SEBHA UNIVERSITY JOURNAL OF PURE & APPLIED SCIENCES VOL.22 NO. 3 2023
DOI: 10.51984/JOPAS.V22I3.2720

مجلة جامعة سبها للعلوم البحتة والتطبيقية
Sebha University Journal of Pure & Applied Sciences

Journal homepage: www.sebhau.edu.ly/journal/index.php/jopas

دراسة سلوك خاصية صلادة المواد المركبة من البولي ايثيلين عالي الكثافة عند إضافة أحجام مختلفة من مسحوق حشوة كربونات الكالسيوم الليبية

هناء جمهور[1] و رواد الطاهر الأشهب[2] و ايناس فساطوي[3] و مريم مرغم[4] و امال الفارسي[3] و محمد البوزيدي[1]

[1]المركزالليبي لبحوث اللدائن ،طرابلس، ليبيا
[2]جامعة طرابلس ،طرابلس، ليبيا
[3]المركزالليبي المتقدم للتقنية ،طرابلس، ليبيا
[4] المركز المتقدم الليبي لتقنيا ت اللحام ،طرابلس، ليبيا

الملخص

تم في هذا البحث تحضير مادة مركبة مكونة من راتنج البولي ايثيلين عالي الكثافة (HDPE) ومسحوق خامة كربونات الكالسيوم الليبية كمادة مالئة متوفرة بمدينة ترهونة، ودراسة أثر طحن المسحوق على خاصية الصلادة لأنه يعمل على تحسين الخواص الميكانيكية والحرارية والفيزيائية للمواد المركبة . صخور كربونات الكالسيوم تم تكسيرها يدويا إلى قطع صغيرة، ثم طحنها في طاحونة المطرقة مبدئيا إلى مسحوق خشن حجمه حوالي 1مم، ثم طحنها إلى الحجم الناعم باستخدام طاحونة الطرد المركزي لزيادة المساحة السطحية. ثم بعد ذلك عولج الحجمان بمسحوق مادة بولي ايثيلين جلايكول (PEG) بوصفها مادة رابطة لمادة الملء مع البوليمر و استعملت طريقة البثق والحقن لإنتاج عينات البحث. وكانت النسبة الوزنية لمادة الحشو % (10,20,30). كما أجريت عملية التشخيص للمساحيق والمواد المركبة المنتجة باستخدام أجهزة التحليل الحراري الوزني ، تحليل الأشعة تحت الحمراء، الأشعة السينية و الفحص المجهري الضوئي. كما تم قياس درجة صلادة شور للعينات والمقارنة بينها. فأظهرت نتائج التشخيص للمواد المركبة انه يمكن استخدم مسحوق الخامة الليبي كمادة مالئة للمواد المركبة وذلك من خلال نتائج الأشعة تحت الحمراء حيث كونت روابط قوية مع مادة بولي ايثيلين . وأظهر الفحص المجهري الضوئي أن توزيع وتجانس المساحيق داخل نسيج العينات كان جيدا جدا وخاصة في الحجم الناعم بالمقارنة بالحجم الخشن . أظهرت نتائج صلادة شور للمواد المركبة أنه بزيادة درجة النعومة للمادة المالئة (الحشو) فإن الصلادة تزداد في نطاق من (D 53- 54) مقارنة بنطاق العينة المرجعية (D 50- 49.39) و الحجم الخشن (D 52.6- 51.36).

الكلمات المفتاحية:

صلادة شور
خام كربونات الكالسيوم الليبية
بوليميرالإيثيلين عالي الكثافة(HDPE)
مواد البوليمرات المركبة

Study the Behaviour of Hardness properties at different grain size of Libyan Calcium Carbonate-filled HDPE Composite

Hana jamhoure[1], Rawad AL Taher[2], Enas Fessatwi[3], Maryem Morghem[4], Amaal Salm[3], Mohamed El buzedi[1]

[1]Libyan Polymer research center,Tripoli,libya
[2]Tripoli university, Tripoli,libya
[3]Libyan advanced center technology,Tripoli,Libya
[4]libyan Advanced Occupational Center for Welding Technologies,Tripoli,libya

A B S T R A C T

In this work, raw Libyan calcium carbonate material, which is available in abundant deposit in Tarhuna city, was employed as a filler for HDPE to improve the qualities of the composite material. Calcium Carbonate rocks were manually broken into small pieces, then ground in a hammer mill to a coarse

Keywords:

