# *STUDYING THE EFFECT OF GLASS ADDITION ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF PVC AND PVC/PMMA BLENDS.*

***Haider S.Mohamed*** ***Mudhaffar Y.Hussein*** ***Dr.Sumayah M.Abbas*** ***Sabah A. Kassid***

*Misan University \ College of Science*

## ***Abstract:***

Thermal analysis techniques were conducted for testing and evaluation of different polymeric samples. Pure samples (such as PVC and PMMA) and composites (with soda-lime glass; powder as filler ) were examined and tested for Tg, thermal expansion and Young modulus (E).

Two updating instruments where used for this purpose. Differential scanning calometry (DSC) for pure polymers and thermomechanical analyzer (TMA) for composites.

Differential scanning calometry (DSC) testing for sample of polyvinyle chloride (PVC) explain decrease of glass temperature (Tg) from (80.6°C) to (31°C) for the same polymer solved by (THF) solvent and dry it at (100°C). Thermomechanical analysis (TMA) for (PVC/glass) composites appears increase of glass temperature (Tg) with high decrease of Young modulus (E) and transform its mechanical properties from elastic to plastic. Adding the polymer poly mathylemethacrylate to composites (PVC/glass) was lightly effect to glass transition (Tg) and elastic modulus at low ratio of (PMMA) in composite, while the composite (PVC/PMMA/glass) appears elastomer properties when the (PMMA) ratio was 37% in in composite.

## المقدمة:

إن درجة الانتقال الزجاجي Tg هي درجة الحرارة التي يتحول عندها البوليمر من الحالة الهشة (brittle) الى الحالة اللينة ( soft)والتي عندها تتغير خواص البوليمر بشكل كبير مثل معامل التمدد الحراري والسعة الحرارية ومعامل المرونة ومعامل الانكسار والخواص الكهربائية (The IUPAC, 1997).

يمكن أن نعزو التغير الكبير في الخواص عند درجة التحول الزجاجي (Tg) الى ان في درجة الحرارة التي اقل من(Tg) تكون الجزيئات في البوليمر غير متبلورة وصلبة والاواصر بين الجزيئات تكون قوية لكن مع زيادة درجة الحرارة فأن معظم هذه الاواصر تتكسر ويصبح البوليمر طري وقابل للتشوه بدون أن تكسر(Ojovan and Lee, 2006).

عند تسليط قوة متغيرة مع الزمن على عينة من البوليمر فأن مقدار الخسارة في القوة المسلطة لوحدة المساحة يعتمد على درجة الحرارة، وتكون الخسارة لهذه القوة أعلى ما يمكن عند درجة التحول الزجاجي وذلك لأمتلاك السلسلة الجزيئيه في البوليمر حركة مزدوجة تسمى حركة براون (Brownian motion) والتي تؤدي الى وجود فرق طوربين تأثير القوة المسلطة و الاستجابة لتلك القوة ويمكن تمثيل العلاقة بين معامل يونك والتغير في الطور بالمعادلة التالية:-

$$\tan\delta = E''/E' \text{ ---------- (1)}$$

حيث : $E'$ الجزء الحقيقي لمعامل يونك real part of Young modulus

$E''$ الجزء الخيالي لمعامل يونك imaginary part of Young modulus

$\delta$ فرق الطور phase change

وان

$$E^* = E' + E'' \text{ ----------(2)}$$

حيث $E^*$ القيمة الكلية (complex value of young modulus) (Herman,E.M,1980)

يعتبر بولي كلوريد الفنايل(PVC) من البوليمرات الشائعة الاستعمال لسهولة تلدينه صناعيا وكذلك لرخص تكلفته الإنتاجية ،يمكن استخدامه بحالته الفيزيائية القاسية(hard ) أو الطرية (soft) لكثير من الصناعات الكهربائية والنسيجية و الانشائية والطبية وتغليف الأطعمة (Varshny, 1994).

أن عدم امتلاك البوليمر (PVC) الى الاستقرارية الحرارية في الدرجات الحرارية الاقل من درجة التحول الزجاجي Tg، لذا اجريت الكثير من البحوث لتحسين اداءه الحراري بواسطة اضافة مالئات عضوية وغير عضوية (Xu, Ge and Pan, 2004 ) . يمتلك البوليمر (PVC) درجة حرارة تحول الزجاجي بحدود (80)°م والتي تتغير قيمتها حسب المسلك الصناعي لأنتاج البوليمر، لقد وجد ان قيمتها تعتمد كثيرا على نسبة المالئات (fillers) في متراكبات البوليمر،اذ يطرأ عند النسب الواطئة تغير كبير في المعاملات الميكانيكية للبوليمر مثل معامل يونك(E) ومعاملات الأخماد (damping factors) عندما يكون البوليمر في الطور المطاطي لكن عندما تكون النسبة الحجمية للمالئات اكبر من20% من المتراكب فأن المالىء سوف لا يؤثر كثيـــرا على قيمـــة (Tg) وإنما يختصر تأثيـــــرها على المعامـــلات الميكانيكيـــة للبوليـــمر (Boluk and Senreiber,1986).

