تحضير سبيكة بولي اثيلين – بولي سايلوكسان بهيئة وجبة مركزة (Master Batch)

سمير حكيم كريم* ؛ علي حسين عبار ومؤيد كاصد جلهوم*****

* شركة أبن سينا العامة، وزارة الصناعة والمعادن.

** مدرس مساعد – كلية الهندسة – جامعة القادسية.

*** رئيس باحثين ، شركة ابن سينا العامة ، وزارة الصناعة والمعادن.

الخلاصة

في هذا البحث تم تحضير سبيكة بولمرية بهيئة وجبة مركزة متكونة من البولي اثيلين الواطيء الكثافة وبولي ثنائي مثيل سايلوكسان وذلك بإذابة البوليمرين في مذيب عضوي . وكانت المذيبات العضوية المستخدمة هي رابع كلوريد الكوبون أو التلوين أو الزايلين. حضرت السبيكة بنسبة تصل إلى حوالي 23% بالنسبة إلى البوليمر السليكوني باستخدام طريقة جديدة للمزج تعتمد على استخدام المذيبات العضوية . أجريت الفحوصات المختبرية على السبيكة المحضرة والتي شملت قياسات طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) وقياسات التحليل الحراري والفحوصات الميكانيكية . واثبت المنتج النهائي كفائتة من حيث الجودة والتطبيق وعمليات التشكيل (Processing) التي تجرى عليه.

1- المقدمة

أثبتت السبائك البوليمرية ومزيج البوليمرات أهميتها في حقول واسعة من تكنولوجيا المواد ضمن الصناعات الإستراتجية ، حيث تمتلك هذه السبائك صفات تختلف كليا عن صفات كل بوليمر منفردا [1-2] . كما يمكن من خلالها إنتاج العديد من المواد الجديدة ذات مواصفات فريدة يمكن وصفها وتصميمها مسبقا لتحقيق أهداف محددة.على الرغم من التشابه الكبير بين العديد من هذه البوليمرات ، أثبتت التجارب السابقة صعوبة مزج هذه البوليمرات ، لذلك أجريت العديد من المحاولات لمزج هذه البوايمرات وخصوصا البولي اثيلين والبولي سايلوكسان باستخدام طرق وتقنيات مختلفة كون المعرفة النظرية تشير إلى إمكانية الحصول على منتجات مفيدة منها من خلال جمع هذه البوليمرات لصنع مواد جديدة . ويتم هذا المزج أما كيميائيا حينها تعرف بالبوليمرات المشتركة أو يتم المزج فيزيائيا حينها تعرف بالسبائك . فقد ذكر Lawson [3] إن بالامكان تسخين البولي اثيلين والبولي سايلوكسان معا في المذيب لإنتاج طور هلامي (Friable Gel) يستخدم لتحسين اللمعان في أصباغ المعادن (Enamels) . ويتم ذلك بتسخين البولمرين مع المواد المالئة بدرجة 135°م لتكوين مزيج سهل البثق .

تضاف بوليمرات السايلوكسان وخاصة البولي ثنائي مثيل سايلوكسان إلى البولي اثيلين وكذلك لمعظم البوليمرات البلاستيكية المطاوعة للحرارة (Thermoplastic) لأغراض عديدة . فهي تضاف كمواد مساعدة [4] لتحسين عمليات التوليف والإنتاج في البوليمرات المطاوعة للحرارة، وللتقليل من الضغط ودرجة الحرارة اللذان يستخدمان في الإنتاج مما يؤدي إلى التقليل من استهلاك الطاقة. وتضاف كمادة مقاومة لما يسمى ال (water trees) إلى البولي اثيلين المستخدم لإنتاج العوازل الخاصة بالكيبلات الكهربائية العالية الفولتية والواطئة [5] ، حيث أن المواد البلاستيكية تعاني من قصر فترة حياتها عند استخدامها تحت الأرض. فعند تماسها مع الماء يؤدي إلى تكوين ما يسمى (water trees) والذي يحدث عندما تتعرض البوليمرات العضوية إلى مجال كهربائي لمدة طويلة بوجود الماء بحالته السائلة أو البخارية والتي تؤدي بالتالي إلى اختزال قوة العزل لدى هذه المواد . وتضاف كذلك كمواد مزيتة لعمليات البثق[6] (Extrusion Lubricants) المستخدمة في تصنيع المواد البلاستيكية . حيث أنه من المعروف أن سرعة الإنتاج في عمليات البثق تكون محددة بسرعة معينة وان زيادة هذه السرعة تؤدي إلى عدم انتظام في سطح المنتج مما يؤدي إلى تقليل سرعة الإنتاج الصناعي لهذه المواد. ويضاف لتحسين الصفات الطاردة للماء [7]

(Hydrophobicity) حيث أن من المعتقد إن زيت السليكون يطغى على سطح البولي اثيلين مما يعطيه صفة المقاومة للماء.

