رقم الترتيب: .....

رقم التسلسل:.....

الجمهورية الديمقراطية الشعبية الجزائرية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

كلية التكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة

مـــــــاستر أكـــــاديمي

ميــدان: العلوم والتكنولوجيا
شعبـــة: هندسة الطرائق
تخصـــص: هندسة كيميائية

الموضوع :

دراسة تأثير المثبت الحراري والكربونات الكالسيوم على خصائص وجودة البولي فينيل كلوريد الصلب(U-PVC)

مـن إعداد الطالبـات:

وسام بن ناصر

حورية قادري

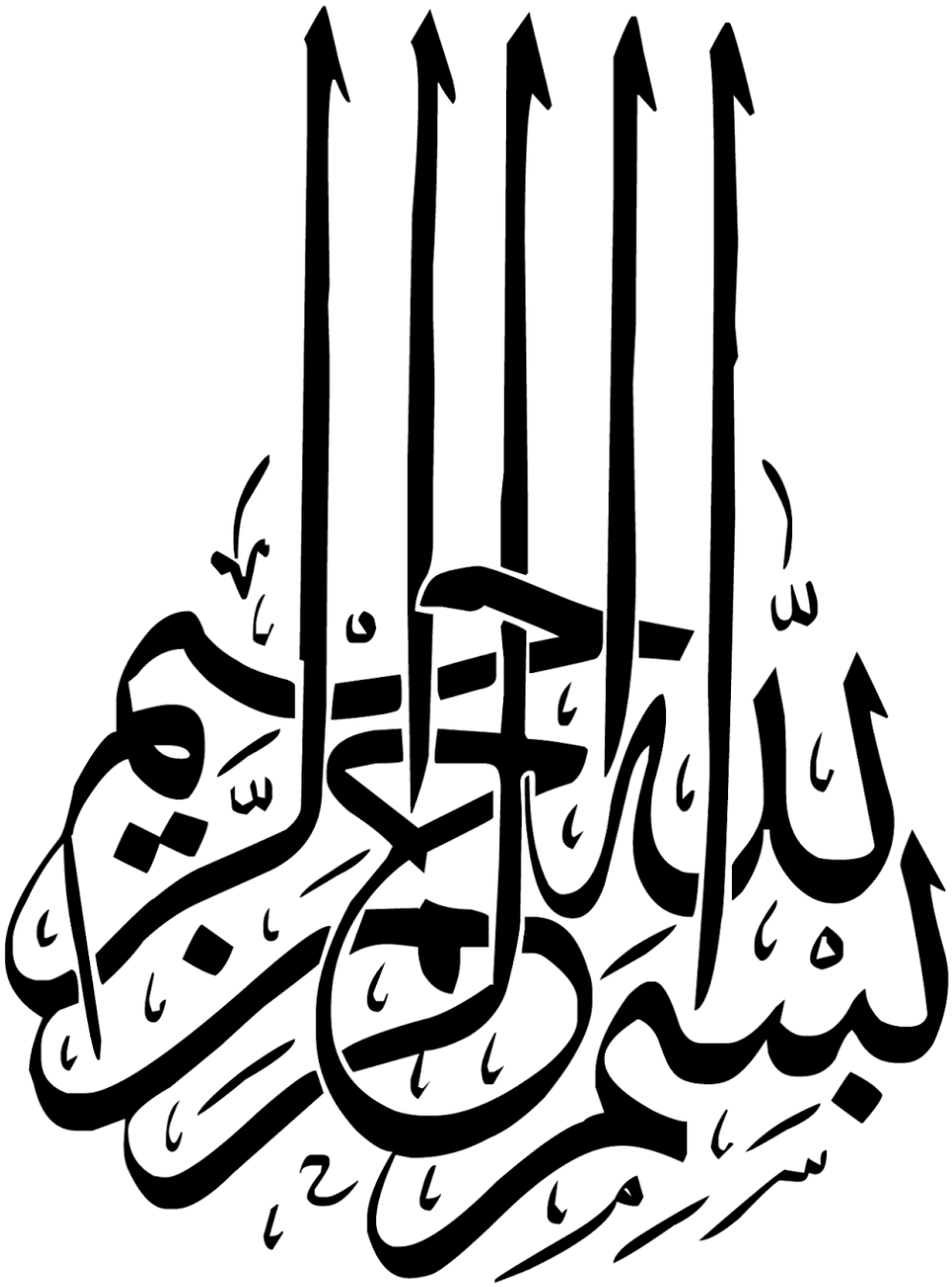
كنزة شتيوي

نوقشت في: 27 /2020/09

أمام لجنة المناقشة:

شعيبية الناصر	أستاذ مساعد .أ	رئيسا	جامعة الوادي
ربيعي عبد الكريم	أستاذ محاضر .أ	مناقشا	جامعة الوادي
مصباحي محمد عادل	أستاذ مساعد .أ	مشرفا	جامعة الوادي

الموسم الجامعي:2020/2019


بسم الله الرحمن الرحيم

شكر وعرفان

في البداية، الشكر والحمد لله جلّ في علاه فإليه ينسب الفضل في إتمام هذا العمل،

لا يسعنا إلاّ أن نخص بأسمى عبارات الشكر والتقدير إلى الأستاذ الفاضل محمد عادل مصباحي لما قدمه لنا من جهد ونصح ومعرفة وزودنا بالمعلومات اللازمة، كما لا ننسى الأساتذة أعضاء اللجنة المناقشة على تكبدهم عناء قراءة مذكرتنا ونصائحهم السديدة كما لا يفوتنا شكر الأستاذ الكريم بوغزال عبد السلام الذي تفضل علينا بالنصح والإرشاد، وكذلك إلى طاقم المصنع الإداريين والفنيين وخاصة المهندسين "زلومة حمزة" والمهندس "بريم حمزة" والمهندس "ديك بلال" اللذين لم يبخلوا علينا بالمساعدة طيلة هذا العمل، وإلى كل أساتذة قسم هندسة الطرائق وطلبة الماستر دفعة تخرج 2020، وإلى كل من قدم لنا يد المساعدة ولو بالدعاء.

لكم منّا فائق الشكر والتقدير والاحترام.

إهداء

الحمد لله الذي انار طريقي وكان لي خير عون ،إلى الحبيب الاولي والصديق الصدوق

يا من اودعتني لله اهديك ثمرة جهدي التي لا طالما انتظرتها رحمك الله في فسيح جناته

الى من وضعت الجنة تحت اقدامها

امي الغآلية مصدر التفائل والقوة اليكي ياكل ما في الوجود بعد

الله ورسوله صلى الله عليه وسلم

الى رايحيين حياتي اخوتي وخالتي واختي وزوجها والبرعمان الصغيران مريم البتول ومحمد

وحبيبتي خالتي فتيحة وعبلة الى من لم يذكره القلم لكن بالقلب مسكنه الى صديقاتي

فريدة عبلة صفاء منال وداد وكل من احبوني من قريب او بعيـــــد

دمتم بالقلب

وســـام

إهـدا ء

الحمد لله حتى يبلغ الحمد منتهاه والصّلاة والسلام على أشرف خلق الله أهدي هذا العمل إلى:

من عمل بكد في سبيلي وعلمني معنى الكفاح وسهر وضاق معاناة الليالي من أجلي وأوصلني إلى ما أنا عليه أبـــــــــي الغـــــــــالي.

إلى من حملتني تسعة أشهر وربتني و أنارت دربي وأعانتني بالصلوات والدعاء، وكانت إلى جانبي دائما أمـــــــــــي الغآلية.

إلى شمعة بيتنا ونور عيني أخـــــــــي الحبيب وبناته.

إلى أخـــــواتي الغاليات رفيقات دربي وأزواجهن و أبنائهن.

وإلى من يحمل لي في قلبه حبا ولو بقدر قلامة، وكل صديقاتي الغاليات والأحباب دون استثناء ومن ساعدني في هذا العمل من قريب أو بعيد وكل من كان عونا لي وسندا.

وفي الأخير أرجو من الله تعالى أن يجعل عملنا هذا نفعا يستفيد منه غيرنا.

حورية

إ هـد ا ء

بسم الله الرحمان الرحيم

إلى من أشرقت الأرض بنور وجهه وأرسله الله رحمة للعالمين

سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم

أهدي ثمرة جهدي إلى من كانا نورا في ظلامي، وفرحا في أحزاني، وقدوة في كياني، ومنبع الحنان، والداي الغاليين، فبفضل الله ثم جهودهما وصلت إلى ما أنا فيه الآن، أسأل الله أن يمتعهما بالصحة والعافية، وأن يطيل في أعمارهما في الخير.

إلى أخوتي وأخواتي الأعزاء

إلى أصدقائي وأقاربي وإلى خطيبي الذي كان سندا لي

كل من علمني حرفا ..... أهدي ثمرة جهدي المتواضع

إلى كل أفراد دفعتي وكل من يطلع على هذا العمل

كـــنزة

الملخـــــص :

الهدف من هذا البحث هو خفض تكلفة الإنتاج مع المحافظة على الجودة ومعرفة مكونات المثبت الحراري، حيث قمنا باقتراح خلطات جديدة على مصنع الدليبة للأنابيب البلاستيكية وذلك بعد تحديد كمية التحميل **$CaCO_3$** ب **26.72** % حيث تتفاوت في نسبة المثبت الحراري من **1.76 %** إلى **2 %** و المعروف باسمه التجاري فقط. التي تمت اختباراتها الفيزيوكيميائية و الميكانيكية الطيفية EDX وIR حيث أظهرت النتائج المتحصل عليها ان تأثير ارتفاع لكمية كربونات الكالسيوم (**$CaCO_3$**) على نتائج الاختبارات الفيزيوكيميائية و الاختبارات الميكانيكية كان أكثر من تأثير التغيرات نسبة المثبت الحراري . كما توصلنا إلى أن المثبت الحراري يحتوي على الرصاص (Pb) فهو سام وغير آمن على البيئة .

الكلمات المفتاحية: مثبت الحراري، u–PVC ، خفض تكلفة ،الخصائص الفيزيوكيميائية و الميكانيكية

Abstract:

The aim of this research is to reduce the cost of production while preserving the quality and knowledge of the components of the stabilizer, as we have proposed new mixtures to the Dulaiba factory for plastic tubes, after determining the quantity of $CaCO_3$ loading at 26.72%, as it varies in the proportion of the stabilizer from 1.76% to 2%. With its brand name only, which were tested by physiochemical and mechanical spectroscopy EDX and IR, where the results obtained showed that the effect of an increase in the amount of calcium carbonate ($CaCO_3$) on the results of the physiochemical tests and mechanical tests was more than the effect of the changes in the stabilizer ratio. We also determined that the stabilizer contains lead (Pb), which is toxic and unsafe for the environment.

Key words: thermal stabilizer, u-PVC, cost reduction, physicochemical and mechanical properties

فـــــــــــــــــهرس الموضوعات

شكر وعرفان I

إهداء II

الملخـــــص : V

فـــــــــــــــــهرس الموضوعات VI

فهرس الأشكال XI

فهرس الجداول XIII

فـهرس الرمـــوز XIV

فهرس الصور XVI

مقدمة 1

الفصل الأول: المفاهيم الاساسية حول البوليمرات 2

مقدمة حول البوليمرات: 2

I-1- تعريف البوليمرات: 2

I-2- الهياكل الأساسية للبوليمرات: 3

I-3- تصنيف البوليمرات: 3

I-3-1- التصنيف المعتمد على مصادر البوليمرات:: 3

I-3-2- التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمر: 4

I-3-3- التصنيف التكنولوجي للبوليمرات: 4

I-4- تعريف البولي فينيل كلوريد(PVC): 5
I-5- لمحة تاريخية حول مادة ال(PVC): 5
I-6 - هيكل البولي فينيل كلوريد(PVC) : 5
I-7- خصائص البولي فينيل كلوريد:(PVC) 6
I-7-1-الخصائص الحرارية: 6
I-7-2- الخصائص الميكانيكية : 7
I-7-3- الخصائص الكيميائية: 7
I-7-3-1- مقاومة العوامل الكيميائية 7
I-7-3-2 - المقاومة الكيميائية الضوئية: 7
I-7-4- الخصائص الكهربائية: 7
I-7-5- الخصائص الفيزيائية: 7
I - 8 - الخصائص العامة لمادة (PVC): 8
I -9- تصنيع الـ (PVC): 8
I -9-1- بلمرة المستحلب: 9
I -9-2- بلمرة التعليق: 9
I -9-2-1- مميّزات بلمرة العوالق: 9
I -9-2-2- عيوب بلمرة التعليق: 10
I -9-2-3- الاستخدامات الرئيسية للـ(PVC) المعلق: 10
I -10- الاضافات الرئيسية: 10

الفصل الثاني: استقرار وتدهور البولي فينيل كلوريد..... 13
II – 1 – تدهور البولي فينيل كلوريد (PVC): 13
II – 1–1– تعريف التدهور: 13
II – 1–2–انواع التدهور لبولي فينيل الكلوريد:(PVC) 13
II – 2– استقرار البولي فينيل كلوريد (PVC): 16
II – 2–1 – تعريف المثبت: 16
الفصل الثالث : طرق التحليل ومراقبة الجودة 21
III – طرق التحليــل: 21
III –1 – الطرق الفيزيوكيميائية: 21
III –1–1– اختبار الكثافة الظاهرية: 21
III –1–2– اختبار التمدد الحراري: 22
III –1– 3– اختبار ثنائي الكلوروميثان: 22
III –2– طرق التحليــل الحــراري: 23
III –2– التحاليل الميكانيكية:..... 25
III –2–1– اختبار تحديد درجة حرارة التليين (Vicat):..... 25
III –2–2– اختبار الشد و الاستطالة:..... 26
III –2–3– اختبار الصدمات: 28
III –2–4– اختبار الضغط:..... 29
III –3– التحاليل الطيفية: 30

III -3 -1- الفحص المجهري بالماسح الإلكتروني (Scanning Electron Microscopy): 30

III-3-2- مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy): 31

III-3 -3- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR): 32

الجزء التطبيقي : المـــواد والطـــرق 34

IV -1- المواد وأجهزة التحليل المستعملة: 35

IV -1 -1-المواد المستعملة: 35

IV -1 -2- أجهزة التحليل المستعملة: 35

IV-1 -2- 3- طرق أخذ العينات: 38

IV -1-3-الاختبارات الفيزيوكيميائية: 38

IV -1-3-1- اختبار الكثافة الظاهرية: 38

III -1-3-2- اختبار التمدد الحراري: 39

III -1-3-3- اختبار ثنائي الكلورومیثان: 40

III -1-4-الاختبارات الميكانيكية: 40

III -1-4-1- اختبار نقطة التليين(Vicat): 40

IV -1-4-2- اختبار الشد والاستطالة: 41

III -1-4-3- اختبار الصدمات (السقوط الحر): 42

IV-1-4-4- اختبار الضغط الهيدروستاتيكي: 42

IV-1-5-الاختبارات الطيفية: 44

IV-1-5-1-اختبار الأشعة تحت الحمراء: 44

IV-1-5-2- المجهر الإلكتروني الماسح مرفق بمطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX-SEM): 44

النتائج والمناقشة : 45

1.V-الاختبارات الفيزيوكيميائية: 45

1.1.4- اختبار الكثافة الظاهرية: 45

2.1.4-اختبار التمدد الحراري : 46

3.1.4-اختبار تأثير ثنائي الكلورو‌ميثان: 46

2.4- الاختبارات الميكانيكية: 47

1.2.4- اختبار التليين الحراري VICAT : 47

2.2.4-اختبار الصدمات: 48

3.2.4-اختبار الضغط: 48

4.2.4-اختبار الشد والاستطالة: 49

3.4-الاختبارات الطيفية: 51

- اختبار مطيافية IR لـ (PVC) و (U-PVC): 53

الخاتـــــــمة: 57

قـــــــائمة المراجع باللغة العربية : 58

قـــــــائمة المراجع باللغة الأجنبية : 59

فهرس الأشكال

شكل رقم 1الهياكل الأساسية للبوليمرات[3.] 3

شكل رقم 2: تقنيات البلمرة الجذرية لبلمرة.[14] (VCM) 9

شكل رقم 3آلة تصنيع المواد البلاستيكية بطريقة البثق[19]. 12

شكل رقم 4: آلية أكسدة(PVC) 15

شكل رقم 5: يمثل منحنى ((DSC [42]. 24

شكل رقم 6: يمثل منحنى الشد والاستطالة[4] 26

شكل رقم 7: منحنيات الشد والاستطالة [4] 27

شكل رقم 8: يمثل عينة قياسية مستديرة وعينة قياسية مسطحة[45] 28

شكل رقم 9: صورة الميكروسكوب الإلكتروني لتجمعات البلورات 31

شكل رقم 10: نموذج ذرّي لتوضيح تكوّن الأشعّة السينيّة المشتّتة للطاقة 32

شكل رقم 11: طيف امتصاص لمطيافية بعض البوليمرات المألوفة((IR 33

شكل رقم 12: يمثل تغيرات الكثافة الظاهرية بدلالة تغير كمية المثبت..... 45

شكل رقم 13: يمثل تغيرات نسبة التمدد بدلالة تغير كمية المثبت الحراري. 46

شكل رقم 14: يمثل تغيرات درجات حرارة التليينVICAT)) بدلالة تغير كمية المثبت الحراري. 47

شكل رقم 15: يمثل تغيرات قوة الشد بدلالة تغير كمية المثبت الحراري. 49

شكل رقم 16: يمثل تغيرات نسبة الاستطالة بدلالة تغير كمية المثبت الحراري. 49

شكل رقم 17: يمثل منحنى الشد والاستطالة للعينة . A 50

شكل رقم 18: يمثل منحنى الشد والاستطالة للعينة . B 50

شكل رقم19 : يمثل طيف راتنج (PVC) لمطيافية ((EDX 52

شكل رقم20 : يمثل طيف المادة البـــــــلاستيكية (U-PVC) لمطيافية ((EDX 52

شكل رقم 21: مطيافية IR لطيف راتنج (.(PVC..... 53

شكل رقم 22: مطيافية IR لطيف ((U-PVC..... 54

شكل رقم 23: يمثل طيف المثبت الحراري لمطيافية (.(EDX 55

شكل رقم 24: مطيافية IR لطيف المثبت الحراري..... 56

فهرس الجداول

جدول رقم 1: الخصائص العامة لـ PVC[13] 8

جدول رقم 2 : االستعمالات ال(PVC) حسب قيمة K[16] 10

جدول رقم 3: يمثل كمية المواد الأولية للخلطة القياسية: 12

جدول رقم4 : بعض الامثلة على مثبتات الحرارة القائمة على الرصاص [22]. 18

جدول رقم5 : مقارنة بين المثبتات المعدنية المختلفة وتاثيرها على استقرار pvc [32] 18

جدول رقم6 : يمثل مدة التسخين الموافقة لكل سمك تحت 150م° [39] 22

جدول رقم7 : يمثل زاوية الشطب الموافقة لكل سمك [40] 23

جدول رقم8 : يمثل معيار درجة الحرارة اللازمة في اختبار ((Vicat [44] 25

جدول رقم 9: يمثل القيم المعيارية لاختبار الشد والاستطالة[46] 28

جدول رقم 10: يبين وزن رأس الكتلة الضاربة المرفق طبقا لكل قطر [47]..... 29

جدول رقم 11: مقاومة المواسير للضغط الهيدروستاتيكي [48] 30

جدول رقم 12: مقاومة الرؤوس الثابتة للضغط الهيدروستاتيكى[48]..... 30

جدول رقم13 : يمثل كمية المواد الأولية المقترحة المستخدمة في الخلطات الـ05.... 37

جدول رقم 14: متوسط السمك للعينات: 45

جدول رقم 15: يمثل نتائج (EDX) لراتنج (PVC) والمادة البلاستيكية .((U-PVC 52

جدول رقم 16: امتصاصات لطيف راتنج (. (PVC..... 53

جدول رقم 17: امتصاصات لطيف ((U-PVC..... 54

جدول رقم18 : يمثل نتائج طيف امتصاص المثبت الحراري وتبين التحاليل النوعية والكمية للعناصر 55

فـهرس الرمـــوز

الرمز	المعنى العلمي
PVC	بولي فينيل كلوريد
U–PVC	بولي فينيل كلوريد الصلب
HCl	هيدروكلوريد
Tg	درجة حرارة انتقال الزجاجي
K	ثابت متعلق بالكتلة الجزيئية للجزيء العملاق
VCM	مونومير كلوريد الفينيل
DINP	ثنائي إيزونونيل فثالات
DIDP	ثنائي إيزوديسيل فثالات
$CaCO_3$	كربونات كالسيوم
TiO_2	ثنائي أكسيد التيتان
Pb	الرصاص
Zn	الزنك
Ca	الكالسيوم
Cd	كادميوم
Ba	الباريوم
ρ	الكثافة الظاهرية
m_{air}	الكتلة في الهواء

m_{eau}	الكتلة في الماء
e_m	السمك المتوسط للجدار
TMA	التحليل الحراري الميكانيكي
DTA	التحليل الحراري التفاضلي
ATG	التحليل الحراري الوزني
DSC	المسح المسعري التفاضلي
T_c	درجة التبلور
T_m	درجة الانصار
Cp	الأنتالبي السعة الحرارية
ISO	منظمة التقييس الدولية
SEM	الفحص المجهري للماسح الالكتروني
EDX	مطيافية التشتت الطاقة بالأشعة السينية
IR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء
HDPE	بولي إيثلين عالي الكثافة
PN	الضغط الإسمي

فهرس الصور

صورة رقم 1 : مسحوق البولي فينيل كلوريد.[6] (PVC) 5

صورة رقم2 : هيكل البولي فينيل كلوريد ((PVC 6

صورة رقم 3: تظهر تأثير محلول (ثنائي الكلوروميثان) على عينة من (PVC U-
.[41](..... 23

صورة رقم 4: جهاز المسح المسعري التفاضلي ((DSC 24

صورة رقم 5: توضح أقسام مصنع دليبة للأنابيب البلاستيكية..... 34

صورة رقم 6: عينة من الخلطات المقترحة بطول (1 متر). 38

صورة رقم 7: أداة قياس القطر السيركومتر ((Circométre..... 38

صورة رقم 8: أداة قياس السمك الميكرومتر ((Micrométre..... 38

صورة رقم 9: جهاز تعيين الكثافة 39

صورة رقم 10: عينات اختبار الكثافة..... 39

صورة رقم 11: جهاز التمدد الحراري..... 39

صورة رقم 12: عينة لاختبار التمدد الحراري. 39

صورة رقم 13: جهاز اختبار ثنائي الكلوروميثان. 40

صورة رقم 14: جهاز نقطة التليين (.(Vicat 41

صورة رقم 15: عينة الشد والإستطالة 41

صورة رقم 16: آلة الشد والإستطالة..... 41

صورة رقم 17: آلة نحت العينة 42

صورة رقم18 : آلة الصدمات..... 42

صورة رقم 19: جهاز الضغط..... 43

صورة رقم 20: عينة من الاختبار قبل الاختبار 43

صورة رقم 21: جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء. 44
صورة رقم 22: جهاز SEM الملحق بـ (EDX)ـ 44
صورة رقم 23: حامل العينة لجهاز ((SEM..... 44
صورة رقم 24: عينات لاختبار ثنائي الكلوروميثان..... 46
صورة رقم 25: عينات اختبار التليين الحراري..... 47
صورة رقم 26:العينة المنكسرة .E..... 48
صورة رقم 27:عينة بعد اختبار الضغط. 48
صورة رقم 28: عينة بعد اجتياز اختبار الشد والاستطالة..... 50
صورة رقم 29: : تبين حجم حبيبات الراتنج لـ(.(PVC..... 51
صورة رقم 30 : تمثل صورة تحت المجهر الالكتروني لـ ((U-PVC 51
صورة رقم 31: تمثل صورة تحت المجهر الالكتروني للمثبت الحراري..... 55

مقـــــــدمة

مقدمة

تعتبر صناعة البولي فينيل كلوريد (PVC) من أقدم اللدائن الحرارية وقد تطورت في السنوات الخمسين الأخيرة لتشغل أكثر الأنواع أهمية في مجرى تاريخها. إنه بوليمر ملائم ذو أهمية اقتصادية كبيرة حيث يبلغ إنتاجه السنوي العالمي 26 مليون طن، يعود السبب في هذا إلى قابليته الكبيرة للانسجام مع عدد كبير من مواد الإضافة مثل : المواد المالئة والملدنة والمثبتة 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 وتوجهيها بالاتجاه المرغوب به[1].

ومن بين هذه الصناعات صناعة أنابيب البولي فينيل كلوريد (U–PVC) الصلبة. و لتلبية الطلب المتزايد في السوق المحلي والإقليمي من الأنابيب البلاستيكية. تسعى جميع المصانع المحلية جاهدة لتقديم منتج بمواصفات عالية مع تقديم سعر منافس.

في هذا الإطار تمت دراسة الخصائص لمنتج النهائي لعدة خلطات مقترحة، تم تحديد كمية التحميل ($CaCO_3$) ب 26.72 % حيث تتفاوت في نسبة المثبت الحراري من 1.76 % إلى 2 % و المعروف باسمه التجاري ولا نعلم بصيغتها الكيميائية أو مكوناتها.