إن الهدف الاساسي من البحث دراسة تأثير درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg) على بعض الخواص الميكانيكية للمواد المتراكبة ذات أساس بوليميري وكذلك تأثير المضافات مثل الزجاج أو بوليمر آخر على المتراكب.

## المواد والجزء العملي

تم تحضير عينات من البوليمر بولي كلوريد الفنايل (PVC) بواسطة اذابة مسحوق البوليمر ( PVC) المنتج من قبل الشركة (Tuhlingen) الالمانية وبنقاوة 99% بواسطة محلول تتراهيدروفيوران (THF) بنقاوة (99.5%) ذي وزن جزيئي 72.11 مول/غرام حيث تم اضافة 8 غرام من مسحوق (PVC) في 20 ملل من المذيب (THF) وتم تحريك المزيج بواسطة قضيب زجاجي. ترك المزيج لمدة 24 ساعة في درجة حرارة الغرفة وبعدها وضع المزيج بعد تصلبه الاولي في فرن لازالة المذيب بدرجة حرارة 100°م ولمدة 4 ساعات.

خلط مسحوق الزجاج (زجاج الصوديوم، 70% $SiO_2$ + 10% $Na_2O$ +2% $B_2O_3$ مع نسب قليلة من أكاسيد أخرى) ذا حجم حبيبي اقل من 125 مايكرون ( تم الحصول عليه بأستخدام مناخل متدرجة) مع مسحوق البوليمر (PVC) لتحضير العينات المتراكبة، حيث تم مزج المسحوقين بشكل جيد و ذلك بوضعهما في علبة

بلاستيكية ورجهما لمدة دقيقتين لضمان تجانس الخليط. ثم اضيف الخليط الى 20 ملل من المذيب (THF) وخلط المزيج بواسطة قضيب زجاجي. ولتجفيف المذيب من العينات وضعت العينات في نفس الظروف الحرارية لتحضير عينات (PVC) وكما هو مبين في الفقرة أعلاه. نسب الخلط للعينات المتراكبة موضحة في الجدول رقم (1) أدناه.

جدول (1): يوضح فيه نسب الخلط الزجاج في المتراكب (PVC /زجاج)

| وزن بولي كلوريد الفنايل (PVC) غرام | وزن الزجاج غرام | نسبة الزجاج في المتراكب % |
|---|---|---|
| 9 | 1 | 10 |
| 8 | 2 | 20 |
| 7 | 3 | 30 |

عينات المتركب بوليمر /بوليمر/زجاج حضرت بواسطة خلط مسحوق البوليمر (PVC) مع مسحوق البوليمر بولي مثيل ميثا اكريليت (PMMA) ومسحوق الزجاج (125) مايكرون. مزج الخليط (نسب الخلط موضحة في الجدول رقم (2)) بعد وضعه في علبة مغلقة ورجها لمدة دقيقتين. أضيف 20 ملل من المحلول (THF) الى هذا المزيج واتبع نفس ظروف المزج والتجفيف كما في تحضير عينات المتراكب (PVC)/ زجاج.

**جدول (2): يوضح فيه نسب الخلط (PMMA) / زجاج / (PVC) في المتراكب.**

| وزن بولي كلوريد الفنايل (PVC) غرام | وزن زجاج بالغرام | وزن مثيل ميثا اكريليت (PMMA) بالغرام | نسبة البوليمر (PMMA) في المتراكب % |
|---|---|---|---|
| 8 | 2 | 2 | 16.6 |
| 8 | 2 | 4 | 28.5 |
| 8 | 2 | 6 | 37.5 |

قطعت العينات لغرض إجراء التحاليل الحرارية الميكانيكية (TMA) على شكل متوازي مستطيلات بالإبعاد ( 4 × 4×18) ملم$^3$. تم صقل الأوجه بواسطة ورق التنعيم لضمان ثبات العينة في حجرة الفحص.

