

تأثير المائتات العضوية على زمن الثبات الحراري لمركبات البولي فينيل كلوريد (PVC)

الدكتور رامي منصور*

الدكتور علي هترة**

(قبل للنشر في 2005/5/2)

□ الملخص □

الهدف من هذا البحث هو دراسة تأثير بعض الأنواع المختلفة من المثبتات والمواد المائلة العضوية على الثبات الحراري لمركبات البولي فينيل كلوريد عند درجة حرارة التصنيع .
من المعلوم أن درجة حرارة التصنيع المستخدمة في الحياة الصناعية تقع ضمن المجال (150 - 200)
C° والتي عندها يحدث تحطم قوي خلال عملية التصنيع مما يضر بالمنتج النهائي .
في هذا البحث درسنا تأثير ثلاثة أنواع مختلفة من المثبتات (ثلاثي كبريتات الرصاص - ثنائي ستيرات
الرصاص - وخليط الباريوم - الكاديوم) وأنواع مختلفة من المائتات العضوية التي تم تحضيرها مخبرياً على
الثبات الحراري لمركبات البولي فينيل كلوريد PVC
تظهر النتائج أن كبريتات الرصاص ثلاثية القاعدة تمتلك التأثير الأفضل ، يليها ثنائي ستيرات الرصاص
، وفي المرتبة الأخيرة من حيث التأثير جملة (الباريوم - الكاديوم) . كما تظهر النتائج أن قيمة درجة الحموضة
PH للمائتات العضوية ليس لها تأثير واضح على الثبات لمركبات ال PVC

* أستاذ مساعد في قسم هندسة التصميم والإنتاج الميكانيكي - كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية - جامعة تشرين - اللاذقية - سوريا

** مدرس في قسم هندسة التصميم والإنتاج الميكانيكي - كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية - جامعة تشرين - اللاذقية - سوريا

The Effect of Organic Filler on the Time of Thermal Stability of Polyvinylchloride Composities

Dr. Rami Mansour *
Dr. Ali Hatra **

(Accepted 2/5/2005)

□ ABSTRACT □

The aim of this paper is to study the effect of different kinds of stabiliser and organic fillers on the thermal stability of polyvinylchloride (PVC) at temperature processing .

It is known that at processing temperature used in practice (150 - 200) c° sufficient degradation may take place during standard processing operation to render the product useless .

In this paper we studied the effect of three different kinds of stabilisers (tri basic lead sulphate - Dibasic lead stearate - (Cadmium - Barium system) and different kinds of organic fillers which were praperad in our laboratory on the stability of PVC compounds.

The results show that the Tribasic lead sulphate have the best effect as stabilizer on the PVC compounds, then Dibasic lead stearate, and in the last is (Ba-Cd) system . The results also show that the PH value of organic fillers has no clear effect on the stability of PVC compounds

*Assosiate Proffessor, Design And Production Department – Faculty Of Mechanicl And Electrical Engineering - Tishreen University -Lattakia - Syria

**Lecture, Design And Production Department – Faculty Of Mechanicl And Electrical Engineering - Tishreen University - Lattakia - Syria

مقدمة:

يعتبر البولي فينيل كلوريد PVC من أقدم اللدائن الحرارية ، وقد تطور في السنوات الخمسين الأخيرة ليشغل أكثر الأنواع أهمية في مجرى تاريخه. يعود السبب في هذا إلى قابليته الكبيرة للانسجام مع عدد كبير من مواد الإضافة مثل : المواد المألثة ، والملدنة ، والمثبتة ، والمطرية ، والملونة..... الخ ، وذلك بالمقارنة مع العديد من المواد البلاستيكية الأخرى. بالحقيقة إن هذه الخاصية المميزة لمادة البولي فينيل كلوريد تمكننا من التحكم بالعديد من الخواص الفيزيائية – الميكانيكية للمنتج النهائي، وتوجيهها بالاتجاه المرغوب به .

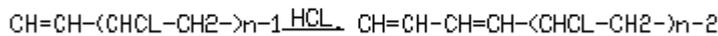
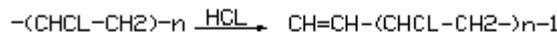
تظهر الدراسات المكثفة (1,2,3,4) أن مادة PVC تتعرض للتحطم الشديد بدرجة حرارة التصنيع ، حيث تبدأ عملية التحطم بجوار الدرجة 100°C ويرافق عملية التحطم هذه انطلاق غاز كلور الهيدروجين HCL، ونتيجة لهذا يصبح المنتج غير صالح للاستعمال. يرافق عملية التحطم عادة حدوث التغير اللوني حتى حدوث عملية الكربنة ، وينتجى هذا بشكل واضح بالتدرج اللوني للمنتج حتى اللون الأسود ، وتغير بالخواص الفيزيائية – الميكانيكية حيث تزداد قساوة المنتج ويصبح عرضة للتحطم تحت تأثير أي إجهاد ميكانيكي خارجي

تختلف الآراء والنظريات حول الأسباب المؤدية لعملية التحطم. حسب Li Dean ومساعديه (5) إن العيوب الموجودة في سلاسل البولي فينيل كلوريد هي السبب في انخفاض الثبات الحراري لهذه المادة ، وإنه توجد علاقة مباشرة بين كمية العيوب في السلاسل وبين درجة التحطم الحراري. أما Matthews (6) فقد ربط تشكل الروابط المشتركة في الجزيئات العملاقة لمادة ال PVC باللون الغامق للمنتج نتيجة عملية التقادم وذلك بالانتقال من اللون الأصفر إلى البني الغامق وذلك نتيجة انفصال غاز كلور الهيدروجين HCL. Kaufman (7) سلط في دراسته الضوء على أن انطلاق غاز كلور الهيدروجين يؤدي آلات التصنيع ، وأحياناً يؤدي إلى انفجار الآلة ، أما Ahmady ومساعديه (8) فقد بينوا في دراستهم أن انفصال غاز كلور الهيدروجين يبدأ عند الدرجة 100°C ، وإن كمية هذا الغاز يعتمد بشكل أساسي على استمرار عملية التسخين وإن عملية التحطم تحصل بشكل كثيف ضمن المجال الحراري $^{\circ}\text{C}$ (160- 200) وهو المجال المفضل لتصنيع مادة البولي فينيل كلوريد .