ولمعرفة مكونات هذا الأخير وخفض تكلفة الإنتاج والحفاظ على جودة المنتوج ، قسمنا هذا العمل إلى جزئين:

في الجزء النظري تم تمهيد للموضوع بالفصل الأول تحت "عنوان المفاهيم الأساسية حول البوليمرات" تطرقنا فيه إلى تعريف البوليمر وكذا تصنيفاته، و تعريف البولي فينيل كلوريد مع ذكر خصائصه وطرق تصنيعه.

أما الفصل الثاني فكان بعنوان "استقرار وتدهور البولي فينيل كلوريد" تطرقنا فيه لأنواع التدهور (PVC) و كذا الآليات، كما ذكرنا تعريف المثبتات و أنواعها مع الأسماء التجارية .

أما الفصل الثالث : كان بعنوان "طرق التحليل ومراقبة الجودة" تم فيه شرح كل الاختبارات الممكنة المطبقة على (U–PVC) حسب المواصفات الدولية .

والجزء التطبيقي الذي يشمل شرح تفصيلي لخطوات ومراحل العمل التجريبي المختلفة لتحقيق الأهداف وغايات هذه الدراسة .كما قدم فيه عرض مختلف النتائج المتحصل عليها من خلال هذه الدراسة التجريبية ومناقشتها. وفي الأخير الخاتمة العامة .

الجزء النظري

الفصل الأول

المفاهيم الاساسية حول البوليمرات

الفصل الأول: المفاهيم الاساسية حول البوليمرات

مقدمة حول البوليمرات:

لقد كان استعمال اغلب البوليمرات مقتصرا" على صنع منتجات محدودة رخيصة الثمن ذات استعمالات بسيطة، لكن التطور التقني السريع في الفترة التالية تطلب استبدال بعض المواد المستعملة في الصناعة بأخرى لها مواصفات أفضل منها لذا حلت بعض البوليمرات بدلا عن الألمنيوم و الحديد في بعض الاستعمالات التي تتطلب إجهادا" و حرارة عاليين، بعد ذلك بدا علم البوليمر يطفر طفرات نوعية واسعة، ويسعى علماء البوليمرات في الوقت الحاضر إلى انتاج مواد بوليميرية تصلح لمختلف التطبيقات الصناعية.

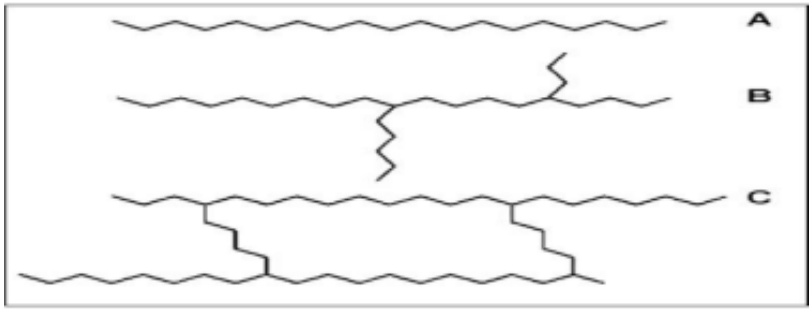
وتعتبر اللدائن من أهم القطاعات في الصناعات الكيمياوية المختلفة حيث تمتاز بصلابتها ورخص ثمنها وقابلية تشكيلها لذلك تعدد استخدامها في مجالات مختلفة بدءا" من الأدوات المنزلية والعوازل الكهربائية إلى صناعة السيارات والطائرات، كما تلعب دورا" كبيرا" ومتزايدا" في صناعة الأقمار الصناعية وأبحاث الفضاء فتصنع منها الدوائر الكهربائية وأغلفة الهوائيات وعلب الأجهزة الدقيقة والحواجز الحرارية[1].

I-1- تعريف البوليمرات:

هي المواد التي تتكوّن من ترابط عدد كبير من الوحدات البنائية بواسطة روابط من نفس النوع وتختلف خصائصها بناءا على وظائفها فقد تكون ثنائية، أي لها القدرة على الارتباط بجزيئين أحاديين أو تكون ثلاثية أو متعددة الارتباط، تتكون كلمة بوليمر من مقطعين الأول" بولي "ويعني عديد والثاني" مير " ويعني جزيئات أو وحدات ثنائية، تتم صناعة البوليمرات عن طريق عملية تسمى البلمرة.

- **البلمرة:** اتحاد كيميائي لجزيئين أو أكثر من مادة واحدة أو أكثر ذات تركيب جزيئي بسيط لتكوين مركب كتلته الجزيئية كبيرة ويختلف في خواصه الفيزيائية والكيميائية عن المركبات المكونة له، وتعتبر معظم البوليمرات عضوية (أي مبنية على سلسلة كربونية) ولكن يوجد أيضا بوليمرات غير عضوية وتكون سلاسلها مبنية على السيليكون [2].

I-2- الهياكل الأساسية للبوليمرات: يمكن أن تظهر الجزيئات الكبيرة في شكل خطي أو متفرع (يحتوي على سلاسل جانبية) وتكون متشابكة وتربط السلاسل معا، وتظهر أمثلة على هذه الأنواع الثلاثة من الجزيئات الكبيرة في الشكل [3]:



شكل رقم 1الهياكل الأساسية للبوليمرات[3].

I-3- تصنيف البوليمرات:

I-3-1- التصنيف المعتمد على مصادر البوليمرات: تصنف البوليمرات من حيث مصادرها الثلاثة اصناف رئيسية :

أ. البوليمرات الطبيعية المصدر: وتنقسم هذه البوليمرات الى:

- بوليمرات من مصدر عضوي: تعتبر هذه البوليمرات منتجات نباتية أو حيوانية ومن الأمثلة على ذلك: السيليلوز، الحرير، البروتينات و الجلد.....الخ
- بوليمرات من مصادر غير عضوية: مثل الجرافيت و الزجاج

ب. البوليمرات المحضرة صناعيا (البوليمرات الصناعية): وهي البوليمرات التي يتم تحضيرها من مركبات كيميائية بسيطة، وتعتبر مهمة صناعيا، وتنقسم الى:

- بوليمرات عضوية: مثل البولي أستر، البولي أميد و البولي كربونات وغيرها.
- بوليمرات غير عضوية: مثل بوليمرات البولي سيليكون.

ج. البوليمرات الطبيعية المحورة (بوليمرات معاد تصنيعها من بوليمرات طبيعية): وتشتمل على بعض البوليمرات الطبيعية التي تجرى عليها بعض التحويرات وذلك بتغيير تركيبها الكيميائي او تغيير تركيب بعض المجاميع الفعالة الموجودة فيها، أو بتطعيم بوليمر طبيعي على بوليمر صناعي او العكس، ونذكر منها الامثلة التالية: نترات السيليلوز، سولفات و الصوف الصناعي وغيرها .

I-3-2- التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمر : تصنف البوليمرات على اساس كونها بوليمرات عضوية أو غير عضوية الى (03) أصناف رئيسية:

أ. البوليمرات العضوية: تحضر هذه البوليمرات من مركبات عضوية، أو أنها ناتجة من مصدر عضوي.

ب. البوليمرات الغير عضوية (لا عضوية): وهذه البوليمرات تتكون عادة من مركبات غير عضوية مثالا على ذلك: بولي كبريتيد، بولي أكسيد الكبريت.

ج. البوليمرات (العضوية – الغير عضوية): يشمل هذا الصنف على البوليمرات التي تتكون من وحدات تركيبية تحتوي على بعض العناصر المعدنية، ومن الأمثلة على هذا بوليمرات السيليكون.

I-3-3- التصنيف التكنولوجي للبوليمرات: تصنف البوليمرات بالاعتماد على خواصها التكنولوجية واستخداماتها العملية الى الاصناف التالية:

أ. البوليمرات المتصلبة حراريا (الغير مطاوعة للحرارة): ويشمل هذا الصنف البوليمرات التي لا تتصهر بالتسخين ولكن يساعد على ثباتها في شكلها النهائي مثل: راتنجات الفينول فورمالدهيد.

ب. البوليمرات المرنة المطاطية: للبوليمرات المرنة المتمثلة بالمطاط بأنواعه صفات متميزة كالاستطالة بالضغط وقابليتها على التمدد والتقلص، هناك أنواع مختلفة من البوليمرات مستعملة صناعيا بمثابة بوليمرات مرنة منها: مطاط البيوتيل، مطاط الإيثلين بروبلين.

ج. الألياف: ويشمل هذا الصنف البوليمرات الصالحة لصناعة الخيوط المستخدمة في صناعة الأقمشة و اللحوف، وتكون هذه البوليمرات عادة من النوع المتبلور ومثالا على ذلك: البولي بروبيلين، النايلون (البولي أميدات).

د. اللواصق والمواد الطلائية: تستخدم نسبة كبيرة من البوليمرات كمواد لاصقة وكمواد طلائية. ومن الأمثلة: البوليمرات الطبيعية كالصمغ العربي، المطاط الطبيعي و النشاء وغيرها .

هـ. البلاستيكات المطاوعة للحرارة: وهي مواد بوليميرية صلبة القوام عند درجات الحرارة العادية ولكنها تلين بالحرارة بحيث يمكن تغيير هيئتها باليد واذا ارتفعت درجة الحرارة اكثر فإنها تتصهر وتسيل والعكس عند انخفاض الحرارة ومنها: البولي ايثيلين، والبولي كلوريد الفينيل والذي سنقوم بدراسته في هذا البحث.[4]

I-4- تعريف البولي فينيل كلوريد(PVC):

البولي فينيل كلوريد عبارة عن مادة بلاستيكية موجودة في حياتنا اليومية لأن جميع خواصها الميكانيكية والفيزيائية وقدرتها على التعديل حسب الحاجة تجعلها مادة مناسبة للاستخدامات المتعددة وهو عبارة عن مادة بلاستيكية حرارية اصطناعية تتكوّن من الكربون، الهيدروجين و الكلور. حيث يستخرج الكربون والهيدروجين من البترول بنسبة (43%) بينما يأتي الكلور من الملح بنسبة 57% [5].

صورة رقم 1 : مسحوق البولي فينيل كلوريد.[6] (PVC)

I-5- لمحة تاريخية حول مادة ال(PVC):

اكتشف البولي فينيل كلوريد عرضيا في القرن التاسع عشر عام (1835 م) وذلك من قبل العالم (هنري فيكتور رنو) وفي عام(1872 م) من قبل العالم (اويكن باومانوفي) في كلا الاكتشافين ظهر البوليمر كمادة بيضاء صلبة داخل قوارير فينيل الكلوريد التي تركت معرضة لضوء الشمس. وفي مطلع القرن العشرين حاول العالم الروسي(إيفان اوستروميسلنسكي) و (فريتسكلاته) استعمال البولي فينيل كلوريد في المنتجات التجارية لكن الصعوبات التي واجهته في معالجته كانت كبيرة و أحيانا كان يحصل على بوليمر هش.

في عام (1926م) طور(والدو سمونو) شركة(ب. ف. كودريتش) طريقة لمعالجة البولي فينيل كلوريد بمزجه بالمضافات المختلفة والنتيجة كانت مادة أكثر مرونة و سهولة في التصنيع جعلت منه مادة ذات استعمال واسع في كل جوانب الحياة [7].

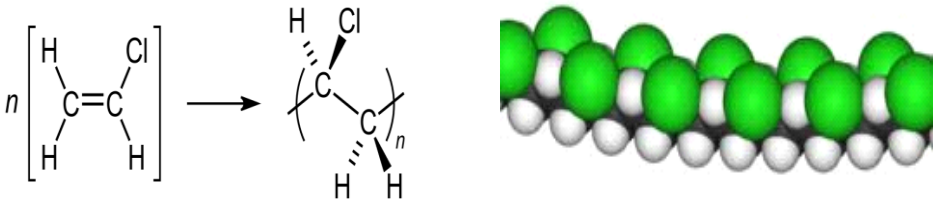
I-6 - هيكل البولي فينيل كلوريد (PVC) :

ويعرف عموما باختصار(**PVC**) ، وهو ضمن عائلة بوليمرات الاثيلين .

البولي فينيل كلوريد هو أحد أهم المواد البلاستيكية في مجتمعنا الحديث، يرتبط إنتاجه ارتباطا وثيقا بكيمياء الكلور بفضل وجود الكلور في جزيئه، يتوافق هذا الاخير مع مجموعة واسعة من المواد، مما يجعله شديد التنوع. وهو بوليمر ملائم ذو أهمية اقتصادية كبيرة حيث يبلغ إنتاجه السنوي العالمي 26 مليون طن.

يتم استخدامه، باعتباره بوليمر لدن بالحرارة في شكلين، الاول جامد يتوافق مع البوليمر الذي يحتوي على نسبة صغيرة فقط من المواد المضافة، في حين أنّ الاخر مرن يحتوي على مادة ملدنة تصل الى 50%.

يتكوّن ال(**PVC**) من بوليمرات الهيدروكربونات المكلورة، وبنيته مماثلة تقريبا لتركيب البولي ايثيلين، لكن ذرات الكربون الرئيسية تحتوي على واحدة من ذرات الهيدروجين في البولي ايثيلين والتي تعوّض بذرة كربون في هيكل ال(**PVC**) [8].



صورة رقم2 : هيكل البولي فينيل كلوريد ((PVC

[8].

I-7- خصائص البولي فينيل كلوريد:(PVC)

I-7-1- الخصائص الحرارية:

يحتوي البولي فينيل كلوريد (الغير متبلور) على درجة حرارة انتقال الزجاج بين 75 و 80 درجة مئوية، وهذا يعني انه في درجة حرارة الغرفة، يكون جامدا و أعلى من 90 درجة مئوية، هو مـــطاطي (مقاومة منخفضة، تشوه كبير) [9].

ال(PVC) لديه مقاومة جيدة للماء والنار، بسبب مقاومته للماء لذلك تتعدد مجالات استعماله، وهو مقاوم للحريق لأنه يحتوي على ذرات الكلور، يطلق الpvc غاز (HCl) عن طريق التسخين عند درجة حرارة 80 م °، مما يصعب استرداد نفاياته عن طريق التدهور الحراري [10].

I-7-2- الخصائص الميكانيكية :

يوفر ال(PVC) صلابة ممتازة بالقرب من درجة حرارة الانتقال الزجاجية (Tg)التي تتراوح بين (75 – 80 م°). فهو يوفر مقاومة ممتازة للتآكل هش نسبيا ضد الصدمات في درجات حرارة منخفضة (10 م°) [8].

I-7-3- الخصائص الكيميائية:

I-7-3-1- مقاومة العوامل الكيميائية: تتميز مادة ال(PVC) الغير بلاستيكية بمقاومة ملحوظة للعديد من المواد الكيميائية، ومجموعة واسعة من التطبيقات حيث تكون هذه الجودة ذات أهمية قصوى.

و من ناحية اخرى، فإن ال(**PVC**) الملدن حساس لبعض المذيبات العضوية (العطرية، الكيتون، المكلورة)[11].

I-7-3-2 – المقاومة الكيميائية الضوئية:

في ضوء الاحتياطات الخاصة المتخذة في مراحل الصياغة والتجهيز، فإن التراكيب القائمة على ال(**PVC**) تظهر مقاومة جيدة للشيخوخة الطبيعية، والتي يمكن تحسينها أكثر من خلال إضافة عوامل الحماية من الأشعة فوق البنفسجية و اختيار الأصباغ لاستخدامات محددة [11].

I-7-4- الخصائص الكهربائية:

(PVC) له خواص عزل جيدة، لكن الفقد الكهربائي في المادة كبير بما فيه الكفاية للسماح باللحام بتردد عالي[11].

I-7-5- الخصائص الفيزيائية:

ال(PVC) عبارة عن بوليمر نشط، وبالتالي غير متبلور بشكل أساسي، يحدث ان يكون على مقاطع قصيرة السلسلة، ويمكن تنظيمه في الطور البلوري، لكن درجة التبلور لا تتجاوز أبدا (10 – 15%).

كثافة ال (PVC)هي 1.38 غا سم^3

متوسط الوزن الجزيئي لـ(PVC) يعطى عموما بواسطة القيمة K، مع زيادة K تزداد المتانة والاستقرار تحت الحرارة والمقاومة بينما يصبح التحول أكثر صعوبة [12].

I - 8 – الخصائص العامة لمادة (PVC):

جدول رقم 1: الخصائص العامة لـ PVC[13]

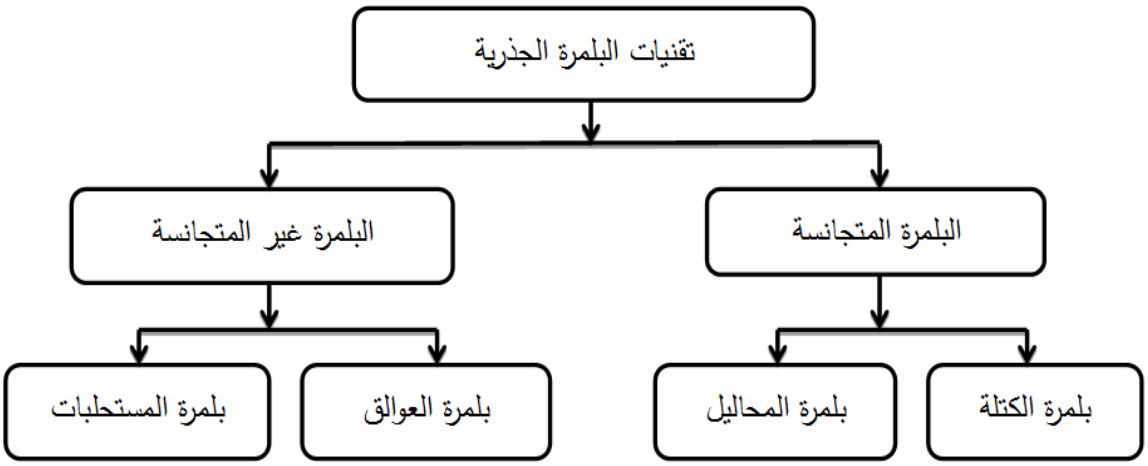
الخصائص	القيمة
الوزن الجزيئي الغرامي	70000غ\مول
الكثافة	1380 كغ\م^3
قوة الشد	50–80 ميجا باسكال
استطالة عند الكسر	20%–40%
نقطة الانصهار	(100–260) م°
درجة حرارة الزجاج	82 م°
معامل انتقال الحرارة	0.16 واط \م.كلفن
حرارة فعالة للاحتراق	17.95 ميجا جول\ كغ.كلفن
حرارة نوعية	0.9 كيلو جول\ كغ. كلفن
امتصاص الماء	0.04–0.4
السعر	£0.5–1.25
درجة حرارة الاشتعال	455 م°

I –9– تصنيع الــ (PVC):

تصنيع الـ (PVC) يكون أولا وقبل كل شيء في تحضير مونومير كلوريد الفينيل (VCM)، وهو غاز يمكن إنتاجه بإضافة (HCl) على الأسيتيلين. كلوريد فينيل المونومير سام للغاية ولا يمكن معالجته إلا في ظل ظروف أمنية مشددة. يبلغ إنتاجها العالمي ما يقارب من 30 مليون طن، وهي مخصصة بشكل أساسي لإعداد الـ(PVC) ومنتجات البوليمرات المختلفة.

من المهم جدا ملاحظة أنّ البولي فينيل كلوريد غير قابل للذوبان في المونومير الخاص به.

يتم استخدام بلمـرة جذرية فقط لبلمـرة (VCM)، عن طريق جميع التقنيات الرئيسية المطبقة على البلمرة في سلسلة الكتلة، المحلول، التعليق، والمستحلب [10].



شكل رقم 2: تقنيات البلمرة الجذرية لبلمرة.[14] (VCM)

I -9-1- بلمـرة المستحلب:

في هذه التقنية، يتم استخلاص مونومير كلوريد فينيل السائل في الماء تحت الضغط، ويتم تنشيط البلمرة بواسطة البادئين القابلين للذوبان في الماء، وبعد التجفيف يتم الحصول على حبيبات الـ(PVC)التي يتراوح قطرها من 15 إلى 20 ميكرون. تتميز سلاسل الـ(PVC) التي تم الحصول عليها بوزن جزئي منخفض، ويزيد وجود هذه المستحلبات من امتصاص الماء [15].

I -9-2- بلمرة التعليـق:

يتم تفريق مونومير كلوريد الفينيل في الماء عن طريق التحريك ثم نحصل على قطرات صغيرة.

يتم الحفاظ على التعليق بواسطة خافض للتوتر السطحي (الجيلاتين، السيليلوز).

الـ(PVC) المبلمر الذي تم الحصول عليه له خواص ميكانيكية وكهربائية جيدة وامتصاصه في الماء منخفض للغاية[15].

I- 9-2-1- مميّزات بلمرة العوالق:

- ✓ قليلة التكاليف حيث تكون نسبة المونومير إلى الماء {1،1 – 1،4% }.
- ✓ سهولة التحكم في الحرارة الناتجة عن عملية البلمرة { لوجود الماء }.
- ✓ يمكن التحكم في حجم الحبيبات البوليميرية الناتجة.
- ✓ نقاء البوليمر الناتج مقارنة بالناتج من بلمرة المستحلبات.
- ✓ انتشار الحرارة من خلال الوسط المائي.
- ✓ لزوجة منخفضة.

✓ البوليمر يتكون في صورة حبيبات ويمكن استخدامه مباشرة [14].

I -9-2-2- عيـــوب بلمرة التعليق:

✓ الغسيل الكثير للتخلص من المادة المثبتة.

✓ تلوث البوليمر الناتج بالمادة المثبتة [14].

كما ذكرنا سابقا، فإن الوزن الجزيئي يعطى من خلال قيمة K فكلما زادت هذه الاخيرة ارتفع الوزن الجزيئي العملاق لـ (PVC)، ولمعرفة قيمة K يتم تحديد لزوجة راتنج(PVC).

من خلال قيمة K نستطيع تحديد استعمالات ال (PVC) و أي مجال يمكن توجيهها:

جدول رقم 2 : االستعمالات ال(PVC) حسب قيمة K[16].

قيمة K	مجالات الاستخدام
بين55 و 60	للحقن
بين66 و 68	لقذف الجدران، التشكيلات الجانبية، الأنابيب.....
بين65 و 71	لإنتاج الأجزاء المرنة، الاغمدة، كابلات.....

I -9-2-3- الاستخدامات الرئيسية للـــ(PVC) المعلق:

التطبيقات الصلبة: الأنابيب، الاطارات، الزجاجات، المعدات الكهربائية، الألواح و الأقلام.....إلخ.

التطبيقات البلاستيكية: أنابيب مرنـة، كابلات، أحذية، أقلام بلاستيكية.....إلخ [14].

لتصنيع الأنابيب البلاستيكية لمياه الصرف الصحي، يتم إضافة مجموعة من المواد الكيميـــــائية للـ(PVC) للحصول على الشكل النهائي.

I -10- الاضافات الرئيسية:

I- 10-1- الحشـــوات: الحشو عبارة عن مواد عضوية، معدنية، نباتية او تركيبية، والتي تضاف الى الراتنجات، وتمكن من تعديل خواصها الفيزيائية و الحرارية والميكانيكية و الكهربائية او البسيطة لخفض سعر تكلفتها[17].

I -10-2- الملدنـــــات: إن أكثر الملـدنات استخدامـا في الـــ(PVC) هي استرات عضوية ذات نقاط غليان عآلية مثل الفوسفات العضوي، والاكثر استخداما على نطاق واسع هي: ثنائي إيزونونيل فثالات (DINP)، ثنائي إيزوديسيل فثالات (DIDP) [18].

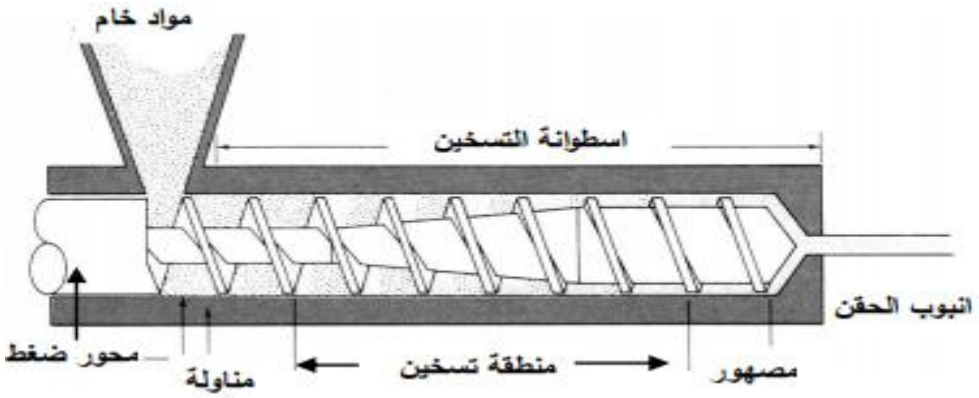
I- 10-3- الاصبـــــاغ: بفضل إضافة الاصباغ يمكن الحصول على البلاستيك بجميع الالوان تقريبا. تحتوي العديد من الاصباغ التقليدية للبلاستيك على الكروم و الرصاص، ولكن الاصباغ العضوية تستخدم أيضا بعض الاصباغ سامة (خاصة تلك المحتوية على معادن ثقيلة) وبالتالي تنظم التشريعات الوطنية و الدولية كيفية استخدامها [17].