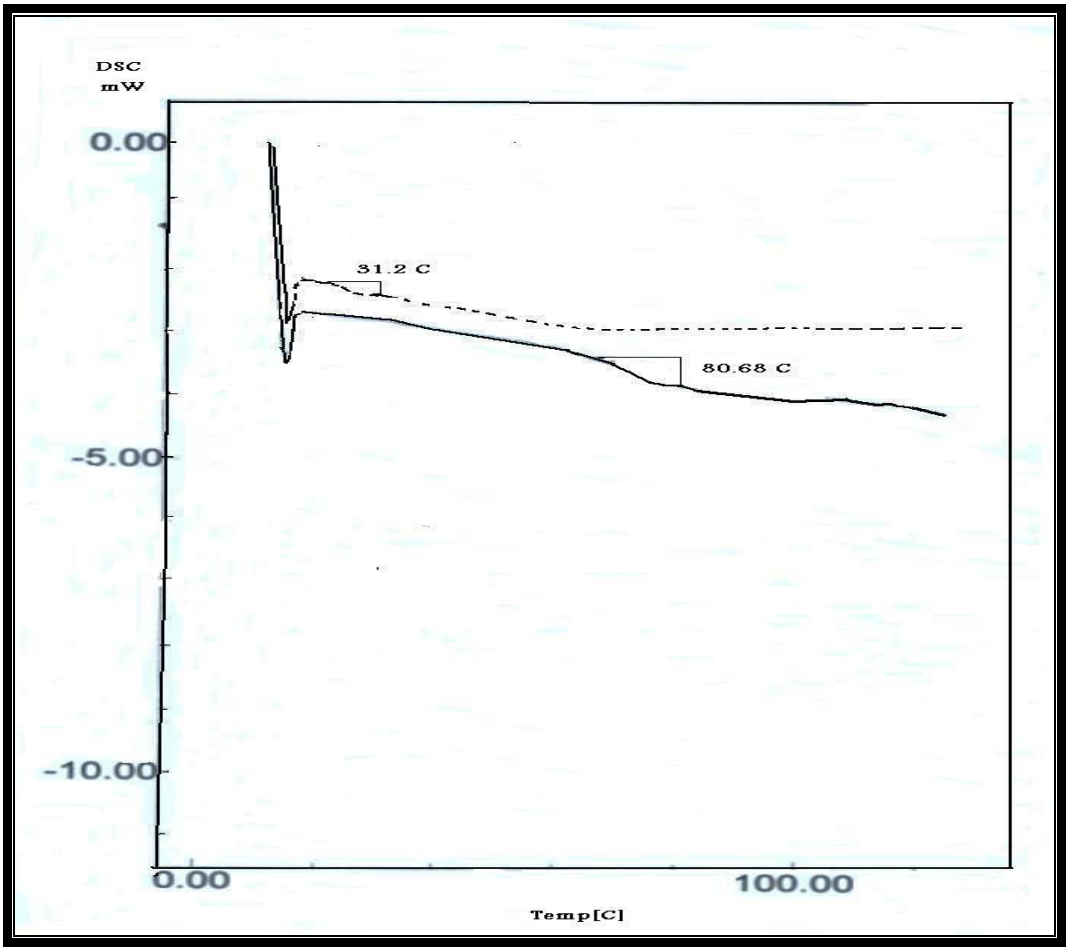
لتحديد درجة حرارة التحول الزجاجي Tg للبوليمر أخذت عينتين وزنهما 10 غرام لكل مسحوق (PVC) غير معامل بالمذيب وأخرى لنفس البوليمر مذابة بواسطة (THF) ومجففة في الفرن بدرجة حرارة 100م ولمدة اربع ساعات، وتم إجراء التحليل التفاضلي المسعري (DSC) لهما بمعدل صعود لدرجة حرارة 10°م لكل دقيقة بواسطة منظومة Shimadzu-Japan(DSC 60).

اختبارات التحليل الميكانيكي الحراري للعينات المتراكبة (نسب الخلط موضحة في الجدول 1 و2) أجريت بواسطة منظومة TMA PT1000 وبمعدل صعود ( 10 )°م لكل دقيقة وتحت تأثيرالنمط الجيبي للضغط المسلط على العينة مقداره (1 نيوتن) وبتردد (0,01 هيرتز).

إن منظومة الفحوص الحرارية (DSC) ومنظومة الفحوص الحرارية الميكانيكية(TMA) موجودة في مختبرات وزارة العلوم والتكنولوجيا.

## النتائج والمناقشة:

نتائج التحليل الحراري المسعري (DSC) للبوليمر بولي كلوريد الفنايل (PVC) لعينتين الاولى ؛ هي لمسحوق البوليمر (PVC) بدون إذابة والثانية لنفس البوليمر بعد الاذابة بواسطة (THF) وتجفيفها حراريا"، أظهرت أن قيمة Tg للعينة الاولى هي (80.6)° م بينما للعينة الثانية هي(31)° م كما هو موضح في الشكل رقم (ا). يمكن تفسير سبب إنخفاض درجة حرارة التحول الزجاجي للعينة الثانية هو وجود بقايا للمذيب بين جزيئات البوليمر لا يمكنها الخروج بسبب تصلب سطح العينة قبل إتمام خروج المذيب بشكل كامل من الداخل، وبقايا المذيب هذه سوف تعمل على تكسير الاواصر البينية بين جزيئات البوليمر(cross linked) وإن وجوده داخل البوليمر ولو بنسب قليلة فأنها تعمل على إضعاف القوى بين الجزيئات وعندها فأن درجة الحرارة اللازمة لتكسير الاواصر ستكون قليلة[Boluk,M.Y,1986].