Shore Hardness
HDPE
Libyan $CaCO_3$ Ore

*Corresponding author:
E-mail addresses: amnagred@gmail.com, (R.AL-Taher) rawaddrd199061@yahoo.com, (E. Fessatwi) e.fessatwi@yahoo.com, (M. Morghem) mariammorgam@yahoo.com, (A. Salm) Amalaltrhonee@gmail.com, (M. El buzedi) melbuzed@yahoo.com

Article History : Received 20 June 2023 - Received in revised form 30 August 2023 - Accepted 02 October 2023

Composite polymer

powder of about 1 mm in size, and then ground to a fine size using a centrifugal mill to increase the surface area. Then, the two volumes were treated with polyethylene glycol (PEG) powder as a binder for the filling material with the polymer, and the extrusion and injection molding technique were used to produce the research samples. The weight percentage of the filling material was (10,20 and 30W%). The diagnostic process for the powders and the composite materials involved thermal gravimetric analysis, infrared analysis, x-rays, and optical microscopy. Results showed that Libyan raw material powder (Calcium Carbonate) can be used as a filler for composite materials due to the strong bonds with polyethylene. Light microscopy showed good distribution and homogeneity in tissue samples prepared. The results of Shore hardness for the composite materials showed that with increasing the degree of softness of the filler material, the hardness increased, reaching from (53 – 54 D) and for the reference sample (49.39- 50 D), as for the coarse size (51.36 -52.6 D).

المقدمة

تستخدم البوليمرات على نطاق واسع وهي مادة غير مكلفة نسبيًا ، ويمكن مقارنتها من حيث الأهمية بالمعادن حيث تظهر تقنيات معالجة جديدة باستغلال تنوع البوليمرات والاستفادة من سهولة تصنيعها في جميع أنواع المنتجات و بالرغم من ازدهار علم البوليمرات نسبيًا مؤخرًا ، إلا أن الناس يحاولون منذ سنوات تخفيض تكلفة و تحسين خواص البوليمرات القديمة باستخدام المواد المالئة حيث تعد البوليمرات جزءًا لا يتجزأ من نمط حياة كل فرد ذلك لتعدد استخداماتها ابتدأ من الأدوات المنزلية الشائعة إلى الأدوات العلمية والطبية المتطورة[1]،[2].

ويعد البولي ايثيلين عالي الكثافة (HDPE) أحد هذه البوليمرات الحرارية المصنوعة من البترول واسعة الاستخدام وذلك لتميزه عن البولي ايثيلين الخطي منخفض الكثافة (LDPE) بكونه أكثر صلابة لارتفاع درجة تبلوره حيث تبلغ نسبة التبلور 90٪ بمقابل نسبة تبلور 40٪ فقط للبولي ايثيلين الخطي منخفض الكثافة، كما أنه يمتلك قوة ضغط جيدة وقوة شد أعلى بأربع مرات من (LDPE) [3].

كما أن الخصائص الميكانيكية له مثل الانكماش ومقاومة التآكل والصلابة تعتمد على درجة التبلور وهي في HDPE أعلى من LDPE و نفاذيته للغازات أقل بكثير من LDPE حيث تبلغ حوالي خمس نفاذية LDPE نظرًا لأنه أقل تشعبًا، وهو من البوليمرات الأكثر استقرارًا ضد الأكسدة بمقارنته مع LDPE. كما أن مقاومة الزحف تكون ملحوظة بشكل أفضل في العينات المصنوعة من HDPE مقارنة بغيره من البوليمرات[4].

يُعرف البولي إيثيلين عالي الكثافة عالميًا على أنه بلاستيك "أكثر أمانًا" عندما يتعلق الأمر بتخزين المياه،الغذاء والدواء حيث يفي HDPE بمتطلبات إدارة الغذاء والدواء الأمريكية (FDA) لتطبيقات الاتصال المباشر بالغذاء. كما أنه يفي بمتطلبات وزارة الزراعة الأمريكية (USDA)، والمؤسسة الوطنية للصرف الصحي (NSF)، ووزارة الزراعة الكندية فيما يتعلق بمتطلبات الاتصال بالأغذية. يوفر البولي إيثيلين عالي الكثافة قابلية معالجة جيدة للقولبة بالحقن والقولبة بالنفخ والعناصر المبثوقة، مما يجعله مادة مفضلة في تصنيع المنتجات مثل العناية الشخصية والحاويات الصناعية المنزلية والزجاجات. نظرًا لعدم وجود تأثير للرطوبة والماء على HDPE، يمكن استخدامه في تطبيقات المياه العذبة والمياه المالحة في جميع أنحاء العالم[5]، [6]. يتزايد استخدام البولي إيثيلين عالي الكثافة مع النمو السريع للصناعات، خاصة صناعات الأنابيب والتعبئة والبناء بسبب المقاومة الكيميائية الممتازة، مقاومته العالية للتآكل، خفة الوزن والثبات الحراري العالي[7]،[8].