I -10-4- المثبـــــتات: المثبتات الأولية الأكثر شيوعا هي:مشتقات الرصاص، الكالسيوم، الزنك أو القصدير. وقد استخدم الكادميوم أيضا في الماضي، ولكن تم استبداله بسبب سميّته ،في الوقت الحاضر يتم استخـــدام المثبتات العضوية أيضـــا في تطبيقات معيّنة حيث تزيد المثبتات المختلطة من استقرار ال(PVC) [18].

I -11- طريقة صنع الأنابيب (U- PVC):

تمتاز طرق تصنيع و انتاج المواد البلاستيكية بسهولة إنتاجيتها واستخدامها العآلية مع إمكانية تصنيع أشكال معقدة في خطوة واحدة، بالإضافة إلى الحصول على سطح ذو تشطيب نهائي. كما يمكن تصنيع هياكل كبيرة في خطوة واحدة مثل هياكل القوارب والسيارات وبعض أجزاء الطائرات أو الهياكل الطويلة مثل الأنابيب أو دقيقة مثل الألياف. و هناك العديد من طرق تصنيع المواد البلاستيكية منها طريقة النفخ، طريقة الضغط أو الكبس ومن أهم هذه الطرق ما يلي:

- **الحقن:** تعتبر طريقة الحقن ذات أهمية كبيرة بسبب إنتاجيتها العآلية، وسهولة واستخدامها، بالإضافة إلى قدرتها على تصنيع منتجات عآلية الجودة، وفي هذه الطريقة يتم صهر البوليمر حراريا أو باستعمال مواد محفزة، بحيث تكون جاهزة للحقن داخل قوالب لها شكل المنتج المطلوب، ويكون الحقن عادة على دفعات بحيث يبرد القالب المجهز بمبادل حراري الذي يعمل على تجميد المنتج، وبعد ذلك يتم فك القالب واخراج الشحنة ويعاد ربطه مرة أخرى لاستقبال شحنة جديدة من مصهور البوليمر، و هكذا [19].
- **طريقة البثق:** وتستخدم هذه الطريقة لصناعة الأنابيب والأقطاب والصفائح بأحجام وأشكال متنوعة، وذلك باستعمال ضواغط كبيرة ويكون الإنتاج عادة مستمرا بحيث يتم تبريد المنتوج خارج الآلة باستعمال الهواء أو الماء كما هو مبين في الشكل التالي:



شكل رقم 3آلة تصنيع المواد البلاستيكية بطريقة البثق[19].

حيث يتم خلط المواد الخام حسب النسب المطلوبة و حسب الاستخدام. يتم نقل المواد أوتوماتيكيا من الخلاط (خلاط مسخن) إلى الخزانات (تجمع المواد الأولية وتحافظ على حرارتها عن طريق تسخينها وخلطها) ومن ثم إلى آلة التصنيع حيث تمر بالحلزونة (ثنائي اللولب) و الفرن لكي يتم تلدينها في درجات حرارة تتراوح ما بين 140 و حتى 190 درجة مئوية ومن ثم وصولها إلى راس الآلة التي يتم تحديد المقاس من خلالها (قطر الأنبوب و سمكه).

يتم تبريد الأنبوب عن طريق احواض تبريد تتراوح درجة الحرارة فيها من 15 إلى 20 درجة مئوية ثم إلى (الجرار) الذي بدوره يسحب الأنبوب من راس الآلة مرورا بالطابعة (طباعة اسم الشركة المصنعة، التاريخ والمادة المصنع منها الأنبوب) وحتى تصل إلى (المنشار) الذي يقوم بقطع الأنبوب حسب الطول المطلوب ثم بعد ذلك تصل إلى جهاز (التنفيخ) الذي يقوم بنحت حافة الأنبوب إما بحلقة مطاطية أو لصق. ثم يتم نقلها إلى مستودع المنتج النهائي[20].

يعتمد مصنع (دليبة للأنابيب البلاستيكية) في تصنيعه على المواصفات العالمية وذلك بالاعتماد على الخلطة التآلية[21]:

جدول رقم 3: يمثل كمية المواد الأولية للخلطة القياسية:

المكونات	الراتنج بولي فينيل كلوريد	كربونات الكالسيوم	المثبت	ثنائي أكسيد التيتانيوم	حمض السيتريك	الكربون الأسود
الكمية (كغ)	200	25	5	0.3	0.1	0.02

الفصل الثانـي

استقرار وتدهور البولـي فينيل كلوريد

الفصل الثاني: استقرار وتدهور البولي فينيل كلوريد

II – 1 – تدهور البولي فينيل كلوريد (PVC):

II – 1–1– تعريف التدهور:

تتسبب ظاهرة التدهور في عملية غير عكوسة تؤدي الى تغيير كبير في بنية المادة. حيث يتميز هذا التغيير بفقدان الخصائص الاولية مثل الوزن الجزيئي والبنية الجزيئية والخواص الفيزيائية والميكانيكية للمنتوج النهائي [22] .

حيث ينتج عن التاثير الحراري لل(PVC) الظواهر الرئيسية التآلية: اطلاق حمض كلور الهيدروجين (HCl) ،تغير اللون، ليونة البوليمر وذوبانه في النهاية وتحوله لسائل يغير شكله بسهولة دون تغيير في التركيب الكيميائي [23] .

II – 1–2–انواع التدهور لبولي فينيل الكلوريد: (PVC)

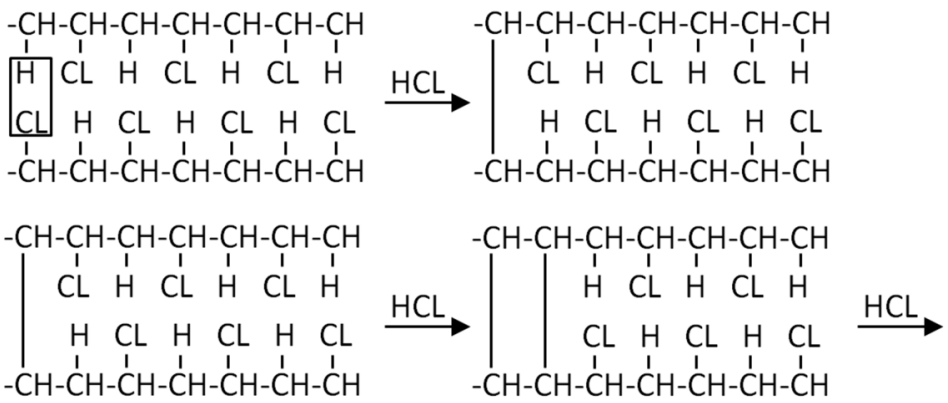
ويوجد ثلاثة انواع من التدهـــور: التدهور الحراري، التدهور الضوئي، التدهور بواســـطة الاوكسجين [23] .

II – 1–2–1– التدهور الحراري لبولي فينيل الكلوريد(PVC):

اظهرت الدراسات السابقة ان مادة ال (PVC) تتعرض: لتدهور وتحطم شديد تحت تاثير الحرارة حيث تبدا عملية التحطم بجوار 100 درجة مئوية، ويرافق عملية التحطم هذه انطلاق غاز كلور الهيدروجين (HCl) ونتيجة لهذا يصبح المنتج غير صالح للاستعمال.

وتحدث عملية التحطم بشكل مكثف ضمن المجال الحراري (160– 200) درجة مئوية وهو المجال المفضل لتصنيع مادة البولي فينيل كلوريد [24] . بشكل عام ان اكثر الميكانيزمات التي توضح اليات التحطم الحراري لبولي فينيل الكلوريد هي التالي:

II – 1–2–1–1– الآلية الاولى: عملية التحطم يمكن ان تتم بين جزيئات عملاقة متجاورة ومستقلة وهذا بالطبع يؤدي الى تشكل روابط بين هذه الجزيئات على شكل جســـور مستعرضة بين هـــذه الجزيئات [24]



II – 1-2-1-2 – الآلية الثانية: وهي توضح ان عملية التحطم، وتشكل الروابط المشتركة يحدث من خلال الفصل المتتالي لجزيئات غاز كلور الهيدروجين في الجزيئة العملاقة المستقلة لمادة بولي فينيل الكلوريد كل جزيئة على حدة:[24]

$$-(CHCL-CH2)n \xrightarrow{HCL} CH=CH-(CHCL-CH2-)n-1$$

$$CH=CH-(CHCL2-)n-1 \xrightarrow{HCL} CH=CH-CH=CH-(CHCL-CH2-)n-2$$

يبدأ ال(PVC) في التلوين، ثم يصبح لونه بنيًا ثم يتحول الى اللون الاسود، مع زيادة عدد الروابط المتشابكة، إذا استمرت هذه الظاهرة [25] .

يصبح اللون أكثر كثافة مع الزيادة في إطلاق حمض الهيدروكلوريك، ويحدث التغير في اللون كما يلي [7] :

أصفر – برتقالي ← أصفر ← أصفر – فاتح ← باهت ← فاتح

أحمر – برتقالي ← أحمر ← بني ← أسود

II – 1-2-2- التدهور بواسطة الضوء:

على عكس التدهور الحراري فان التدهور بواسطة الضوء سيشمل اولا ظاهرة امتصاص الضوء بواسطة المجموعات الكيميائية الحساسة للضوء الموجودة في البوليمر،(حيث تمتص اطوال موجية معينة من الضوء وتعيد اصدار الطاقة في شكل مختلف) كسر السلسلة والتكوين الجذري والانبعاث الحراري والتعديل الكيميائي) والتي يمكن ان تبدا في تحليل البوليمر.

كما في حالة التحليل الحراري ،تختلف الانواع المسؤولة عن بدء التحلل الضوئي للبوليمرات حسب:

- ✓ الخلل البنيوي في البوليمرات.
- ✓ الاضافات.

- ✓ الشوائب في المستحضر (غالبا شوائب معدنية).
- ✓ الشوائب الجوية.

قد يكون التثبيت الكيميائي الضوئي للبوليميرات فيزيائيا مع تكوين حاجز للاشعة فوق البنفسجية ويمنع البدء الكيميائي وبالتالي قد يكون قادرا على تثبيط تشكل نواتج الاكسدة التي يمكن ان تبدا او تسرع التدهور.

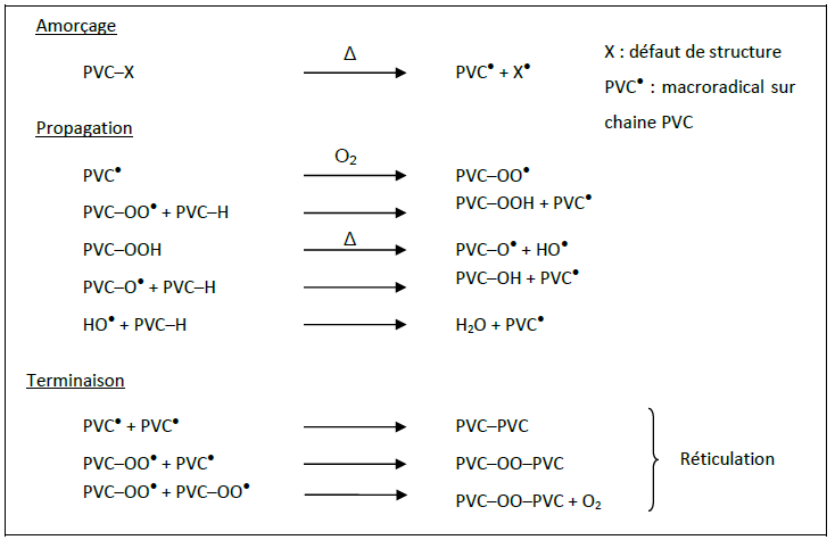
تختلف الآلية العامة للاكسدة الضوئية عن آلية الاكسدة الحرارية فقط من خلال اليات البدء والطبيعة الكيميائية للمنتجات الثانوية المؤكسدة او تركيزاتها.

مع مرور الوقت سوف تسبب الاكسدة الضوئية فقدان الخصائص الضوئية (فقدان الشفافية او ظهور تغير في اللون) و ربما فقدان الخصائص الميكانيكية للبوليمر المكشوف[27] .

II – 1-2-3- التدهور بواسطة الأوكسجين:

تتيح العيوب الهيكلية الموجودة في مادة ال(PVC) امكانية ظهور ظاهرة اكسدة البوليمر.على عكس ازالة الكلور، التي تؤدي إلى إطلاق حمض الهيدروكلوريك وتكوين روابط مزدوجة، تؤدي الأكسدة إلى قطع في سلسلة الجزيئات الكبيرة وتكوين نواتج الأكسدة الثانوية.

أثناء المعالجة، يكون تكوين الجذور الكبيرة مسؤولاً عن ظهور آليات التشابك، مما يؤدي إلى زيادة لزوجة البوليمر و فقدان الخصائص الميكانيكية الأصلية للمادة. ويعتقد عمومًا أن آلية الأكسدة تنتج عن تفاعل تسلسلي (**الشكل رقم 4**). يتم إنشاء الجذور بعد انقطاع سلسلة متجانسة أو غير متجانسة، ثم يتم التكاثر عبر الأكسجين الموجود في الهواء[28] .



شكل رقم 4: آلية أكسدة(PVC)

. [22]

II – 2- استقرار البولي فينيل كلوريد (PVC):

II – 2-1 - تعريف المثبت:

المثبتات هي مواد مضافة تعمل على ابطاء وتأخير تدهور البوليمر عن طريق إبطاء تفاعلات كيميائية معينة. في حالتنا، هو تفاعل إزالة الكلور من بولي فينيل الكلوريد .

تعقيد آليات هذا التفاعل يؤدي إلى إدخال مثبتات بوظائف متعددة:

- ✓ التقاط ذرات الكلور القابلة لتغيير لتقليل معدل البدء في إزالة الكلور.
- ✓ امتصاص جزيئات حمض الهيدروكلوريك الحرة.
- ✓ استهلاك البوليينات المترافقة لتقليل تلوين البلاستيك.
- ✓ حجب الجذور المسؤولة عن أكسدة البوليمر[22] .

II – 2-1 -1- المثبتات الحرارية لبولي فينيل الكلوريد (PVC) :

تتحلل مادة ال (PVC) تلقائيا لتكون حامض الهيدروكلوريك والذي يؤدي الى سلسلة من التفاعلات السريعة يترتب عليها فقدان المادة لقوتها وتلف الاجهزة والمعدات المستخدمة في عملية التصنيع ولمنع حدوث هذه التفاعلات تضاف مثبتات من نوع خاص مثل :املاح الرصاص او الكادميوم ومن خصائص مادة ال (PVC) انها مادة صلبة ويضاف لها مواد اخرى لكي تكون مرنة[29] .

وايضا من الفئات الرئيسية للمثبتات الحرارية المستخدمة حاليًا هي الصابون المعدني ومركبات القصدير العضوي. بعضها لها عيوب من حيث السمية والتلوث البيئي أو التكلفة العآلية.

يعتبر الصابون المعدني ومثبتات القصدير العضوي أكثر أمانًا من أملاح الرصاص، ولكن آثارها على الاستقرار تكون عادة أقل من تلك الموجودة في أملاح الرصاص.

تتمتع المثبتات الحرارية لـ (PVC) بواحد أو أكثر من الميزات التآلية بالإضافة إلى القدرة على امتصاص وتحييد حمض الهيدروكلوريك الذي تم تطويره بواسطة ال (PVC) أثناء التدهور:

- ✓ القدرة على استبدال أو إزاحة المجموعات البديلة النشطة القابلة للتغيير، مثل ذرات الكلور.
- ✓ القدرة على جعل المواد المساعدة على التدهور مثل كلوريد المعادن الثقيلة، غير نشطة.
- ✓ القدرة على تعديل التفاعلات المتسلسلة، عن طريق مقاطعة تكوين البوليين المترافق ومنع تثبيط حمض الهيدروكلوريك.

يجب أن يمتلك المثبت المثالي عددًا من السمات الثانوية المرغوبة. وأن تكون هذه المثبتات عديمة اللون وعديمة الانتشار. يجب أن تكون غير مكلفة نسبيًا وغير سامة وعديمة الرائحة والمذاق، ويجب ألا تؤثر على الخصائص الفيزيائية والريولوجية للبوليمر.

تصنف مثبتات (PVC) على أساس طريقة العمل إلى ما يلي:

(أ)- مثبتات اولية.

(ب)- مثبتات ثانوية[30] .

ا)- مثبتات اولية:

✓ **المثبتات القائمة على الرصاص:**

تشكل مركبات املاح الرصاص احدى اهم انواع المثبتات الحرارية لمادة البولي فينيل كلوريد. والسبب في هذا انها تشكل كلوريد الرصاص من خلال تفاعلها مع غاز كلور الهيدروجين المتفكك. وعلى الرغم من سميتها الى انها لا تزال تشغل مكانة هامة عند تصنيع البولي فينيل كلوريد، والسبب في هذا هو رخص ثمنها بالمقارنة مع انواع المثبتات الاخرى وفعالياتها الممتازة كمواد تثبيت[24] .

من ايجابياتها: ان لها استقرار حراري ممتاز على المدى الطويل، ولها قابلية ذوبان منخفضة في الماء، لا توجد رائحة أثناء المعالجة وفي المنتج النهائي[23] .

يعتبر الرصاص الأبيض (كربونات الرصاص القاعدية) أحد أهم أنواع مثبتات أملاح الرصاص. السبب في هذا هو كونه مثبت حراري نموذجي. ومن سيئاته هو انه اذا تفكك فإنه يطلق غاز ثاني أكسيد الكربون الذي بدوره يؤدي الى الحصول على منتج نهائي ذو بنية سامة، وفي السنوات الاخيرة زاد الاهتمام بكبريتات الرصاص ثلاثي القاعدة لكونه يعتبر مثبتا حراريا جيدا.

ويكسب المنتج النهائي خاصية عازلية كهربائية أفضل من كربونات الرصاص إضافة إلى كونه أرخص ثمنا، ولهذا السبب فانه يستعمل عن نطاق واسع في صناعة المنتجات الصلبة وفي الإستخدام العام.

يعتبر فوسفات الرصاص ثنائي القاعدة من المثبتات الرصاصية ذات الاستعمالات الخاصة التي تنتج مركبات ذات إستقرار ضوئي ولكن بسبب كلفتها العآلية بالمقارنة مع الكبريتات والكربونات فان استعمالها محدود أما فتلات الرصاص ثنائي القاعدة فإنها تستعمل في صناعة المواد العازلة للحرارة.

تتصف ستيرات الرصاص العادية والثنائية القاعدة بكونها تؤثر على الخواص الريولوجية للمركب لما تمتلكه من خواص مزلقة تساعد على تحسين سلوك جريان مصهور البولي فينيل كلوريد في الآلة، إلا انها ذات خواص تثبيت حراري منخفض بالمقارنة مع الأنواع السابقة للـذكر[24] .

جدول رقم4 : بعض الامثلة على مثبتات الحرارة القائمة على الرصاص [22].

الاسم	الصيغة الكيميائية	المظهر	محتوى Pb	الكثافة	الوظيفة
كبريتات الرصاص ثلاثية القاعدة	$3Pb\ PbSO_4\ H_2O$	مسحوق ابيض	90 ٪	7.1	استقرار جيد للحرارة والضوء
ستيرات الرصاص ثنائية القاعدة	$2PbO\ (C_{17}H_{35}CO)_2Pb$	مسحوق دسم	55 ٪	2	مثبت تشحيم
فثلات الرصاص ثنائية القاعدة	$2PbOPb\ (OOC)_2C_6H$	بودرة بلورية	82٪	4.6	استقرار للحرارة والضوء
فوسفات الرصاص ثنائي القاعدة	$2PbOPbPO_3\ 1/2H_2O$	بلورات بيضاء	90٪	7	-
ستيرات الرصاص	$(C_{17}H_{35}COO)_2Pb$	-	27.7٪	-	تشحيم

✓ **مثبتات القصدير العضوي:**

هذه في الغالب مركبات عضوية معدنية تعتمد على القصدير رباعي التكافؤ. تستخدم لانتاج العبوات والاغراض، ولها الخصائص التآلية:

- ✓ شفافية جيدة.
- ✓ استقرار ممتاز للحرارة والضوء.
- ✓ ميل منخفض للتدهور على المدى الطويل [31] .

✓ **مثبتات الصابون المعدني:**

وجدت خلـــطات الصـــابون المعدني(Cd et Zn، Ca،Ba) تطبيقًا واسعًا كمثبتات حـــرارية للـ (PVC). باستخدام هذا المزيج، نحصل على قوة استقرار حراري اكبر لانها تمتلك تاثيرا متأزرا وذات نتائج مقبولة.

ويتضمن الجدول الموالي بعض المثبتات وتاثيرها على استقرار البولي فينيل كلوريد[32] .

جدول رقم5 : مقارنة بين المثبتات المعدنية المختلفة وتاثيرها على استقرار pvc [32]

التاثير / المثبتات	التاثير على التلوين	التاثير على المدى الطويل	المساوئ
ميركابتو ايثان (Mercaptoétain)	ايجابي	ايجابي جدا	رائحة كريهة
املاح الرصاص (Pb)	ايجابي	ايجابي	حساس للضوء
الباريوم – الكادميوم (Ba–Ca)	ايجابي	متوسط	سام
الباريوم – الزنك (Ba–Zn)	متوسط	متوسط	غير مشع
الكالسيوم – الزنك (Ca–Zn)	متوسط	رديء	سام

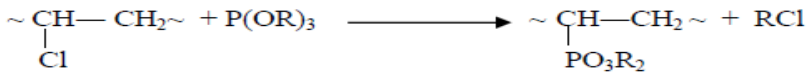
ب) – مثبتات ثانوية:

تسبب السمية العآلية لغالبية المثبتات الحرارية مثل أملاح الرصاص وبعض الكربوكسيلات المعدنية وبعض مركبات القصدير العضوي مشاكل بيئية شديدة.

وقد أدى هذا مؤخرًا إلى البحث المكثف واستخدام المركبات غير السامة والصديقة للبيئة والاقتصادية كالمثبتات الحرارية لل(PVC). تم التحقيق في العديد من المركبات العضوية وتم إثبات فعاليتها في الاستقرار كمثبتات حرارية للبولي فينيل كلوريد ومن بين هذه المثبتات نذكر منها [30]:

✓ **الفوسفيتات العضوية:**

تعتبر مثبتات مهمة للغاية، خاصة بالنسبة للكربوكسيلات المعدنية. يعتمد التأثير المستقر للفوسفات على قدرة الفوسفات على التفاعل مع حمض الهيدروكلوريك لتحييد أيونات المعادن، ربما عن طريق االتسخين[33] .

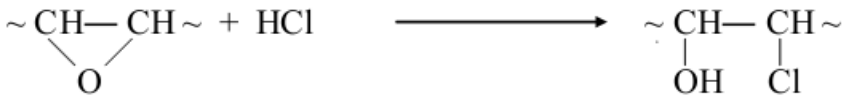


R: ألكيل، فينيل أو ألكيل فينيل.

الشكل II –2– آلية عمل الفوسفيتات العضوية على تدهور (PVC) [33].

✓ **مركبات الايبوكسي:**

تستخدم مركبات الايبوكسي بشكل عام كمزيج مع المثبتات الاولية ويمكن ان تتفاعل كمستقبل لحمض الهيدروكلوريك حسب التفاعل التالي:



الشكل II –3– آلية عمل مركبات الايبوكسي على تدهور ال (PVC)[33] .

✓ **البوليولات:**

البوليولات هي عوامل التثبيت المشتركة الرئيسية لاملاح الزنك وبالتالي هي مثبتات معدنية مختلطة لانها تتميز بخاصية تركيب كلوريد الزنك وتثبيط سلوكه التحفيزي على ازالة الكلور من (PVC).وهكذا تحسن البوليولات الاستقرار على المدى الطويل، ويمكن ان تؤثر البوليولات سلبا على تلوين (PVC) ولكنها تؤدي ايضا ترسبات على معدات المعالجة[22] .

II – 2–1 –2– مضادات الأكسدة:

يتمثل دور مضادات الأكسدة في حماية المواد البلاستيكية المعرضة لظروف معادية سواء أثناء عمليات المعالجة وأيضًا في ظل ظروف الاستخدام، غالبًا ما يتم الخلط بينها وبين المثبتات الحرارية، يتم استخدام هذه المركبات العضوية لمنع تقليل آثار فقدان اللون او اضعاف البوليمر.

إن وجود جزيء الأكسجين هو السبب الرئيسي لتحلل البوليمر. عادة ما تستخدم مضادات الأكسدة والمثبتات بتركيزات منخفضة (عادة اقل من1%)، وهي المكونات الرئيسية في تكوين البولي إيثيلين والبولي بروبيلين، والتي تمثل 60٪ من إجمالي استهلاك مضادات الأكسدة[34] .