تضاف البوليمرات السليكونية إلى البولي اثيلين أو غيره من البوليمرات المطاوعة للحرارة بنسب صغيرة تتراوح من 0.01 إلى 10% اعتمادا على نوع البوليمر السليكوني وعلى الغرض من إضافته . إلا أن طريقة الإضافة تختلف من مكان إلى آخر وتعتمد على الوزن ألجزيئي لكلا البوليمرين وعلى مدى التجانس أو الألفة لكلا البوليمرين للتداخل فيما بينهما لتكوين طور متجانس يعرف بالسبيكة البوليمرية . ففي حال كون الوزن الجزيئي للبولي سايلوكسان عالي وبحدود 400000 فما فوق ولزوجة 2.5×10^{-7} سنتي ستوك أو ما يعرف ب ــ (Silicone Gum) فيتم الخلط أثناء تشكيل البوليمر باستخدام احد المعدات التالية :- Twin – Screw Extruder , Ban bury Mixer , Tow Roll Mill ليتم الحصول على السبيكة بالمواصفة المطلوبة [8] . أما في حالة كون الوزن الجزيئي للبولي سايلوكسان منخفض بحدود 20000 فما دون ولزوجة 10000 سنتي ستوك يتم الخلط بوجود مذيب عضوي له القدرة على إذابة كلا البوليمرين بشكل متجانس . أن السيطرة على نسبة البوليمر السليكوني في البوليمر المراد تشكيله يعتبر مهم من الناحية العملية، وعلى هذا الأساس أصبح التوجه عالميا إلى أنتاج سبائك بوليمرية مركزة تعرف ب (Master Batch) تصل النسبة الوزنية المئوية للبوليمر السليكوني فيها إلى 50% والتي يتم إضافتها بعد ذلك إلى البوليمر المراد تشكيله بالنسب الوزنية الملائمة للحصول على نسبة (1–5%) للبولي سايلوكسان في البوليمر الأصلي [7,9] .

في هذا البحث تم تحضير سبيكة بوليمرية مكونة من البولي اثيلين والبولي سايلوكسان على شكل وجبة مركزة يصل فيها نسبة البولي سايلوكسان إلى 20%، وذلك باستخدام طريقة المزج باستخدام المذيبات العضوية . واستخدم لهذا الغرض مذيبات رابع كلوريد الكربون والتلوين والزايلين ، وكان الزايلين أفضل هذه المذيبات. أجريت للسبيكة الناتجة تشخيصا طيفيا ودراسة لبعض صفاتها الحرارية والميكانيكية.

2- الجزء العملي

2-1- المواد الكيميائية :

-بولي اثيلين واطيء الكثافة ($0.924\ gm/cm^3$) وبحجم حبيبي لا يزيد عن (400um) جهز من مجمع البتروكيمياويات في البصرة .

-بولي ثنائي مثيل سايلوكسان بلزوجات متعددة وحضر من بلمرة المركب ثماني مثيل رباعي سايلوكسان الحلقي (D4) (11-10) (heptamethyl cyclotetrasiloxane).

-المذيبات العضوية مجهزة من شركة (Fluka) .

2-2- الأجهزة والمعدات :

-جهاز قياس طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) موديل (M301) من شركة (Jasco).

-أجهزة التحليل الحراري TGA و DSC من شركة (Thermo Hake) موديل (6100) و (6300) على التوالي.

-جهاز قياس قوة الشد (Tensile Strength) من شركة (Instron).

-- جهاز قياس اللزوجات العالية (Rv20– Rotoviso; Haake – Fisons).

