مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الهندسية المجلد (41) العدد (1) 2019
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Engineering Sciences Series Vol. (41) No. (1) 2019

The effect of adding carbon black and calcium carbonate on fluidity of polyethylene

Dr. Maher Al-Ibrahim*

(Received 12 / 11 / 2018. Accepted 27 / 2 / 2019)

□ ABSTRACT □

This work presented a study on the effect of adding carbon black and calcium carbonate as fillers on the properties of high-density polyethylene, especially the fluidity of the material in order to determine the change of the fluidity of the high-density polyethylene while increasing the percentage of these materials.
The carbon black was added in increasing percentages from 2.5% to 15% and the fluidity decreased from 23.5 g/10min to 15.5 g/10min. The calcium carbonate was added in increasing percentages from 5% to 20% and the fluidity decreased from 23 g/10min to 12 g/10min.

Keywords: high-density polyethylene, carbon black, calcium carbonate, fluidity.

* **Assistant Professor-Department of Design and Production Engineering - Faculty for Mechanical and Electrical Engineering – Al-Baath University- Homs- Syria.**

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الهندسية المجلد (41) العدد (1) 2019
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Engineering Sciences Series Vol. (41) No. (1) 2019

تأثير إضافة كربونات الكالسيوم وهباب الفحم في سيولة بوليمير البولي ايتيلين

الدكتور ماهر الابراهيم *

(تاريخ الإيداع 12 / 11 / 2018. قُبِل للنشر في 27/ 2 / 2019)

□ ملخّص □

عرض هذا البحث دراسة تأثير إضافة كل من هباب الفحم وكربونات الكالسيوم كمواد مالئة على خصائص البولي ايتيلين عالي الكثافة وأهمها سيولة المادة لمعرفة تغير قيم السيولة للبولي ايتيلين عالي الكثافة مع زيادة نسبة هذه المواد.

في هذا البحث تمت إضافة هباب الفحم بنسب متزايدة تبدأ من 2.5% حتى 15% فتناقصت قيم سيولة المادة من 23.5 g/10min الى 15.5 g/10min. كما تم إضافة كربونات الكالسيوم بنسب متزايدة تبدأ من 5% وحتى 20% فتناقصت قيم السيولة للمادة من 23 g/10min الى 12 g/10min.

الكلمات المفتاحية: بولي إيتيلين عالي الكثافة، هباب الفحم، كربونات كالسيوم، السيولة.

* مدرّس – قسم هندسة التصميم والإنتاج –كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية –جامعة البعث– حمص – سورية
E-mail: malibrahim@albaath-univ.edu.sy

مقدمة:

1- البولي إيتيلين

البولي إيتلين هي مادة نصف متبلورة تمتلك مقاومة جيدة للمواد الكيميائية، وخصائص جيدة للتعب ومقاومة للاهتراء، وتختلف خصائصها في مجال واسع وذلك نتيجة الاختلاف بطول سلسلته. يمكن تمييزه عن باقي المواد البلاستيكية بكونه قابلاً للطفو على سطح الماء. يمتلك البولي إيتلين مقاومة جيدة للمذيبات العضوية والمركبات المذيبة والتحلل الكهربائي. كما يمتلك مقاومة أعلى للصدم من البولي بروبلين لكن درجة حرارة العمل ومتانة الشد له أقل كثافته منخفضة وله معدل امتصاصية خفيف.

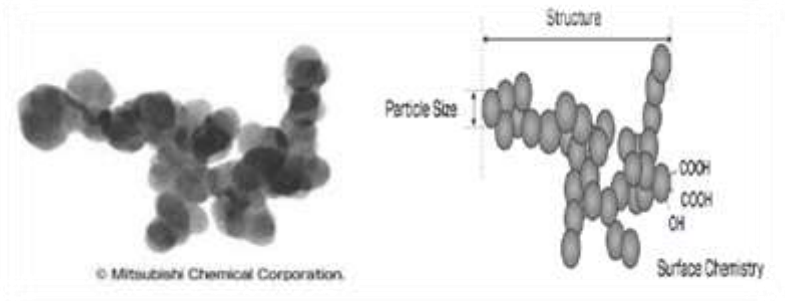
يصنف البولي إيتلين عادة بحسب الوزن الجزيئي إلى [1] البولي إيتلين منخفض الكثافة LDPE Low Density Polyethelene والبولي إيتلين عالي الكثافة HDPE High Density Polyethelene و البولي إيتلين ذو الوزن الجزيئي الفائق UHMWPE Ultrahigh Molecular Weight Polyethelenen

2 المواد المضافة عند تصنيع البولي ايتلين

تتعدد المواد المضافة والمواد المساعدة بشكل كبير جداً وهي مواد قد تكون أحياناً مرتفعة الكلفة ومعقدة التركيب الكيميائي سوف نقتصر هنا على ذكر مادتي هباب الفحم وكربونات الكالسيوم.