II – 2–1 –3– مثبتات مضادة للأشعة فوق البنفسجية:

يتمثل دور مثبتات "الضوء" (ممتصات الأشعة فوق البنفسجية) في تجنب تفاعلات التدهور الضوئي للبوليمرات تحت تأثير الضوء، وخاصة الأشعة فوق البنفسجية.

كما يتم استخدام مركبات النيكيل وأسود الكربون وثاني أكسيد التيتانيوم وأكسيد الزنك. يمكن أن يحتوي أسود الكربون على كميات صغيرة جدًا من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات المسببة للسرطان[35] .

- **الاسماء التجارية للمثبتات الحرارية:**

تعتبر المثبتات الحرارية احد اهم المواد المضافة في تصنيع البولي فينيل كلوريد الصلب، والتي بدونها لا يمكن تصنيع المزيج، لذلك من الضروري في كثير من الأحيان استخدام مجموعة متنوعة من مثبتات الحرارة ذات خصائص تتوافق مع المنتج النهائي لتحقيق استقرار جيد للـ (PVC) وقد نجد بعضها مجهولة الصيغة الكيميائية وتعرف باسمها التجاري فقط او الاثنان معا ونذكر منها[24] :

- ✓ المثبت ذو الاسم التجاري ASMIX 21045 FX المصنع في شركة AS KIM – تركيا
- ✓ كبريتات الرصاص ثلاثي القاعدة Tri Basic Lead Sulphate ذات الاسم التجاري Barostub V220 M.C المصنع بشركة Barlocher – المانيا.
- ✓ كبريتات الرصاص ثنائي القاعدة Dibasic Lead Sulphate ذات الاسم التجاري Barostub 51 S المصنع بشركة Barlocher – المانيا.
- ✓ Stabilier (Ba/Cd) ذو الاسم التجاري Barostub PC 52 المصنع بشركة Barlocher – المانيا.
- ✓ Stabilier(Ca/Zn) ذو الاسم التجاري BAEROPAN MC -81KA المصنع بشركة Barlocher – المانيا.
- ✓ Stabilier (Ca/Zn) ذو الاسم التجاري BAEROPAN MC - 8703KA المصنع بشركة Barlocher – المانيا.

الفصل الثالث

طرق التحليل ومراقبة الجودة

الفصل الثالث : طرق التحليل ومراقبة الجودة

III – طرق التحليـل:

- **الخصائص العامة للأنابيب (U- PVC):**

المظهر: عند الفحص بالعين المجردة، فإن السطح الداخلي والخارجي للأنبوب يجب أن يكون املس وخالي من الخدوش والتجاويف وعيوب السطح الأخرى والتي لا تحقق التوافق مع هذه المواصفة. كما يجب ألا تحتوى الخامة على شوائب مرئية وأن تقطع نهايات الأنبوب بنظافة وعموديا على محور الأنبوب.

العتامة: وتكون حسب الطلب أي عندما يكون الأنبوب للاستخدامات فوق الأرض ذو عتامة فيجب ألا يكون جدار الأنبوب منفذ بأكثر من 0.2٪ من الضوء المرئي الساقط عليه إذا ما أختبر طبقاً للمواصفة الدولية [36].

III -1- الطرق الفيزيوكيميائية:

III -1-1- اختبار الكثافة الظاهرية:

تعرف الكثافة الظاهرية بأنها كتلة وحدة حجم للمادة المجففة تحت درجة حرارة 105 م°(بتعبير آخر بوجود حجم المسام و الفراغات)، حيث يتم اختبار الكثـــافة الظاهرية لـ (PVC) و(U–PVC) وفق المعايير و المواصفات الدولية.

اما الكثافة الحقيقية تمثل إحدى الخواص الفيزيائية الرئيسية ويمكن تعريفها على أنها كتلة دقائق المادة مقسومة على حجم المشغول من قبل الجزء الصلب (بتعبير آخر بعد استبعاد المسام والرطوبة)[37].

$$\rho = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{eau}}$$

حيث :

ρ: الكثافة الظاهرية

m_{air}: كتلة العينة في الهواء

m_{eau}: كتلة العينة في الماء.

المعايير المحددة لهذا الاختبار: (من 1،37 إلى 1،46 غ/ سم^3)

III -1-2- اختبار التمدد الحراري:

عموما يسمح قياس معامل تمدد المادة وذلك بتعيين التمدد الخطي فمن أجل كل درجة حرارة يمكننا تعيين معامـــلات تمدد خطية وحجمية حسب العـــلاقة التـآلية [38]:

$$\propto_L = \frac{dL}{LdT}$$

حيث: $\propto$: معامل التمدد. T: درجة الحرارة. L: الطول.

وذلك حسب المواصفات الدولية[39] والتي تنص على تسخين فرن التهوية، الذي يتم التحكم فيه حراريا، بحيث يتم الحفاظ على درجة حرارة منطقة العمل عند (T°±2) مْ، و طاقة تسخين كافية لاستعادة درجة حرارة الاختبار في غضون 15 د بعد إدخال عينات الاختبار[39].

جدول رقم6 : يمثل مدة التسخين الموافقة لكل سمك تحت 150م° [39]

السمك المتوسط للجدار e_m (مم)	المدة t (دقيقة)
$e_m \leq 3$	15
$3 \leq e_m$ 10	30
$10 < e_m \leq 20$	60
$20 < e_m \leq 30$	140
$30 < e_m \leq 40$	220
$40 < e_m$	240

III -1- 3- اختبار ثنائي الكلورومیثان:

يجب ألا يكون هناك تأثير على أي جزء من سطح عينة الاختبار باستخدام محلول (ثنائي الكلورومیثان) (ويعتبر الانبوب مقبول في حالة وجود تأثير ما لثنائي الكلورومیثان بشرط اجتياز العينة للاختبارات الميكانيكية الواردة بهذه المواصفة).

يحدد اختبار تأثير محلول (ثنائي الكلورومیثان) على الانبوب للتحكم في ضبط الجودة[40].

صورة رقم 3: تظهر تأثير محلول (ثنائي الكلوروميثان) على عينة من (PVC U-)[41].

جدول رقم7 : يمثل زاوية الشطب الموافقة لكل سمك [40]

سمك جدار الأنبوب (مم)	زاوية الشطب °
e<8	10
8≤ e <16	20
16 ≤ e	30

III -2- طرق التحليـل الحـراري:

هناك العديد من طرق التحليل الحراري مثل (TMA،DTA،ATG) ونذكر منها:

تقنية المسح المسعري التفاضلي: تعتمد هذه الطريقة على ما يحدث للعينات المدروسة من تغيرات في حالتها و التحولات الحرارية الناتجة عن عمليات الامتصاص واطلاق الحرارة الناتج عن عمليات التسخين والتبريد. يعتمد مبدأ عمل الجهاز على تسخين (البوتقتين) بمعدل زمني ثابت و منتظم للوصول إلى درجة حرارة المرجع و تمثل هذه العملية امتصاص للحرارة وبعدها يتم تبريد العينة إلى درجة حرارة الغرفة و ذلك بمعدل زمني ثابت أيضا حيث تمثل هذه عملية إطلاق و نشر للحرارة.

إن الفرق في درجات الحرارة بين العينة و المرجع تتناسب مع المعدل الزمني للتدفق الحراري من الفرن و إن هاتين العمليتين تؤديان إلى حدوث تغيرات وتحولات حرارية في العينة المختبرة حيث يتم

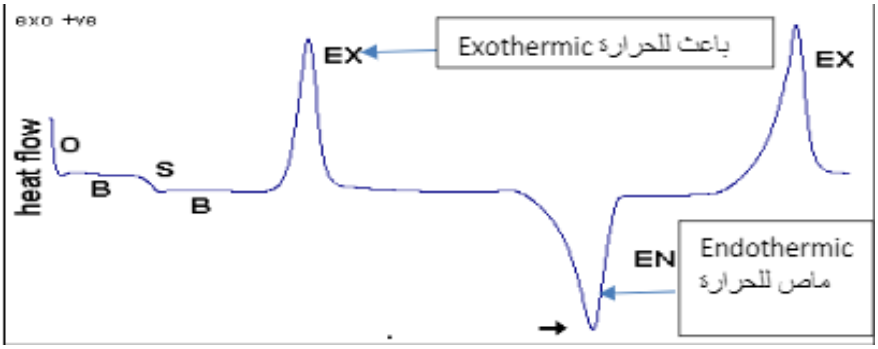
تسجيل هذه التغيرات من قبل الحاسب الآلي و يعمل على إخراجها بشكل منحنى تفاضلي تتوضح فيه الطاقات الممتصة و المنبعثة بشكل قمم نحو الأعلى والأسفل تشير إلى التفاعلات الكيميائية و الخصائص الفيزيائية و الانتقالات الحاصلة للعينة.

يمكن استخدام جهاز المسح المسعري التفاضلي (DSC) لقياس عدد من الخصائص المميزة للعينة. باستخدام هذه التقنية، من الممكن مراقبة ظواهر الانصهار و التبلور و كذلك درجات حرارة الانتقال الزجاجي (Tg)، كما يمكن أيضا استخدام (DSC) لدراسة الأكسدة، وكذلك التفاعلات الكيميائية الأخرى [42].

صورة رقم 4: جهاز المسح المسعري التفاضلي ((DSC

[41].

نتيجة التجربة بواسطة جهاز المسح المسعري التفاضلي (DSC) اظهرت منحنى تدفق الحرارة مقابل درجة الحرارة أو الزمن. هناك اصطلاحان مختلفان: التفاعلات الطاردة للحرارة في العينة يمكن أن تمثل بقيمة موجبة (نحو الأعلى)أو سالبة (نحو الأسفل)وهذا يعتمد على نوع التكنولوجيا المستخدمة في الأجهزة لإجراء التجربة[42].



شكل رقم 5: يمثل منحنى ((DSC [42].

يتضمن المنحنى التفاضلي للعينة القياسات التآلية:

- ✓ (CP) الأنتالبي و السعة الحرارية.

- ✓ التحولات الطورية.
- ✓ درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg).
- ✓ درجات التبلور (Tc) ونسبة التبلور في العينة.
- ✓ نقطة الانصهار (Tm) [42].

- **تعريف درجة الإنتقال الزجاجي (Tg):**

هي درجة الحرارة التي يتحول عندها البوليمر إلى الحالة الزجاجية (يتحول من سائل لزج إلى مادة صلبة قوية أو زجاجية)دون أن تتبلور [4].

- **طرق تعيين درجة الانتقال الزجاجي (Tg):**

- ✓ الطرق المعتمدة على قياس التغير الحادث في الحجم مع تغير درجة الحرارة، فيحدث عادة تغير ملحوظ في الحجم عند درجة الانتقال الزجاجي.
- ✓ استخدام الخصائص الفيزيائية الأخرى مثل معامل الانكسار، التوصيل الحراري، السعة الحرارية و الأنتالبي.

ويمكن استخدام أي من الخصائص السابقة في قياس درجة الانتقال الزجاجي(**Tg**)، مثلا هناك عدة أجهزة تعتمد في قياس ال (Tg) على دراسة تغير الأنتالبي مع تغير درجة الحرارة مثل (DSC) و (DTA) وغيرهما [4].

III -2- التحاليل الميكانيكية:

III -2-1- اختبار تحديد درجة حرارة التليين (Vicat):

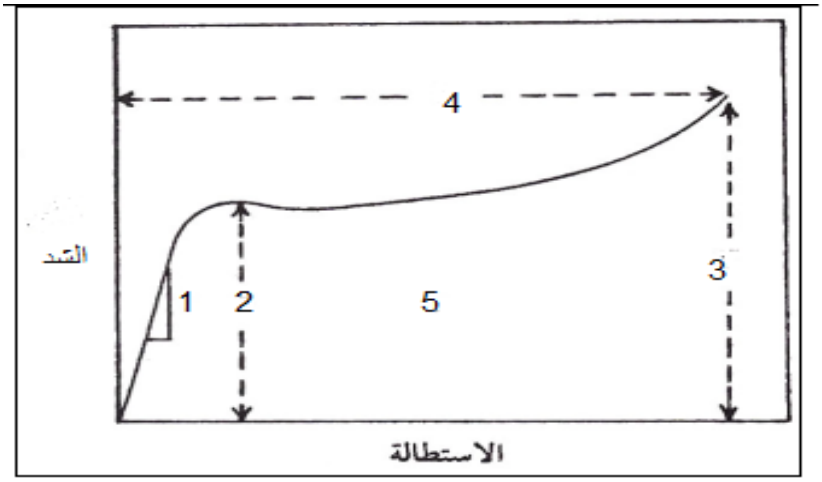
يتم استخدام درجة حرارة التليين للمواد التي ليس لديها درجة حرارة انصهار معروفة مثل خلائط الاسمنت، البلاستيك وغيرها ويتم اختبارها حسب المواصفات الدولية (ISO). حيث يتم تحديد درجة الحرارة التي ينغرس عندها طرف (الابرة)، يخضع لحمل ثابت يبلغ (50 ±1)N، (1مم) في سطح قطعة الاختبار المقطوعة من جدار الأنبوب أو التركيب، عندما ترتفع درجة الحرارة بسرعة ثابتة. تسمى درجة الحرارة التي يبلغ فيها الاختراق (1مم) بدرجة حرارة التليين (Vicat Softening Température) VST[44].

جدول رقم8 : يمثل معيار درجة الحرارة اللازمة في اختبار ((Vicat [44]

الاختبار	درجة الحرارة (م°)
Vicat	T ≥ 79

III -2-2- اختبار الشد و الاستطالة:

من الصفات الهامة التي تحدد مدى صلاحية البوليمر في الاستخدامات الصناعية هو مقدار تحملها لقوة الشد المختلفة التي تتعرض لها. وقد اتفق على دراسة هذه الصفات والتي تعرف بصفات الشد والاستطالة من منحنى يسمى منحنى الشد والاستطالة (Stress-Strain Curve) , يمكن الحصول عليه بجهاز قوة الشد (Tensile Tester). وذلك بتعريض العينة لعملية شد تتم بمعدل منتظم حتى يتم قطعها. والمنحنى الذي يحصل عليه يكون كما هو موضح من الشكل:



شكل رقم 6: يمثل منحنى الشد والاستطالة[4]

وفيما يلي التعريف بالقيم المختلفة للصفات الميكانيكية للعينة والتي تظهر من منحنى الشد والاستطالة كالآتي:

- **قوة التماسك:**

وتقاس بما يعرف بمعامل التماسك ويمثله درجة ميل الجزء الأول من منحنى الشد والاستطالة (الجزء الذي يمثله الخط المستقيم من نقطة البداية إلى نقطة فقد المقاومة للشد).

- **قوة الشد عند فقد المقاومة للشد:**

وهي كمية الشد التي تفقد عندها العينة المقاومة للشد (أي تفقد العينة عندها تماسكها تماما)وتستمر بعدها عملية الاستطالة فقط حتى تنقطع العينة. وتحدد قيمة الشد هذه على إحداثيتي الشد بما يقابل قمة نهاية الجزء المستقيم الأول بين منحنى الشد والاستطالة.

- **قوة الشد القصوى:**

ويمثلها مقدار الشد الذي يتحدد على إحداثيتي الشد مقابل النقطة التي يتم فيها القطع و وحدات القياس لهذه الكمية هي(الرطل على البوصة المربعة أو الكيلوجرام على السنتيمتر المربع) (kg/cm^2) أو(بالداين على السنتيمتر المربع)($dyne/cm^2$).

- **الاستطالة عند القطع:** وهي كمية الاستطالة التي تحدد على إحداثيتي الاستطالة من المنحنى عند النقطة التي يتم فيها قطع العينة.
- **درجة التحمل:** وهذه الكمية تمثلها المساحة تحت منحنى الشد والاستطالة (المنطقة المحصورة حتى نقطة القطع)

ويتم هذا الاختبار طبقا للمواصفة الدولية [43].

منحنيات الشد والاستطالة لـ(05) أنواع من البوليمرات البلاستيكية: في الأشكال التآلية تظهر منحنيات الشد والاستطالة لأنواع البوليمرات المختلفة:

(1) البوليمرات الضعيفة اللينة.

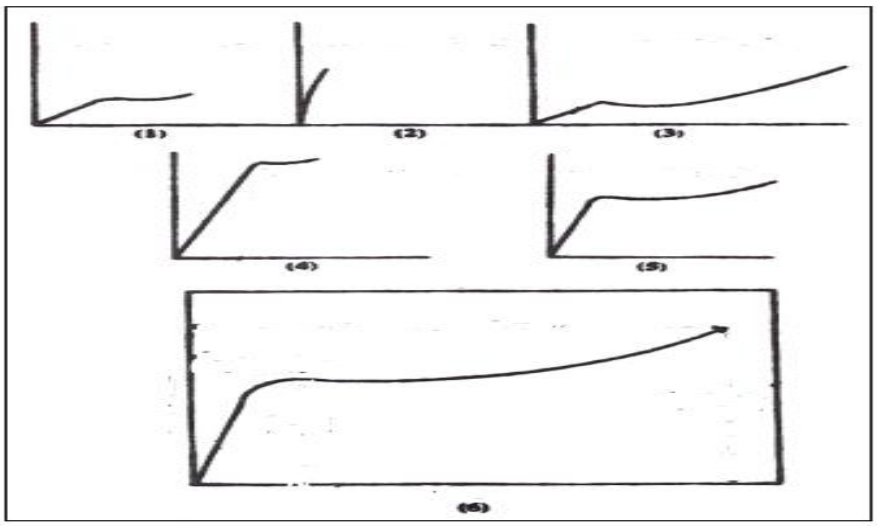
(2) البوليمرات الهشة .

(3) البوليمرات الصلدة القوية.

(4) البوليمرات المرنة القوية .

(5) البوليمرات الصلدة المتينة جدا.

(6) الاجهاد والاستطالة للبلاستيكيات عامة [4].

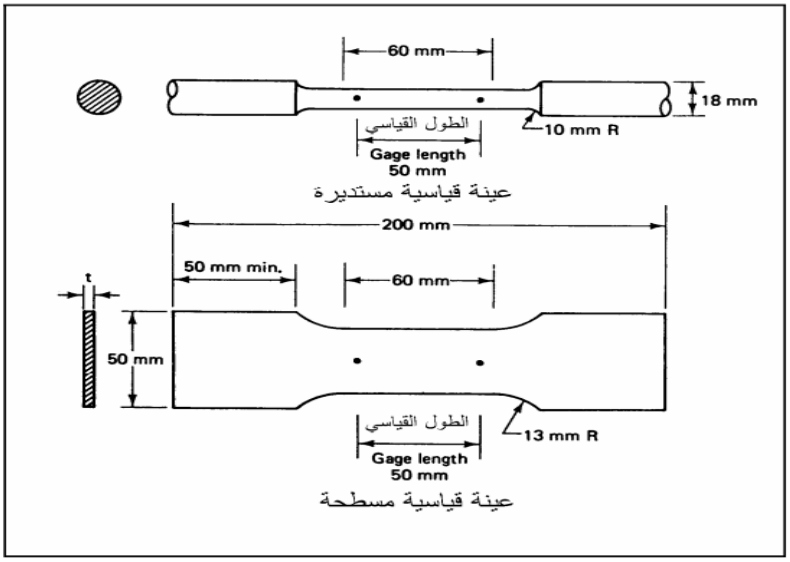


شكل رقم 7: منحنيات الشد والاستطالة [4]

ملاحظة: تقاس خواص الشد والاستطالة بتعريض عينة البوليمر إلى معدل شد (أو استطالة) منتظم يبدأ من(1 إلى 1000 %) في الدقيقة. وإذا استخدم معدل استطالة أكبر من هذا المعدل (قد يصل إلى 10^6% في الدقيقة) فإن قيم قوة الشد و معامل التماسك التي يحصل عليها في هذه الحالة تكون قيم عالية جدا[4].

عينات الاختبار القياسية:

أشكال العينات القياسية المستخدمة في اختبار الشد مختلفة ولها مقاسات موحدة، منها: المستديرة الطويلة والقصيرة ومنها المسطحة الطويلة و القصيرة[45].وهناك نوع ثالث يشبه الشكل 2 غير انه يحتوي على ثقب بالجانبين (في دراستنا أخذنا الشكل 2 المسطح).



شكل رقم 8: يمثل عينة قياسية مستديرة وعينة قياسية مسطحة[45]

جدول رقم 9: يمثل القيم المعيارية لاختبار الشد والاستطالة[46]

الاختبار	القيمة المعيارية
الشد	تكون اكبر أو يساوي (45 MPa)
الاستطالة	اكبر من أو يساوي (80%)

III -2-3- اختبار الصدمات:

يستخدم هذا الاختبار للتأكد من جودة الانابيب وذلك بالتأكد من قدرة تحمل الانابيب للصدمات والاجهادات الفاجاة وذلك من كتلة محددة ساقطة من ارتفاع محدد. يتم هذا الاختبار طبقا للمواصفة الدولية حيث يكون الهيكل مثبت شاقوليا ويلحق بهذا الهيكل مجرى يمكن أن يكون على هيئة أنبوب بطول مناسب ويجب ألا يعيق هذا المجرى حركة الكتلة الساقطة، ويجب ان تكون قمة الكتلة الضاربة عبارة عن سطح صلب على هيئة نصف كرة (القطر 25 مم) ويجب أن يكون السطح خاليا من أي نتوءات أو تشوهات. كما توجد مجموعة من الكتل التي يمكن تثبيتها عند قمة الكتلة الساقطة حيث تتصرف ككتلة (ضاربة).

ويتوفر الجهاز على مثبت للعينة (الأنبوب)مكون من كتلة معدنية على هيئة حرف V بطول لا يقل عن (320 مم) ويلاحظ ألا تزيد المسافة الأفقية بين مركز الكتلة الضاربة ومحور الكتلة التي على هيئة حرف V عن (1.5 مم) لضمان حدوث الارتطام عند أعلى نقطة من الانبوب.

ومن شروط الواجبة توفيرها في العينة أن تغمر كل عينة في ماء درجة حرارته (23 ± 2م˚) لمدة لا تقل عن (30 دقيقة). يجب أن يجرى الاختبار على العينة في ظرف (5 دقائق) بعد نزعها من حمام الماء أو يتم تكييف العينة في حجرة مكيفة عند درجة حرارة (23 ± 2م˚) ورطوبة نسبية (50± 5٪) لمدة (24 ساعة) قبل إجراء الاختبار[47].

جدول رقم 10: يبين وزن رأس الكتلة الضاربة المرفق طبقا لكل قطر [47]

المقاس	وزن رأس الكتلة الضاربة (كغ)	عدد الصدمات
20	0.5	2
40	1	2
200	5	12
630	8	24
800	8	24

III -2-4- اختبار الضغط:

الغرض منه اختبار مدى تحمل الأنبوب للإجهادات الناتجة من الضغط لدرجات الحرارة المختلفة لأزمنة مختلفة.

عند إجراء الاختبار طبقاً للمواصفة الدولية باستخدام درجات الحرارة والاجهادات الـــــواردة في **(الجدول III -6)** فإن الانبوب يجب ألا يتحطم في زمن أقل من الزمن الوارد في **(الجدول III -6)**.

عند إجراء الاختبار طبقاً للمواصفة الدولية وباستخدام درجات الحرارة وضغوط الاختبار الواردة في **(الجدول III -7)**، فإن الرأس ذو الحلقة المرنة المانعة للتسرب المشكلة بالأنابيب يجب ألا تنهار في زمن أقل من الوارد في **(الجدول III -7)** [48].

يتم حساب الضغط من المعادلة التآلية:

$$P = \frac{2 \times \sigma \times e}{d - e}$$

حيث:

P: الضغط الهيدروستاتيكى.

e: الحد الأدنى لسمك الجدار.

σ: الإجهاد الطوقي.

d: متوسط القطر الخارجي[48].

جدول رقم 11: مقاومة المواسير للضغط الهيدروستاتيكي [48]

درجة حرارة الاختبار (م°)	الإجهاد المطبق (ميجا باسكال)	وقت الاختبار (ساعة)
20	42	1
	35	100
60	12.5	1000

جدول رقم 12: مقاومة الرؤوس الثابتة للضغط الهيدروستاتيكى[48]

مدى القطر الخارجي الاسمي	درجة حرارة الاختبار(م°)	ضغط الاختبار (بار)	وقت الاختبار (ساعة)
$90 < d_n$	20	PN × 3.36	1
	20	PN × 2.56	1000
$90 \geq d_n$	20	PN × 4.2	1
	20	PN × 3.2	1000

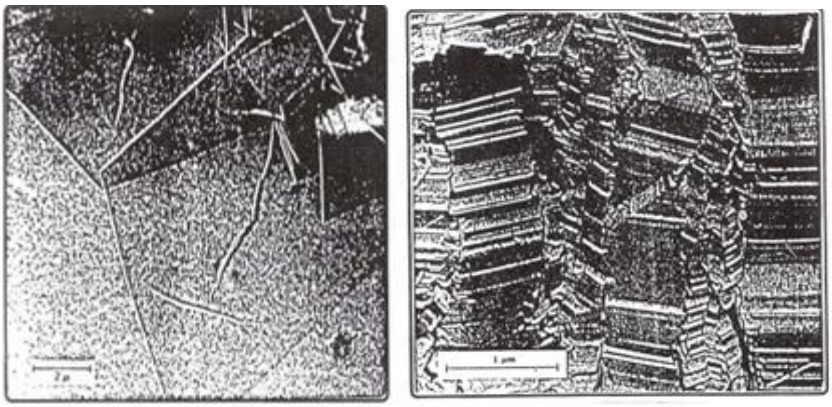
III -3- التحاليل الطيفية:

III -3 -1- الفحص المجهري بالماسح الإلكتروني (Scanning Electron Microscopy):

ويرمز له بالاختصار(SEM) يستخدم الماسح الإلكتروني المجهري، للحصول على صور أدق لسطح المادة من تلك التي يمكن الحصول عليها باستعمال المجهر الضوئي، إذ تصل دقته إلى بضعة نانومترات، و يمكن ضبط نسبة تكبيره بين 10 X إلى300000. يعطي هذا المجهر معلومات عن طوبوغرافية و مورفولوجيا السطح أيضا .