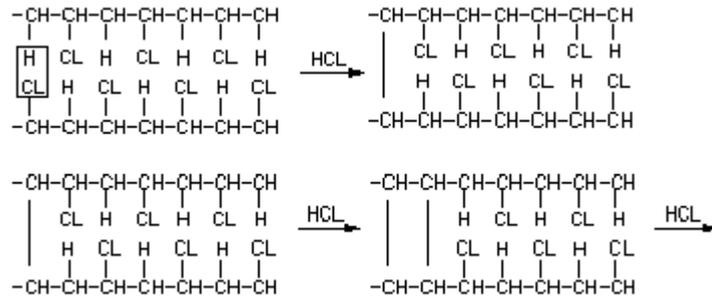
أظهرت دراسة Michell (9) أن ذرة الكلور الموجودة قرب الرابطة المزدوجة في الجزيئات العملاقة (- CH=CH-CHCL-CH₂-) يمكن أن تكون أقل ثباتاً من تلك الموجودة في البنية المشبعة في الواقع كثيرة هي النظريات التي تتحدث عن عملية تحطم مادة البولي فينيل كلوريد ، وعن الآليات التي تصف هذه العملية ، والآثار المختلفة التي يبدئها الوسط المحيط على عملية التحطم ، إلا أن نظرية Winkler (10) التي وضعت عام 1959 والتي تتحدث عن التأثير المحفز لجذر الكلور على عملية التحطم ، واقتراح Strmberg (11) ومساعديه على أنه في بداية عملية التحطم يمكن أن يحدث انقطاع للرابطة C-CL في الجزيئة البوليميرية مازالا يلقبان قبولاً لدى الكثير من الباحثين .

بشكل عام إن أكثر الميكانيزمات التي توضح آليات التحطم الحراري للبولي فينيل كلوريد هي التالي :

1 – الآلية الأولى : وهي توضح أن عملية التحطم ، وتشكل الروابط المشتركة يحدث من خلال الفصل المتتالي لجزيئات غاز كلور الهيدروجين في الجزيئة العملاقة المستقلة لمادة البولي فينيل كلوريد ، كل جزيئه على حدة .



2 - الآلية الثانية : وتبين أنه إضافة لعملية التحطم الحاصلة في الجزيئة العملاقة المستقلة ، فإن عملية التحطم يمكن أن تتم بين جزيئات عملاقة متجاورة ، وهذا بالطبع يؤدي إلى تشكل روابط بين هذه الجزيئات على شكل جسور مستعرضة بين هذه الجزيئات .



تعتبر هذه الآليات حول عملية التحطم الحراري لل PVC مقبولة إلى وقتنا الحالي ، إضافة إلى العديد من الآليات الأخرى التي تتناول تشكل الجسور الأوكسجينية نتيجة عملية التقادم ، أو تشكل الجسور والروابط المشتركة نتيجة احتواء مواد الإضافة التي تساعد حدوث عملية البلمرة ، على عناصر تساعد على تشكل مثل هذه الروابط والجسور .

تعتبر الدراسات التي أجريت على تحطم البولي فينيل كلوريد قديمة جداً ، ويعتبر البحث عن مواد الإضافة التي تعيق هذه العملية ، وتعمل على كبح تطورها أثناء عملية التصنيع الهدف الأساسي لكل المهتمين بأبحاث وطرق تصنيع مركبات البولي فينيل كلوريد .

تشكل مواد التثبيت الحراري المستخدمة في صناعة مركبات البولي فينيل كلوريد إحدى أهم مواد الإضافة اللازم اختيارها ، باهتمام وعناية ، عند تصنيع هذه المركبات وذلك كي نتجنب كافة أشكال التحطم الممكن حدوثها ، السابقة الذكر ، أثناء عملية التصنيع. يعود السبب في هذا إلى التأثيرات الجانبية المتنوعة التي تبديها هذه المواد على الخواص الفيزيائية - الميكانيكية ، وعلى سلوك جريان مصهورات مركبات ال PVC في آلة التشكيل. كما وتعتبر عملية البحث عن مادة التثبيت الحراري أولى مراحل البحث عن عناصر الإضافة الداخلة في تركيب خلائط مركبات البولي فينيل كلوريد (12) .

تشكل مركبات أملاح الرصاص إحدى أهم أنواع المثبتات الحرارية لمادة البولي فينيل كلوريد. والسبب في هذا أنها تشكل كلور الرصاص من خلال تفاعلها مع غاز كلور الهيدروجين المتفكك. وعلى الرغم من سميتها إلا أنها لا تزال تشغل مكانة هامة عند تصنيع البولي فينيل كلوريد ، والسبب في هذا هو رخص ثمنها بالمقارنة مع أنواع المثبتات الأخرى ، وفعاليتها الممتازة كمواد تثبيت .