2-1 هباب الفحم:

هباب الفحم هو شكل تجاري للكربون الصلب يتم تصنيعه وفق عمليات مضبوطة بدرجة عالية لإنتاج مجموعات محددة هندسياً من جزيئات الكربون التي تختلف في مقاسها وشكلها وخواصها السطحية. يحتوي هباب الفحم عادة على 95% كربون نقي مع كميات قليلة من الأوكسجين والهيدروجين والنتروجين ويتم إنتاج جزيئاته بقياسات تتراوح ضمن مجال nm(500-10). يستخدم هباب الفحم مع مجموعة كبيرة من المواد لتحسين خصائصها الفيزيائية والكهربائية والضوئية، والاستخدام الأبرز له هو في تقوية وتحسين خواص المنتجات المطاطية واللدائن الطبيعية والصناعية حيث يتيح لنا هباب الفحم التحكم بخواص هذه المواد الفيزيائية والميكانيكية المرغوبة مثل التحكم بالناقلية الحرارية وباللزوجة ويساهم بالسيطرة على الشحنات الكهربائية الساكنة ويحمي من الأشعة فوق البنفسجية، هذا بالإضافة الى استخدام واسع له كمادة ملونة باللون الأسود. ففي صناعة البوليمرات تستخدم الجزيئات الدقيقة لهباب الفحم للحصول على اللون الأسود (مادة ملونة)، كما أنه يقوم بامتصاص الأشعة الضارة وتحويلها إلى حرارة وبالتالي يجعل المادة البوليميرية مثل البولي إيتلين والبولي بروبيلين أكثر مقاومة للتلف الناتج عن الأشعة فوق البنفسجية الموجودة مع أشعة الشمس، كما يستخدم أيضاً كعازل فعال لمادة البولي ستيرين التي تستخدم بشكل واسع في عمليات البناء.



الشكل 1 جزيئات هباب الفحم تحت المجهر الالكتروني[2]

يظهر الشكل (1) جزيئات هباب الفحم تحت المجهر الالكتروني وهو يظهر أن له بنية معقدة مع بعض الجسيمات الكروية التي تندمج في البنية ويطلق على حجم الجسيمات الكروية "حجم الجزيئات" أما سلسلة الجزيئات فتسمى "الهيكل". كما يوجد على سطح هباب الفحم العديد من المجموعات الوظيفية المختلفة مثل مجموعات الهيدروكسيل والكاربوكسيل، هذه المجموعات تعطينا ما يسمى "الكيمياء السطحية". الخواص الثلاث سابقة الذكر تسمى الخواص الرئيسية لهباب الفحم، وهذه الخواص الرئيسية الثلاث تؤثر بشكل كبير في سلوك وأثر هباب الفحم عندما يتم خلطه مع المواد الأخرى مثل البوليمرات.

يضاف هباب الفحم إلى المادة البوليميرية بنسب مختلفة ومقاسات مختلفة لحبيباته وذلك للحصول على العديد من الخواص التي يرغب بها المصنعون ابتداءً من اللون الأسود الذي يكسبه للمادة وانتهاءً بتحسين الخواص الميكانيكية والحرارية والفيزيائية لها، وسنورد فيما يلي بعض الأبحاث التي تم إجراؤها في هذا المجال عن تأثير إضافة هباب الفحم إلى البولي إيتلين عالي الكثافة.

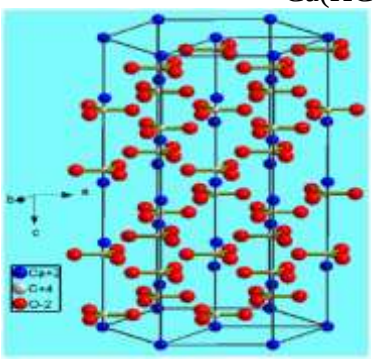
2-2 كربونات الكالسيوم:

يحضر صناعياً بإشباع محلول رائق الكلس (هيدروكسيد الكالسيوم) بغاز ثنائي أكسيد الكربون حسب المعادلة:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow \quad CaCO_3 + H_2O$$

أو تحضر من تسخين بيكربونات الكالسيوم سواء الصلبة أو السائلة حسب المعادلة التالية:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow \quad CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$



الشكل 2 مركب كربونات الكالسيوم[2]

يستخدم مسحوق كربونات الكالسيوم في العديد من المنتوجات البلاستيكية الناتجة من الصناعات النفطية، فإضافة كربونات الكالسيوم تحسن من بعض الخواص الفيزيائية للمنتوج البلاستيكي، فهي تجعله مقاوم للتشوه حيث ترفع من درجة ثباته ومقاومته وتجعله ذو مظهر خارجي جيد وكذلك الملمس. إن كربونات الكالسيوم هي مادة مالئة وإن استخدام كربونات الكالسيوم في صناعة المواد البلاستيكية يقلل من تكاليف الإنتاج لأنها أرخص بكثير من البترول ومواد خام أخرى، ومن بعض المنتوجات البلاستيكية التي تحتوي كربونات الكالسيوم أنابيب الصرف الصحي، الأسلاك الكهربائية، بعض أجزاء المعدات الكهربائية، بعض أجزاء السيارات، ألعاب الأطفال، أكياس القمامة البلاستيكية، أدوات المائدة، حافظات الأغذية والصحون، الكراسي، والصمغ وغيرها.