وحيث أن كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) هي مادة حشو مستخدمة على نطاق واسع في صناعة البوليمرات بسبب تميزها بالخواص الميكانيكية، والتوصيل الحراري، والأهم من ذلك السعر الاقتصادي المنافس[9]، [10]. فهي تعتبر واحدة من أشهر الحشوات المستخدمة في صناعة البوليمر[11]. ومع ذلك، نظرًا لطبيعتها المحبة للماء فإنها غير متوافقة مع البوليمرات الكارهة للماء مثل HDPE لذلك يتم استخدام مادة لربط البوليمرات بها عند استخدمها كمادة مالئة[7]. حيث يمكن دمج الجسيمات الأكبر من مسحوق كربونات الكالسيوم في البوليمر ولكن الجسيمات الأصغر تكون أفضل من حيث التفاعلات والاندماج داخل المواد المركبة ذلك لأن الجسيمات الأكبر تميل إلى التكتل، مما يؤدي إلى مشاكل في تجانس توزيعها كمادة حشو مما يضعف من أداءها و للتغلب على هذه المشكلة، فإن إحدى أكثر الطرق فعالية لتعزيز الخصائص للمواد المركبة هي المعالجة السطحية للحشو بالطحن و استخدام مادة خافضة للتوتر السطحي(مادة رابطة مناسبة)[12].

كما أن المعالجة السطحية تزيد من قوة الالتصاق بين المادة الأساس و الحشو داخل بنية المواد المركبة[12]. ومن هنا برزت أهمية دراسة استخدام حشوة كربونات الكالسيوم المنتجة من الخامات الليبية بأحجام مساحيق مختلفة ونسب وزنية محددة كمادة مالئة لبوليمر البولي ايثيلين عالي الكثافة حيث تهدف هذه الدراسة لتحسين طرق الإنتاج للمواد المركبة والحصول على خصائص حرارية وميكانيكية وفيزيائية جيدة لهذه المواد بحيث يمكن استخدمها لاحقا في الصناعات المختلفة[13] .

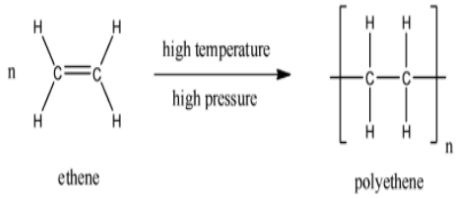
المواد وطرق العمل

1 - المواد المستخدمة :-

- **المادة الأساس (البولي ايثلين الخطي عالي الكثافة) :-**

هو أحد المواد البلاستكية الأوليفينية الاقتصادية إلى حد ما ،المقاومة للتحلل ،سهلة المعالجة والتي لها خصائص ممتازة [7] .

وهو بولي ايثلين الخطي ذو كثافة تتراوح من 0.94- 0.97 جرام /سم^3 ويتراوح وزنه الجزيئي حوالي (250000- 50000جم / مول)[9] و بنيته الجزيئية أساسها الكربون والهيدروجين مع أواصر قليلة وصغيرة من التفرعات التي لديها قوى ترابط أعلى من البولي ايثلين الخطي منخفض الكثافة كما في وحدة تكراره البوليمرية في المعادلة(1):-



المعادلة1: وحدة تكرار البولي ايثيلين الخطي عالي الكثافة (HDPE).

استخدم في هذه الدراسة على شكل حبيبات صغيرة شفافة من شركة سابك السعودية (FE00952) و خصائصه موضحة بالجدول رقم (1).

جدول 1: خصائص البولي ايثلين العالي الكثافة نوع سابك السعودي

Properties الخاصية	**HDPE (SABIC FE00952)**
Density/g.cm^{-3} الكثافة	0.952 (ISO 1183)
Melt flow index g/min معامل الانسياب	0.05 at 190°C and 2.16 kg /(ISO1133)

- **مادة التدعيم (كربونات الكالسيوم)**

عبارة عن صخور الحجر الجيري الطبيعية تم جمعها من الأطراف الشرقية لتلال الجبل الغربي و الذي يعرف بجبل ترهونة والتي تقع في الشمال الغربي من ليبيا.