يعتبر الرصاص الأبيض (كربونات الرصاص القاعدية Basic Lead Carbonate) أحد أهم أنواع مثبتات أملاح الرصاص. السبب في هذا كونه مثبت حراري نموذجي. ومن سيئاته هو أنه إذا تفكك فإنه يطلق غاز ثاني أكسيد الكربون الذي بدوره يؤدي إلى الحصول على منتج نهائي ذات بنية مسامية ، وفي السنوات الأخيرة زاد الاهتمام بكبريتات الرصاص ثلاثي القاعدة (Tri Basic Lead Sulphate) لكونه يعتبر مثبتاً حرارياً جيد ،

ويكسب المنتج النهائي خواص عازلية كهربائية أفضل من كربونات الرصاص ، إضافة إلى كونه أرخص ثمناً ، ولهذا السبب فإنه يستعمل على نطاق واسع في صناعة المنتجات الصلبة ، وفي الاستخدام العام .
يعتبر فوسفات الرصاص ثنائي القاعدة (Dibasic Lead Phosphate) من المثبتات الرصاصية ذات الاستعمالات الخاصة ، والتي تنتج مركبات ذات استقرار ضوئي ، ولكن بسبب كلفتها العالية بالمقارنة مع الكبريتات والكربونات فإن استعمالها محدود. أما فتلات الرصاص ثنائي القاعدة فإنها تستعمل في صناعة المواد العازلة للحرارة ، وفي اسطوانات الموسيقى عالية الدقة وذلك لما تمتلكه من خواص تميزها عن باقي مجموعة أملاح الرصاص .

تتصف ستيرات الرصاص العادية والثنائية القاعدة (Normal and Dibasic lead Stearate) بكونها تؤثر على الخواص الريولوجية للمركب لما تمتلكه من خواص مزلقة تساعد على تحسين سلوك جريان مصهور البولي فينيل كلوريد في الآلة ، إلا أنها ذات خواص تثبيت حراري منخفضة بالمقارنة مع الأنواع السابقة الذكر .
على الرغم من أن مركبات الرصاص كانت ولا تزال أهم مجموعات التثبيت الحراري لمادة البولي فينيل كلوريد إلا أن الصابون المعدني (Metallic Soaps) أو الأملاح المعدنية (metallic Salt) قد زادت أهميتها بشكل كبير في السنوات الأخيرة ، وهي تلقى استخدامات واسعة في وقتنا المعاصر .

تشكل جمل المثبتات المكونة من الباريوم (Barium) والكاميوم (Cadmium) والزنك (Zinc) إحدى مواد التثبيت الحراري الحديثة لمادة البولي فينيل كلوريد. من هذه الجمل تعتبر جملة (الباريوم-الكاميوم) الأكثر استخداماً ، لأنها تمتلك تأثيراً متأزراً ، وذات نتائج مقبولة وواعدة. أولى هذه الجمل التي يمكن أن تستخدم بنجاح مكونة من خليط من أوكتاوات الكاديوم (Cadmium Octoate) بالاتحاد مع ريزونولات الباريوم (Barium Ricinoleate)

تتميز أملاح الكاديوم بأنها تعطي للخليط لوناً أولياً جيداً ، لكنه سرعان ما يتحول إلى الأسود بعد فترة تسخين قصيرة نسبياً ، لكن استخدام صابون الباريوم بالاتحاد مع ملح الكاديوم يطيل من زمن التحول (12-4).
تتكون جمل الباريوم - الكاديوم بالواقع من العديد من العناصر الداخلة في تركيبها ، وهذه العناصر تهدف بشكل أو بآخر إلى تحسين كل من الخواص التصنيعية لمركب البولي فينيل كلوريد ، وتمكن من الحصول على منتج نهائي بخواص فيزيائية - ميكانيكية جيدة .وعندما نتحدث عن مادة التثبيت باريوم - كاديوم فإن المقصود دوماً العديد من العناصر الداخلة في التركيب .

تتميز مركبات البولي فينيل كلوريد بأنه يدخل في تركيبها العديد من مواد الإضافة. إضافة لمادة التثبيت الحراري الرئيسية ، والتي بدونها لا يمكن تصنيع المزيج ، فإنه يدخل بالتركيب أيضاً العديد من المواد مثل: الملونات والملدنات والمزلاقات والمواد المائلة... الخ .

إن كافة مواد الإضافة المستخدمة في تركيب المزيج يمكن اعتبارها بالواقع كمواد مائلة ، أو مواد حشو مختلفة طبيعتها وكميتها. وهذه المواد تتوزع عادة في الجملة البوليميرية ، إما على مستوى الجزيئة أو على مستوى التشكيل فوق الجزيئي ، وتظهر تأثيراً ، في الكثير من الحالات ، على مجموعة الخواص الفيزيائية - الميكانيكية للمنتجات النهائية .

في الحقيقة إن أكثر المواد المائلة استخداماً هي المواد المعدنية (الكاولين ، التالك ، الأزست ، كربونات الكالسيوم ، الأكاسيد المعدنية الخ) ، وكميتها في الخليط تتراوح بين % (2-3) حتى 10% وفي بعض

الحالات تتجاوز كتلة البوليمر. واستناداً لطبيعة المادة الملائة ، والهدف التصنيعي لمركبات البولي فينيل كلوريد فإن مادة الإضافة تكسب مادة الأساس صفة معينة .