2-3-طريقة تحضير السبيكة :

اعتمدت طريقة التحضير على وفق الخطوات التالية:

أ - يوضع البولي اثيلين واطيء الكثافة داخل دورق زجاجي مجهز بمكثف وخلاط ميكانيكي ويضاف إليه تدريجيا المذيب العضوي ونبدأ بتحريك المزيج . يسخن المزيج إلى درجة الغليان ويستمر التصعيد لحين الذوبان الكامل للبولي اثيلين .

ب - يضاف البوليمر السليكوني المذاب في كمية قليلة من المذيب العضوي ويستمر الخلط لحين الحصول على مزيج متجانس .

ت - يبخر المذيب كليا للحصول على مسحوق ابيض من السبيكة المطلوبة .

2-4- طريقة تحضير البوليمرات السليكونية الحلقية:

تم استخدام نوعين من البوليمرات الحلقية السليكونية هما D_3 و D_4 واستخدمت طريقة التكسير الحراري للبوليمر

السليكوني بولي ثنائي مثيل سايلوكسان عالي الوزن الجزيئي لتحضير هذه البوليمرات [12]. وتتلخص الطريقة بخلط مسحوق هيدروكسيد البوتاسيوم مع البوليمر السليكوني بنسبة تصل الى 2% ثم يتم تقطير هذا المزيج بطريقة التقطير التجزيئي وفصل البوليمر الحلقي D_3 عند درجة حرارة 135 ^oC ثم البوليمر الحلقي D_4 عند درجة حرارة 175^o C . وكانت النسبة المئوية للبوليمرات الحلقية الناتجة من التقطير هي 55% من D4 و 25% من D_3 و 20% من البوليمرات الحلقية العالية مثل D_5 و D_6 ... الخ.

3- النتائج والمناقشة

استخدمت في طريقة التحضير للحصول على أفضل النتائج مذيبات متنوعة هي رابع كلوريد الكربون والتلوين والزايلين. وقد لاحظنا أن الزايلين كان أفضل هذه المذيبات للأسباب التالية :

1 -يعطي ذوبانية أعلى للبولي اثيلين .
2 -إمكانية العمل بدرجة حرارة أعلى (درجة غليان الزايلين 130م) وبالتالي زيادة نسبة الذوبان.
3 -كانت السبيكة الناتجة أكثر تجانسا باستخدام الزايلين عن غيره من المذيبات وخاصة في النسب العالية للبوليمر السليكوني .

استخدمنا في ه ذا العمل بوليمر سليكوني من نوع ثنائي مثيل سايلوكسان بثلاث لزوجات مختلفة هي 1000 و 12000 و 30000 سنتي ستوك ، حضرت من خلال بلمرة D_4 في محيط حامضي وباستخدام سداسي مثيل ثنائي سايلوكسان كمادة موقفة للسلسلة (Chain Stopper) وفق المعادلة :

$$[(CH_3)_2O]_4 + [(CH_3)_3 SiO]_2 \rightarrow (CH_3)_3Si-[(CH_3)_2SiO]n - O\ Si(CH_3)_3$$

يتم السيطرة على الزوجة المطلوبة للبوليمر السليكوني الناتج من خلال السيطرة على نسبة M_2 بالنسبة إلى D_4 حضرت النماذج الثلاثة التي أشير إليها وقيست اللزوجة بدرجة حرارة °C 20 باستخدام جهاز خاص بالزوجات العالية . استخدمت هذه النماذج لتحضير السبيكة وكانت عملية التحضير متشابهة ولم تظهر أي مشكلة باستثناء صعوبة التعامل مع النموذج ذو اللزوجة العالية . وكذلك كانت السبيكة الناتجة باستخدام هذا النموذج اقل تجانسا حيث يمكن ملاحظة ذلك بسهولة.

الجدول رقم (1) يوضح ملخص للتجارب الم ختبرية التي تم إجراؤها للوصول إلى أفضل الظروف لتحضير السبيكة باستخدام الزايلين كمذيب.

