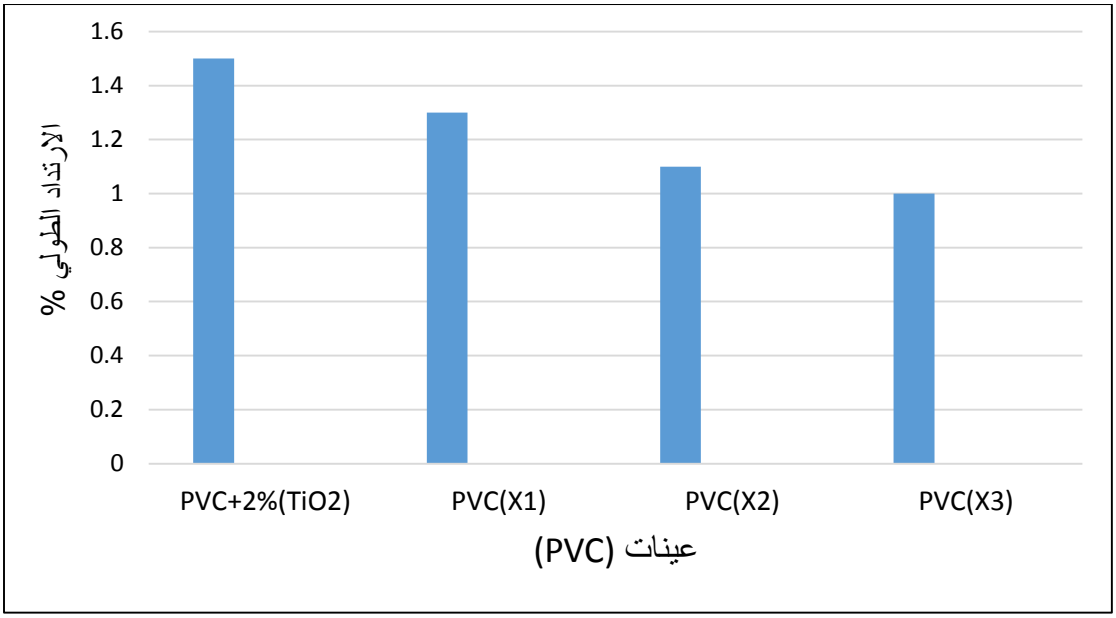
يوضح الشكل (7–4) مقارنة الصدمات التي تحملتها عينة (PVC) مضافاً إليها 2%(TiO_2) وعينات من أنابيب (PVC) منتجة محلياً مجهولة الإضافات إذ أظهرت النتائج أن العينات $PVC_{(TiO2)2\%}$ أكثر مقاومة للصدمات.



الشكل (7–4): مقارنة الصدمات التي تحملتها عينة (PVC) مضافاً إليها 2%(TiO_2) بعينات من أنابيب (PVC) منتجة محلياً مجهولة الإضافات.

٧-٤- نتائج اختبار الأثر الحراري (الارتداد الطولي):