بالواقع يوجد القليل من المعلومات في المصادر العلمية حول حشو مادة PVC بالمالي العضوي ، بودرة الخشب ، وتعود للسنوات الأخيرة فقط (13-14) ، وهذه المعلومات فقط حول تصنيع الألواح بأسلوب التشكيل بالكبس. بالمقارنة فإن أكثر الأبحاث حول المركبات المكونة من ال PVC والمالي الليفي الحاوي على الألياف السللوزية أجريت في جامعة Canada من قبل Kokta و Maldoa ومساعديهم اللذين تقصوا تأثير الإيزوتسيانات المختلفة التركيب ، والسيلان (silane) كمواد رابطة بين البولي فينيل كلوريد والألياف السللوزية على الخواص الفيزيائية – الميكانيكية الرئيسة مثل : إجهاد الشد والاستطالة النسبية عند الانقطاع ، وطاقة التحطم. كما بحثوا تأثير مختلف أنواع البيروكسيدات العضوية والماليين انهدريت على نفس الخواص.

أما إجوف EЖOB ومساعده (15) فقد بحثا تأثير بودرة الخشب والليغنين والسللوز على الخواص الإجهادية ، وعلى الثبات الحراري لمركبات البولي فينيل كلوريد. وقد لاحظا أن إجهاد الشد والاستطالة النسبية لهذه المركبات تتناقص بزيادة كمية هذه المواد ، أما الثبات الحراري فيزداد حتى نسبة محددة ، وبعد ذلك يتناقص. وعلى الرغم من حدوث هذا التناقص فإن قيمة الثبات تبقى أكبر من قيمة الثبات الحراري للمادة حتى نسبة محددة ، وبعد ذلك يتناقص. وعلى الرغم من حدوث هذا التناقص فإن قيمة الثبات تبقى أكبر من قيمة الثبات الحراري للمادة PVC النقية .

استناداً لما سبق حرصنا في بحثنا هذا على دراسة النقاط التالية :

- 1 - تأثير بعض أنواع المثبتات الحرارية على زمن الثبات الحراري لمادة البولي فينيل كلوريد
- 2 - تأثير خلائط من هذه المثبتات على زمن الثبات الحراري لل PVC
- 3 - تأثير درجة الحموضة لبعض أنواع المواد الملائة العضوية السللوزية على زمن الثبات الحراري لل PVC
- 4 - تأثير نسبة المالي العضوي على زمن الثبات الحراري لل PVC

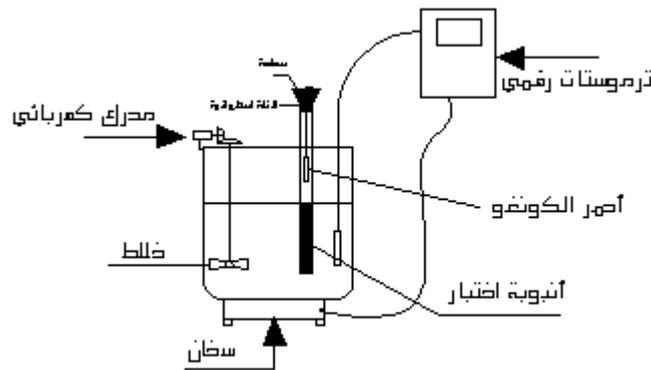
مواد الاختبار وطرق القياس:

- 1 - كبريتات الرصاص ثلاثي القاعدة Tri Basic Lead Sulphate ذات الاسم التجاري Barostub V220 M.C المصنع بشركة Barlocher - ألمانيا
 - 2 - كبريتات الرصاص ثنائي القاعدة Dibasic Lead Sulphate ذات الاسم التجاري Barostub 51S المصنع بشركة Barlocher - ألمانيا
 - 3 - Ba/Cd Stabilier ذات الاسم التجاري Barostub PC 52 المصنع بشركة Barlocher - ألمانيا
 - 4 - مادة البولي فينيل كلوريد القاسي - إنتاج كوريا - شركة LG - chem
 - 5 - بودرة الخشب وهي عبارة عن خمس أنواع مختلفة تمثل ناتج عملية طحن نفايات الأعشاب البرية التالية:
 - نفايات جذر نبات التبغ : الاسم العلمي : Nicotiana - الفصيلة : Solanaceae
 - نفايات ذرى المكناس
- الاسم العلمي : Sorfhum, Vulgaris - الفصيلة : Graminaf - الجنس : Sorgum

- ورق الشوفان القاسي: الاسم العلمي: Averia Sativa – الفصيلة : Graminae
 - ورق السنديان: الاسم العلمي: Quercus Calliprinos – الفصيلة : Fageae
 - نفايات بودرة الخشب، والتي تم تجميعها من ورشات النجارة
- نتاج عملية طحن هذه النفايات عبارة عن بودرة غير متجانسة الأبعاد، وذات أشكال مختلفة للذرات الناتجة.

الأدوات المستخدمة بالاختبارات:

- 1- أنابيب إختبار حرارية
- 2- سخان كهربائي مزود بوشيعه تسخين عادية
- 3- حوض
- 4- زيت سيلكوني يتحمل حرارة حتى 250 c° بوسط مكشوف وحتى 300 c° في وسط مغلق
- 5- ثرمومتر رقمي
- 6- ميقااتية
- 7- ورق أحمر الكونغو (ورق الكاشف)



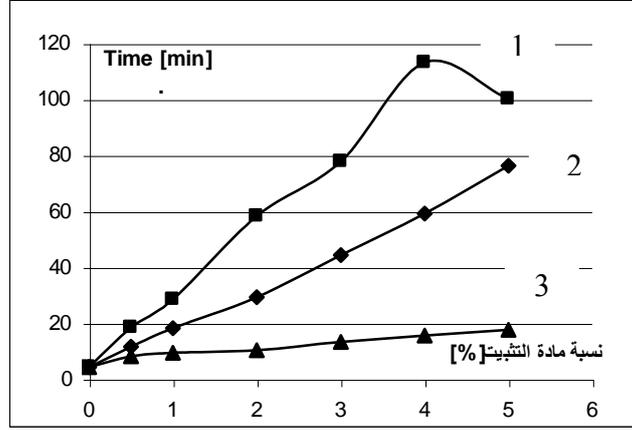
الشكل (1) - مخطط توضيحي للجهاز المستخدم في الاختبار

النتائج والمناقشة:

تمت دراسة الثبات الحراري لأنواع التثبيت المعتمدة في البحث بهدف مقارنة فعالية تأثير هذه المواد بالنسبة لبعضها البعض. ويظهر الشكل (2) منحنيات تغير الثبات الحراري بدلالة نسب هذه المواد في البولي فينيل كلوريد .