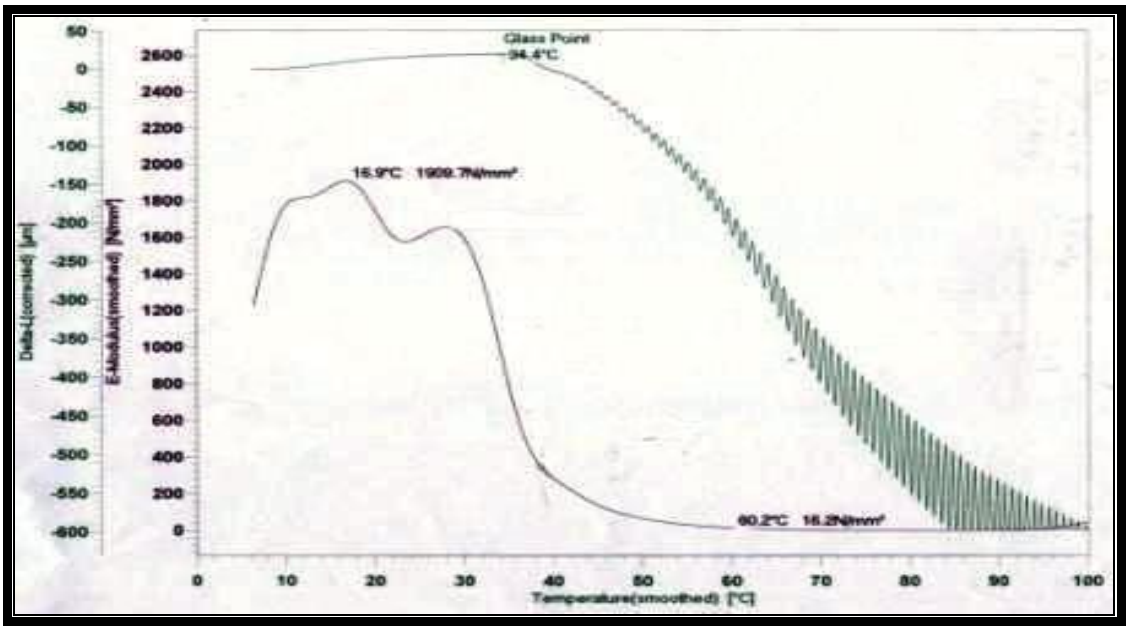

شكل رقم(1):التحليل الحراري المسعري (DSC) أ- لمسحوق البوليمر (PVC) قبل الاذابة( المنحني المستمر Tg=(80.68)°م )
ب- للبوليمر (PVC) بعد تجفيفه من المذيب (THF) المنحني المتقطع Tg =(31.2)°م).

إن اختبار التحليل الميكانيكي الحراري (TMA) للمتراكب بوليمر (PVC) / زجاج كما في الشكل (2) و (3) و (4) يوضح زيادة ملحوظة في درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg ) للبوليمر بسبب وجود الزجاج، وتكون العلاقة طردية عند النسب القليلة للزجاج في البوليمر ولكن عندما تكون النسبة أكبر من 20% فأن تأثير الزجاج يضمحل، وقد لوحظت هذه الظاهرة أيضا من قبل باحثين اخرين عندما يكون المالىء للبوليمر مسحوق صلب وذا حجم حبيبي صغير جدا" [Ai-jun, Z,2001] .