جدول (1) يمثل التجارب المختبرية والنسب المئوية للمواد المكونة للسبيكة

ت	نوع البولي اثيلين واطيء الكثافة	الوزن(غم)	حجم المذيب العضوي (الزايلين) (مل)	وزن البوليمر السليكوني(غم)	النسبة المئوية لبوليمرالسليكون	النتائج
1	مسحوق مختبري (BDH) كثافته 0.924 غم/سم3 وحجم الحبيبات 400um	50	150	50	50	الحصول على ملاط بهيئة مستحلب ابيض
2	مسحوق مختبري (BDH) كثافته 0.924 غم/سم3 وحجم الحبيبات 400um	90	150	10	10	الحصول على سبيكة متجانسة بهيئة مسحوق ابيض
3	حبيبات بولي اثيلين واطيء الكثافة (208)/ بتروكيمياويات البصرة	17.5	200	7	28.5	الحصول على سبيكة متجانسة بهيئة مسحوق ابيض يظهر عليه البوليمر السليكوني بشل واضح
4	حبيبات بولي اثيلين واطيء الكثافة(208)/ بتروكيمياويات البصرة	17.5	200	5.25	23	الحصول على سبيكة متجانسة بهيئة مسحوق ابيض
5	حبيبات بولي اثيلين واطيء الكثافة(208)/ بتروكيمياويات البصرة	17.5	200	3.5	16.6	الحصول على سبيكة متجانسة بهيئة مسحوق ابيض

من الجدول أعلاه يمكن ملاحظة آلاتي :

1 –إن نوع البولي اثيلين المستخدم سواء كان على شكل حبيبات أو مسحوق لا يؤثر على طبيعة السبيكة الناتجة.

2 –إن أعلى نسبة للبوليمر السليكوني في السبيكة والتي يمكن الوصول إليها هي 23% بينما لم نستطيع الحصول على سبيكة متجانسة من النسب (50 و 28.5).

3 –كانت نسبة المذيب العضوي المفضلة هي 100ml لكل 10gm من السبيكة.

شخص البوليمر السليكوني في السبيكة باستخدام تقنية طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) . ففي الشكل رقم (1) نلاحظ الحزم الرئيسية للبولي ثنائي مثيل سايلوكسان وخاصة في الموقع $1000\text{-}1100cm^{-1}$ والعائدة إلى الاهتزاز المطي لآصرة $Si - O - Si$ ، وكذلك في المواقع $1250 - 1260\ cm^{-1}$ و $800\ cm^{-1}$ العائدة إلى الاهتزاز المطي والتارجحي لمجاميع $Si\ (CH_3)_2$ على التوالي.

كما تم أثبات تجانس الشكل النهائي للسبيكة البوليمرية أي امتزاج البولي اثيلين مع البولي ثنائي مثيل سايلوكسان باستخدام فحص الDSC قبل وبعد عملية القولبة (شكل

3,4). حيث يبين منحني الفحص للنموذج بعد عملية التحضير بوجود حزمة تعود إلى تغيرات ماصة للحرارة في السبيكة عند درجة (116 °C) ، في حين يبين فحص ال DSC لنموذج السبيكة بعد عملية التشكيل (Molding) وجود حزمة في الموقع (131 °C) كذلك . ويبين منحني التحليل الحراري (TGA)(شكل 2) إن الدرجة الحرارية القصوى لتفكك السبيكة هي (426 °C) وان نسبة المتبقي منها في تلك الدرجة بحدود 47%.

وتم كذلك أجراء بعض الفحوصات الميكانيكية للسبيكة وكانت نتائج القياس كما يلي :

1 -قوة الشد (Tensile Strength)= 69 kgm/cm^2

2 -الاستطالة (Elongation) = 130%.

3 -الصلادة (Hardness) = (92 shore A).

وتدل هذه النتائج لقوة الشد والاستطالة عند القطع بان السبيكة ذات قوة عالية مع مرونة مناسبة لاستخدامها كمواد بلاستيكية للتبطين لإضفاء الصفات المرغوبة التي تحملها البوليمرات السليكونية على المكان المستخدم فيه ، فيما تشير قيمة الصلادة الى مطاطية عالية أيضا .