2-الدراسات المرجعية:

قام الباحثون [3] Rabeh ElleithyIlias.Ali . Mohammad Al-haj Aliand S.M. Al-Zahrani بدراسة الخصائص المورفولوجية والحرارية واللزوجة للبولي إيتلين الممزوج مع كربونات الكالسيوم. تمت عملية مزج البولي إيتلين عالي الكثافة مع حبيبات كربونات الكالسيوم باستخدام باثق ثنائي اللولب ومن ثم تمّ تحضير عينات الاختبار باستخدام آلة حقن. ودرسوا طبيعة سطح المركب وطبيعة السطح الفاصل بين البوليمير وكربونات الكالسيوم باستخدام مجهر إلكتروني ماسح. وجدوا من خلال الدراسة أن عملية تبلور عينات المركب مختلفة قليلاً عن عملية تبلور البوليمير النقي وأن وجود كربونات الكالسيوم ليس له تأثير يذكر على سلوك الانصهار للمركب وأن ثباتيته الحرارية أفضل منها للبوليمير النقي. كما قام الباحثون بدراسة خصائص اللزوجة لكل من البوليمير النقي وللمركب باستخدام تجربة الفتل فوجدوا أن وجود كربونات الكالسيوم رفع من قيمة معامل القص للمركب مقارنة مع قيمته للبوليمير النقي وذلك عند الترددات المنخفضة ولكن عند الترددات المرتفعة كان الفرق في قيمة معامل القص أقل منه عند الترددات المنخفضة. ووجدوا أيضاً أن قيمة اللزوجة الكلية للمركب ترتفع مقارنة مع قيمتها للبوليمير النقي.

قام الباحثون [4] Nsrin Pravin, MD., Samir Ullah, MD., Forhad, M., Abdul Gafur, MD. بمزج كل من مادتي هباب الفحم كمادة عضوية والطبشور كمادة لاعضوية بنسب وزنية مختلفة تراوحت بين 0,5% و 40% مع البولي إيتيلين مرتفع الكثافة وقاموا بتحضير العينات بطريقة الحقن ودرسوا الخصائص البنيوية والميكانيكية للمركبات الناتجة. وجد الباحثون أن درجة تبلور البوليمير وحجم البلورات في المركب يعتمد على نوع المادة المضافة وتركيزها في المركب، حيث أن إضافة هباب الفحم أدت إلى زيادة درجة التبلور وزيادة حجم البلورات أكثر من إضافة الطبشور. انخفضت مقاومة الشد للمركب بزيادة نسبة الإضافة لكلا المادتين ولكن قيمة معامل المرونة ارتفعت بمقدار 350% للمركب مقارنة مع قيمته للبوليمير النقي. وجد الباحثون أيضاً أن القساوة الميكروية للمركب تزداد عند إضافة كلا المادتين ولكن هذه القساوة كانت أكبر بمقدار 80% في حالة إضافة هباب الفحم منها في حالة إضافة الطبشور عند نسبة إضافة وزنية مقدارها 40%.

قام الباحثون [5] Zebarjad, S.M., Sajjadi, S.A., Tahani, M. Lazzeric, A. بدراسة السلوك الحراري للمركب بولي إيتلين مرتفع الكثافة مع كربونات الكالسيوم حيث أضافوا .10%vol من كربونات الكالسيوم النانوية المغطسة بحمض الستيرين ودرسوا سلوك كل من البوليمير النقي والمركب بوليمير مع كربونات كالسيوم مغطسة بحمض الستيرين والمركب وليمير مع كربونات كالسيوم غير مغطسة واستخدموا طريقة المسح الحراري التفاضلي لدراسة الخصائص الحرارية.

وجد الباحثون أن إضافة .10%vol من كربونات الكالسيوم غير المغطسة إلى البولي إيتيلين أدى إلى رفع درجة حرارة الانصهار قليلاً ولكن كربونات الكالسيوم المغطسة بحمض الستيرين لم تؤدي إلى أي تغير في درجة حرارة الانصهار. كما وجدوا أن إضافة كربونات الكالسيوم غير المغطسة ترفع درجة حرارة التبلور في حين أن المغطسة بحمض الستيرين خفضت درجة حرارة التبلور للبوليمير.

قام كل من الباحثين [6] Rabeh ElleithyIlias.Ali . Mohammad Al-haj Aliand S.M. Al-Zahrani بإضافة مادة كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$ masterbatch) إلى البولي ايتيلين عالي الكثافة بنسب وزنية متغيرة من 0% الى 20% كربونات كالسيوم بخطوة 5% وتمت عملية المزج ميكانيكياً لتأمين التجانس بين المادتين ومن ثم إجراء عملية القولبة بالحقن للحصول على عينات الاختبار وفق ASTM ومن ثم اختبار الخواص الميكانيكية للمزيج. فتبين

أنه التقلص يتناقص بازدياد نسبة كربونات الكالسيوم $CaCO_3$. تتناقص إجهادات الشد مع ازدياد تركيز كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ والتي تعمل كمركز إجهاد مما يقلل من متانة المادة المركبة.

قام Sezgin ERSOY [7] بالتدقيق في الخصائص البنيوية والحرارية والميكانيكية للمواد المركبة من البولي ايتلين عالي الكثافة HDPE المعززة بأوكسيد الزنك النانوي ZnO وهيدروكسيد المغنيزيوم $[Mg(OH)_2]$ وكربونات الكالسيوم $CaCO_3$.

تم توصيف خصائص وبنية المواد المركبة باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح SEM والتحليل الطيفي لطاقة الأشعة السينية المتبددة Energy dispersive X-ray.

وتم إخضاع المواد المركبة من HDPE لفحوصات لتحديد متانات الشد ومتانات الخضوع وعوامل المرونة ونسب الاستطالة ومتانة الصدم بطريقة Izod والقساوة ومتانات الاهتراء ونقطة التلدين بطريقة Vicat ودرجة حرارة التحول heat deflection temperature HDT.