يعتمد مبدأ عمله في تركز حزمة إلكترونات في الخلاء – تتراوح طاقتها بين عدة مئات إلكترون فولط (Ev) و 30 كيلو إلكترون فولط (kv) على السطح المراد فحصه، فتحدث تأثرات عند ارتطام الإلكترونات مع السطح، ينجم عنها إصدار إلكترونات وفوتونات تجمع بمجسات خاصة (لواقط الإشارة) وتحلل لاستخلاص معلومات تفيد في رسم صورة للسطح يتم عرضها على شاشة الإخراج.

يتطلب فحص العينات بالمجهر ذو الماسح الإلكتروني ملائمة العينة للخلاء. ففي حال كانت العينة ناقلة، تكفي ملائمة حجمها لوضعها على الحامل. أما إذا كانت العينة عازلة، فيجب طليها بمادة ناقلة رقيقة (لا يتجاوز سمكها 10 نانومتر من الكربون أو الذهب) [49]. و في الاشكال التآلية تظهر صور مأخوذة من فحص لميكروسكوب الالكتروني للتركيب الداخلي لعدة مواد بوليمرية.



شكل رقم 9: صورة الميكروسكوب الإلكتروني لتجمعات البلورات

[49].

III-3-2- مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy):

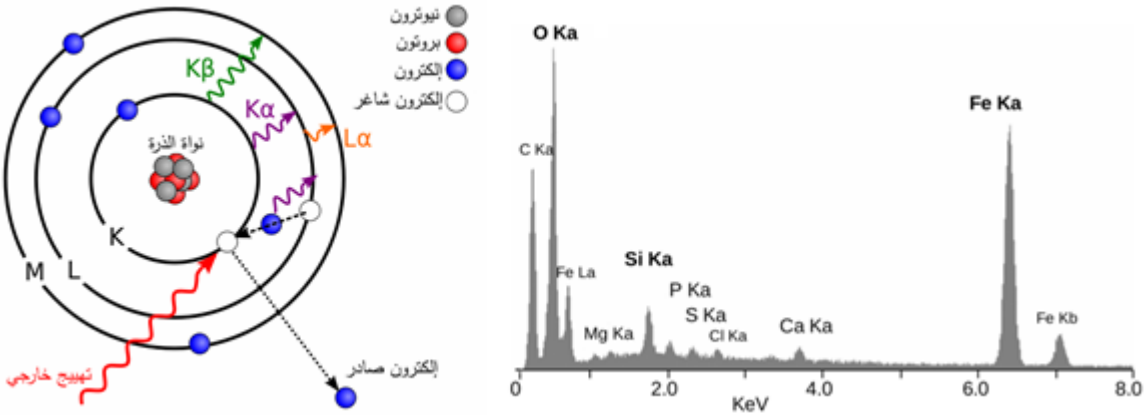
و يرمز لها بالاختصار (EDS) أو (EDX) وهي تقنيّة تحليلية تستخدم من أجل تحليل نوعي وكمي للعناصر لمعرفة الخصائص الكيميائيّة للعيّنات، وهي أحد أنواع مطيافية الأشعة السينية [50].

يعتمد مبدأ هذه التقنيّة على كون الأشعة السينية، والتي تنتج عن التأثير المتبادل بين جسيمات مشحونة مثل حزمة من الإلكترونات مع مادّة العيّنة، مميّزة للعناصر الموافقة في العيّنة، بذلك يمكن معرفة التركيب. بتعبير آخر، بما أن لكلّ عنصر بنيته الذرّيّة المميّزة، فإنّ له مجموعة قمم مميّزة في طيف الأشعّة السينيّة[51].

للحصول على الأشعّة السينيّة المميّزة للمادّة ينبغي تهييج الذرّات في الأوّل. يحدث ذلك بقذف المادة بحزمة من الإلكترونات كما في المجهر الإلكتروني الماسح أو بحزمة من الأشعّة السينيّة كما في تألق الأشعة السينية. نتيجة لذلك يصدر إلكترون من المدارات الذرّيّة الداخليّة، وتحدث عمليّة تهييج وحالة عدم استقرار نتيجة حدوث شاغر إلكتروني، والتي تملأ من مدارات ذرّيّة أعلى. عندما تنتقل الإلكترونات من المدارات الذرّيّة الأعلى إلى الأدنى، فإنّها تصدر بذلك أشعّة سينية لها طاقة موافقة لفرق الطاقة بين المدارات الذرّيّة. هذا الفرق في الطاقة هو مميّز لكل عنصر كيميائي.

لكل عنصر هناك عدد من الانتقالات المسموحة بين المدارات الذرّيّة، وذلك حسب المدار الذرّي للإلكترون الذي سبّب الشاغر وللإلكترون الذي سدّ ذاك الشاغر. هذه الانتقالات، والتي توصف بأنّها انتقالات كمومية و يرمز لها K_α و K_β و L_α وهكذا.

يبين الشكل التالي طيف و نموذج ذرّي لتوضيح تكوّن الأشعّة السينيّة المشتّتة للطاقة[51].



شكل رقم 10: نموذج ذرّي لتوضيح تكوّن الأشعّة السينيّة المشتّتة للطاقة

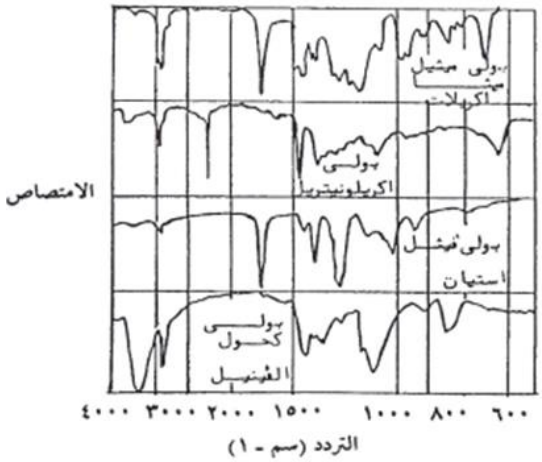
[51].

III-3 -3- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR):

تستخدم مطيافية الأشعة تحت الحمراء بشكل واسع في مجال التقنيات التشخيصية للمركبات الكيمائية والعناصر والبوليمرات والسوائل والغازات وهي تعتبر وسيلة بسيطة وموثوقة وفعالة للقياس، وضبط الجودة ، حيث تقدم معلومات عن المجموعات الوظيفية الموجودة في الجزيء.

مبدأ عملها هو ان امتصاص الأشعة تحت الحمراء يؤدي الى حركة اهتزازية للذرات المكونة للجزيء. و ينشأ عن هذه الحركة الاهتزازية للذرات بالنسبة لبعضها البعض تغير دوري في طول و الزوايا بين هذه الروابط. حيث تتوقف هذه الامتصاصات عن نوع الذرات و طبيعة الروابط الكيميائية. بمعنى اخرى لكل نوع من الروابط الموجودة في الجزيء لها تردد يميزها.

و للكشف عن المجموعات الكيميائية المميزة في تركيب البوليمرات، الشكل التالي يوضح اماكن التردد الذي تمتص عندها الوصلات الكيميائية و المجموعات المألوفة في منحنيات الامتصاص لبعض البوليمرات الصناعية في مجال طيف الاشعة تحت الحمراء [52].



شكل رقم 11: طيف امتصاص لمطيافية بعض البوليمرات المألوفة((IR

[52].

الجزء التطبيقي

المـــواد والطـــرق

الجزء التطبيقي : المـــواد والطـــرق

في إطار ربط الجامعة بالمؤسسات الصناعية المحلية وذلك بمشاريع من الواقع قمنا بهذا العمل في شركة دلیبة للأنابيب البلاستيكية في المخبر الخاص بالمصنع وكذا مخبر كلية العلوم الدقيقة بجامعة الوادي الذي تمت فيه التحاليل الطيفية.

حيث كان يهدف أولا لتقليل تكلفة أنابيب البلاستيك وذلك باقتراح عدة خلطات جديدة وثانيا محاولة معرفة تركيبة إحدى مكونات هذا الخليط كالمثبت المستعمل في هذه الصناعة الذي يستعمل باسمه التجاري فقط ولحد الساعة لا تعرف طبيعته ولا تركيبته لمهندسي الجودة والنوعية للمؤسسة.

حيث مقرها الرئيسي غمرة هبة الشرقاوية قمار الوادي وتبعد على مقر الولاية بحوالي 25 كلم شمالا، و هي شركة عائلية تم إنشاؤها في عام (1998م). تعمل في مجال إنتاج و تسويق أنابيب منها للمياه الشرب (HDPE) والري وأغماد الألياف الضـــوئية (الاتصالات)، وكـــذلك أنابيب الضغـــط (U–PVC) والصرف الصحي و الإخلاء وفقا للمعايير الوطنية و الدولية (الحصول على شهادة العلامة التجارية TEDJ لمنتج IANOR في عام 2015 م).

صورة رقم 5: توضح أقسام مصنع دلیبة للأنابيب البلاستيكية.

يغطي نطاق تدخلها الحالي الإقليم الوطني بأكمله بحيث يغطي مجال نشاطه البنية التحتية المدعومة بالعقود العامة التي تغطي القطاعات الزراعية (الحفر والري) والهيدروليكا(إمدادات مياه الشرب وشبكة التوزيع) وغمد كابلات الهاتف و الألياف الضوئية للاتصالات. مجال الانشاءات وشبكات الصرف الصحي.

مجهزة بخطي بثق(HDPE) و ثلاثة خطوط (U- PVC) بسعة تقارب 10،000 طن في السنة، تغطي مجموعة من الأنابيب بأحجام مختلفة.

IV -1- المواد وأجهزة التحليل المستعملة:

IV -1 -1-المواد المستعملة:

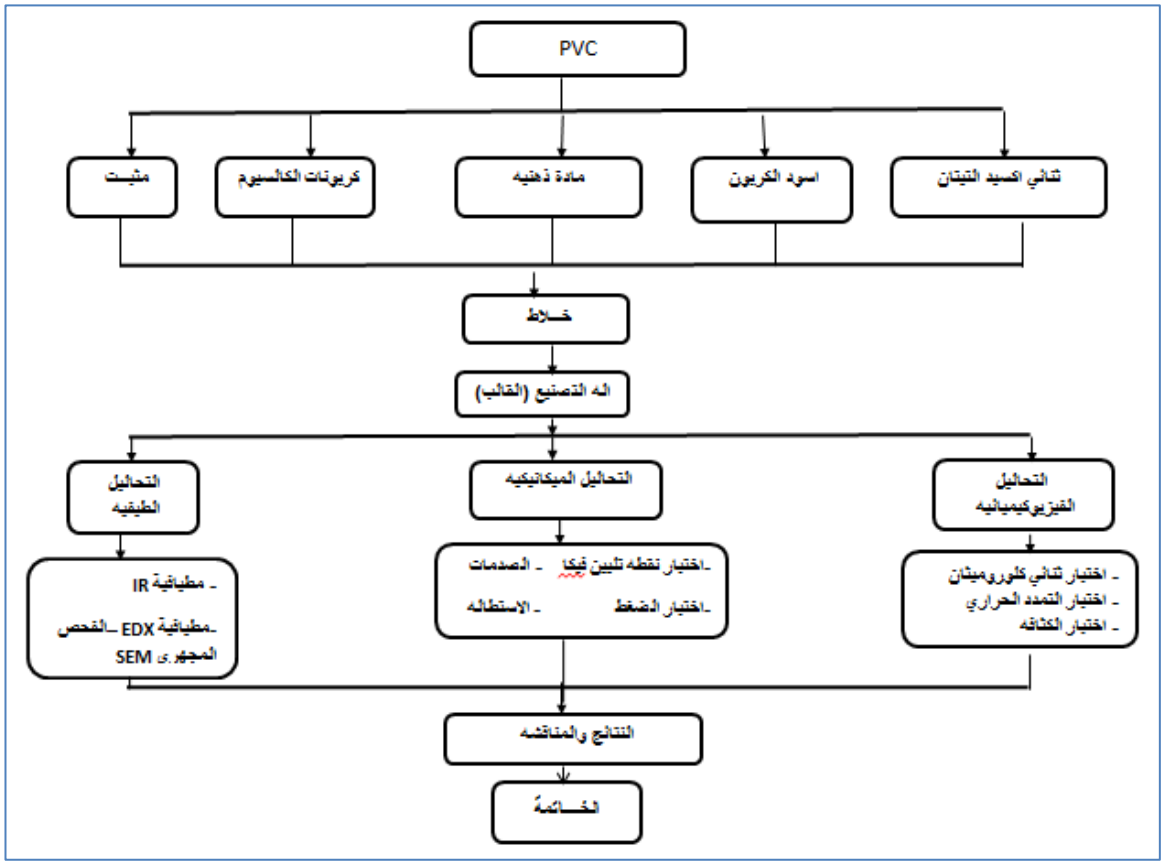
- ✓ البولي فينيل كلوريد المعلق (S- PVC): صنع في المملكة العربية السعودية من شركة سابك (S 67)
- ✓ كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$): صنعت في تونس من شركة هيرماس (FT2)
- ✓ ثنائي أكسيد التيتان(TiO_2): صنع في روسيا من شركة (TITAN)
- ✓ المثبت الحراري: المعروف باسمه التجاري (ASMIX 21045 FX) صنع في تركيا من شركة ASKIM
- ✓ أسود الكربون (N.C): صنع في الصين من شركة (ماستر باتش).
- ✓ الحمض الدهني (Acide Stéarique): صنعت في إندونيسيا من شركة ISADANE RAYA (P.T. CHEMICALS)

IV -1 -2- أجهزة التحليل المستعملة:

- ✓ الميزان الحساس: من شركة (JINGMI) نوع (XSM100) ، الصين.
- ✓ الفرن الحراري: من شركة (JINGMI) نوع (GH-250)، الصين.
- ✓ آلة اختبار الصدمات: من شركة (JINGMI) نوع (LC300B)، الصين.
- ✓ آلة اختبار الشد والاستطالة: التي تستخدم برنامج تشغيل (Tensile Function) من شركة (JINGMI) نوع (WDT-W)،الصين.
- ✓ آلة اختبار التآكل (ثنائي الكلورميثان): من شركة (JINGMI) نوع (XQZ-20)، الصين.
- ✓ آلة نحت العينة: من شركة (JINGMI) نوع (XFX-45) ، الصين.
- ✓ جهاز تحديد نقطة التليين t(Vica): من شركة (JINGMI) نوع (RV-300C)، الصين.
- ✓ جهاز الضغط: الذي يستخدم برنامج التشغيل (CDJM-Pressure) من شركة (JINGMI) نوع XGNB-(W-B) ، الصين.
- ✓ أداة قياس السمكBalmer: (Micrométre).
- ✓ أداة قياس القطر:(Circométre).
- ✓ المجهر الإلكتروني الماسح مرفق بمطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX-SEM) من نوع (Phenom ProX) من الجيل الخامس مصنع من طرف شركة (Phenom-World) و مرفق ببرنامج تشغيل (Phenom ProSuite)، هولندا.

- ✓ جهاز المطيافية تحت الحمراء (IR): من نوع (Cary 630 FTIR) مصنع من طرف شركة (Agilent) و مرفق ببرنامج تشغيل (Agilent MicroLab) . الولايات الأمريكية المتحدة

حيث كان المخطط التالي يمثّل خطوات الجزء العملي:



في البداية قمنا بتحضير الكميات اللازمة من المواد الأولية و وضعها في الخلاط و التي تكون على شكل بودرة، يتم دفعها إلى خلاط مسخن لتسخينها وخلطها حتى تتجانس، ومن ثم إلى أسطوانة بها لولب و مضخة لرفع الخليط إلى القمع في خط الإنتاج بعدها نجد ثنائي اللولب به لولبين من أجل عجن المواد الأولية، وهنا يحدث تدهور للبولي فينيل كلوريد عن طريق إطلاق غاز (HCl) تكون درجة حرارة الجهاز من 170 م° إلى 180 م° تحت ضغط 16 بار.

بعد مرحلة العجن يتم دفع الخليط إلى القالب والذي يعطي الشكل النهائي المطلوب للأنبوب، عند تشكيله يمر عبر جهاز مبرد وساحب للهواء في نفس الوقت يكون به مرشّات لرش ماء بارد من أجل الحفاظ على شكل الأنبوب وسحب الهواء من داخله ثم يمر بمبرد آخر لتبريده بشكل جيد و الحصول على السطح الصلب.

يتم سحب الأنبوب بآلة السحب من القالب مرورا بطابعة يتم من خلالها طباعة اسم الشركة المصنعة (SARL DELIBA) ومقرها (EL- OUED)، المادة المصنعة للأنبوب (U-PVC) وكذا قطر الأنبوب (200 PN16) مع تاريخ الصنع (19-02-2020)، بعدها مباشرة إلى آلة القص ويكون طوله على حسب الطلب. في الأخير يأخذ الانبوب شكله المناسب وذلك عن طريق تسخين طرفه و إعطاءه الشكل المطلوب (توسيع طرفه) بواسطة الة تعديل، عند الانتهاء يتم دفع الأنبوب خارج خط الانتاج بعد هذه المرحلة نجد مهندس مراقبة النوعية الذي يقوم بالاختبارات الآنية في مكان العمل وهي قياس الأبعاد (القطر و السمك)، الشكل (دائري أو بيضوي)، اللون، الملمس (خشن أو رطب) وكذلك الطول. وتوجد اختبارات أخرى (فيزيوكيميائية، طيفية و ميكانيكية) تتم في المخبر وذلك بعد أخذ العينات في كل مرة. ولعمل هذه الاختبارات اقترحنا على مهندس الانتاج الخلطات التالية:

جدول رقم13 : يمثل كمية المواد الأولية المقترحة المستخدمة في الخلطات الـ05.

الخلطة / المكونات	A	B	C	D	E	NORME (الخلطة القياسية) [21]
راتنج البولي فينيل كلوريد	200	200	200	200	200	200
كربونات الكالسيوم	75	75	75	75	75	25
المثبت	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5
الكربون الأسود	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
حمض الستريك	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0. 1
ثنائي أكسيد التيتانيوم	0. 3	0. 3	0. 3	0. 3	0. 3	0. 3

بعد ما تم تحضير الخلطات، تحصلنا على 5 عينات طول كل منها (1 متر) لعمل التحاليل المخبرية.

صورة رقم 6: عينة من الخلطات المقترحة بطول (1 متر).

IV-1 -2- 3- طرق أخذ العينات:

على مدار كل ساعتين من الزمن يتم أخذ عينة ويكتب عليها المعلومات: تاريخ وزمن انتاج العينات و رقم الخلطة مع السمك والقطر وذلك باستعمال اداة Balmer (Micrométre) و Circométre.

صورة رقم 7: أداة قياس القطر السيركومتر ((Circométre

صورة رقم 8: أداة قياس السمك الميكرومتر ((Micrométre

IV -1-3-الاختبارات الفيزيوكيميائية:

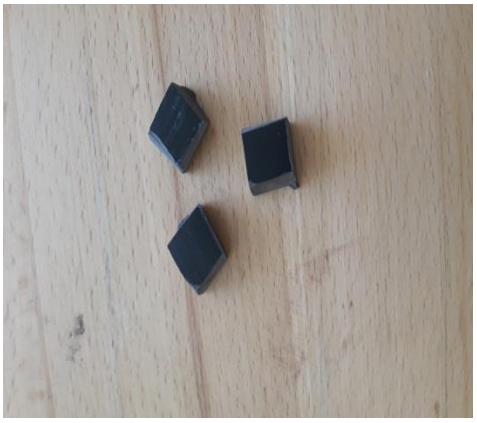
IV -1-3-1- اختبار الكثافة الظاهرية:

في أعلى الأنبوب وعلى مواقع وجهات مختلفة، أخذنا مساحة (1سم^2) من كل عينة بعدها قمنا بالقياس على جهاز تعيين الكثافة، القياس كان في الهواء ثم داخل الماء المقطر.

تم تسجيل قيم مختلفة للكثافة في كل خلطة والحصول على الكثافة الظاهرية المتوسطة كالتالي:

$$\rho_{moy} = \frac{\rho_1 + \rho_2 + \rho_3}{3}$$

صورة رقم 9: جهاز تعيين الكثافة



صورة رقم 10: عينات اختبار الكثافة

III -1-3-2- اختبار التمدد الحراري:

في هذا الاختبار قمنا بأخذ عينة من الأنبوب طولها (30 سم)، نقوم بتعيين (03) أجزاء طول كل منها(10سم) أدخلناها للفرن الحراري درجته 150مْ لمدة ساعة. بعد مرور الوقت اللازم أخرجناها ووضعناها في الهواء حتى تبرد ثم قسنا مدى تغير طول الجزء الأوسط.

صورة رقم 11: جهاز التمدد الحراري.

صورة رقم 12: عينة لاختبار التمدد الحراري.

III -1-3-3- اختبار ثنائي الكلورومیثان:

هنا أخذنا 3 عينات من حافة الأنبوب طول كل منها(10سم) وقمنا بتشطيبها بزاوية(ْ20 درجة)، قمنا بتحضير الجهاز عن طريق وضع ماء عادي داخل إناء الجهاز وآخر وضعنا به ماء مقطر مع 3 قطرات من محلول (ثنائي الكلورومیثان) عند درجة حرارة (15م°)، بعد مرور مدة زمنية قمنا بتعريض العينات للهواء الطبيعي لكي تجف تماما لتسهيل رؤية الاثار الناتجة عن الاختبار.

صورة رقم 13: جهاز اختبار ثنائي الكلورومیثان.

III -1-4-الاختبارات الميكانيكية:

III -1-4-1- اختبار نقطة التليين(Vicat):

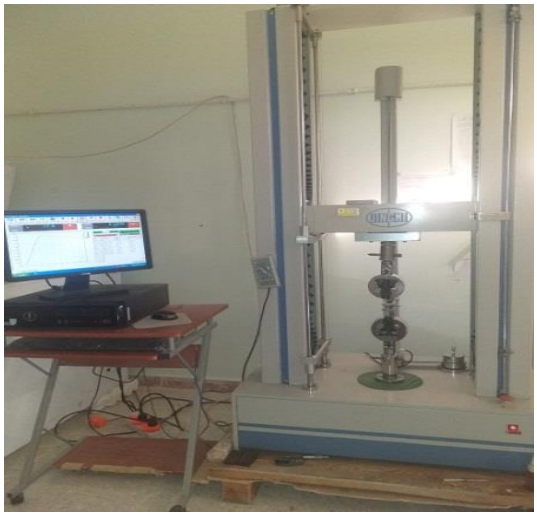
في هذا الاختبار قمنا بأخذ 04 عينات طول كل واحدة (5 سم) وعرضها (1 سم)، ثبتنا العينات داخل الآلة المملوءة بالزيت والذي بدوره يؤدي إلى تسخيين العينات، تكون درجات الحرارة في البداية (50م°) وضبطنا الجهاز على(150م°) فوق كل عينة تكون إبرة، عند انغماس هاته الأخيرة داخل العينة إلى (1ملم) تعطي الآلة إشارة (تصفير) دلالة على وصول الإبرة إلى الحد المطلوب، عند آخر عينة قمنا بتسجيل درجات الحرارة الظاهرة على شاشة الجهاز.

صورة رقم 14: جهاز نقطة التليين (.Vicat)

IV -1-4-2- اختبار الشد والاستطالة:

لاجراء هذا الاختبار أخذنا(5)عينات طول كل واحدة(16 سم) ،ثبتنا القطعة داخل الآلة عند طرفيها مع تحديد سمك العينة، ويتم تحديد سرعة الشد(5ملم/د)على جهاز الكمبيوتر مع ملاحظة عملية الاستطالة الى غاية انقطاع في العينة. ويتم تسجيل قيمة الشد بنيوتن(N) وقيمة الاستطالة (%) مع رسم منحنى يوضح العملية.

صورة رقم 15: عينة الشد والإستطالة



صورة رقم 16: آلة الشد والإستطالة

صورة رقم 17: آلة نحت العينة

III -1-4-3- اختبار الصدمات (السقوط الحر):

هنا يكون طول العينة(20سم) قبل القيام بالاختبار يتم وضع العينة في المبرد تحت درجة حرارة (20 مْ)، ثم نقوم بوضعها داخل آلة الصدمات حيث سلطنا عليها كتلة قدرها (20كلغ) ويكون عدد الاسقاط(الضربات) يكون (12 ضربة) وذلك حسب قطرها(200PN16).