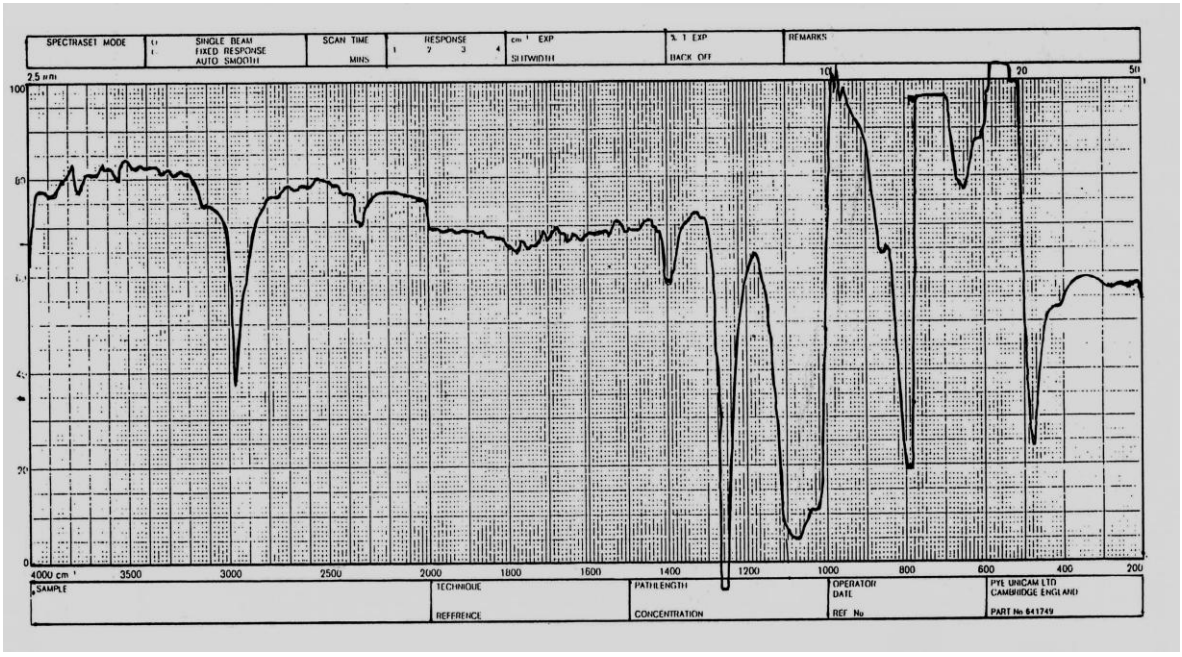
الاستنتاجات

مما تقدم من النتائج يمكننا أن نستنتج الآتي :

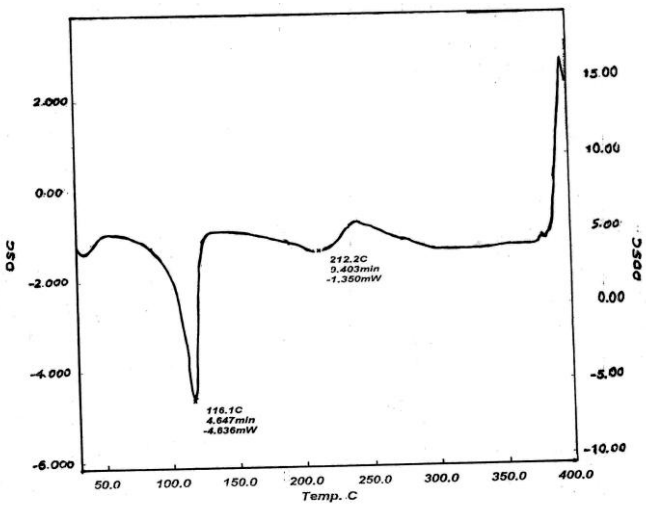
1 -استطعنا تحضير سبيكة بوليمرية مكونة من البولي اثيلين والبولي ثنائي مثيل سايلوكسان يكون فيها للبوليمر السليكوني نسبة تصل إلى 23%. باستخدام طريقة الإذابة بمذيب عضوي لتحضير السبيكة.

2 -أثبتت فحوصات التحاليل الحرارية TGA و DSC تجانس الشكل النهائي للسبيكة وظهورها وكأنها مكون واحد جديد.