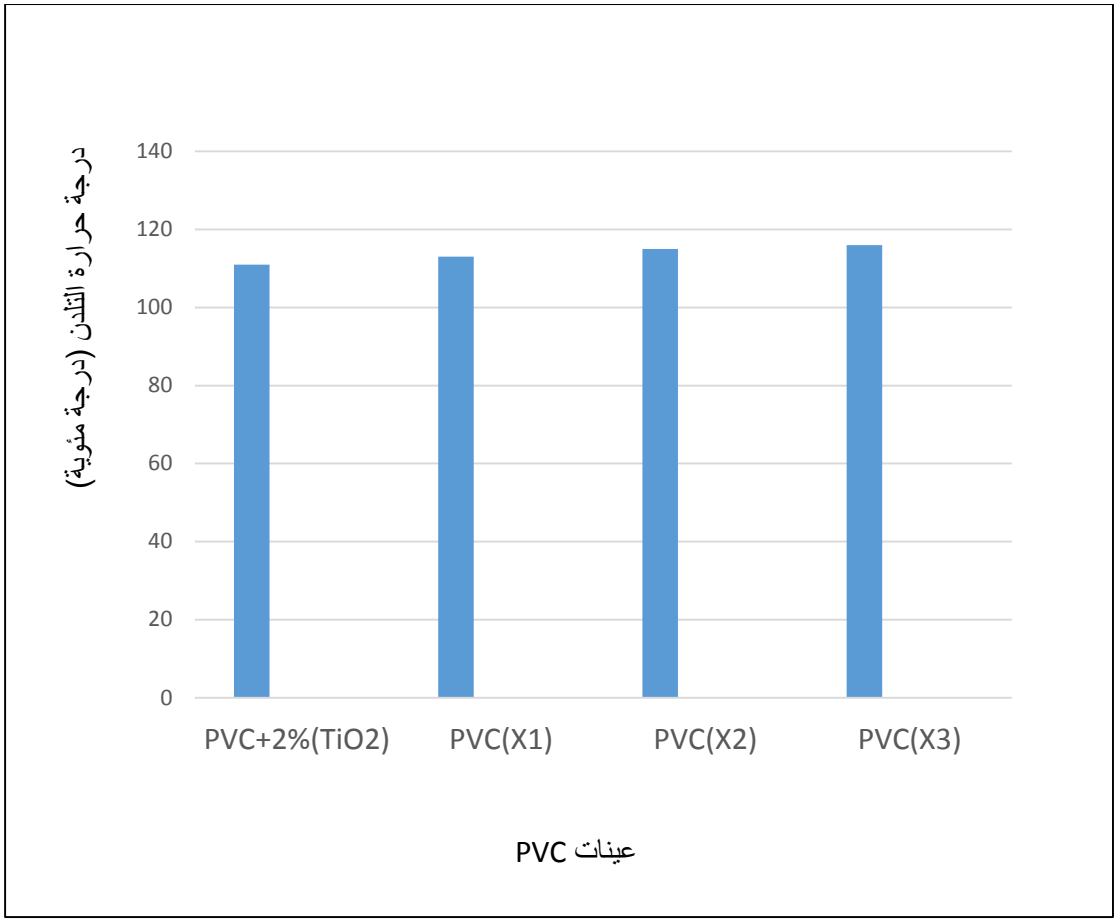
يوضح الشكل (7-5) مقارنة قيم الارتداد الطولي لعينة (PVC) مضافاً إليها 2%(TiO_2) بعينات من أنابيب (PVC) منتجة محلياً مجهولة الإضافات، إذ أظهرت العينة X3(PVC) أخفض قيمة للارتداد الطولي.



الشكل (7-5): مقارنة قيم الارتداد الطولي لعينة (PVC) مضافاً إليها 2%(TiO_2) بعينات من أنابيب (PVC) منتجة محلياً مجهولة الإضافات.

٧-٥- مقارنة نتائج اختبار نقطة التلدُن (فيكات):

يوضح الشكل (7-6) مقارنة قيم درجة حرارة التلدُن لعينة (PVC) مضافاً إليها 2%(TiO_2) بعينات من أنابيب (PVC) منتجة محلياً مجهولة الإضافات حيث أظهرت النتائج أن العينة X3(PVC) ذات درجة حرارة تلدين أعلى.



الشكل (7-6): مقارنة قيم درجة حرارة التلدُن لعينة (PVC) مضافاً إليها 2%(TiO_2) بعينات من أنابيب (PVC) منتجة محلياً مجهولة الإضافات.

٧-٦-خاتمة:

من خلال مقارنة نتائج اختبار عينات $(PVC)_{(TiO2)2\%}$ مع عينات من أنابيب (PVC) منتجة محلياً مجهولة الإضـافات تبين وجود تفاوت في خصـائص المواد المنتجة محلياً بعد تعريضـها لأشـعة (UV) بالإضـافة إلى وجود منتجات ذات خصـائص ميكانيكية وحرارية قريبة إلى خصائص مادة $(PVC)_{(TiO2)2\%}$ إذ أعطت عينات $(PVC)_{(TiO2)2\%}$ خصائص ميكانيكية أفضل في التطبيقات غير المعرضة لدرجات حرارة عالية.