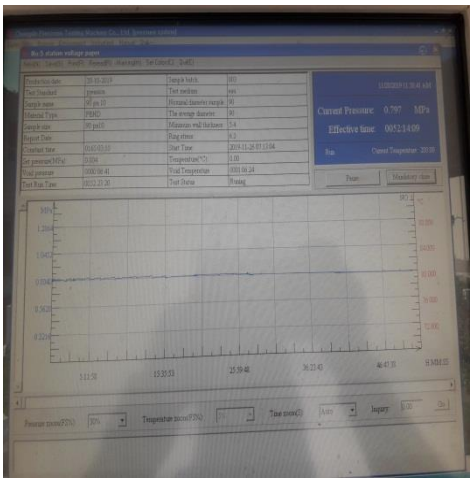
صورة رقم18 : آلة الصدمات.

IV-1-4-4- اختبار الضغط الهيدروستاتيكي:

في هذا الاختبار نأخذ أنبوب بلاستيكي طوله (1متر) ثم قمنا بقياس سمكه ونسجل أقل سمك والقطر الخارجي، بعدها قمنا بتركيب العينة في رأس المعدنية بحيث يكون الأنبوب مملوء بالماء، ونغمر

الأنبوب داخل الحوض المائي الخاص بالاختبار حيث تكون درجة حرارة الحوض المائي (20 م°) ثم تترك العينة لتتكيف مع درجة حرارة الحوض لمدة لا تقل عن ساعة قبل رفع الضغط عنها.

بعد تطبيق الضغط على العينة قمنا بحساب الوقت لمدة ساعة مع ملاحظة مدى تحملها للضغط المسلط عليها (حدوث تحطم وتشقق أو عدمه).



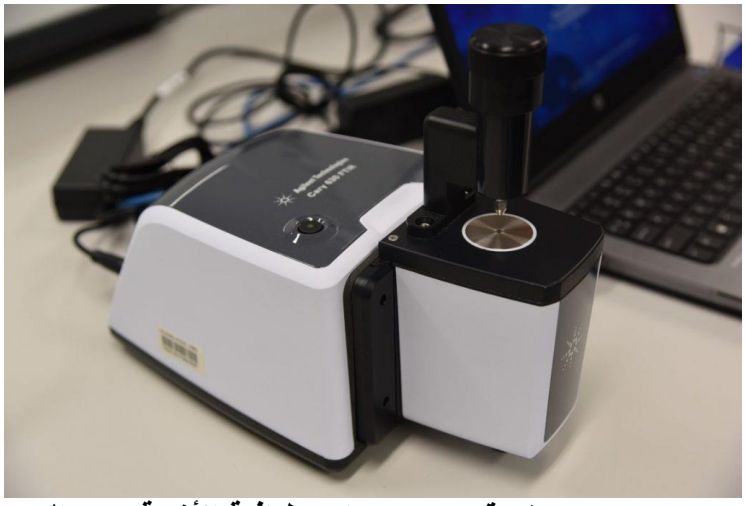
صورة رقم 19: جهاز الضغط.

صورة رقم 20: عينة من الاختبار قبل الاختبار

IV-1-5-الاختبارات الطيفية:

IV-1-5-1-اختبار الأشعة تحت الحمراء:

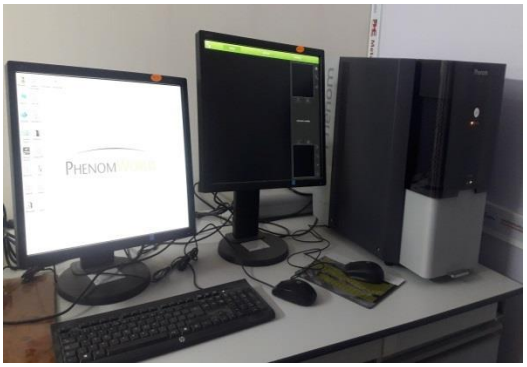
تم أخذ المواد الأولية (PVC)، المثبت، اسود الكربون، كربونات الكالسيوم، المادة الدهنية، ثنائي أكسيد التيتان) و العينات المصنعة (U-PVC) لمعرفة المجموعات الوظيفية باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء ذو العلامة (Agilent) وبرنامج تشغيل (Agilent MicroLab)



صورة رقم 21: جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

IV-1-5-2- المجهر الإلكتروني الماسح مرفق بمطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX-SEM):

لفحص سطح وحجم المواد الأولية والعينات المصنعة (U-PVC) و أيضا تركيبة العناصر المكونة لها كيفيا وكميا، استخدمنا المجهر الإلكتروني الماسح الملحق بمطيافية (EDX).



صورة رقم 22: جهاز SEM الملحق بـ (EDX)-

صورة رقم 23: حامل العينة لجهاز ((SEM

الجزء التطبيقي

النتائج والمناقشة

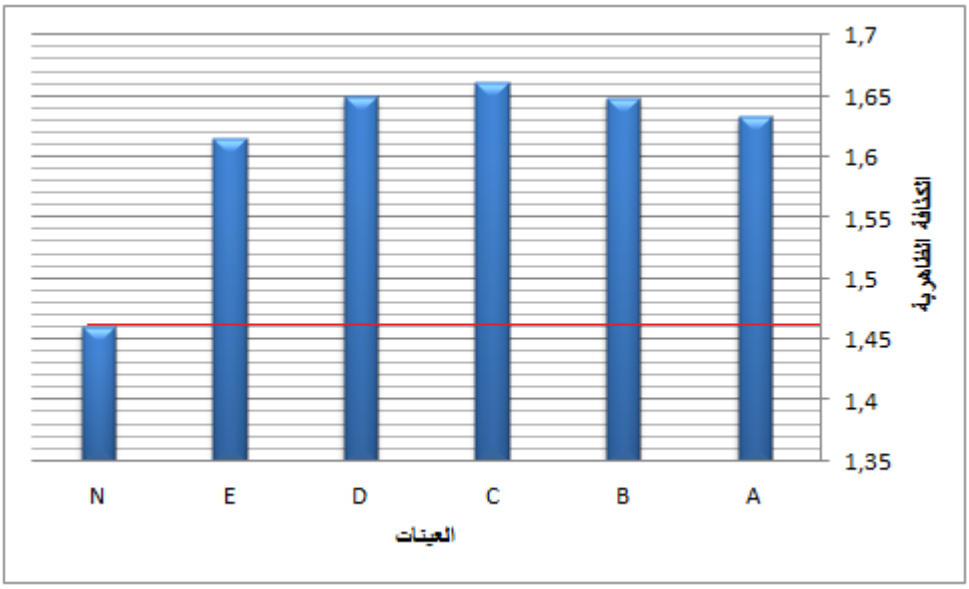
النتائج والمناقشة :

V.1-الاختبارات الفيزيوكيميائية:

جدول رقم 14: متوسط السمك للعينات:

العينات	A	B	C	D	E	NORME[53]
متوسط السمك(mm)	12.32	12.108	12.032	12.16	11.626	14.9

1.1.4- اختبار الكثافة الظاهرية:

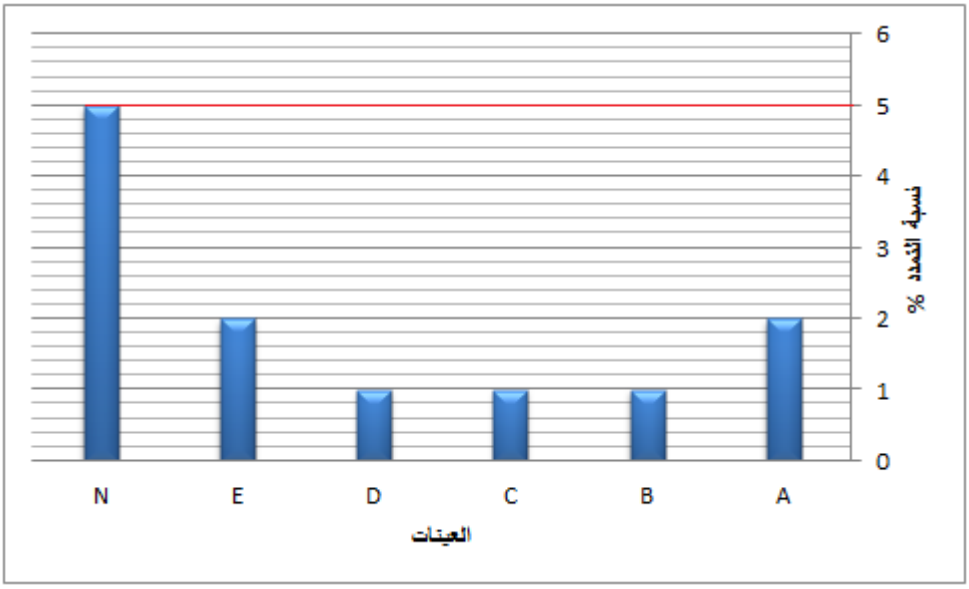


شكل رقم 12: يمثل تغيرات الكثافة الظاهرية بدلالة تغير كمية المثبت.

نلاحظ من الشكل منحنى بياني لتغيرات الكثافة الظاهرية بدلالة تغير كمية المثبت الحراري .

عموما إن جميع العينات المقترحة تفوق الحد الأعظمي للكثافة الظاهرية للعينة القياسية التي تقدر بـ 1.46 غ اسم^3 كقيمة عظمى[37] ، وهذا راجع لكمية كربونات الكالسيوم المضافة (من 25 كغ إلى 75 كغ) . نلاحظ قيمة العينة C أكبر قيمة حيث تبلغ 1.661 غاسم^3 أما العينة E تبلغ قيمتها 1.615 غاسم^3 وهي أقل تلائم وتجانس بين مكونات العينة وهذا راجع لأن الكثافة الظاهرية للعينة C أكبر من الكثافة الظاهرية للعينة E ، هذا يستلزم أن حجم المسام الموجودة في العينة أو الخلطة C أقل من المسام الموجودة في العينة E بمعنى آخر الفجوات البنيوية تكون أقل أي يستلزم تمدد حراري ضعيف، وبالتالي تكون الخلطة C أكثر تجانس وتلاحم بين مكوناتها .

2.1.4-اختبار التمدد الحراري :



شكل رقم 13: يمثل تغيرات نسبة التمدد بدلالة تغير كمية المثبت الحراري.

نلاحظ من منحنى التمدد الحراري حيث يمثل الشكل تغيرات التمدد (U-PVC) بدلالة كمية المثبت الحراري .

عموما جميع العينات وجدت حسب المعايير الدولية [39] والتي لم تتعدى 2% وأقلها 1% ، وهذا راجع لكمية كربونات الكالسيوم الكبيرة بالعينة والتي تقدر بـ75 كغ ،أي هذا يعطي انطباع أو تفسير للمقاومة الضعيفة للإجهادات الخارجية مثل الشد أو الصدم أو الضغط الهيدروليكي، ومن جهة أخرى كلما زادت كمية المثبت نقصت قيمة التمدد وهذا واضح من العينات D،C،B،A على التوالي .

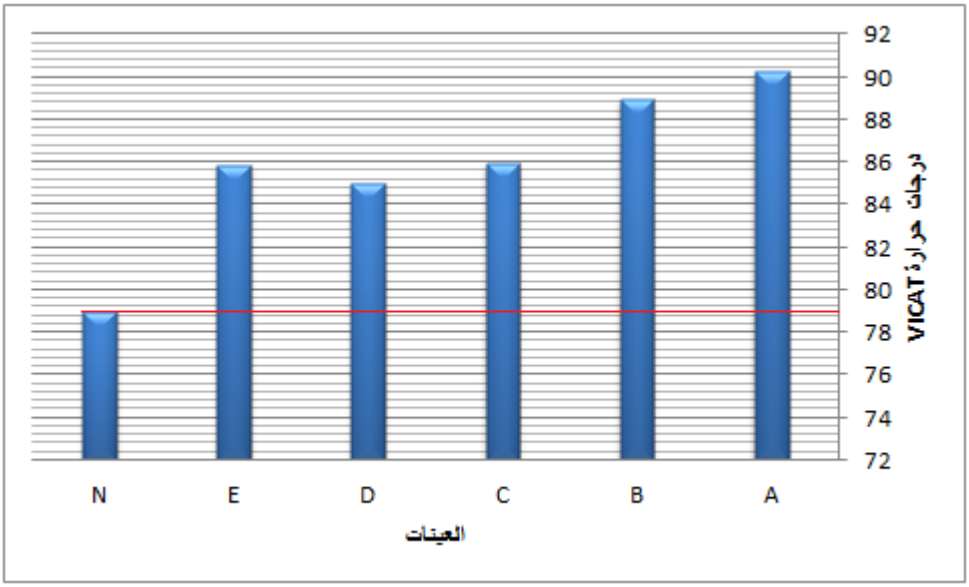
3.1.4-اختبار تأثير ثنائي الكلورومیثان:

بعد القيام بهذا الاختبار كما هو مذكور سابقا، لاحظنا عدم وجود أي تآكل للعينات، وهو ما يدل على أنها موافقة لمعايير هذا الاختبار، أي أن تغير نسبة تركيز المثبت ليس لها تأثير لحد هذه النسبة .

صورة رقم 24: عينات لاختبار ثنائي الكلورومیثان

2.4- الاختبارات الميكانيكية:

1.2.4- اختبار التليين الحراري VICAT :



شكل رقم 14: يمثل تغيرات درجات حرارة التليينVICAT)) بدلالة تغير كمية المثبت الحراري.

المنحنى البياني يمثل تغيرات درجة حرارة التليين .

عموما جميع العينات المقترحة ذات درجة حرارة VICAT مقبولة أو جيدة وذلك حسب المواصفات الدولية حيث تفوق الحد الأدنى للمعايير القياسية (79 مْ ≤)[44] وهذا راجع لكمية كربونات الكالسيوم المضافة ، وهذه النتائج توافق نتائج اختبار التمدد الحراري ، ومن جهة أخرى نلاحظ التي تحوي أقل كمية من المثبت تكون ذات درجة حرارة أكبر أي بينهما علاقة عكسية .

صورة رقم 25: عينات اختبار التليين الحراري.

2.2.4-اختبار الصدمات:

الهدف من هذا الاختبار هو التأثير الإجهادات الفجائية على العينات حيث نلاحظ أن العينات A،B، C،D لم تتكسر وهذا يعني أنها موافقة للمعايير، أما العينة E انكسرت عند الضربة 9 وهذا راجع إلى كمية المثبت المرتفعة.

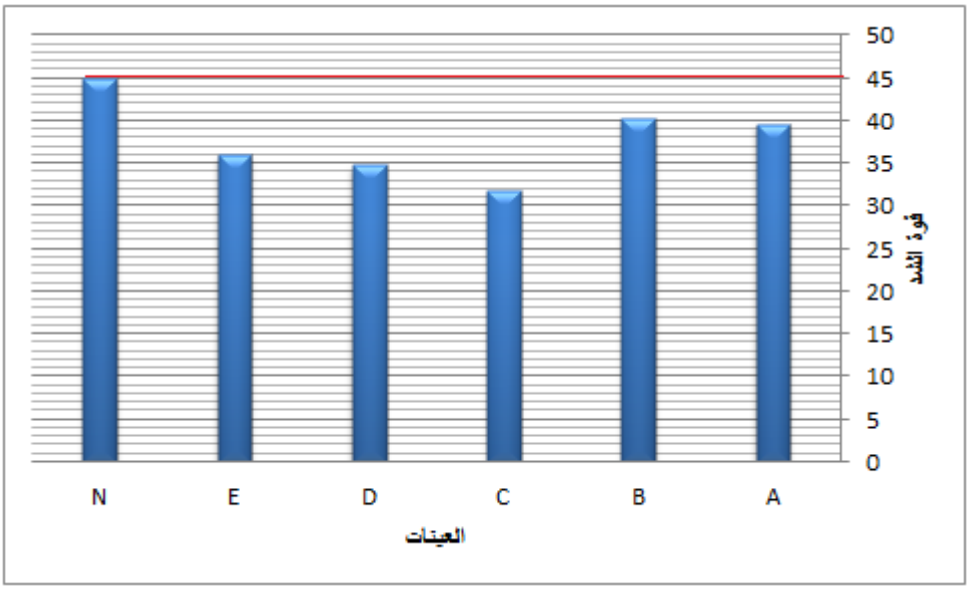
صورة رقم 26:العينة المنكسرة .E

3.2.4-اختبار الضغط:

جميع العينات لم تكن موافقة لمعايير هذا الاختبار لأن قبل مرور ساعة من الزمن حدث لها تحطم نظرا لكمية المثبت المرتفعة وكذا كمية كربونات الكالسيوم وصغر السمك.

صورة رقم 27:عينة بعد اختبار الضغط.

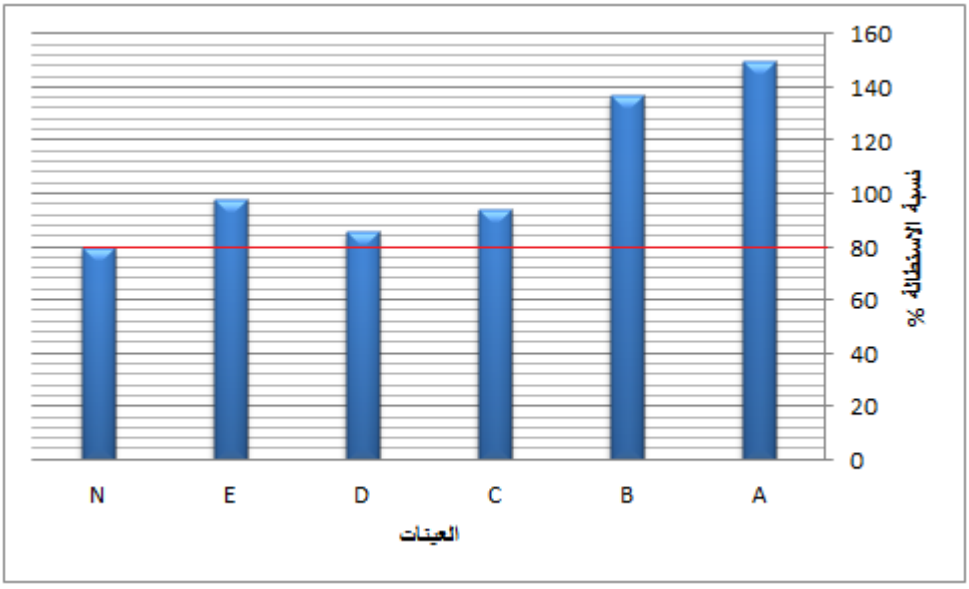
4.2.4-اختبار الشد والاستطالة:



شكل رقم 15: يمثل تغيرات قوة الشد بدلالة تغير كمية المثبت الحراري.

نلاحظ بصفة عامة من شكل البوليمرات الصلبة المتينة جدا أن العينة A ذات قوة تحمل وهذا راجع إلى كبر مساحة المنحنى ، ومن الملاحظ أنه كلما كانت نسبة المثبت كبيرة قلة قوة التحمل

عموما قيمة قوة الشد هي أقل من قيمة الحد الأدنى وذلك حسب المواصفات الدولية التي تبلغ 45 ميقاباسكال[46]، حيث أقلها هي العينة C والتي تبلغ 31.877 ميقاباسكال وأكبرها قيمة هي العينة B حيث تصل 40.336 ميقاباسكال.

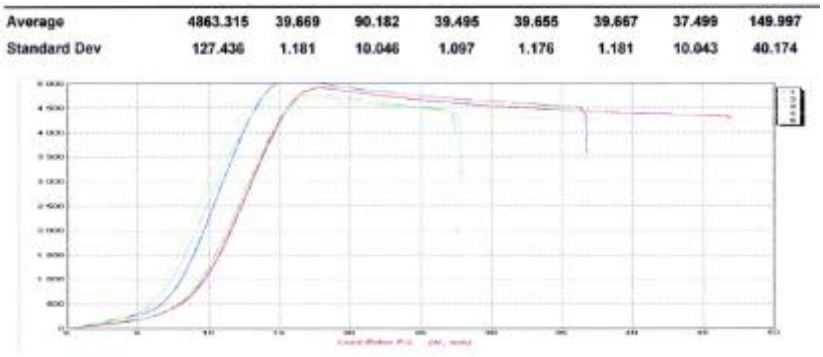


شكل رقم 16: يمثل تغيرات نسبة الاستطالة بدلالة تغير كمية المثبت الحراري.

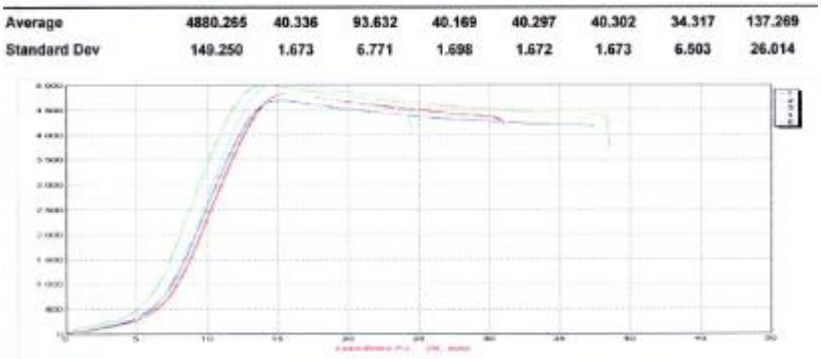
يمثل الشكل تغيرات الاستطالة بدلالة تغير كمية المثبت الحراري.

عموما نلاحظ أن نسبة الاستطالة لها علاقة عكسية مع كمية المثبت .

تعتبر العينات C،B،A على التوالي ذات القيم 149.997% ، 137.289% و94.065 % تحقق المعايير الدولية للاستطالة والتي هي 80%[46] أما D و E تعتبر غير محققة لمعايير الاستطالة .



شكل رقم 17: يمثل منحنى الشد والاستطالة للعينة . A

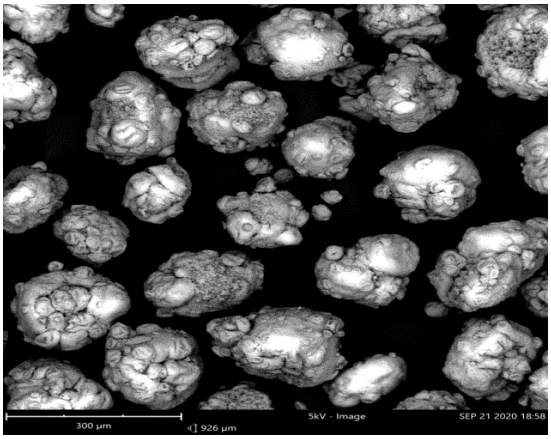


شكل رقم 18: يمثل منحنى الشد والاستطالة للعينة . B

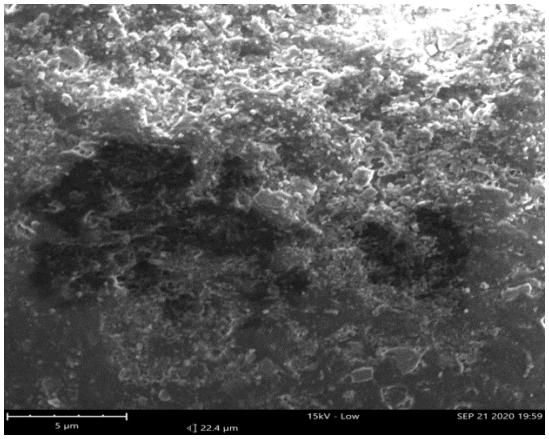
صورة رقم 28: عينة بعد اجتياز اختبار الشد والاستطالة.

3.4-الاختبارات الطيفية:

نتائج الفحص المجهري الالكتروني و (EDX) للمادة الأولية (PVC) و المادة المصنعة (U-PVC):



صورة رقم 29: : تبين حجم حبيبات الراتنج لـ(.PVC)



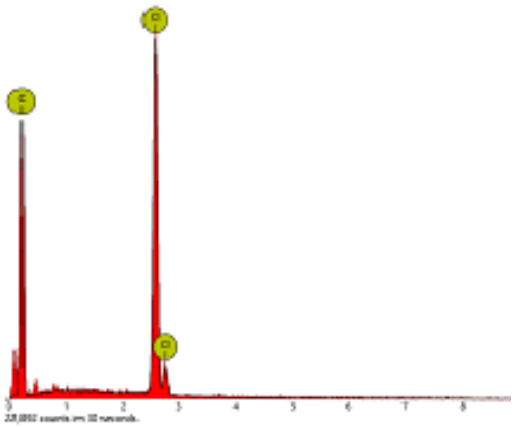
صورة رقم 30 : تمثل صورة تحت المجهر الالكتروني لـ ((U-PVC

هذه الصور ملتقطة بالمجهر الإلكتروني ، (الصورة أ) التقطت بكاشف الالكترونـــات المرتدة (BED Full) وبتوتر كهربائي 5 كيلو فولط وهي لمادة الراتنج (PVC) بسلم 300 ميكرو متر، أما (الصورة ب) الملتقطة فهي للمنتوج النهائي (U-PVC) وملتقطة بكاشف إلكتروني ثانوي(SED) وبتوتر كهربائي مرتفع 15 كيلو فولط وبسلم قياس 5 ميكرو متر، حيث تبين (الصورة أ) حبيبات منفصلة ذات أحجام مختلفة حيث كان أكبر حجم لها أقل من 250 ميكرو متر وهذا ما صرح به في بطاقة تقنية ، أما أصغر حجم يفوق 40 ميكرو متر . ومن الملاحظ أن أغلب الحبيبات أكبر من 200 ميكرو متر، أما سطح الحبيبات أو الشكل الخارجي ذو تضاريس متباينة بها فراغات .