تم تحضير المواد المركبة البوليميرية من HDPE عن طريق عملية دمج بسيطة. تم تقديم نتائج تجريبية للخصائص البنيوية والحرارية والميكانيكية للمواد المركبة المعتمدة على جزيئات ZnO و $Mg(OH)_2$ و $CaCO_3$. أظهرت النتائج تناقص عامل المرونة ومتانة الخضوع ومتانة الشد ونسبة الاستطالة ومتانة الصدم باختبار آيزود والقساوة للمواد المركبة عند زيادة نسبة المادة المالئة. هذا كان نتيجة الالتصاق الضعيف ما بين المادة الحاضنة والمالئات وتكتل الجزيئات.

قام Q.Q Yang [8] باستعمال بولي إيتلين عالي الكثافة ذو العلامة التجارية HDPE6366m الذي تنتجه شركة Daqing Petrochemical Company الصينية، كثافته $0.954g/cm^3$. تم اعتماد ثلاث نسب مزج لهباب الفحم مع المادة الخام هي (3%–5%–8%) ومقارنة الخواص الناتجة بعد مزج كل من هذه النسب مع خواص المادة الخام. تمت عملية المزج على مرحلتين حيث يتم في المرحلة الأولى عملية خلط أولية للمادتين بواسطة خلاط كهربائي عالي السرعة لمدة 5 دقائق على الأقل ثم تتم عملية المزج الأساسية ضمن آلة بثق ذات باثق مزدوج بعد ذلك يتم إنتاج العينات المخصصة لدراسة خواص الشد والانحناء والصدم عن طريق عملية الحقن. جميع العينات اعتمدت في شكلها وأبعادها على مواصفات ASTM. إن إجهاد الانعطاف يزداد بشكل خطي بزيادة نسبة هباب الفحم.

وجد لدى إجراء اختبار صدم شاربي على العينات أن سلوك مقاومة الصدم يختلف باختلاف شكل الأخدود على العينة لكن في جميع الأحوال فإن قيمة مقاومة الصدم تنخفض بشكل كبير بزيادة نسبة هباب الفحم في العينة ذات الأخدود (V)وتميل هذه القيمة إلى الاستقرار لدى زيادة النسبة عن (8%).

قام Fanghui Liu, Xinyuan Qian [9] بإضافة نسب مختلفة من هباب الفحم إلى البولي إيتلين عالي الكثافة وتعريض عينات من هذا الخليط لأمواج ميكروية microwave ودراسة الخواص الميكانيكية قبل وبعد تعرض المادة لهذه الأمواج. بإجراء اختبار الشد على كل من العينات لوحظ أنه بزيادة نسبة هباب الفحم في العينة فإن مقاومة الشد تزداد باستمرار كما أن قيم مقاومة الشد للعينة بعد تعرضها للأمواج لمدة دقيقتين كانت أكبر من مقاومة الشد بدون التعرض للأشعة فمثلاً متوسط قيمة متانة الشد للمادة عند النسبة 20% كان 24 MPa بدون التعرض للإشعاع أما عند التعرض للأشعة فإنه يزداد ليصبح 25 MPa أما عند إجراء اختبار الصدم فقد وجد كما في الدراسة السابقة أنه بزيادة نسبة هباب الفحم فإن متانة الصدم تنخفض بشكل حاد في البداية بعد ذلك تبدأ بالانخفاض بشكل بسيط بزيادة نسبة هباب الفحم عن 5% كما أنه عند تعرض العينة للأمواج الميكروية لمدة دقيقتين أيضاً تزداد متانة الصدم أيضاً بشكل بسيط عنها في حال عدم التعرض للإشعاع.

أهمية البحث وأهدافه:

وجدنا في الدراسات المرجعية أنه عند دراسة تأثير إضافة هباب الفحم وكربونات الكالسيوم في خواص البولي إيتلين عالي الكثافة يتم التركيز على دراسة الخواص الميكانيكية ولكن من المهم أيضاً دراسة الخواص الأخرى وتغيراتها الناتجة عن إضافة المواد المالئة كخاصية السيولة مثلاً التي تؤثر بشكل كبير في نجاح الكثير من العمليات التصنيعية المهمة للبولي إيتلين عالي الكثافة كالحقن والبثق وبالتالي تم التركيز في هذا البحث على دراسة خواص السيولة وتأثير إضافة نسب مختلفة من هباب الفحم وكربونات الكالسيوم في هذه الخاصة. تمت هذه الدراسة في مخابر كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية في جامعة البعث في العام 2018.

طرائق البحث ومواده:

1 المواد المستخدمة:

1-1 البولي ايتيلين عالي الكثافة:

تم في هذه الدراسة استخدام بولي إيتلين عالي الكثافة المعروف بالعلامة التجارية M200056 من إنتاج الشركة السعودية للصناعات الأساسية (سابك) تبلغ كثافته $956\ Kg/m^3$ وهو مصنع بحيث يتمتع بخواص انسياب جيدة ليكون مناسباً لتطبيقات القولبة بالحقن. يوضح الجدول (1) جميع خصائص هذا المنتج كما وردت من الشركة المصنعة في البيانات الخاصة به [10]، كما يبين الشكل (3) هذه الحبيبات.