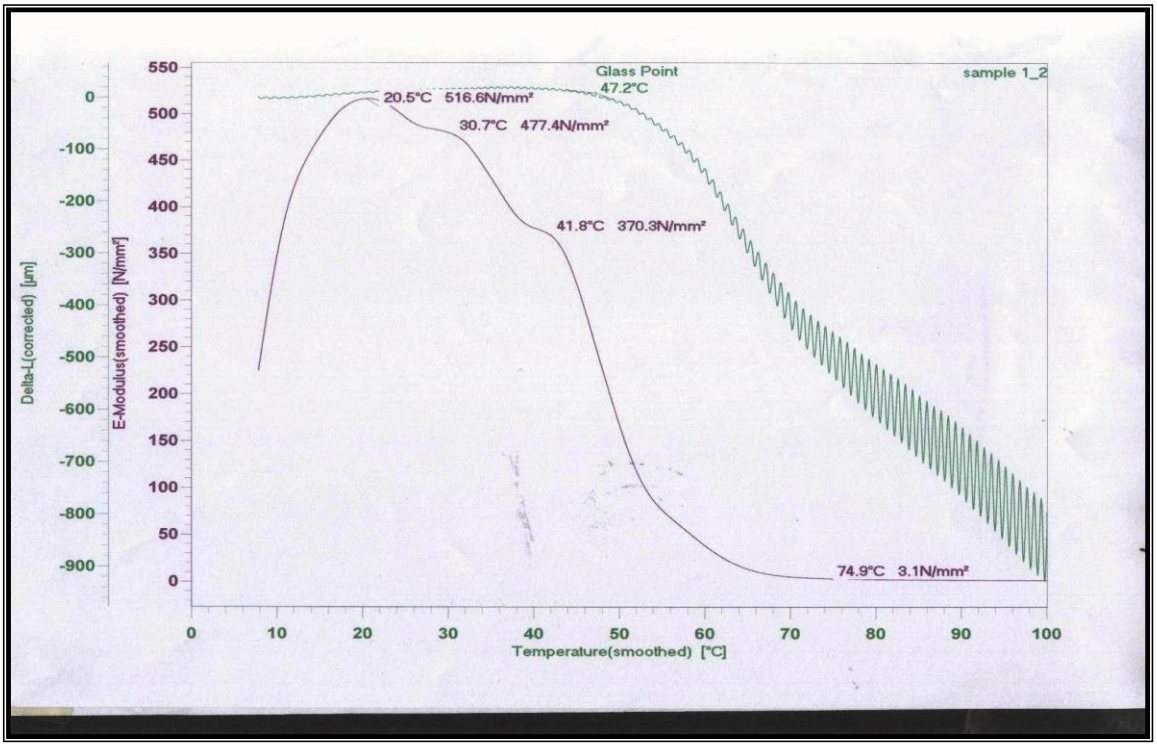
إن الانحدار الشديد لقيم معامل يونك (E) لكل العينات بعد درجة التحول الزجاجي والمترافق مع النقصان الواضح لقيم معامل التمدد الطولي مع زيادة درجة الحرارة؛ يدل على تحول المتراكب من الصفة المرنة (elastic) الى الصفة اللدنة (plastic) مباشرة" حيث أصبحت العينة تعاني انضغاط وانكماش غير مرن بسبب القوة المسلطة عليها خلال الفحص[Sichina,W. J,2000].

في درجات الحرارة المنخفضة نلاحظ صعود كبير في قيم معامل يونك وكذلك زيادة في معامل التمدد الطولي للمتراكبات مع زيادة درجة الحرارة ونستطيع أن نعزو ذلك الى أن الزجاج له معامل تمدد طولي أكبر

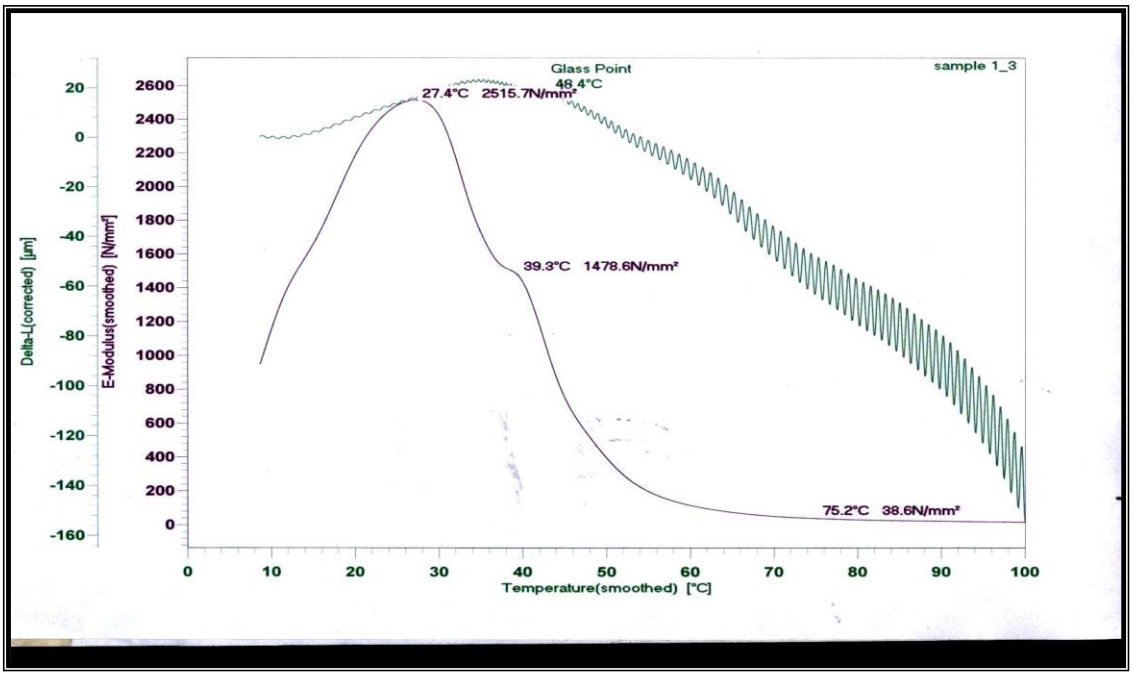
من البوليمر وعند زيادة درجة حرارة الى ما قبل درجة حرارة التحول الزجاجي فأن تأثير عامل التمدد الطولي للزجاج يضمحل. أما ظهور قمم في منحني معامل المرونة (E) عند درجات الحرارة (16.9)°م و (30.7)°م فأنها قد تكون ناتجة من التوتر في أواصر جزيئات البوليمر المحيطة بحبيبات الزجاج.