- **المادة الرابطة** (Compatibilizer Material)

هي عبارة عن مسحوق ابيض اللون من البولي ايثيلين جليكول الخطي نوع (PEG 600) مصنع من قبل شركة نورثهامبتون في المملكة المتحدة (Northampton company in UK) ووظيفته العمل على ربط مسحوق المادة المالئة بالبوليمر .

- مادة الزايلين نوع (P-xylene) استخدم كعامل مساعد لإذابة البولي ايثيلين على شكل سائل بتركيز 99 % من إنتاج شركة (alfa Aears johnson mattey company) وتم التخلص منها بالتجفيف.

2- تحضير النماذج :-

- **تحضير مسحوق كربونات الكالسيوم**

تم تكسير كربونات الكالسيوم الخام بالمطرقة إلى أجزاء صغيرة يدويا ثم طحنها طحنا ابتدائي للحصول على الحجم الخشن بواسطة ماكينة الطحن المطرقية (Hammer Muehle HW1-2008, Germany) للحصول على حجم خشن يتراوح الى 1 مم.

وبعد ذلك استخدم جزء من المسحوق الناتج كغداء لمطحنة الطحن المركزي الدقيق ([Model S100, Retsch GmbH]) حيث كانت سرعة الطحن 500 دورة / دقيقة وكان الزمن المستغرق ساعة واحدة وكان الطحن جافا باستخدام كرات من الحديد(Stainless Steel) ذات أحجام مختلفة لضمان الوصول إلى طحن ناعم و بنسبة وزنية قدرها 1:10 . و تم قياس الحجم الناعم بواسطة جهاز الأشعة السينية[14]،[15].

- **تحضير العينات المركبة :-**

استخدمت طريقة التلدين الحراري المبدئي بإذابة البولي ايثيلين عالي الكثافة (HDPE) في الزايلين عند درجة حرارة 80°C حيث تم إضافة **15مل** من الزيلين و أضيفت المادة الرابطة لمسحوق كربونات الكالسيوم بأوزان مختلفة حسب **الجدول رقم (2)** للحجم الخشن والناعم لصنع عجينة قابلة للفرد يتم تجفيفها لمدة **24 ساعة** عند درجة حرارة 80°C وذلك للتخلص من المذيب [16].

قطعت بعد ذلك العجينة إلى أجزاء صغيرة واستخدمت كغداء لجهاز البثق نوع **(HAAK MiniCTW)** وتمت عملية البثق عند درجة حرارة 150°C وسرعة **50 دورة / دقيقة** وتم الحصول على منتج شبه نهائي قطع إلى أجزاء اصغر واستخدم كغداء لآلة القولبة بالحقن المكبسي نوع **(Xplore12ml)** عند درجة حرارة 160°C وضغط **16 بار** لمدة **12 دقيقة** للحصول على العينات الخاصة بقياس الصلادة حسب المواصفة **رقم (ASTM D2240 ,ISO 868)**[4]،[17].

شكلت أفلام رقيقة للمواد المركبة بواسطة الكبس الهيدروليكي على الساخن عند درجة حرارة 180°C وضغط **10 بار** و زمن قدره **10 دقائق** والشكل (1)يوضح شكل العينات المشكلة لاختبارات.

شكل1 : عينات الاختبار (فلم رقيق اقل من 0.5 مم،وشكل مستطيل لإختبارالصلادة حسب المواصفة رقم (ASTM D2240 ,ISO 868)).

جدول 2 : النسب الوزنية للمكونات الداخلة في تركيب المواد المركبة

Composite name المركبة	**HDPE w%**	**Powder ($CaCO_3$) w%**	**Compatibilizer w%**
1-Pure HDPE	100	0	0
2- HDPE/ $CaCO_3$ (10 coarse)	90	10	0
3- HDPE/ $CaCO_3$ (20 coarse)	80	20	1
4- HDPE/ $CaCO_3$ 30coarse)	70	30	1
5- HDPE/ $CaCO_3$ (10 fine)	90	10	1
6- HDPE/ $CaCO_3$ (20 fine)	80	20	1
7- HDPE/ $CaCO_3$ (30 fine)	70	30	1

3 - توصيف المسحوق المحضروالمواد المركبة :-

بعد عمليات التحضير والتجهيز للعينات تم إجراء عمليات التوصيف لها حيث استخدمت الأفلام والقطع الصغيرة لإجراء عمليات التوصيف باستخدام الأجهزة الآتية :