الاستنتاجات والتوصيات

١-الاستنتاجات:

١- تزداد مقاومة الشد بعد التعرض لأشعة (UV)، مع ازدياد نسبة المواد (TiO_2) و(MgO)، إلا أن الاستطالة تنقص مع ازدياد نسبة إضافة (MgO)، وتزداد عند إضافة (TiO_2).

٢- تزداد خاصية القساوة لمادة (PVC) بعد التعرض لأشعة (UV) مع ازدياد نسبة المواد (TiO_2) و(MgO).

٣- تزداد مقاومة الصدم (الأوزان الساقطة) مع ازدياد نسبة تحميل العينات بمادة (TiO_2) حتى نسبة تحميل %(2.5) ومن ثم تبدأ بالتناقص بسبب ازدياد صفة الهشاشة الناتجة عن تأثير أشعة (UV) الموجودة في أشعة الشمس. أما العينات المحملة بمادة (MgO) فقد أبدت عدم مقاومة للصدم بعد التعرض لأشعة (UV) عند نسب التحميل كافة.

٤- تزداد مقاومة الضغط اليدروستاتيكي الداخلي، مع ازدياد نسبة تحميل العينات بمادة (TiO_2) حتى نسبة تحميل %(2.5) ومن ثم تبدأ بالتناقص. أما العينات المحملة بمادة (MgO) فقد أبدت مقاومة ضعيفة جداً للضغط الهيدروستاتيكي الداخلي مع انخفاض تدريجي بسيط عند ازدياد نسبة التحميل.

٥- تزداد قيمة الارتداد الطولي مع زيادة نسبة التحميل بمادة (TiO_2)، بينما تبقى قيمة الارتداد الطولي ثابتة عند التحميل بمادة (MgO).

٦- تنخفض درجة حرارة التلدين(نقطة فيكات) عند التحميل بمادة (TiO_2) حتى نسبة تحميل %(2.5) ومن ثم تزداد مع ازدياد نسبة التحميل .بينما تزداد درجة حرارة التلدين مع ازدياد نسبة التحميل بمادة (MgO).

٧- إن إضافة مادة ثاني أُكسيد التيتانيوم بنسب كبيرة (أكبر من 3%) تعمل على بدء زيادة سرعة التفاعلات الناتجة عن تغلغل الأشعة فوق البنفسجية (UV) وزيادة عمق التغلغل في مادة (PVC) المعرضة لأشعة الشمس وبالتالي تراجع في الخصائص الميكانيكية.

٨- إن إضافة مادة (TiO2) بنسبة %(2.5) أبدت ثباتاً أفضل بالمظهر الخارجي (اللون).

٢-التوصيات:

١- يوصى بإضافة ثاني أُكسيد التيتانيوم (TiO_2) إلى مادة البولي فينيل كلوريد (PVC) بنسبة (1.5-2.5)% في المنتجات المعرضة إلى أشعة الشمس .

٢- يوصى بإضافة مادة أكسيد المغنيزيوم (MgO) إلى مادة البولي فينيل كلوريد (PVC) بنسبة (2)% في المنتجات المعرضة لدرجات الحرارة حتى (117) درجة مئوية وغير المعرضة للصدم.

٣- يوصى بالعمل على إيجاد مواد مضافة تعمل على تحسين مقاومة أشعة الشمس.

المراجع:

[1]: Titow, W. V. - "PVC Technology Handbook", Elsevier Applied Science Publications, London, (1984).

[2]: Blackburn, M. - "*Global PVC Market*", *in:* Anais do 2° Congresso Brasileiro do PVC, São Paulo Jun (2007).

[3]: Michael Schille, PVC Additives, (2015)

[4]: Tinoco, Sauer, Wang & Puglisi, *Physical Chemistry* Prentice Hall 2002 p. 134

[5] : Lowery, T.H. and Richardson, K.S., *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, Harper Collins Publishers 3rd ed. 1987 p. 181-183.

[6] Lowery, T.H. and Richardson, K.S., *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, Harper Collins Publishers 3rd ed. 1987 p. 177.