الجدول 1 الخصائص النموذجية للبولي إيتيلين عالي الكثافة HDPE

الخصائص النموذجية للبولي إيتلين المستخدم		
معيارASTM	الخاصية	القيمة
D792	الكثافةg/cm^3	0.95
D638	متانة الشدMPa	31.72
D3418	درجة حرارة الانصهار(°C)	125

الشكل 3 حبيبات البولي ايتلين

2-1 هباب الفحم:

هباب الفحم المستخدم من إنتاج شركة Alexandria Carbon Black Company (ACB Company) في مصر تقع أبعاد دقائقه الأولية ضمن المجال (25 – 75 nm). يمتاز بناقليته الحرارية الجيدة ويستخدم بشكل عام لزيادة الناقلية الحرارية لبعض المواد البوليميرية وتلوينها باللون الأسود ويتميز عموماً بسطح نوعي كبير يقع ضمن المجال ($10–650\ m^2/g$) ويظهر الشكل (4) هباب الفحم المستخدم.

3-1 كربونات الكالسيوم:

تم في هذه الدراسة استخدام المالئ كربونات الكالسيوم المتوفر في السوق المحلية على شكل بودرة ولكن بحجوم حبيبات مختلفة ومن أجل الدراسة قمنا بضبط حجم الحبيبات على قيمة ثابتة. ولضبط حجم حبيبات كربونات الكالسيوم قمنا بعملية تنخيل الحبيبات وذلك باستخدام المناخل النحاسية في مخبر الرمال sand laboratory وفي دراستنا قمنا بتحديد حجم الحبيبات أصغر أو تساوي 75 ميكرون. يظهر الشكل (4) كربونات الكالسيوم المستخدمة.

الشكل 4 هباب الفحم (يمين) كربونات الكالسيوم (يسار)

2 الأجهزة المستخدمة:

2-1 جهاز اختبار السيولة:

يفيد اختبار السيولة أو معدل جريان المصهور (Melt Flow Rate MFR) بمعرفة مدى قدرة المادة على الجريان والانسياب بحالتها المصهورة وهو مفيد جداً في دراسة قابلية المادة البلاستيكية للتصنيع بعمليات الحقن والبثق، حيث تؤثر هذه الخاصة في جودة المنتج بالدرجة الأولى من ناحية القدرة على الحصول على التصميم المطلوب بالخصائص المطلوبة، كما تؤثر في بارامترات العملية التصنيعية أيضاً كضغط الحقن مثلاً وهذا ما ينعكس على الناحية الاقتصادية لعملية التصنيع. تم إجراء هذا الاختبار باستخدام جهاز السيولة الموجود في مخبر تكنولوجيا اللدائن ومشتقاتها في كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية بجامعة البعث والموضح في الشكل (5) وهو من النوع TWEL Vindex.

2-2 جهاز التنخيل الآلي:

يظهر الشكل (5) جهاز التنخيل وهو موجود في مخبر الرمال sand laboratory في كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية وهو يستخدم لفصل الحبيبات ذات الأقطار الواحدة عن غيرها من الحبيبات. ويكون هذا الجهاز مرفق

بمجموعة من المناخل النحاسية تختلف عن بعضها البعض بقطر الفتحات. يتحرك الجهاز حركة ترددية تساعد بانسياب حبيبات الكلس ضمن فرافات المنخل.

الشكل 5 جهاز اختبار السيولة (يمين) وجهاز التنخيل الالي (يسار)

3 خطة العمل:

3-1 مزج هباب الفحم مع البولي ايتيلين عالي الكثافة:

تم إجراء هذه الدراسة باستخدام خمس نسب مختلفة لهباب الفحم من الوزن الكلي للمزيج (بولي إيتلين– هباب الفحم) بالإضافة للمادة الخام (البولي إيتيلين) وهذه النسب هي % (15 – 10 – 7.5 – 5 – 2.5). في هذا البحث قسمت عملية المزج إلى مرحلتين هما مرحلة المزج الأولي ومرحلة المزج الأساسية. في مرحلة المزج الأولي قمنا بتسخين الحبيبات البلاستيكية بشكل بسيط حتى تتلدن سطوحها فقط وعندها نضع النسبة المطلوبة من هباب الفحم مع التحريك اليدوي المستمر حتى تلتصق جميع حبيبات هباب الفحم على سطح الحبيبات البلاستيكية ويصبح بالإمكان صهر الحبيبات البلاستيكية وإجراء عملية المزج. أما عملية المزج الأساسية فقد تمت باستخدام جهاز اختبار السيولة حيث توضع كمية مناسبة من الحبيبات البلاستيكية الناتجة من عملية المزج الأولي في اسطوانة الجهاز بعد ضبط درجة الحرارة على 190°C وتترك لفترة زمنية حتى تنصهر بالكامل وتتجانس مكونات المصهور ثم يتم بثق المادة على شكل خيوط رفيعة عن طريق الأوزان المرفقة بالجهاز. لضمان عملية المزج المتجانس والتوزع الصحيح لهباب الفحم ضمن العينات الناتجة تم تكرار هذه المرحلة أربعة مرات بنفس الطريقة مع إجراء عملية تقطيع بينية بين عمليات المزج للخيوط المبثوقة حيث قمنا بتقطيع الخيوط المسحوبة إلى قطع صغيرة ثم إعادة صهرها ومزجها وبثقها على شكل خيوط من جديد. تضمن عملية التقطيع هذه سهولة عملية المزج اللاحقة من جهة كما تضمن تجانساً أكبر وتوزعاً أفضل لهباب الفحم ضمن البولي إيتلين. بعد الانتهاء من عملية المزج لكافة النسب المختارة تصبح العينات بشكلها الناتج مناسبة لقياس خواص السيولة والكثافة ودراسة تغيراتها. يظهر الكل (6) خيوط المزيج بعد بثقها وتقطيعها.