كما هو واضح من منحنيات الشكل (2) إن أكثر مواد التثبيت المستخدمة فعالية هي كبريتات الرصاص ثلاثي القاعدة ، يليها بالترتيب مادة التثبيت ستيرات الرصاص ثنائي القاعدة ، ثم مركب الباريوم – الكاديوم. تظهر منحنيات الشكل أن أكبر قيمة لزمن الثبات الحراري تحققه النسبة 4% كبريتات الرصاص ، في حين نلاحظ أن زمن الثبات يزداد تقريباً بشكل طردي مع تزايد نسبة كل من ستيرات الرصاص ، ومركب الباريوم – الكاديوم .

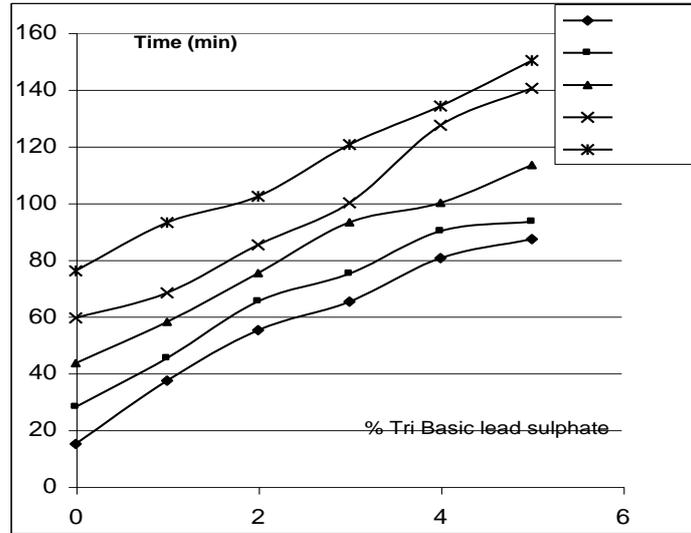
إن الفعالية العالية لكبريتات الرصاص ثلاثي القاعدة كمادة تثبيت حراري تمكنه من الاستخدام بشكل مستقل في مركبات البولي فينيل كلوريد ، دون الحاجة لاستخدام مواد تثبيت أخرى ، حيث نلاحظ أن النسبة 4% تكسب مادة ال PVC عمر حياة في درجة حرارة التصنيع حوالي 113 min ، وهذا الزمن بالحياة العملية هو زمن كافٍ لعملية التصنيع على آلة البثق .



الشكل (2) - منحنيات تغير زمن الثبات الحراري بدلالة نسبة مادة التثبيت الحراري
 1- مادة كبريتات الرصاص ثلاثي القاعدة -2- ستيرات الرصاص ثنائي القاعدة
 3- مركب الباريوم - الكاديوم

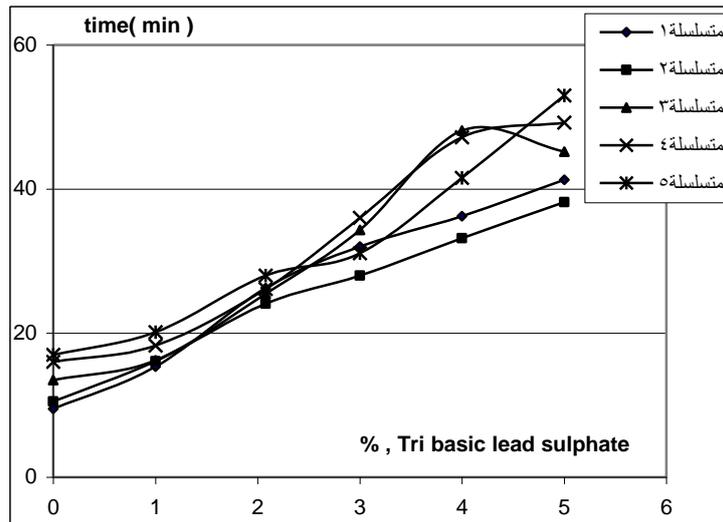
تظهر نتائج الشكل (2) أيضاً أن كل من ستيرات الرصاص ومركب الباريوم - الكاديوم هي مركبات ضعيفة التأثير كمادة مثبتة حرارياً على الرغم من أنها تمتلك صفات مواد التثبيت الحراري ، ولهذا السبب فإنه لا يمكن أن تستخدم بشكل مستقل وإنما من الضروري إدخالها بخليط من عدة مواد تثبيت . في الحقيقة، وفي الكثير من الحالات ، فإن المثبتات الحرارية المستخدمة في مركبات البولي فينيل كلوريد ، على الرغم من تأثيرها الضعيف عند استخدامها بشكل مستقل ، فإنها تتميز بالتأثير المتأزر . لهذا السبب حرصنا في دراستنا هذه على دراسة تأثير خلاط من هذه المثبتات على زمن الثبات الحراري . كما هو واضح من الشكل (3) أن زمن الثبات الحراري يزداد بزيادة نسب كل من كبريتات الرصاص ، وستيرات الرصاص ، وأن تأثير هذا الخليط من المثبتات لا يبدي تأثيراً متأزراً وخاصة إذا علمنا أن زمن الثبات الحراري عند 4% كبريتات الرصاص يساوي 114 min ومقدار هذا الزمن عند النسبة 4% ستيرات الرصاص حوالي 60 min .