أ- الأشعة تحت الحمراء (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

يستخدم جهاز الأشعة تحت الحمراء للتعرف على نوع الروابط بين الذرات في المركبات الكيمائية المختلفة وفي هذا البحث استخدمت أفلام اللدائن المشكلة باستخدام الكبس الحراري لهذا الغرض حيث تم اختبار عينة مرجعية وعينة من كل خلطة مركبة فكان العدد الإجمالي **7 عينات** ثلاث منها للحجم الخشن وثلاث

للحجم الناعم و عينة مرجعية نسبة المادة المالئة بها صفر و تم إجراء الاختبار بالمركز الليبي لبحوث البلازما بالجهاز نوع **(Thermo Scientific Nicolet iS10)** .

اجري القياس عند أطوال موجية تراوحت من (**400-4000** سم$^{-1}$) لنطاق **العينات (Absorption Band) وعند دقة قياس (4**سم$^{-1}$) .

ب- الأشعة السينية (X-Ray diffraction analysis)

من أجل فهم التركيب الكيميائي والتركيب البلوري لمركب مسحوق كربونات الكالسيوم وقياس نعومة الطحن تم تسجيل أنماط (**XRD**) في درجة حرارة الغرفة باستخدام مقياس انحراف الأشعة السينية نوع (**PW 1800 of M/s Philips NV, Holland 1800)** بمركز أبحاث البترول، طرابلس ، حيث التقطت جميع مخططات حيود الأشعة السينية بإشعاع CuKα أحادي اللون (λ = 1.5418 Å) عند 40 كيلو فولت و 20 ملي أمبير مع الحفاظ على سرعة مسح 5 درجات / دقيقة و زاوية الانعراج (2θ) تراوحت من 5° - 70° درجة.

وكذلك لدراسة المواد المركبة البوليمرية المحضرة من **HDPE/CaCO3**، فقد استخدم تقنية حيود الأشعة السينية **(XRD)**،وذلك لأنها متعددة الاستخدامات وغير مدمرة، كما أن الأشعة السينية أحادية اللون تطبق من أجل تحديد المسافة البينية بين الجزيئات لأي مادة غير معروفة.

ج- الفحص المجهري الضوئي(Optical Microscope Inspection)

تم إجراء اختبار مورفولوجيا لبولي ايثلين عالي الكثافة (HDPE) وكذلك للمواد المركبة من **HDPE/CaCO3** باستخدام الأفلام للحجم الناعم والخشن حيث تم التقاط الصورة بواسطة المجهر الضوئي نوع

(HST 402-AW made by Jinan Hensgrand instrument CO.;Ltd)

د- التحلل الحراري (Thermal Decomposition analysis)

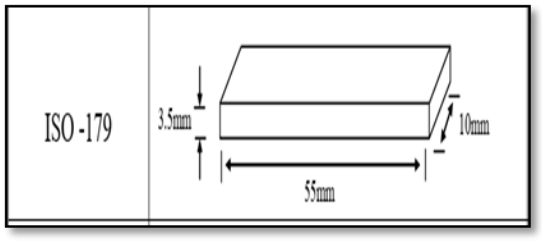
تم إجراء التحليل الحراري الوزني من أجل دراسة الثبات الحراري للعينات المركبة المحضرة باستخدام جهاز التحليل الحراري نوع **(Goloble mr Solution BAXT-TGA101)** للمساحيق المالئة ومقارنتها بعينات مواد مالئة مرجعية مصنعة وكذلك أجري للمواد المركبة و تم مقارنتها بالعينة الأصلية الخالية من المادة المالئة للحجم الخشن والناعم بدرجة حرارة **25**°C إلى **600**°C ومعدل تسخين °C **20 درجة مئوية / دقيقة** في جو من النيتروجين. حيث تم الحصول على المنحنى الطبيعي ومنحنى مشتق لنتيجة التحليل الحراري الوزني (TGA) للمساحيق وللمواد المركبة من **HDPE/CaCO3** وللعينة المرجعية لـ**HDPE** .