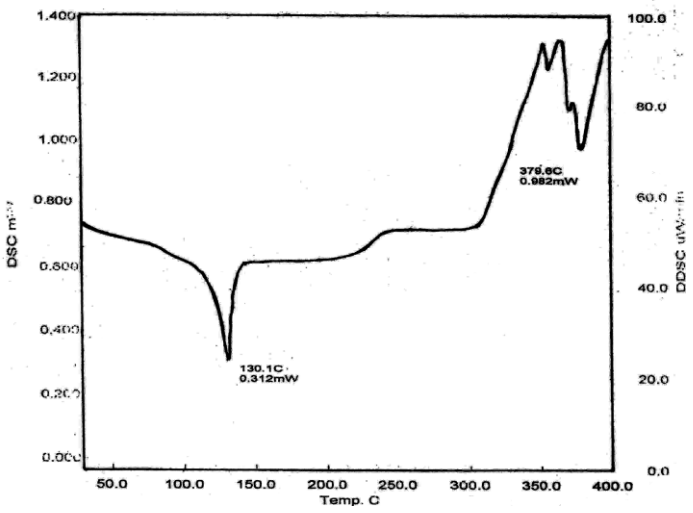
3 -أثبتت الفحوصات الميكانيكية (قوة الشد والاستطالة والصلادة) بان للسبيكة المحضرة قوة ومرونة مناسبة لاستخدامها كمواد بلاستيكية.



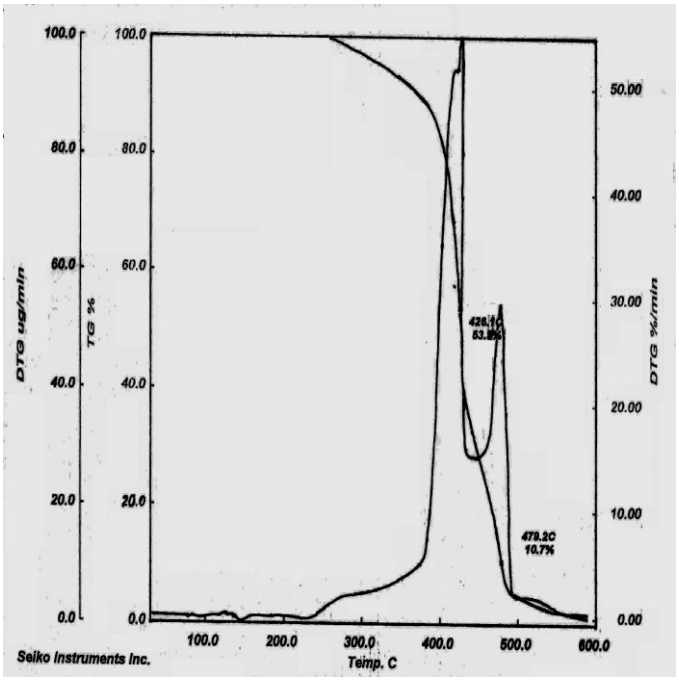
شكل رقم (1) يمثل طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للسبيكة المحضرة.



شكل رقم (2) يمثل منحني المسح التفاضلي المسعري (DSC) للسبيكة بعد التشكيل.



شكل (3) يمثل منحني المسح التفاضلي المسعري(DSC) للسبيكة قبل التشكيل.



شكل رقم (4) يمثل منحني التحليل الوزني الحراري (TGA) للسبيكة المحضرة.

5- المصادر

[1] N.P.Cheremisin, "Hand Book of Engineering Polymeric Materials", Marcel Dekker Inc.,1997.
[2] R.Palumbo and M.Kryszeuski ," Polymer Blends, Processing, Morphology and Properties", Plenum Press, 1979 .
[3] W.D.Lawson , U.S.Patent 2,655,489, 1953.
[4] P.S.Leang, E.D.Goddard, and F.H.Ancker, U.S.Patent 4,857,593, (1989) .
[5] R.J.Turbett, U.S.Patent5,034,278,(1991).
[6] D.T. Romensko, U.S. Patent 5, 356, 585, (1994).
[7] D.E. Hauenstein, C. Qisan, and D.J. Romenesko, U.S. Patent 5,708,085, (1998).
[8] P.S. Levny and N.Y. Errol, U.S. Patent 4,857,593, (1989).
[9] J.R. Falender, S.E. Lindsey, and J.C. Saam, U.S. Patent 3,865,897, (1976).
[10] H.R. Kricheldorf , "Silicon in Polymer Synthesis ",Springer-Verlag Berlin Heidelberg , (1996) , p.113.
[11] L. Wilczek and J. Chojnowski, Macromolecules, 14,9.
[12] W. Noll, "Chemistry and Technology of Silicones", Academic Press, New York, (1968).