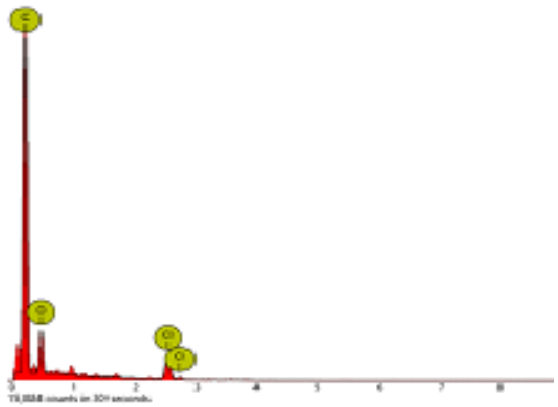
أما (الصورة ب) فهي للمنتج النهائي به حبيبات متماسكة ومتلاحمة ومن الملاحظ عدم وجود أي مادة متبلورة (Amorphe)أي غير متبلورة ، أما السطح به تضاريس أقل حدة و أقل تباين كذلك قلة وجود فراغات وهذا ما أكده اختبار الكثافة الظاهرية .

جدول رقم 15: يمثل نتائج (EDX) لراتنج (PVC) والمادة البلاستيكية .((U-PVC

نتائج مطيافية (EDX) لراتنج (PVC)			نتائج مطيافية (EDX) للمادة البلاستيكية (U–PVC)		
التركيز الكتلي	التركيز الذري	رمز العنصر	التركيز الكتلي	التركيز الذري	رمز العنصر
60.72	34.37	Cl	49.43	46.08	O
39.28	65.63	C	39.77	49.38	C
			10.80	4.54	Cl



شكل رقم19 : يمثل طيف راتنج (PVC) لمطيافية ((EDX



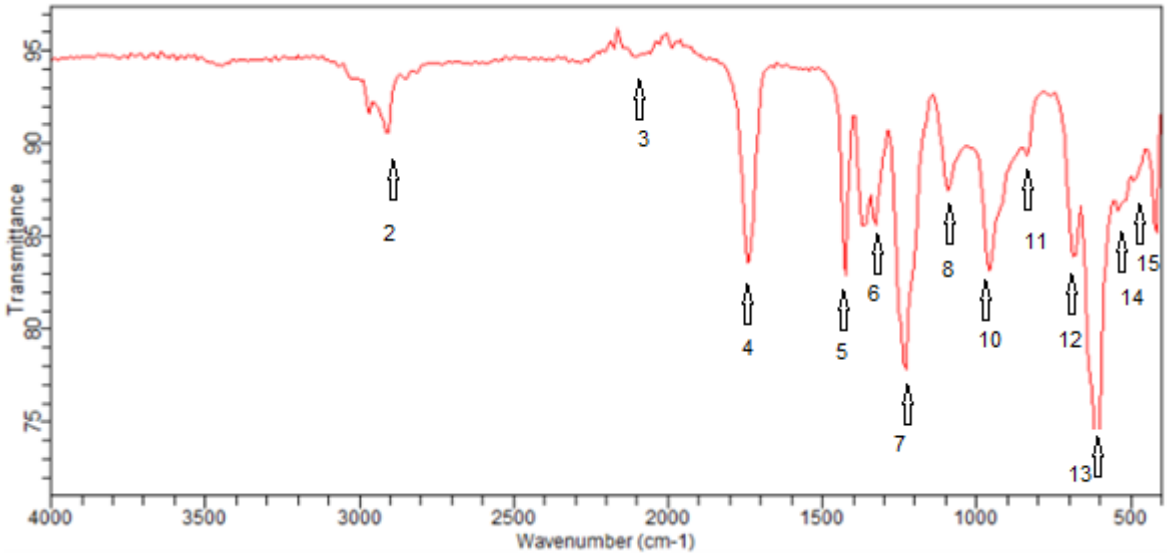
شكل رقم20 : يمثل طيف المادة البـــــــــــلاستيكية (U-PVC) لمطيافية ((EDX

– يمثل الشكل(19) و(20) أطياف راتنج الـ (PVC) و (U–PVC)على التوالي لمطيافية (EDX) والمتحصل عليهم بكاشف واحد لـ (SED) وطاقة 15 كيلو فولط ، حيث نلاحظ نسبة العناصر الموجودة في طيف الراتنج (PVC) وهي الكلور و الكاربون بنسبة $\frac{1}{3}$ و $\frac{2}{3}$ على التوالي لتكوين الصيغة المجملة

$(CHCl،CH_2)_n$ أما الهيدروجين لا يظهره كاشف (EDX) لأن هذا الأخير يظهر العناصر من 5 إلى 95 من الجدول الدوري .

– كذلك نلاحظ من الطيف ب للخليط البلاستيكي(U–PVC) لمطيافية (EDX) نسبة تواجد عناصر Cl،O،C على التوالي 49،38 ، 46،08 ، 4،54 وعدم ظهور بعض العناصر مثل:(Ca ، Ti و Pb) على السطح وهذا راجع لكمية (PVC) الغالبة بالرغم من نسبة الكربونات والمثبت الحراري المعتبرة .

– اختبار مطيافية IR لـ (PVC) و (U–PVC):



شكل رقم 21: مطيافية IR لطيف راتنج (.PVC)

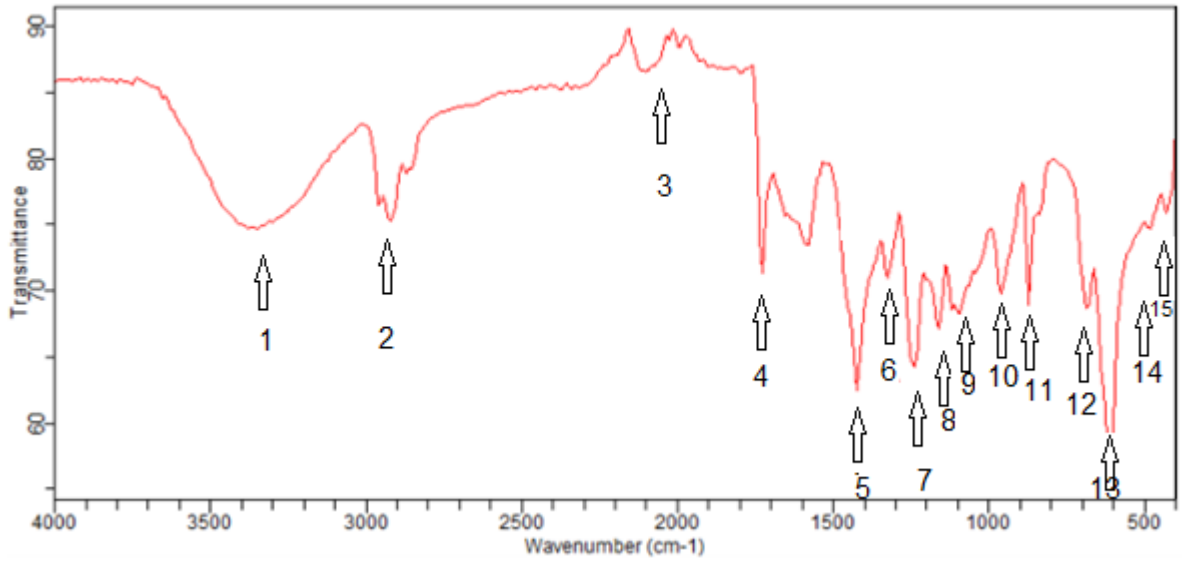
يمثل الشكل طيف راتنج (PVC) لمطيافية IR حيث بينت امتصاص للأنماط الموجودة في الجدول التالي:

جدول رقم 16: امتصاصات لطيف راتنج (. PVC)

الرقم	التردد	نوع الرابطة	النمط
2	(2968.2917.2865)	C–H	التمددCHCl
5	1425	C–H	التمدد CH_2
6	1330	C–H	التمددCH_2
7	1250	C–H	الثنيCH_2
8	1100	C–C	
10	960	C–H	التمدد CH_2
12	700	C–Cl	التمدد

ومن الملحوظ و كما وجدت في دراسات سابقة [16] وجود السن رقم 4 ذو تردد بين 1700 و 1750 دلالة على وجود الرابطة C=O ولكن من المعروف أن (PVC) لا يحتوي على نوع هذه الرابطة C=O وهذا راجع لادمصاص راتنج (PVC) للأكسجين على سطحه.

النتائج المتحصل عليها متطابقة مع دراسات اخرى والتي تأكد ما تم التوصل إليه[53].



شكل رقم 22: مطيافية IR لطيف ((U-PVC

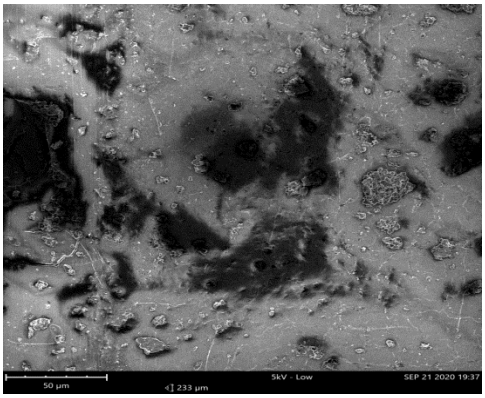
يمثل الشكل طيف(U–PVC) لمطيافية IR حيث بينت امتصاصات للأنماط الموجودة زيادة على الأنماط السابقة لراتنج (PVC) في الجدول التالي:

جدول رقم 17: امتصاصات لطيف ((U-PVC

الرقم	التردد	نوع الرابطة	النمط
1	(3200.3600)	O–H	التمدد(acide stéarique)
4	1750	C=O	التمدد (acide stéarique) والكربونات
11	890	Ca–O	راجعة $CaCO_3$

أما بالنسبة لباقي المكونات (TiO_2 أسود الكربون) لم يحدث لها امتصاص بشكل واضح في المجال (400 –4000 سم$^{-1}$) .

- نتائج الفحص المجهري الالكتروني و (EDX) للمثبت الحراري :



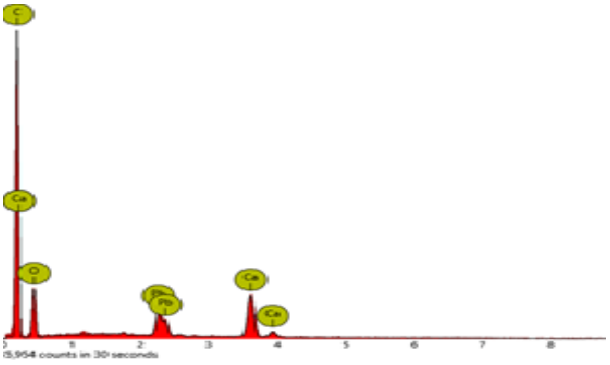
صورة رقم 31: تمثل صورة تحت المجهر الالكتروني للمثبت الحراري.

التقطت الصورة للمثبت الحراري بالكاشف (BED Full) بتوتر كهربائي منخفض 5 كيلو فولط بتكبير سلم قياس 50 ميكرو متر.

من الملاحظ وجود تشققات بيضاء ، سطح غير متجانس و وجود فراغات وفجوات ، كذلك اختلاف في التضاريس وهذا ما يعطينا انطباع أن المادة مركبة من عدة مواد .

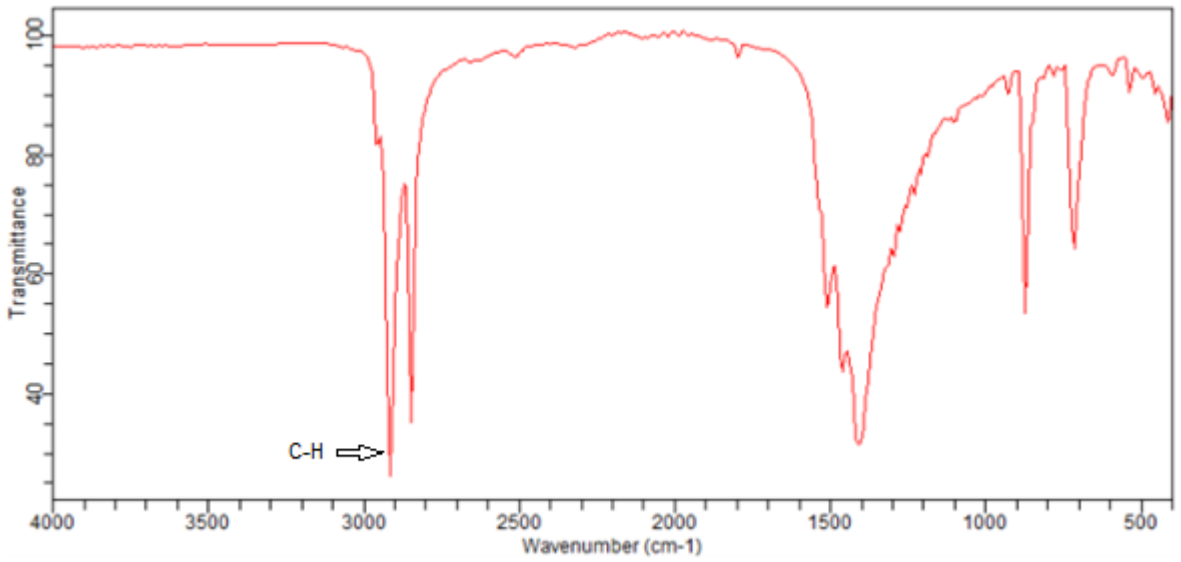
جدول رقم18 : يمثل نتائج طيف امتصاص المثبت الحراري وتبين التحاليل النوعية والكمية للعناصر

رمز العنصر	التركيز الذري	التركيز الكتلي
O	57.69	41.47
Pb	2.58	23.98
Ca	10.40	18.72
C	29.34	15.83



شكل رقم 23: يمثل طيف المثبت الحراري لمطيافية (.EDX)

حيث يبين الجدول و طيف المثبت الحراري نسب تواجد(O، Ca،Pb ، C) ولكن يوجد عنصر آخر والتي أثبتت وجوده مطيافية IR .



شكل رقم 24: مطيافية IR لطيف المثبت الحراري.

الخاتـــــــمة

الخاتـــــــمة:

من خلال هذا البحث قمنا بدراسة الخصائص الفيزيوكيميائية و الميكانيكية لمنتج النهائي لبولي فينيل كلوريد الصلب (**U-PVC**) لعدة خلطات مقترحة على مصنع دلية للأنابيب البلاستيكية، تم تحديد كمية التحميل $CaCO_3$ ب **26.72** % حيث تتفاوت في نسبة المثبت الحراري من **1.76 %** إلى **2 %** و المعروف باسمه التجاري فقط. ولمعرفة مكونات هذا الأخير وخفض تكلفة الإنتاج والحفاظ على جودة المنتوج ،تمت الاختبارات على مستوى مخبر المصنع ، أما الاختبارات الطيفية على مستوى مخبر كلية علوم دقيقة بجامعة الوادي ، وكانت النتائج كالتالي :

- ✓ كان تأثير ارتفاع لكمية كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$)على النتائج الاختبارات الفيزيوكيميائية و الاختبارات الميكانيكية أكثر من تأثير التغيرات نسبة المثبت الحراري .
- ✓ الاختبارات الفيزيوكيميائية :

عموما الاختبارات الفيزيوكيميائية معقولة و في بعض الأحيان تكون جيدة حيث أظهر اختبار الكثافة الظاهرية أن جميع العينات المقترحة تفوق الحد الأعظمي للكثافة الظاهرية التي تقدر بـ **1.46** غاسم^3 وهذا راجع لارتفاع كمية كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) وليس لزيادة نسبة المثبت ، أما اختبار التمدد الحراري فكانت جميع عيناته حسب المعايير المطلوبة (اقل أو يساوي **5%**) و أيضا لم نلاحظ أي تأثير لمذيب ثنائي كلوروميثان عند جميع العينات المقترحة .

- ✓ الاختبارات الميكانيكية :

أما نتائج اختبار Vicat عموما فهي جيدة حيث فاقت الحد الأدنى للمعايير القياسية (أكبر أو تساوي 79 م °) كذلك اختبار الصدمات كانت العينات A.B.C.D مقبولة على عكس العينة E التي انكسرت ، لكن العينات في اختبار الضغط كلها غير صالحة نظرا لزيادة كمية المثبت و ارتفاع لكمية كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) ، أما اختبار الشد والاستطالة فكانت العينات E.D.C غير مقبولة على عكس A و B التي كانت قريبة من المعايير .

- ✓ أما الاختبارات الطيفية EDX و IR:

بينت في نتائجها أن بالمادة البلاستيكية للمنتج النهائي (**U-PVC**): تحتوي على عناصر **C**، **O** ،**Cl** وغياب عناصر مثل Pb،Ti،Ca نظرا لكمية PVC الغالبة .

أما بالنسبة للمثبت الحراري ل **ASMIX21045 FX (PVC)** : يحتوي على عنصر الرصاص المعروف بأنه سام والغير آمن على البيئة مع احتوائه على عناصر أخرى مثل: Ca،O،H،C .

قـــــــائمة المراجع

قـــــــائمة المراجع باللغة العربية :

[1] شيماء هادي خضير الربيعي; مقدمة عامة عن علم البوليمرات; العلوم الصرفة; جامعة بابل العراق; (2011).

[4] عبد الله بن عمر الهزازي "البوليمرات"ط1; ص 449.

[13] أحمد موسى هداب; مصطفى ماجد عبد المجيد; وائل عثمان يعقوب علي; تصميم وحدة لإنتاج متعدد فينيل الكلوريد; بحث تكميلي لنيل درجة البكالوريوس مرتبة الشرف في الهندسة الكيميائية; جامعة البحر الأحمر; السودان أكتوبر(2015).

[14] محمد النويهي; سالم الذياب; كيميائية البوليمرات العضوية 342 كيم; قسم الكيمياء; كلية العلوم جامعة الملك سعود; ص 39.

[19] عيسى مسعود بغني; أساسيات هندسة المواد; دار الكتاب الوطنينة بنغازي –ليبيا ص 165–162 الطبعة الأولى; (2014).

[20] مجلة "مصنع بلاسكو للأنابيب البلاستيكية"; قسم الإنتاج; المملكة العربية السعودية ( ).

[24] ا.م. الطيف; مواد ال p.v.c الداخلة في الصناعات البلاستيكية (الاثر البيئي – الاثر الصحي) والبدائل المناسبة وفقا للمعايير الدولية الحديثة.

[25] ر. منصور; ع.هترة; تأثير المالئات العضوية على زمن الثبات الحراري لمركبات البولي فينيل كلوريد; (pvc) جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية; سلسلة العلوم الهندسية المجلـد (27)العـدد(1) (2005).

[38] سعيدة قيطوني; تحضير ودراسة خصائص البورسلان المحضر انطلاقا من مواد أولية محلية; مذكرة ماجستير; جامعة منتوري قسنطينة (2006) .

[42] بن دومة نورة الفريال; دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لزجاج فليوروفوسفاتي مطعم بالهولميوم; ماستر أكاديمي; جامعة قاصدي مرباح ورقلة (2019).

[45] المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني; الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج; تخصص ميكانيكا إنتاج; اختبار المواد; 123 ميك; طبعة 1429 هـ ص 14.13; المملكة العربية السعودية.

[53] المواصفات الألمانية DIN 8061/8062 م ق م 848 لسنة (2001).

قـــــــائمة المراجع باللغة الأجنبية :

[3] M .Khamsa ; H . Ferhat ;Utilisation d'une Argile Synthétique Comme Charge Renforçant ; Mémoire De Master; Université Echahid Hamma Lakhdar El-oued (2016).

[5] D.Ausseur ; « Poly chlorure de vinyle » ; Technique de l'ingénieur AM 3325 France

[7]S.AKBACHE; i.TAYEB; «L'effet Du Taux De Dioxyde De Titane (TiO_2) Sur Une Formulation De PVC» ; Université M'hamed Bougara; Boumerdes; (2016**).**

[9] Daniel ,A; « poly chlorure de vinyle » In : cartie, H. « plastiques et composites, traité plastiques et composite » ; Paris ,Technique de l'ingénieur; vol AM L-1-14;(1996) .

[10]Y.Fontanille;M,Gnanou;«chimie et physico chimie des polymères »;Paris;Dunod; (2002)

[11]D.Elhak Belaggoune;I.Saidi; «Optimisation Des Paramètres Opératoires Pour La Préparation D'un Film Composite Polymère / Charge Naturelle» ; Master Académique; Université Echahid Hamma Lakhdar; El-oued;(2018) .

[12] M.Boutamine;A.Rahel,Etude;«Mécanique Thermique Et Economique De Quelque Mélange à Base De PVC Proposé Par l'ENICAB De Biskra»; Diplôme De Master ; Université Mohamed Khider; Biskra;(2013).

[15]S.Isadounene;S.Khalifi;«Effet D'Agents Compatibilisants Sur Les Propriétés Des Composites PVC/Farine De Bois»; Mémoire Master II ; Université A. Mira ; Bejaia (2013).

[17] S.MAOU ; «Etude Des Propriétés Thermiques De Mélanges à Base De PVC Et PVC- PEHD Et Les Phénomènes De Dégradation»; Diplôme De Magister; Universite Kasdi Merbah ;Ouargla;(2012).

[18] M.salim**.**Salmi**;**«Etude Des Proprietes Du Polychlorure De Vinyle Rigide Et Plastifie: Effet De La Trempe Libre Et De L'epaisseur En Presence Et En Abscence Du Pigment A base De Dioxyde De Titane»; Memoire Master; Universite Ferhat Abbas;Setif (2011).

[20]ISO 9001 V 200.

[22] S. Tablit. A. Djouad ; «Etude De La Thermo-Dégradation Et La Stabilisation De Polychlorure De Vinyle (PVC) » ; Mémoire De Licence; Université Ferhat Abbas; Sétif ; (2014).

[23] W.Chellil ; « Etude Du Vieillissement Artificiel Et Naturel Du PVC Stabilisé À L'huile De Turnesol Époxydée» ; Mémoire De Magister ; Université Ferhat Abbas ; Sétif ; 2006.

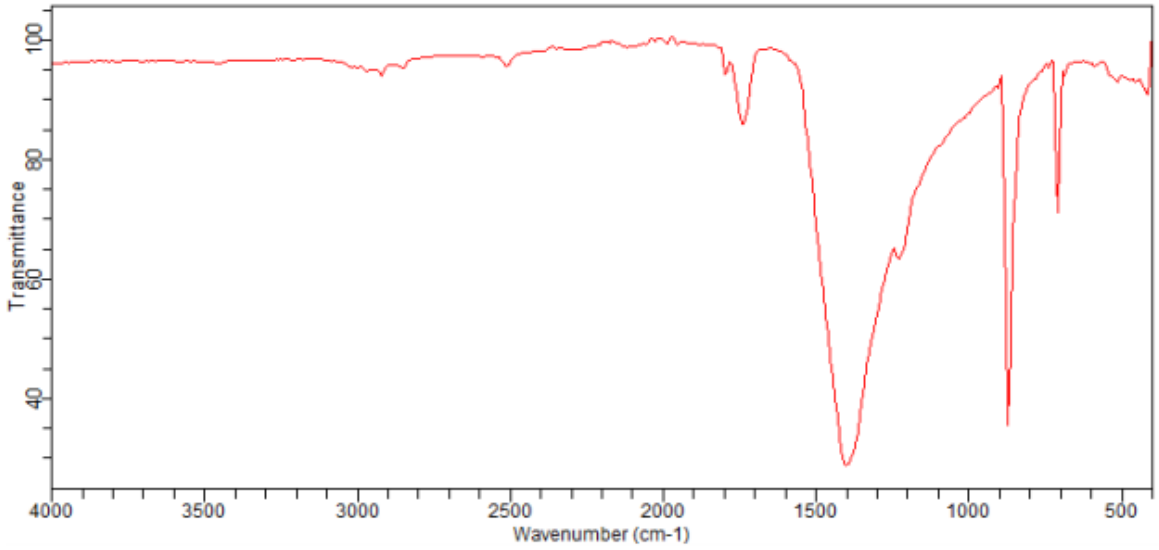
[26] Jean pierre Mémoriser- Ernest Maréchal "Traité des materiaux.Chimie des polymères-Synthèses Réactions degradations".Presses Polytechnique Romandes. Lausanne. (**1996)**.P392 -438.

[27]A. Salaheddine;T.Imadeddine; «L'Effet Du Taux De Dioxyde De Titane (TiO2) Sur Une Formulation De PVC»;Mémoire De Master; Universite M'hamed Bougara; Boumerdes ;(2016) .