[7]: C. G. Marks, J. L. Benton, C. M. Thomas; *Sci. Monogr.*, 26 (1967) p. 204

[8] E. D. Owen, J. Pasha; *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, 16 (1978) p. 429

[9]: Dehaut Alexandre , Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms

[10]:Marianna Pannico "Novel Flexible PVC COMPOUNDS Characterized by Improved Sustainability and Reduced Plasticizer Migration"(2010)
[11] N. S. Vrandecčic´, I. Klarić, T. Kovačic, Polym. Degrad. Stab., 84, 23–30, (2004).

[12]: Johnny N. Martins , Applications and Market of PVC for Piping Industry, Polímeros: Ciência e Tecnologia, p. 58-62, 2009.

[13]. D.C. Wright, 'Failure of Plastics and Rubber Products – Causes, Effects and Case Studies involving Degradation', Rapra Technology Report, 2001, ISBN: 1-85857-261-8.

[14]. R.P. Brown, D. Kockott, P. Trubiroha, W. Ketola and J. Shorthouse, 'A

Review of Accelerated Durability Tests', VAMAS Report No.18, Edited by

R.P. Brown, Versailles Project on Advanced Materials and Standards, 1995.

[15]. R.P. Brown and J.H. Greenwood, 'Practical Guide to the Assessment of the Useful Life of Plastics', Rapra Technology Limited, 2002.

[15]. J.R. White and A Turnbull, "Review: Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling", J. Mat. Sci., 29, 584-613, 1994.

[16]. G. wypych, “Handbook of Materials Weathering”, ChemTec publishing, 2003.

[17]. J.H. Greewnood, ‘Life prediction in polymers’, ERA Technology Report No. 97-0782R, 1997.

[18]. D.C. Wright, *Environmental Stress Cracking of Plastics*, Rapra Technology Ltd., 1996.

[19]. J.C. Arnold, ‘Environmental stress crack initiation in glassy polymers’, Trend in Polymer Sci., 1996, 4, 403-408

[20]. S Wellinghoff and E Baer, ‘The mechanism of crazing in polystyrene’, J Macromol. Sci. B, 1975, 11(3), 367-387.

[21]. H.H. Kausch and C. Oudet, ‘Progress and challenge in polymer crazing and fatigue’, *Makrol. Chem, Macromol. Symp.*, 1988, 22, 207-224.

[22]. D.C. Wright and K.V. Gotham, ‘Solvent crazing criteria’, *Polymer Eng. Sci.* 1983, 23 (3) 135-139.

[23]. D.C. Wright, ‘An inelastic deformation criterion for delayed failure,’ Brit Polymer J., 1978, 10, 60-64.

[24]. Carfago and Gibson, ‘A review of equipment ageing theory and technology’, EPRI NP-1558, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, USA, September 1980.

[25]. V. Gueguen, L. Audouin, B. Pinel and J. Verdu, ‘Polymer Degradation and Stability’, 1994, 46(1), 113

[26]: ISO 175: 1999, Plastics - Methods of test for the determination of the effects of immersion in liquid chemicals

[27]: ASTM D543-95 (2001) Standard Practices for Evaluating the Resistance of Plastics to Chemical Reagents

[28]: ISO 62: 1999, Plastics - Determination of water absorption

[29]: ASTM D570-98 Standard Test Method for Water Absorption of Plastics

[30]: ISO 2578 (1993) Plastics -- Determination of time-temperature limits after prolonged exposure to heat

[31]. ISO 176 (2005) Determination of Loss of Plasticisers - Activated Carbon Method

[32]. ASTM D1203-94 (2003) Standard Test Methods for Volatile Loss From Plastics Using Activated Carbon Methods

[33]. A. Turnbull and A.S. Maxwell, ‘Test methods for environment stress cracking of polymeric materials’, NPL Technical Review No. 3, (1999)

[34]. ISO 4599: 1986, Plastics - Determination of resistance to environmental stress cracking (ESC) - Bent strip method.