الشكل 6 خيوط المزيج (بولي إيتيلين هباب الفحم) المبثوقة تحضيراً لإعادة صهرها

3-2 مزج كربونات الكالسيوم مع البولي ايتيلين عالي الكثافة:

عملية تنخيل الكلس: قمنا بتكسير كتل كربونات الكالسيوم يدوياً ثم تم تنخيل الحبيبات الناتجة يدوياً أيضاً.

بعد ذلك قمنا بتنخيل حبيبات كربونات الكالسيوم بواسطة جهاز التنخيل واستخدمنا ثلاثة مناخل أقطار فتحات شبكها هي 0,075 µm و 0,09 µm و 0,106 µm. وضعنا حبيبات الكالسيوم في جهاز التنخيل فوق بعضها البعض إذ يوضع المنخل ذو الفتحات الكبيرة في الأعلى والمنخل الناعم جداً في الأسفل ثم نضع حبيبات كربونات الكالسيوم في المنخل العلوي بعد ذلك يتم هز المناخل آلياً حتى تستقر عملية الفصل.

عملية المزج ومجانسة المزيج: تمت عملية المزج على مرحلتين.

في المرحلة الأولى قمنا بوضع حبيبات البولي ايتلين ضمن بوتقة ومن ثم قمنا بتسخينها حتى تصل الحرارة إلى حرارة تقترب من درجة التلدين حيث تفقد حبيبات البولي ايتلين تماسكها الصلب وعندها قمنا بإضافة كربونات الكالسيوم والتحريك بشكل جيد يدوياً وعندها لاحظنا التصاق جزيئات الكلس على حبيبات البولي ايتلين وعند ضمان التصاق أكبر كمية من الكلس على البولي ايتلين قمنا بإخراج المزيج من البوتقة بشكل يدوي لتنتهي المرحلة الأولى من المزج. وفي المرحلة الثانية قمنا باستخدام جهاز السيولة كجهاز مساعد بعملية المزج حيث وضعنا تكتلات البولي ايتلين(الملتصق عليها الكلس سطحياً) بداخل اسطوانة الجهاز التي تكون محاطة بوشائع تسخين يمكن التحكم بدرجة حرارتها عن طريق متحكم الجهاز وذلك على دفعات بحسب أكبر حجم يمكن للاسطوانة أن تحتويه ومن ثم أبقينا المزيج داخل الاسطوانة لمدة 5 دقائق حتى يصل إلى درجة الحرارة المحددة والتي اخترنا أن تكون 190°C وبعد انقضاء ال 5 دقائق المحددة قمنا بتطبيق حمولة ضغط على المزيج المصهور بوزن 5 كيلوغرام لإجباره على الخروج من فتحة الجهاز ذات القطر 3ملم بعملية مشابهة لعملية البثق ليخرج المزيج على شكل خيوط طويلة قمنا بلفها أثناء عملية الخروج من الفتحة لتتكون لدينا بكرات من المادة البلاستيكية مضافاً إليها جزيئات كربونات الكالسيوم وبهذا نكون قد خلطنا بالحالة المصهورة للمادة. بعد ذلك قمنا بتقطيع الخيوط إلى قطع بأطوال صغيرة وتجميعها ومن ثم خلط الكمية كاملة يدوياً بالحالة الصلبة عن طريق تقليبها وتحريكها وبعدها أعدنا إدخالها إلى اسطوانة الجهاز وأعدنا نفس الخطوات السابقة (مزج بالحالة المنصهرة) ليخرج المزيج على شكل خيوط مجدداً وبعدها تقطيع الخيوط وخلطها بالحالة الصلبة مرة ثانية لتصبح جاهزة لإجراء الاختبارات. تم اتباع هذه الطريقة بالمزج لجميع النسب المدروسة. يظهر الشكل (7) خيوط المزيج المقطعة.

الشكل 7 الخيوط بعد تقطيعها ليعاد مزجها بالحالة المنصهرة

4- إجراء اختبار السيولة:

قمنا بإجراء اختبار السيولة حسب المعيار [11] ASTM D 1238 وفيه تكون شروط الاختبار هي عند درجة حرارة الغرفة 22°C والحمل المطبق 2.16 kg ودرجة حرارة الاسطوانة 190°C. يظهر الشكل (8) خروج المزيج مبثوقاً من جاهز اختبار السيولة.