بالحقيقة أظهرت التجارب العملية على آلة البثق أن كافة النسب التي تحقق زمن ثبات حراري أكبر من 100 min يمكن تصنيعها بطريقة البثق دون الخوف من عملية تحطم مادة البولي فينيل كلوريد. لهذا السبب فإن النسب الواقعة فوق خط $t = 100$ min هي النسب العملية الصالحة في الصناعة . من المعلوم أيضاً أن ستيرات الرصاص ثنائية القاعدة تلعب دور المادة المزلفة لمادة البولي فينيل كلوريد، وتلعب دوراً ثانوياً كمثبت حراري، لهذا السبب لم يكن متوقعاً حدوث التأثير المتأزر عند الجمع بين كبريتات الرصاص وستيرات الرصاص .



الشكل (3) - منحنيات الثبات الحراري لمركبات البولي فينيل كلوريد الحاوية على مزيج من نسب مختلفة من كبريتات الرصاص ثلاثية القاعدة ونسب مختلفة من سترات الرصاص ثنائية القاعدة 1- 1%, 2 - 2%, 3 - 3%, 4 - 4%, 5 - 5%

أظهرت الاختبارات التي أجريت على دراسة الثبات الحراري للمركبات الحاوية على خليط من مثبتات الباريوم / الكاديوم ومثبتات كبريتات الرصاص ثلاثي القاعدة والمبينة بالشكل (4) أن إضافة مادة (Ba - Cd) ذات التأثير الضعيف على الثبات الحراري يثبط من قدرة الثبات الحراري لكبريتات الرصاص ، وهذا يدل على أن إضافة مثبتات Ba - Cd ، مهما تكن نسبتها ، ضار لعملية التثبيت ، لكن هذا لا يلغي بالمطلق استخدامها كمركب أساسي كمادة مزلفة ، كمادة معدلة لخواص هذه المركبات .



الشكل (4) - منحنيات الثبات الحراري لمركبات البولي فينيل كلوريد الحاوية على مزيج من كبريتات الرصاص ثلاثية القاعدة ونسب مختلفة من (Cd-Ba) 1- 1%, 2 - 2%, 3 - 3%, 4 - 4%, 5 - 5%

إن النتائج التي توصلنا إليها تظهر أنه كمادة تثبيت أساسية يمكن أن تستخدم مادة كبريتات الرصاص ثلاثي القاعدة بشكل منفرد بنسبة تساوي أو أكبر من % (5 - 4) أو بشكل خليط مع ستيرات الرصاص بالنسب التي تحقق زمناً أكبر من 100 min .

لم تقتصر الدراسة على استخدام مواد التثبيت الحراري فقط ، فكما هو معلوم أن مركبات البولي فينيل كلوريد تضم في مكوناتها العديد من مواد الإضافة ذات الأهداف المتنوعة. تشكل المواد المائتة ذات التركيب العضوي إحدى المواد المستخدمة في إنتاج الألواح والبروفيلات وكافة المنتجات المشابهة ، إلى حد ما ، لخواص الخشب الطبيعي. فكما هو معلوم أن المواد المائتة ذات المصدر النباتي تحسن من عمليات التصنيع ، وتعديل من خواص المنتج النهائي في الاتجاه المرغوب به. إضافة لهذا فإن المائات النباتية العضوية هي مواد أولية ذاتية التجديد ، ورخيصة الثمن. أي ذات ميزة اقتصادية عند استخدامها بكميات كبيرة (16).

تمتلك الكثير من المائات مثل بودرة الخشب والألياف النباتية... الخ بنية ليفية تتكون بشكل أساسي من السلولز، وكمية غير كبيرة من الليغنين. وفي وقتنا الحالي فإن أكثر المائات العضوية استخداماً تتمثل بالألياف النباتية. تمثل بودرة الخشب التي مالى طري من النوع الممتاز ، ويمكن استخدامها كما في البلاستيك المتصلب حرارياً ، كذلك في البلاستيك الحراري مثل : البولي بروبيلين ، والبولي ستيرول ، والبولي فينيل كلوريد ، والبولي ايتلين... الخ وأكثر طرق تصنيع هذه المركبات فعالية هي عملية البثق. انطلاقاً من هذا المبدأ حرصنا في دراستنا هذه على دراسة أثر درجة حموضة المالى العضوي ، وأثر نسبة المادة المائتة على زمن الثبات الحراري.

جدول (1) - درجات الحموضة PH للمواد المائتة المستخدمة بالبحث

درجة الحموضة لأنواع مختلفة من البودرة PH المستخدمة بالبحث					
نوع بودرة الخشب	بودرة السنديان	بودرة جذور التبغ	بودرة الشوفان	بودرة ذرى الكاناس	بودرة نشارة الخشب
4.18	5.04	6.5	5.50	6.91	
3.70	5.10	6.5	5.6	6.94	
3.99	5.32	6.46	5.65	7.00	
القيمة الوسطى	3.95	5.15	6.48	5.58	6.95