[35]. ASTM D 1693-01, Environmental Stress-Cracking of Ethylene Plastics,

American Society for Testing of Materials, Phil., USA, (2001)

[36]. ISO 4600: 1992, Determination of environmental stress cracking (ESC) by the ball or pin impression method.

[37]. DIN 53449: 1992, Evaluation of Resistance of Thermoplastics to Environmental Stress Cracking, Steel Ball Impression Method.

[38]. ISO DIS 22088-5: 2004, Plastics – Determination of resistance to environmental stress cracking (ESC) – Part 5: Constant tensile deformation method

[39]. ISO DIS 22088-6: 2004, Plastics – Determination of resistance to environmental stress cracking (ESC) – Part 6: Slow strain rate method

[40]. ISO 6252: 1992, Determination of Environmental Stress Cracking (ESC) by the constant tensile stress method.

[41]. ASTM F1248-96 (2002) Standard Test Method for Determination of

Environmental Stress Crack Resistance (ESCR) of Polyethylene Pipe

[42]. A. Davis and D. Sims, "*Weathering of Polymers*" Applied Science, London, (1983)

[43]. ISO 877: 1994, Plastics - Methods of exposure to direct weathering, to

weathering using glass-filtered daylight, and to intensified weathering by

daylight using Fresnel mirrors

[44]. ASTM D1435-99 Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics

[45]. ASTM D4364-02 Standard Practice for Performing Outdoor Accelerated

Weathering Tests of Plastics Using Concentrated Sunlight

[46]. ASTM G24-05 Standard Practice for Conducting Exposures to Daylight Filtered Through Glass

[47]. G. Wypych, Weathering of Plastics, Testing to Mirror Real Life Performance, pg 1-13, Plastic Design Library, New York (1999)

[48]. ISO 4892 Part 4: 2004, Plastics - Methods of exposure to laboratory light

sources - Part 4: Open-flame carbon-arc lamps

[49]. ASTM D1499-99 Standard Practice Filtered Open-Flame Carbon-Arc Type Exposures of Plastics

[50]. ISO 4892 part 2: 2004, Plastics - Methods of exposure to laboratory light

sources - Part 2: Xenon-arc sources

[51]. ASTM D2565-99 Standard Practice for Xenon Arc Exposure of Plastics

Intended for Outdoor Applications

[52]. ISO 4892 part 3: 2004, Plastics - Methods of exposure to laboratory light

sources - Part 3: Fluorescent UV lamps

[53]. ASTM D4329-99 Standard Practice for Fluorescent UV Exposure of Plastics

[54]: Sheng Xu (2018), Surface topography and cooling effects in poly(vinyl chloride) (PVC)/ titanium dioxide, 27:1011–1022

[55]:Shu Saeki, Effect of additives on dechlorination of PVC by mechanochemical treatment, J Mater Cycles Waste Manag (2001), 20–23

[56]:Fethi Kami¸ A study on usability of magnesium oxide with titanium dioxide in PVC door and window profiles , Journal of Materials Processing Technology 159 (2005) 40–47

[57]:Tamer Karayildirim, The effect of some fillers on PVC degradation, J. Anal. Appl. Pyrolysis 75 (2006) 112–119

[58]:M. Moghri, Effects of Additives on Fusion Parameters of Rigid PVC Formulation, JOURNAL OF VINYL & ADDITIVE TECHNOLOGY (2008).

[59]:Imran Nazir Una, Effect of Various Additives on the Physical Properties of Polyvinylchloride Resin, Pak. J. Anal. Environ. Chem. Vol. 11, No. 2 (2010) 44 . 50

[60]:K Chaochanchaikul, N Sombatsompop , Stabilizations of Molecular Structures and Mechanical Properties of PVC and Wood/PVC Composites by Tinuvin and TiO2 Stabilizer . POLYM. ENG. SCI., 51:1354–1365, 2011.