4-اختبار الصلادة(Shore Hardening D) :-

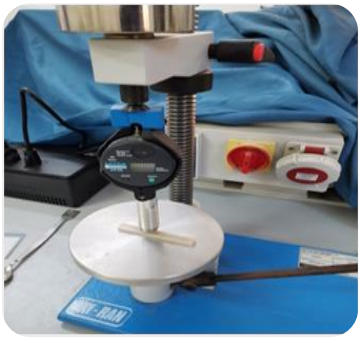
تم قياس صلادة شور (Shore Hardening D) لعدد 5 عينات مرجعية من بوليمر البولي ايثلين الخطي عالي الكثافة نوع سابك في مناطق مختلفة من العينة وعلى مسافة 0.8مم وذلك حسب مواصفات الاختبار **رقم (D2240 /ISO 868)** و قياس الصلادة للمواد المركبة لعدد 5 عينات من كل نسبة خلطة بنفس طريقة العينات المرجعية وكانت الطريقة المعتادة هي بتسليط حمل 1كجم على العينة وإرخاء عتلة الجهاز لعمل غرزه على سطح العينات و تسجيل **أقصى قراءة لصلادة شور D** مباشرة من قراءة المقياس الرقمي حيث أن نتائج الصلادة **هي متوسط 5 قراءات مأخوذة من كل نسبة خلط محضرة** من العينات المرجعية و المواد المركبة. استخدم مقياس صلادة شور D نوع (Ray-Ran Machain، الموديل RR / B550 ، صنع المملكة المتحدة) ، انظر الشكلين 2 ، 3.

تم إجراء الاختبار في درجة حرارة الغرفة وتم حساب متوسط القيم باستخدام العلاقة:-

متوسط الصلادة = مجموع متوسط خمس قراءات لكل عينة / 5



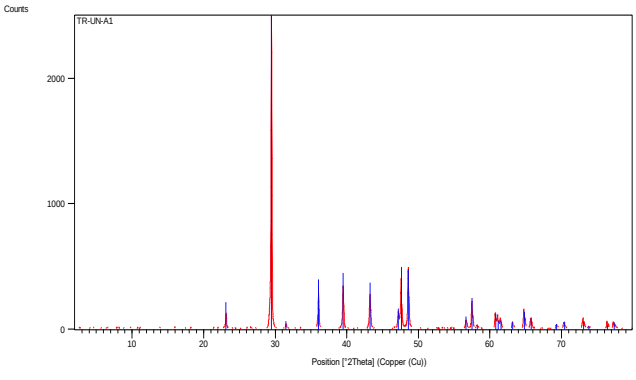
شكل 2: الأبعاد القياسية لاختبار الصلادة



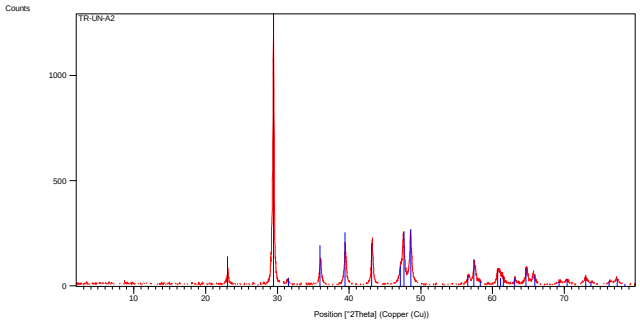
شكل3 : جهاز اختبار صلادة شور

النتائج والمناقشة :-

أ- ظهرت نتائج الفحص باستخدام الأشعة السينية أن خامة كربونات الكالسيوم لمدينة ترهونة هي عبارة عن عينة نقية ولا تحتوي على أي أطوار أخرى عند الطحن الخشن وكذلك الناعم كما هو موضح في الشكل (4-5) :-

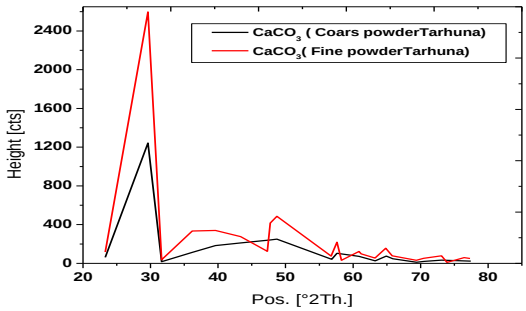


شكل4 : مخطط الأشعة السينية للحجم الخشن لمسحوق كربونات الكالسيوم المحضر .



شكل5: مخطط الأشعة السينية للحجم الناعم لمسحوق كربونات الكالسيوم المحضر

كما أنه عند مقارنة الحجمان من حيث إمكانية الاستخدام والتغير في الخصائص الناتجة عن طريقة الطحن المركزي وتحت نفس الظروف المستخدمة في الدراسة أتضح لنا توسع في أنماط الأشعة السينية المسجلة للمسحوق للحجم الناعم بالمقارنة مع أنماط الأشعة السينية للحجم الخشن مما يدل على أن عملية الطحن باستخدام طاحونة الطرد المركزي أدت إلى على زيادة المساحة السطحية للمسحوق الناعم مما جعلته أكثر ملائمة لعمليات الخلط والامتزاج مع البوليمرات كما هو موضح في شكل (6)[18]، [15].