الشكل 8 اجراء اختبار السيولة للبولي ايتلين-هباب الفحم (يمين) وللبولي ايتلين-كربونات الكالسيوم (يسار)

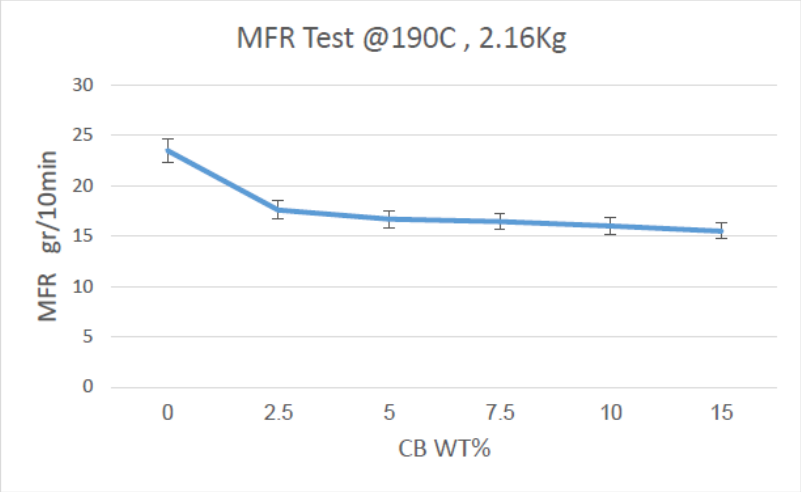
النتائج والمناقشة:

1 نتائج اختبار السيولة لعينات البولي ايتيلين-هباب الفحم:

يبين الجدول (2) نتائج اختبار السيولة لعينات المزيج (بولي اتيلين – هباب الفحم) بنسب مزج مختلفة. نلاحظ أنه لدى إضافة هباب الفحم في البداية انخفضت قيمة السيولة بشكل حاد عما كانت عليه في حالة المادة الخام لتبلغ عند إضافة نسبة 2.5% من هباب الفحم إلى البولي إيتلين تقريباً 17.6 g/10min وتستمر بعد ذلك بالانخفاض بزيادة نسبة هباب الفحم لكن بشكل بسيط مقارنة بنسبة المزج الأولى لتبلغ عند النسبة الأكبر وهي 15% تقريباً 15.5 g/10min. أي أن إضافة هباب الفحم تؤثر بشكل حاد على خواص السيولة للبولي إيتلين عالي الكثافة فقط عند نسبة منخفضة لهباب الفحم ليبدأ هذا التأثير بالانخفاض تدريجياً مع زيادة نسبة المزج و ذلك عند درجة الحرارة 190°C وهذا يوضحه المخطط في الشكل (9). يعزى انخفاض السيولة بعد إضافة هباب الفحم إلى البولي ايتيلين إلى تغلغل جزيئات هباب الفحم بين سلاسل البوليمير مما يسبب إعاقة انزلاق السلاسل البوليميرية بالنسبة لبعضها البعض.

الجدول 2 نتائج اختبار السيولة لعينات (بولي اتيلين – هباب الفحم) بنسب مزج مختلفة

نسبة هباب الفحم في المزيج %	متوسط السيولة g/10min
0	23
2.5	17.6
5	16.7
7.5	16.44
10	16
15	15.5



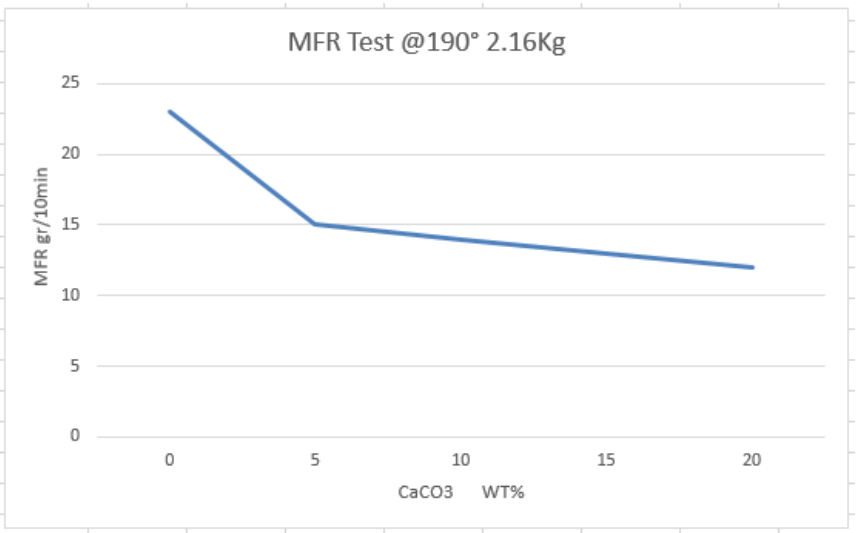
الشكل 9 علاقة سيولة البولي مع نسبة هباب الفحم بدرجة حرارة190°C

2 نتائج اختبار السيولة لعينات البولي ايتيلين–كربونات الكالسيوم:

يبين الجدول (3) نتائج اختبار السيولة لعينات المزيج (بولي اتيلين – كربونات الكالسيوم) بنسب مزج مختلفة. ويظهر الشكل (10) هذه النتائج على شكل منحني. تنخفض قيمة السيولة من 23 g/10min للمادة الخام عند درجة حرارة 190 C° إلى القيمة 15 g/10min عند إضافة 5 % كربونات كالسيوم، وتتابع الانخفاض بشكل خطي تقريباً لتصل إلى 14 g/10min , 13 , 12 عند النسب 20 %, 15 %, 10 على الترتيب وهذا يدل على أنه بزيادة نسبة كربونات الكالسيوم تنخفض سيولة المادة البلاستيكية ويعود السبب في ذلك إلى أن جزيئات كربونات الكالسيوم ذات السيولة المنخفضة التي تصل الى 3 g/10min فقط تقوم بإعاقة حركة جزيئات البولي ايتلين مما يخفض من سيولتها ويزيد من لزوجتها ونلاحظ الانخفاض الحاد الأكبر بين قيمة السيولة للمادة الخام عند النسبة 5%.