[61]:Teng-Chun Yang , Effect of titanium dioxide on chemical and molecular changes in PVC sidings during QUV accelerated weathering, Polymer Degradation and Stability 104 (2014) 33e39

[62]:Zhen Zhang, Large Stabilizing Effect of Titanium Dioxide on Photodegradation of PVC/a-Methylstyrene-Acrylonitrile Copolymer/Impact Modifier-Matrix Composites . POLYMER COMPOSITES—2014

[63]:Teng-Chun Yang , Effect of Titanium Dioxide Particles on the Surface Morphology and the Mechanical Properties of PVC Composites During QUV Accelerated Weathering POLYMER COMPOSITES—2015

[64]:Hussein Ali Shnawa , The potential of tannins as thermal co-stabilizer additive for polyvinyl chloride, J Therm Anal Calorim (2016) 123:1253–1261

[65]:Aran Asawakosinchai , Organic Heat Stabilizers for Polyvinyl Chloride (PVC), Journal of Materials Engineering and Performance (2017)

[66] : Sihama I. Al-Shalchy , Mechanical Properties of Polyvinyl Chloride and Polypropylene Hybrid Polymeric Nanocomposites for Structural Applications , (2020) International Journal of Nanoelectronics and Materials(249-262)

[67]: Abdallah S. Elgharbawy " Poly Vinyl Chloride Additives and Applications – A Review " Journal of Risk Analysis and Crisis Response, 2022, 12(3), 143-151

[68]- Winslow F. H.; Matreyek W.; Trozzolo A. M., 1972- "Weathering of Polymers". Soc. Plast. Eng. Tech. Pap, 18, 766–772

Abstract

Research background:

Polyvinyl chloride (PVC) is one of the plastic materials used in the plastics industry

Where this material is used in many applications, including (pipes). Polyvinyl chloride is also a plastic material that needs additives in order to change the properties of this material to suit the desired purpose of the product.

Search goal:

Studying the effect of titanium dioxide (TiO2) and magnesium oxide (MgO) on polyvinyl chloride (PVC) pipes exposed to sunlight.

Materials and methods:

Samples loaded with different percentages of these materials were manufactured as follows:

TiO_2:[(0.5) -(1.5) -(2.5) -(3.5) -(4.5) -(5.5)]%

MgO:[(0.5)- (1)-(1.5)-(2)-(2.5)-(3)]%

TiO_2/MgO:[(1/1)- (2/2)-(3/3)-(4/4) %

And then exposing these samples to ultraviolet rays (UV) present in the sun's rays that cause the decomposition of the (PVC) material, using an aging device, and then conducting some mechanical and thermal tests (tension and elongation, hardness, internal pressure, dropped weights, Longitudinal setback (thermal effect), annealing point (Ficat point.(

Scientific findings:

The results showed that the samples containing 2.5% (TiO2) had better mechanical properties, where the addition of (TiO2) increased the resistance of (PVC) to the penetration of ultraviolet rays up to (2.5)%, and then began to agglomerate, which leads to a break in the chains. polymer and thus a decline in properties. As for the samples loaded with 2% (MgO), it showed better thermal properties than the samples loaded with (TiO2), but the material acquired the characteristic of brittleness (higher hardness at the expense of durability), as the elongation, resistance to internal pressure and resistance to falling weights decreased, and therefore it is suitable for products exposed to sunlight and heat. And not subject to mechanical loads. The samples containing (TiO2/MgO) 2% showed better

mechanical properties than the samples containing (MgO) and less than the properties of the samples containing (TiO2). However, it showed lower thermal properties than MgO-containing samples and is therefore suitable for applications that are not exposed to heat.

Conclusions:

Samples containing (TiO2) 2.5% are suitable for the manufacture of pipes exposed to sunlight in addition to mechanical loads.

key words:

Polyvinyl chloride (PVC) pipes, titanium dioxide (TiO2), magnesium oxide (MgO), ultraviolet (UV) radiation.

Damascus University

Faculty of Mechanical & Electrical Engineering

Mechanical Design Engineering Department

Effect of Additives on The Mechanical Properties of Sunlight Resistant (PVC) Pipes

Submitted in partial fulfillment of the requirements for the award of
Doctor of Philosophy in Materials Science Engineering

By

Eng.* *Mohammad younes hijazi

Supervised by

***Dr*. M. Samir Al-Brzawi**

2022-2023