كما هو واضح من الجدول (1) أن قيم درجات الحموضة للبودرة المستخدمة كمادة مائتة في مركبات البولي فينيل كلوريد مختلفة. ربما يعود السبب في هذا إلى اختلاف محتوى هذه المواد من السلولز والليغنين والمواد الأخرى الممثلة بالمجموعات الهيدروكسيلية والكحولية ... الخ الموجودة في الخشب عادة. بهدف دراسة تأثير درجة الحموضة على زمن الثبات الحراري فإن نتائج الاختبارات التي أجريت على مركبات البولي فينيل كلوريد الحاوية على نسبة ثابتة من مادة التثبيت كبريتات الرصاص 2% وعلى نسبة ثابتة من المالى العضوي 10% تظهر القيم المدونة بالجدول (2). وكما هو واضح أن درجة الحموضة لا تبدي تأثيراً واضح المعالم على زمن الثبات الحراري ، وإن إضافة 10% من بودرة السنديان والشوفان ووذرى الكاناس يسبب زيادة

واضحة في زمن الثبات الحراري ، على الرغم من الاختلاف الواضح بدرجة الحموضة ، في حين تسبب كل من بودرة نشارة الخشب وبودرة جذور التبغ ، عند نفس النسبة ، تناقصاً في قيمة الثبات الحراري للمركبات المدروسة

جدول رقم (2) - الثبات الحراري لمركبات البولي فينيل كلوريد الحاوية على نسبة ثابتة من المواد المالئة ، ونسبة ثابتة من كبريتات الرصاص ثلاثي القاعدة

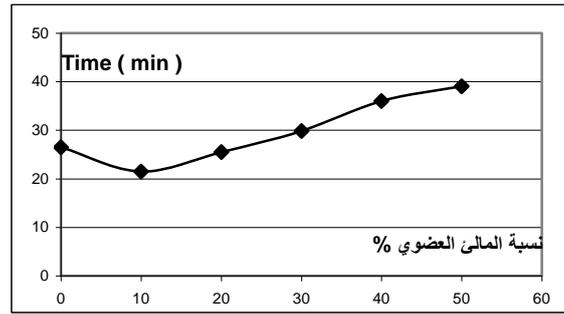
القيمة الوسطية لزمن الثبات الحراري (min)	درجة الحموضة (PH)	المركب
2.75	-	PVC نقي
26.5	-	PVC + 2% Tri + basic lead sulphate
30.5	3.95	PVC + 2% Tri basic lead sulphate + 10% بودرة السنديان
31.5	6.48	PVC + 2% Tri basic lead sulphate + 10% بودرة شوفان
22.5	6.95	PVC + 2% Tri basic lead sulphate 10% + بودرة خشب

انطلاقاً من هذه النتيجة حرصنا في بحثنا التجريبي على دراسة تأثير نسبة المالى العضوي على زمن الثبات الحراري ، وبسبب التأثير غير الواضح لدرجة الحموضة على الثبات الحراري تم اختيار كل من بودرة التبغ ذات درجة الحموضة $PH = 5.2$ وبودرة السنديان ذات درجة الحموضة $PH = 4$ وذلك بهدف رصد فيما إذا كان سلوك التأثير على منحنى الثبات الحراري واحد .

بالواقع تمت دراسة الثبات الحراري لمركبات البولي فينيل كلوريد - بودرة الخشب باستخدام نسبة ثابتة لمادة التثبيت الحراري كبريتات الرصاص القاعدية 2% مع اعتبار نسب متغيرة لمادة المالى العضوي. استناداً لهذا فقد أظهرت نتائج دراسة الثبات الحراري لمركبات PVC الحاوية على نسب مختلفة من بودرة التبغ المنحني البياني المبين بالشكل (5)

كما هو واضح من الشكل (5) أن قيمة الثبات الحراري تتناقص حتى النسبة 10% لتعود من جديد للتزايد. ويوضح الشكل أيضاً أن قيمة الثبات الحراري للمركب عند النسبة 30% تبلغ 26.5 min وهذه القيمة مساوية بالواقع لقيمة الثبات الحراري للمركب الحاوي فقط على مادة التثبيت. يوضح المنحني أيضاً أنه بعد النسبة 30% تتزايد قيمة الثبات الحراري لتصل إلى 39 min عند النسبة 50% .

إن هذه النتيجة تظهر بوضوح ضرورة دراسة تأثير المالى العضوي مهما بلغت نسبته على زمن الثبات الحراري ، لما لهذا الزمن من أهمية عند تصنيع مركبات من PVC. فإذا كان الهدف من عملية التصنيع هو



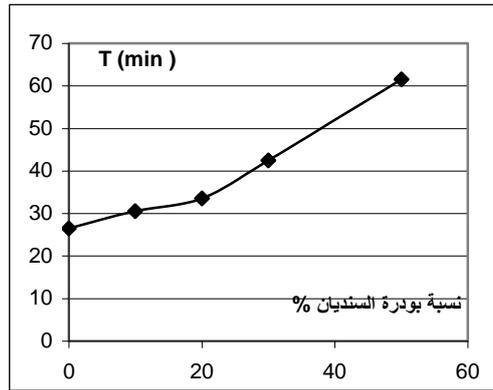
الشكل (5) - منحنى تغير الثبات الحراري لمركبات البولي فينيل كلوريد الحاوية على 2% كبريتات الرصاص القاعدية ونسب مختلفة من بودرة التبغ ذات درجة حموضة $PH = 5.2$

إنتاج منتجات بطريقة البثق ، فإن إضافة بودرة تبغ أقل من النسبة 30% ، وهي النسبة المرجحة عند استخدام المائي العضوي ، سوف يسرع عملية تحطم المادة في الآلة ، خاصة إذا علمنا أنه أثناء التصنيع تتوفر إضافة إلى الإجهادات الحرارية ، إجهادات قص ناتجة عن دوران اللولب في الآلة .
أما إذا كانت عملية حشو البولي فينيل كلوريد ببودرة التبغ يهدف إلى إنتاج ألواح أو صفائح بأسلوب التشكيل بالكبس (الأمر الذي يمكن عنده فقط زيادة نسبة المائي العضوي) فإن زيادة نسبة البودرة عندها يكون ممكناً ، وعندها فقط يتحسن زمن الثبات الحراري لهذه المركبات .