شكل رقم 2:التحليل الحراري الميكانيكي(TMA) لمتراكب بوليمر (PVC) /زجاج ؛ نسبة الزجاج في المتراكب 10% وتظهر فيه قيمة (Tg=34°C ).

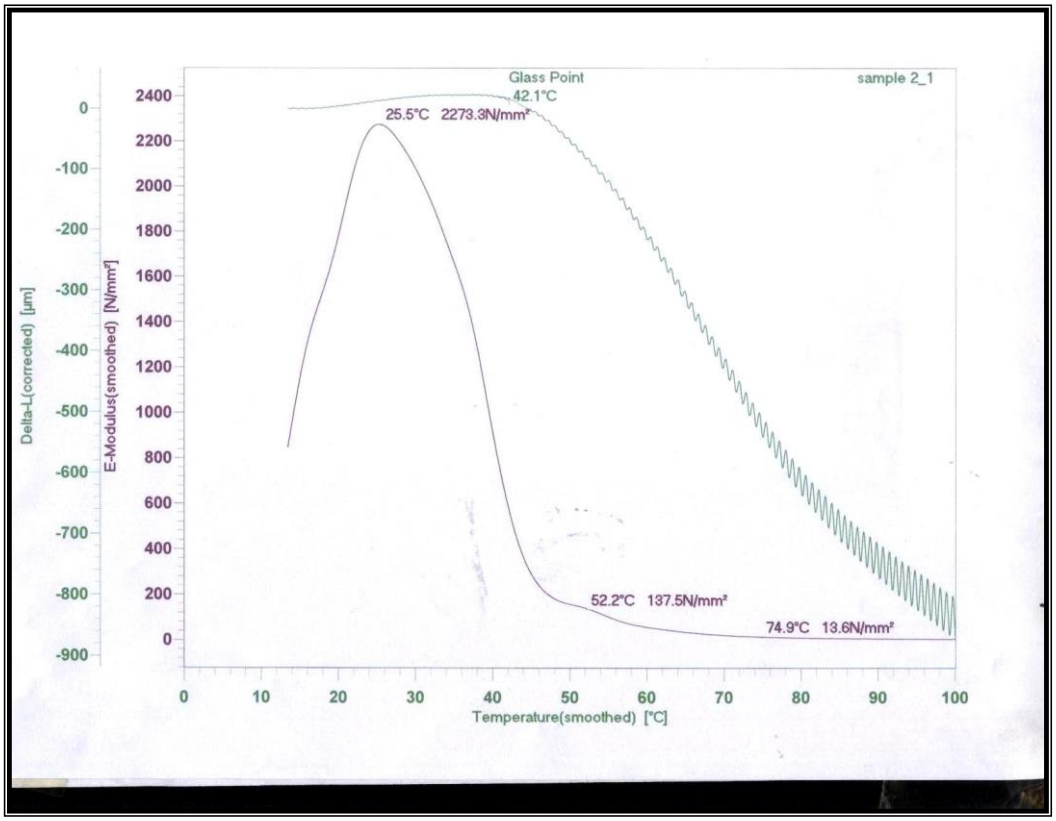



شكل رقم 3:التحليل الحراري الميكانيكي(TMA) لمتراكب بوليمر (PVC) /زجاج ؛نسبة الزجاج في المتراكب 20% وتظهر فيه قيمة (Tg=47.2 °C).