الجدول 3 نتائج اختبار السيولة لعينات (بولي اتيلين – كربونات الكالسيوم) بنسب مزج مختلفة

نسبة كربونات الكالسيوم في المزيج %	متوسط السيولة g/10min
0	23
5	15
10	14
15	13
20	12



الشكل 10 علاقة سيولة المادة مع نسبة كربونات الكالسيوم بدرجة حرارة190°C

نلاحظ أن انخفاض سيولة البولي ايتيلين يكون أوضح عند إضافة كربونات الكالسيوم منه عند إضافة هباب الفحم. حيث أنه بإضافة 5% كربونات كالسيوم تنخفض السيولة بنفس المقدار تقريباً الذي تنخفض فيه عند إضافة 15% هباب فحم الأمر الذي يمكن أن يعزى إلى أن حجم حبيبات كربونات الكالسيوم المضافة أكبر بكثير من حجم حبيبات هباب الفحم مما يتسبب بإعاقة أكبر لانزلاق السلاسل البوليميرية بالنسبة لبعضها البعض عند انصهارها.

الاستنتاجات والتوصيات:

تضاف المواد المالئة مثل كربونات الكالسيوم وهباب الفحم إلى بوليمير البولي ايتلين بهدف إكسابه خصائص مناسبة لاستعماله بعد التصنيع وبهدف تخفيض كلفة المنتج، إلاّ أنّ إضافة كلّ من هاتين المادتين أدّت إلى انخفاض سيولة البولي اتيلين.

إنّ انخفاض سيولة البولي ايتيلين سيؤثر في بارامترات تصنيعه لذلك لابد من أخذ هذا الانخفاض في قيمة السيولة بعين الاعتبار عند تصنيع المواد البلاستيكية المضاف إليها كربونات الكالسيوم أو هباب الفحم؛ تختلف درجة حرارة تصنيع البولي ايتلين الخام عن درجة تصنيع البولي ايتلين الممزوج مع مواد مضافة. وبالتالي يجب رفع درجة حرارة التصنيع كلما ازدادت نسبة المادة المضافة.

وجدنا في هذه الدراسة أن انخفاض سيولة البولي ايتلين بإضافة المواد المضافة إليه يختلف باختلاف نوع المادة المضافة وباختلاف حجم جزيئات المادة المضافة ونسبة المادة المضافة في المزيج.

نوصي بدراسة المزيد من خصائص البولي ايتيلين عند إضافة المواد المضافة له حيث يمكن أن تؤدي هذه الإضافات إلى تغير في خواص أخرى للبولي ايتيلين كالخواص الفيزيائية والحرارية والميكانيكية حيث أن هذه الخواص تحدد مجال استخدام المنتجات المصنعة من هذا البوليمير.

المراجع:

[1] VASILE, C., PASCU, M. *Practical Guide to Polyethylene*, Rapra Technology Limited, UK, 2005, 188.

[2] RAGAERT, K. *Mechanical and Chemical recycling of Solid Plastic Waste*. Waste Management U.S.A., Vol. 69, 2017, 24-58.

[3] Ali, I., Alhaj Ali, M., Al-Zahrani, S.M. *High density polyethylene/micro calcium carbonate composites: A study of the morphological, thermal, and viscoelastic properties*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 117, 2010, 2413-2421

[4] NASRIN PARVIN, MD., SAMIR ULLAH, MD., FORHAD, M., ABDUL GAFUR, MD. *Structure and mechanical properties of talk and black reinforced high density polyethylene composites: effects of organic and inorganic fillers.* Journal of Bangladesh Academy of Sciences, Vol. 37, No. 1, 2013, 11-20

[5] Zebarjad, S.M., Sajjadi, S.A., Tahani, M. Lazzeric, A. *A study on thermal behaviour of HDPE/CaCO3 nanocomposites.* Journal of Achievments in Materials and Manufacturing Engineering, Vol. 17, No. 1-2, 2006, 173-176

[6] ELLETHY, R. *Different factors affecting the mechanical and thermo-mechanical properties of HDPE reinforced with micro-$CaCO_3$*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 30, N° 9, 2011, 769 – 780.

[7] TAŞDEMİR, M. *Zinc oxide (ZnO), magnesium hydroxide [$Mg(OH)_2$]and calcium carbonate ($CaCO_3$) filled HDPE polymer composites: Mechanical, thermal and morphological properties*. Fen Bilimleri Dergisi, Vol. 24, N° 4, 2012, 93-104.

[8] LIANG, J. Z., YANG, Q. Q. *Mechanical Properties of Carbon Black-Filled High-Density Polyethylene antistatic Composites.* Journal of Reinforcement Plastic and Composites. Vol. 28, N° 3. *2008, 295-304.*

[9] LIU, F., QIAN, X., *The response of carbon black filled high-density polyethylene to microwave processing*. Journal of Materials Processing Technology. Vol. 210, N°.14, *2010, 1991-1996.*

[10] *SABIC® HDPE, M200056, High Density Polyethylene for Blow Moulding.* https://www.sabic.com/en/products/polymers/polyethylene-pe/sabic-hdpe. 2018

[11] ASTM D 1238, *Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer*, ASTM International, West Conshohocken, PA, U.S.A.