بقصد دراسة فيما إذا كانت كافة أنواع البودرة غير المعالجة مسبقاً، المستخدمة بالبحث، تبدي نفس التأثير على زمن الثبات الحراري المبين فإن الشكل (6) يظهر تغير منحنى زمن الثبات الحراري بدلالة تغير نسبة المائي العضوي الممثل ببودرة ورق السنديان وذلك لمركبات البولي فينيل كلوريد الحاوية على مادة التثبيت الحراري بنسبة ثابتة في كافة المركبات 2% .

كما هو واضح من الشكل (6) أن زمن الثبات الحراري يزداد بزيادة نسبة المائي العضوي من القيمة 26.5min عند نسبة للمائي العضوي 0% لتصبح مساوية 61.5min عند النسبة 50% بودرة ورق السنديان. إن هذه النتيجة تؤكد من جديد ضرورة إجراء التجارب المسبقة على المائي العضوي المستخدم بهدف تحديد مدى تأثيره على زمن الثبات الحراري.

إن النتائج المبينة بالشكلين (5,6) وكذلك المدونة بالجدولين (1,2) تظهر أن بودرة الخشب على اختلاف أنواعها تبدي تأثيرات متباينة (إيجابية - سلبية) على الثبات الحراري لمركبات البولي فينيل كلوريد ، وهذا التباين في التأثير يقود إلى ضرورة تحديده عند استخدام المائتات العضوية كمواد أساسية داخلة في تركيب الخليط .



الشكل (6) - منحنى تغير زمن الثبات الحراري بدلالة نسبة المالى العضوي بودرة ورق السنديان

استناداً إلى نتائج الاختبارات التي أجريت على الثبات الحراري لمركبات البولي فينيل كلوريد نستنتج:

- 1 - أن تأثير كبريتات الرصاص ثلاثي القاعدة أكبر من تأثير ستيرات الرصاص، ومن تأثير المزيج المكون من جملة (الباريوم - الكاديوم)
- 2 - أن مواد التثبيت الحراري المستخدمة لا تبدي تأثيراً متأزراً عند استخدامها مع بعضها البعض
- 3 - أن النسب التي تحقق زمن ثبات حراري أكبر من 100 min والمبينة بالشكلين (1,2) تصلح للاستخدام المباشر في عملية تصنيع مركبات البولي فينيل كلوريد على آلة البثق
- 4 - أن بودرة الخشب المستخدمة بالاختبار ، والتي هي بالأساس محضرة مخبرياً ، ذات قيم مختلفة لدرجة الحموضة
- 5 - أن تأثير درجة الحموضة غير واضح ، ويتطلب دراسة تجريبية معمقة .
- 6 - أن الملائمات العضوية المستخدمة تبدي تأثيرات متباينة على زمن الثبات الحراري ، ولهذا السبب فإنه من الضروري إجراء دراسات مستقلة لتبيان تأثير كل مادة مألوفة داخلية بتركيب المزيج ، كل على حدة ، على زمن الثبات الحراري
- 7 - أن تأثير بودرة التبغ الإيجابي على زمن الثبات الحراري يظهر جلياً بعد نسبة 30% .
- 8 - أن البودرة المحضرة من ورق السنديان تزيد من زمن الثبات الحراري بازدياد نسبتها في المزيج .

المراجع:

.....

- 1 - Koichi Mizuno, Hiroshi Hirukawa, Osamu Kawasaki, Hideo Noguchi, Osamu Suzuki - " Defelopment of non - lead stabilized PVC compound for isulated wires and cables " - 1998
- 2 – LAURENT M. MATUANA, DONATIEN P. KAMDEM, JUN ZHANG " photoaging and stabilization of Rigid PVC / Fiber composities " - 2000
- 3 – Ulrieh Gesenhues, Sachteben Chemie GmbH, Duisburg, Germany – 2001 " photodegradation and UV protection of PVC by TiO₂ pigments
- 4 - John Brydson - " Plastics Materials " - 1999
- 5 - Dean Li, Zhou Dafei, Zhao Dern - " Polymer Degradation and Stability " 22,31,1988
- 6 - Matthews. G - " Vinyl and Allied Polymer " vol.2, London, 5,65,1972
- 7 - Kaufman. M - " The History of PVC" - London, 6,99,1969
- 8 - Ahmady. A, Magdy .W.S, Abir.S.A-"Polymer Degragation and Stability "31,189,1991
- 9 - Michell .E, Shan .D - "J.of Vinyl Technology " 11, N:3, 1989
- 10 - Winkler .D.E - "J.Polymer. Sci ." - 35,3,1959
- 11 - Stomberg .R.R, Strus .S, Achammer .B.G - "J.Poly.Sci"- 35,335,1959
- 12 - Bohome .K.D - "Plastic Additives Handbook "- 1985
- 13- Kokta.B.V, at all - "Polrmer. Mater.Sci .and Eng " - 58,834,1988
- 14- Kokta.B.V, at all - "Polrmer. plast. Techno. and Eng. "- 29, N:1-2, 1990
- 15 - Ежов.В.С, В.Б.Мозжухин, И .И .Козолова, В .В .Гзеев - "Пласт .Массы" N:7, 12,1988
- 16 - Douglas. J. Garner - " Wood - Plastic Composite" - Extrusion Overview