شكل6 : مخطط مقارنة الأشعة السينية للحجم الناعم والخشن لكربونات الكالسيوم المحضر .

كما أظهرت النتائج أن الحجم الحبيبي للمسحوق الناعم المحضر كان (73نانو متر) وذلك من خلال الحسابات باستخدام طريقة شيرر المعدلة [19]حسب المعادلة :-

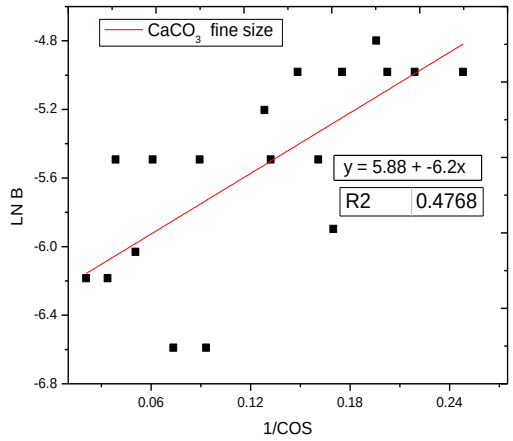
$$\ln B = \frac{\ln k}{l.\cos\theta} = \ln k\lambda + \ln 1/\cos\theta$$

حيث:

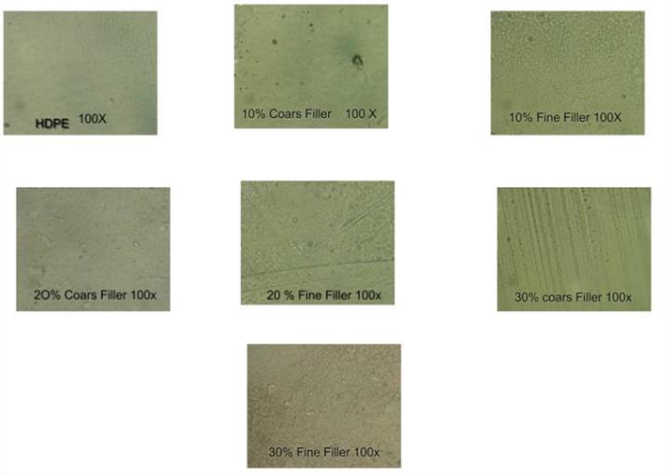
ثابت شيرر k = 0.94 ، B العرض الكامل عند نصف الحد الأقصى (FWHM)، الطول الموجي لأشعة السينية λ، وθزاوية براج.

حيث تم رسم الدالة lnB بدلالة ln1/cosθ وحساب الحجم الحبيبي من (Intercept) باستخدام المعادلة:-

$$B = e^{ln(\frac{k\lambda}{L})} = k\lambda/L$$

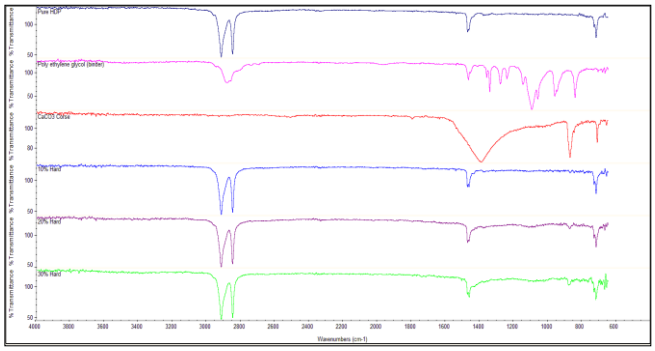


شكل 7: حساب الحجم الحبيبي باستخدام معادلة شيرر المعدلة .