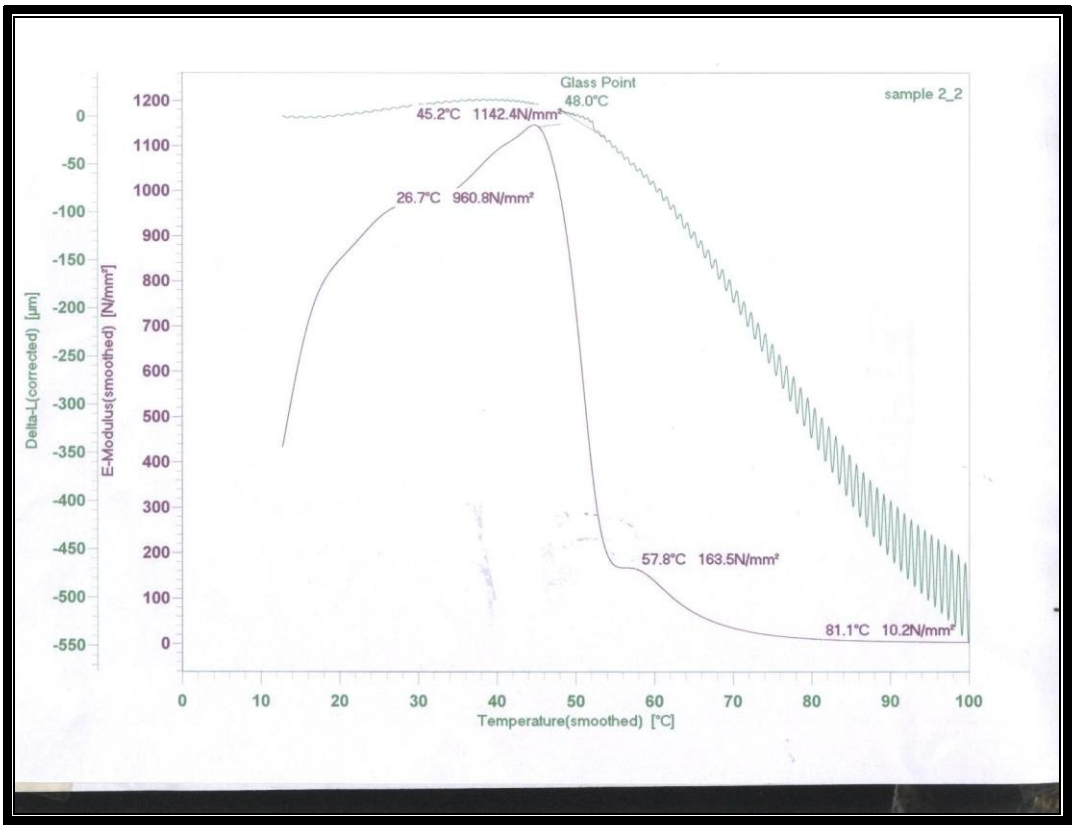



شكل رقم 4:التحليل الحراري الميكانيكي(TMA) لمتراكب بوليمر (PVC) /زجاج ؛نسبة الزجاج في المتراكب 30% وتظهر فيه قيمة (Tg=48.4 ° C).

لدراسة تأثير نتائج إضافة البوليمر بولي مثيل ميثا اكريلات (PMMA) على متراكب (PVC) /زجاج. تم إختيار الخلطة التي تكون فيها نسبة الزجاج 20% وبعد ذلك تم إضافة البوليمر (PMMA).إ ن تأثير إضافة البوليمر (PMMA) الى المتراكب (PVC ) / زجاج يمكن ملاحظته بواسطة منحنيات التحليل الحراري الشكل رقم (5) و(6) حيث تنخفض درجة حرارة التحول الزجاحي Tg لتصل الى (42.1 ° C)عندما تكون نسبة البوليمر بمقدار(16.6%) ثم تعاود في الصعود عندما تكون البوليمر (28.5%) وفي كلا الحالتين فأن المتراكب سوف يمتلك الصفة اللدائنية وذّلك لانخفاض معامل التمدد الطولي و معامل يونك (E) بشكل كبيرمعا" بعد درجة حرارة التحول الزجاجي.