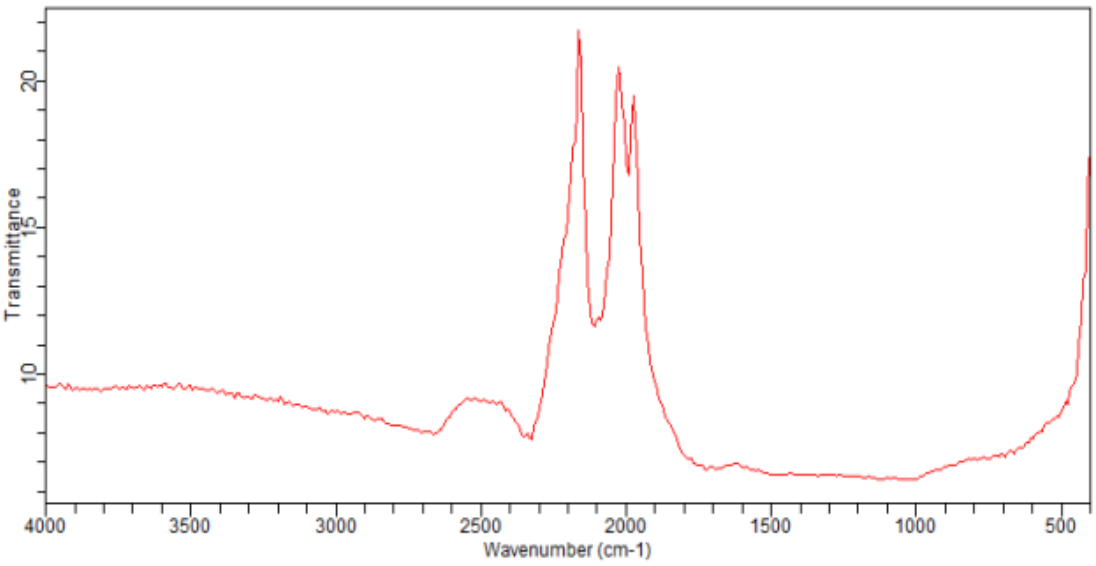
[28]A.CHABROL; S.GIROIS; Adjuvants Des Plastiques. Stabilisation Du pvc ;Technique De L'ingenieur;AM3233;Paris;2013

[29] P. Quennehen ; « Etude de la dégradation de la fonction isolation de câbles HT isolés au PVC» ; Thése de Doctorat; Université de Grenoble ;France ; (2006).
[30]O. M. Folarin, E. R. Sadiku; Thermal stabilizers for poly(vinyl chloride). International Journal of the Physical Sciences.6(18).4323-4330 ; (2011).
[31] D. Farouk Abid Eddine; « Etude De L'influence De La Concentration Du Stabilisant Ca/Zn Sur Les Propriétés Du PVC»; Mémoire De Magister; Université Mohamed Khider ;Biskra ; (2016**).**
[32]D.Lynda; «ETUDE DELASTABILISATION DU POLYCHLORURE DEVINYLE(PVC) ET LES PHENOMENES DE DEGRADATION»;Mémoire de Magister; Université Mohamed Khider ;Biskra ; (2007).
[33] B.Bouchareb ; « Etude De L'Utlisation De L'Huile De Tournesol Époxydée Comme Plastifiant Du PVC» ; Mémoire De Magister; Université Ferhat Abbas ; Sétif ; (2005)**.**
[34]D.L.Audrey; Elaboration Et Evaluation D'additifs Verts Pour Polymeres Et Composites Respectueux De L'environnement; Thèse De Doctorat ; Université Clermont Auvergne; Français;(2017).
[35]Les additifs- Version 2- Avril (2019**).**
[36] ISO 3474 : 1976; Unplasticized polyvinyl chloride (PVC) pipes – Specification and measurement of opacity .
[37] ISO 1183-1 Plastiques _Méthodes de détermination de la masse volumique des plastiques non alvéolaires ; Deuxième édition 15/05/2012 .
[39] NA ISO 2505
[40]ISO 9852 : 1995 ; Unplasticized poly (vinyl chloride) (PVC – U) pipes – Dichloromethane resistance at specified temperature (DCMT) – Test method
[44] EN 727 ; Aout 1994 systèmes de canalisation et de gaines en plastiques_ Tubes et raccords thermoplastiques_ Détermination de la température de ramollissement vicat (VST)
[46] NA ISO 6259-1 / NA ISO 6259-2
[47] ISO 3127 : 1994; Thermoplastics pipes – Determination of resistance to external blows – Round – the – clock method .
[48]ISO 1167 : 1996 ; Thermoplastics pipes for the conveyance of fluids – Resistance to internal pressure – Test method .
[49] Stokes; Debbie J. (2008). Principles and Practice of Variable Pressure Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM). Chichester: John Wiley & Sons. ISBN 978-0470758748
[50] Joseph Goldstein (2003). Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer. ISBN 978-0-306-47292-3
[51] Jenkins; R. A.; De Vries, J. L.. Practical X-Ray Spectrometry. Springer. ISBN 978-1-468-46282-1(1982)
[52]Luypaert;J.; Zhang; M.H.; Massart, D.L. ; "Feasibility study for the use of near infrared spectroscopy in the qualitative and quantitative analysis of green tea; Camellia sinensis (L.)"; *Analytica Chimica Acta*; **478(2)**, Elsevier; pp. 303–312 (2003)
[54] Nguyen Truc ; Srinivasa Reddy Mallampati ; Byeong- kyv Lee; Development of hydrophobicity and selective separation of hazardous chlorinated plastics by mild heat treatment after PAC coating and froth flotation, Article in Journal of hazardous materials · January (2017**).**
[2] WWW.UObabylon.edu.iq 16/03/2020
[6] https://m.marefa.org 02/02/2020
[8] https://www.indiamart.com 02/04/2020
[16] http://www.caspian-door.com/ar/ 15/05/2020
[41] https://www.almohandes.org 27/03/2020

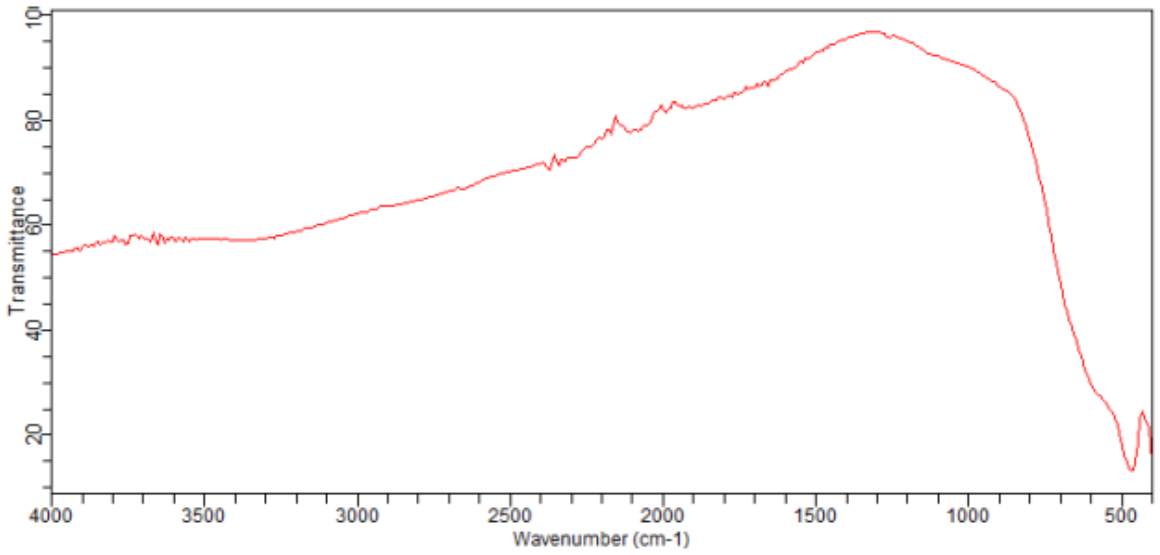
مـــــــلاحق



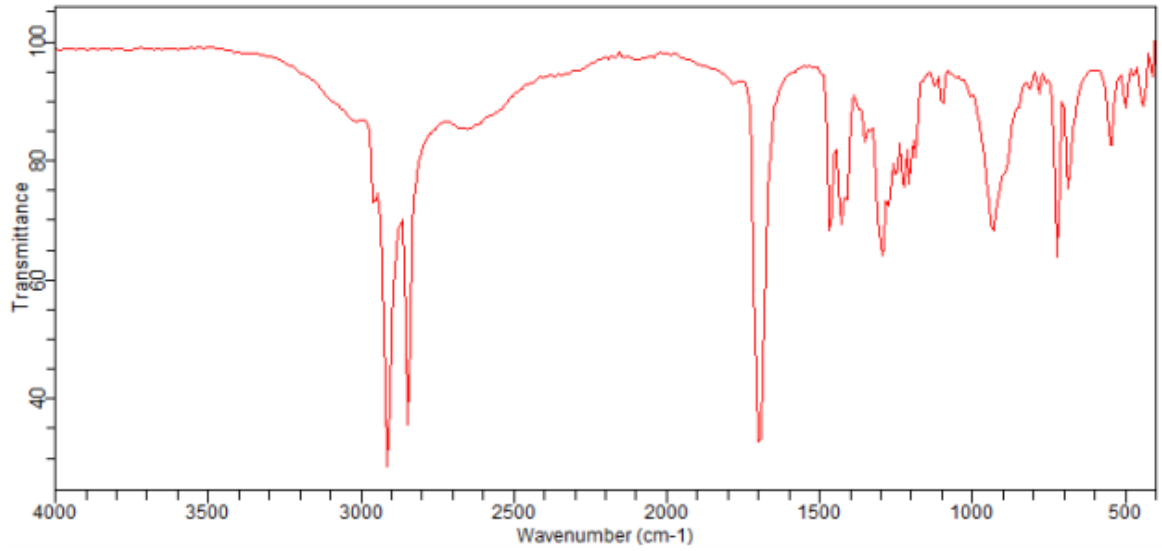
الشكلIII -19- مطيافية IR لطيف ($CaCO_3$) .



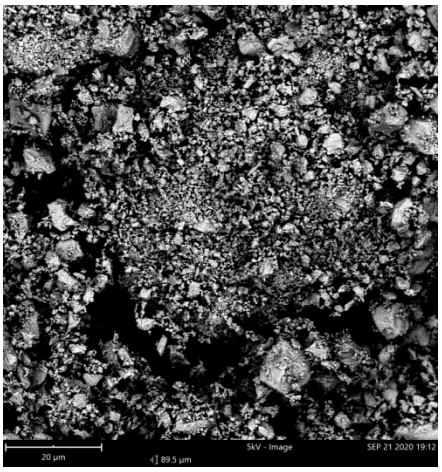
الشكلIII -20- مطيافية IR لطيف أسود الكربون(N.C).



الشكلIII -21- مطيافية IR لطيف (TiO_2).



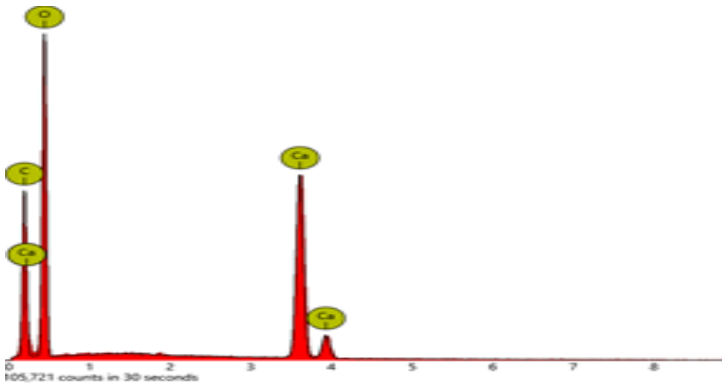
الشكلIII -22- مطيافية IR لطيف (acide Stéarique).



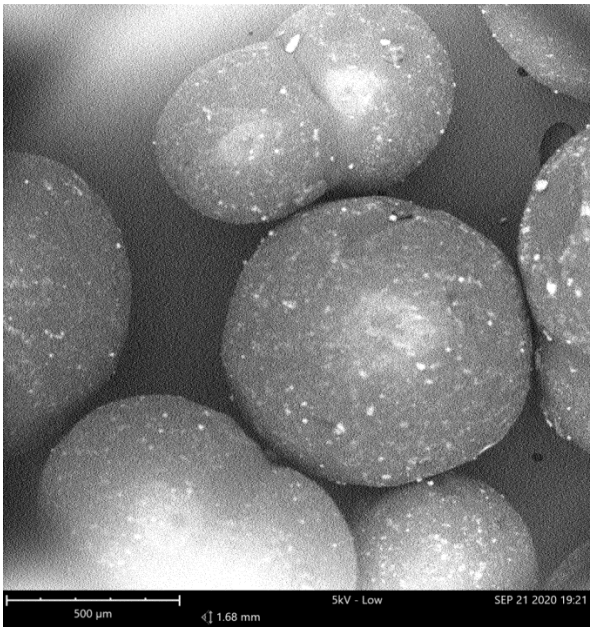
الصورة III -28- تمثل صورة تحت المجهر الالكتروني ($CaCO_3$).

الجدولIII -19- نتائج (EDX) لكربونات الكالسيوم ($CaCO_3$).

رمز العنصر	التركيز الذري	التركيز الكتلي
O	**83.30**	**71.09**
Ca	**12.16**	**26.00**
C	**4.53**	**2.91**



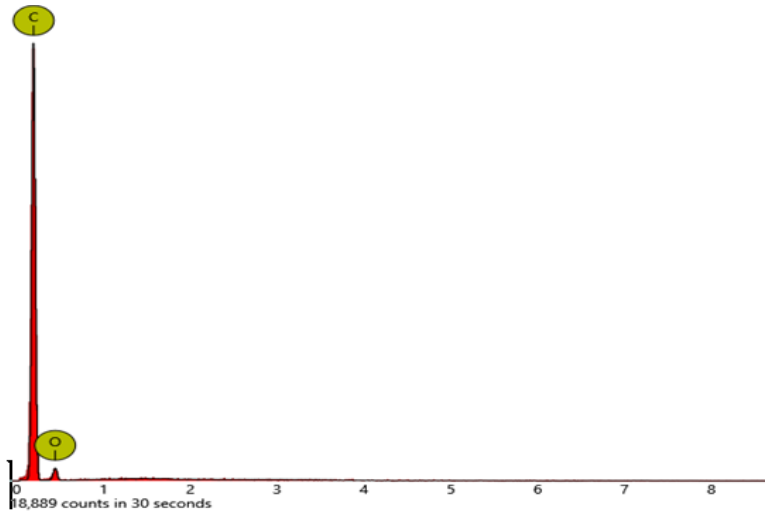
الشكلIII -23- يمثل طيف $CaCO_3$ لمطيافية(EDX).



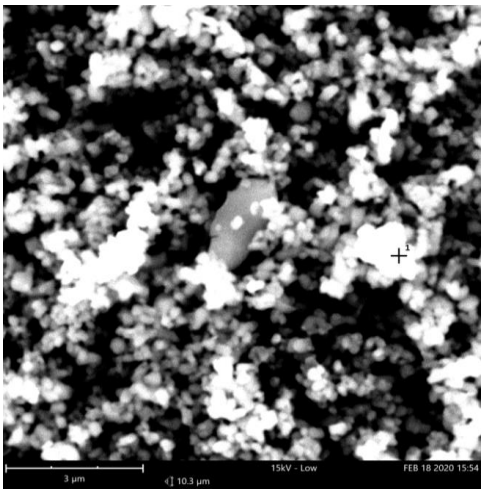
الصورة III -29- تمثل صورة (acide Stéarique) تحت المجهر الالكتروني.

الجدولIII -20- نتائج (EDX) للحمض الدهني (acide Stéarique).

رمز العنصر	التركيز الذري	التركيز الكتلي
C	66.54	59.89
O	33.46	40.11



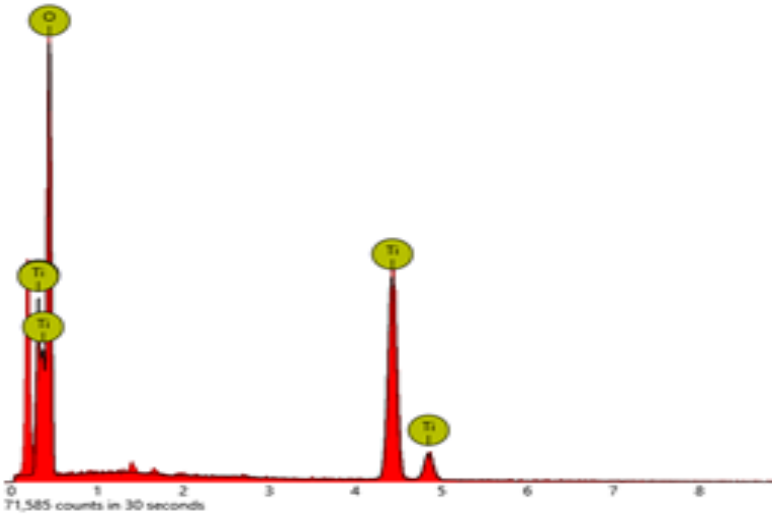
الشكلIII -24- يمثل طيف (acide Stéarique) لمطيافية (EDX).



الصورة III -30- تمثل صورة (TiO_2) تحت المجهر الالكتروني.

الجدولIII -22- نتائج (EDX) لثنائي أكسيد التيتان (TiO_2).

رمز العنصر	التركيز الذري	التركيز الكتلي
O	88.54	72.08
Ti	11.46	27.92



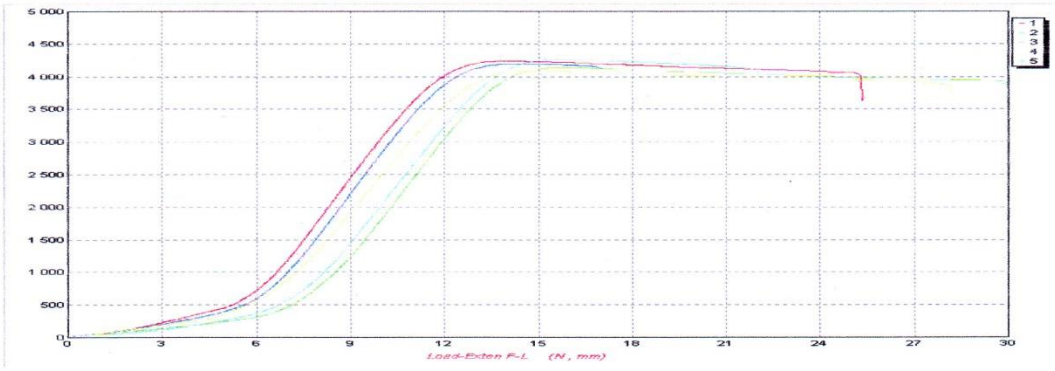
الشكلIII -25- يمثل طيف (TiO_2) لمطيافية(EDX).

Rubber Plastic Tensile Test report

Test Type	TYPE 1	Material Name	Machine traction		Material Type	200pn16pvc5.5	
Production Date	19-02-2020	Test Temp	23.00	C°	Test Humi	0.00	%
Standard	TRACTION	Operator	D B		Gauge Length	25.00	mm

Comment :

NO	width	Thick	Fmax	Rm	E	Rp3d5	ReL	ReH	Distortion at Break	Elongation at Break
	mm	mm	N	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	mm	%
1	10.00	11.55	4237.712	36.690	83.726	36.617	36.686	36.687	25.331	101.324
2	10.00	11.50	4134.878	35.955	85.028	35.895	35.936	35.938	30.185	120.739
3	10.00	11.77	4196.678	35.656	82.396	35.578	35.612	35.612	17.038	68.151
4	10.00	11.50	4086.336	35.533	77.190	35.431	35.508	35.509	28.247	112.988
5	10.00	11.81	4261.119	36.081	82.356	36.012	22.573	22.842	22.085	88.340
Average			4183.345	35.983	82.139	35.907	33.263	33.318	24.577	98.308
Standard Dev			72.357	0.453	2.978	0.461	5.994	5.874	5.209	20.836



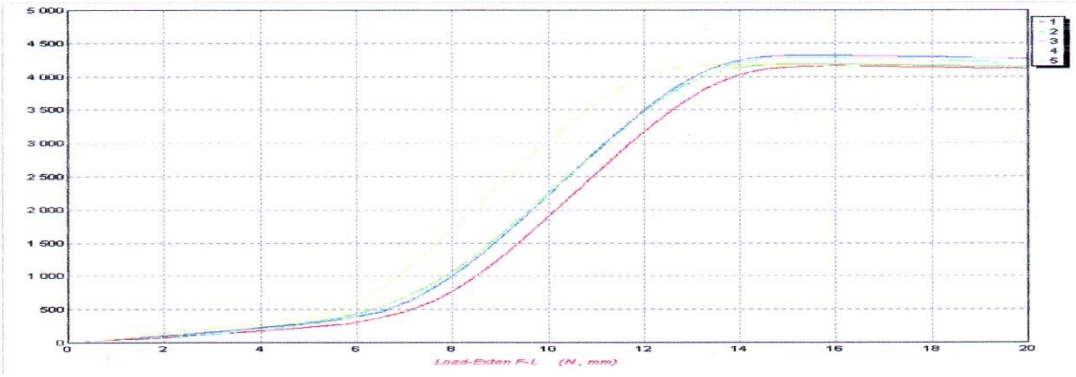
Director: Auditing: Operator: Printted in 24/02/2020

Rubber Plastic Tensile Test report

Test Type	TYPE 1	Material Name	Machine traction	Material Type	200pn16pvc5.4
Production Date	19-02-2020	Test Temp	23.00 C°	Test Humi	0.00 %
Standard	TRACTION	Operator	D B	Gauge Length	25.00 mm

Comment :

NO	width	Thick	Fmax	Rm	E	Rp3d5	ReL	ReH	Distortion at Break	Elongation at Break
	mm	mm	N	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	mm	%
1	10.00	11.81	4160.790	35.231	85.913	35.196	35.203	35.209	23.584	94.336
2	10.00	12.30	4188.708	34.055	75.505	33.997	34.003	34.009	22.475	89.900
3	10.00	12.21	4324.529	35.418	85.508	35.385	35.367	35.374	23.357	93.428
4	10.00	12.18	4178.275	34.304	87.210	34.286	34.295	34.304	18.542	74.168
5	10.00	12.30	4290.852	34.885	81.179	34.799	34.843	34.847	19.540	78.159
Average			4228.631	34.779	83.063	34.733	34.742	34.749	21.500	85.998
Standard Dev			73.824	0.586	4.795	0.588	0.583	0.582	2.309	9.238



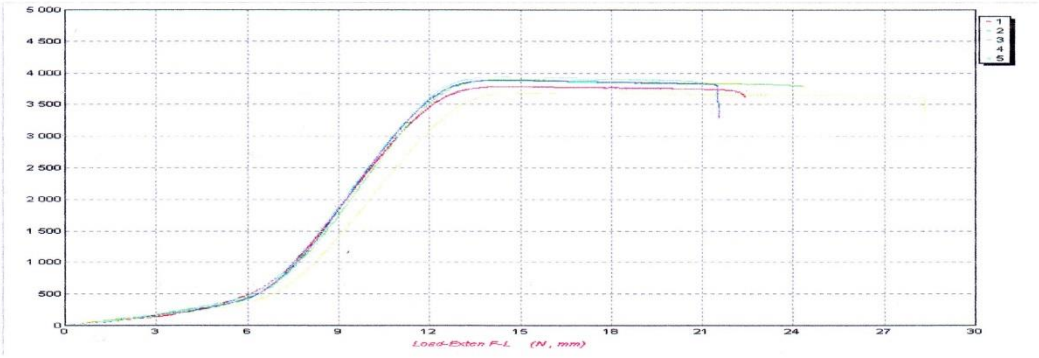
Director: Auditing: Operator: Printted in 24/02/2020

Rubber Plastic Tensile Test report

Test Type	TYPE 1	Material Name	Machine traction		Material Type	200pn16 pvc 5.3	
Production Date	19-02-2020	Test Temp	23.00	C°	Test Humi	0.00	%
Standard	TRACTION	Operator	D B		Gauge Length	25.00	mm

Comment :

NO	width	Thick	Fmax	Rm	E	Rp3d5	ReL	ReH	Distortion at Break	Elongation at Break
	mm	mm	N	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	mm	%
1	10.00	12.03	3779.834	31.420	71.020	31.364	31.361	31.365	22.412	89.646
2	10.00	12.10	3893.922	32.181	74.304	32.117	32.163	32.170	24.426	97.705
3	10.00	12.16	3885.416	31.952	79.655	31.916	31.944	31.946	21.530	86.122
4	10.00	11.62	3680.062	31.670	72.471	31.629	31.595	31.596	28.343	113.373
5	10.00	12.25	3939.950	32.163	73.630	32.083	32.080	32.085	20.870	83.480
Average			3835.837	31.877	74.216	31.822	31.829	31.832	23.516	94.065
Standard Dev			104.969	0.328	3.286	0.320	0.340	0.341	3.012	12.049



Director: Auditing: Operator: Printted in 24/02/2020