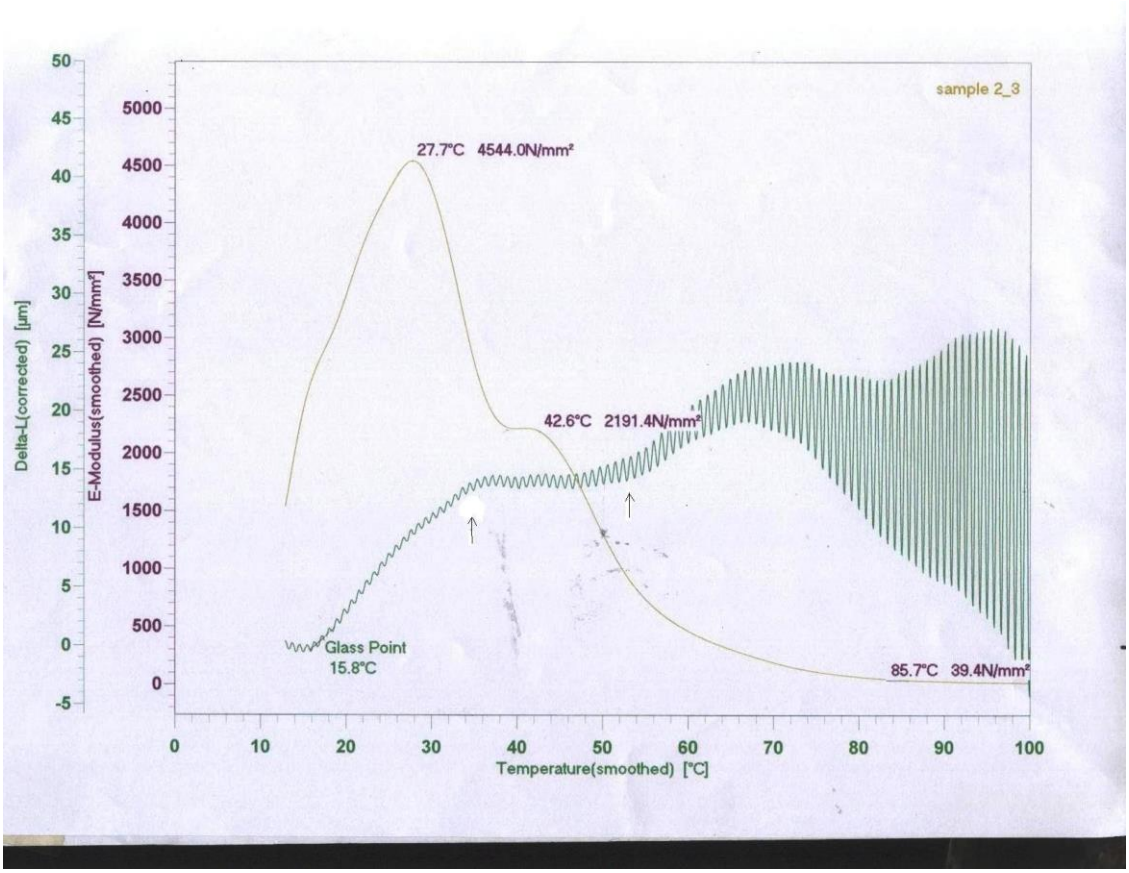



شكل رقم 5:التحليل الحراري الميكانيكي(TMA) لمتراكب بوليمر (PVC) /زجاج مضاف اليه(16.6%) (PMMA).




شكل رقم 6:التحليل الحراري الميكانيكي(TMA) لمتراكب بوليمر (PVC) /زجاج مضاف اليه (28.5%) (PMMA ).

إن التصرف الميكانيكي الحراري عندما تكون نسبة البوليمر(PMMA) في المتراكب بمقدار(37.5%) يظهر بشكل مختلف حيث هناك قيمتين لدرجة التحـــول الزجاجي هي (34)°م و (54)°م من المحتمل ان تشير الاولى الى البوليمر(PVC) والثانية للبوليمر(PMMA) والتي أنخفضت قيمتها من(111)°م الى (54)°م؛ ويعزى هذا الانخفاض الى تأثير المذيب المضاف خلال تحضيرالعينة، الشكل رقم (7). أما بعد درجة التحول الزجاجي فأن المتراكب سوف يمتلك صفة المطاطية حيث يبقى معامل التمدد الحراري شبه ثابت وأنخفاض معامل المرونة (E) ويعود ذلك الى الالتوءات وكذلك ضعف القوى الجزيئية لجزيئات البوليمر(PVC) [Shimadzu,2006].




شكل رقم 7:التحليل الحراري الميكانيكي(TMA) لمتراكب بوليمر (PVC) /زجاج مضاف اليه (37.5%) (PMMA).

## خلاصة الاستنتاجات:

إضافة الزجاج الى البوليمر PVC يؤدي الى زيادة درجة حرارة التحول الزجاجي وانخفاض كبير في معامل يونك (E) بعد درجة حرارة التحول الزجاجي .

المصادر:


Ai-jun, Z.; Sanford, S. S. *Mat. Res. Soc. Symp*., Vol 661 PKK 4.3.1.(2001).

Boluk,M.Y.; Senreiber,H.P. "Polymer compo" 7 (5), 295. (1986).

Herman.E.Mark.; and others Encyclopedia of polymer science and engineering.Vol 5,pp304-308. (1980).

Ojovan,M.I.;Lee,W.E. *J.Phys*, 18, 11507-11520. (2006).

Shimadzu. Thermal Analysis 60 series, Application Data Book, C160-E010. (2006).

Sichina,W. J. "Perkin Elmer instrument". (2000).

The IUPAC Compendium of chemical termon0logy.; 66, 583. (1997).

Varshny.A. Fundamantal of inorganic glass.; Boston, Academic press. (1994).

Xu.W.;Ge.M.;Pan.W.P. Glass polyvinyl chloride Montorillonite nanocomposites. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. Vol 78, p2. (2004).