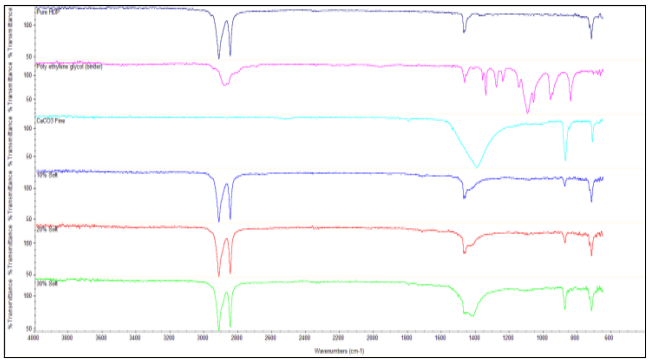


شكل8: صور الفحص المجهري تبين توزيع المادة المالئة داخل البوليمر

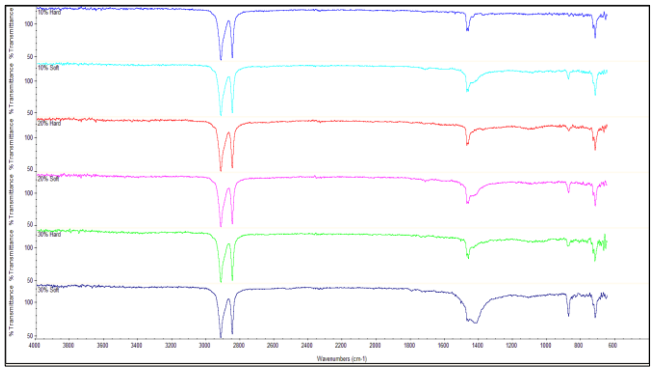
ب- أظهرت نتائج الفحص المجهري لأفلام المعدة من الخلطات المختلفة أن توزيع الجسيمات كان بنية موحدة نسبيًا عند استخدام مسحوق كربونات الكالسيوم بالأحجام الناعمة والخشنة حيث تميزت بعدم وجود تكتلات واضحة غير متناسبة مع بنية المادة الأساس(HDPE) و كون الحجم الناعم تكوين عنقودي دقيق نتج عنه تكوين مسارات ترشيح دقيقة من جسيمات $CaCO_3$ في بنية المادة الأساس لخلطات $HDPE/CaCO_3$ ويظهر ذلك بوضوح في إضافة النسبة الوزنية 30% من الحجم الناعم لمسحوق كربونات الكالسيوم (CaCO3) كما موضح بالشكل (8) .



شكل9 : مخطط الأشعة تحت الحمراء لنسب خلط المسحوق الناعم مقارنة بالبولي ايثيلين (HDPE)ومادة الربط(PEG).



شكل 10: مخطط الأشعة تحت الحمراء لنسب خلط المسحوق الخشن مقارنة بالبولي ايثيلين (HDPE)ومادة الربط(PEG).



شكل (11) مخطط الأشعة تحت الحمراء لنسب خلط المسحوق الناعم مقارنة بالحجم الخشن.

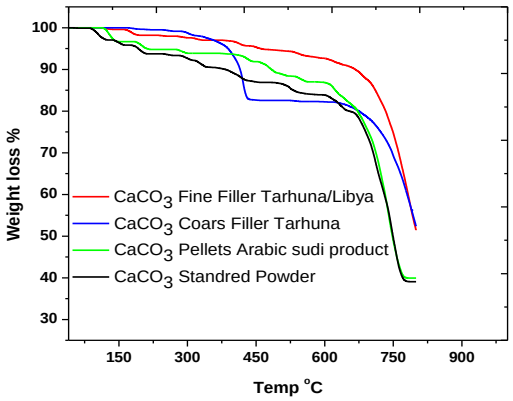
ج- توضح الأشكال من (9-10) الروابط للعينة المرجعية HDPE و لخلطات عينات المواد المركبة من $HDPE/CaCO_3$ عند إضافة الحجم الناعم والخشن حيث أن أهم المجموعات الوظيفية للعينة المرجعية موضحة في الجدول رقم (3):-

جدول 3 : المجموعات الوظيفية للعينة المرجعية

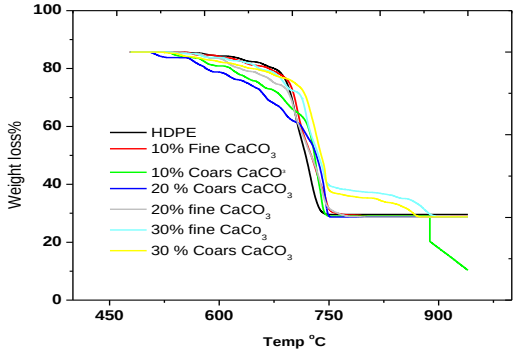
Wave number (cm^{-1}) رقم الموجة ($سم^{-1}$)	Functional group (المجموعة الوظيفية)
2922-2848.16	C-H Stretch (as) and (a)
3438.1	O-H Strecth Alcohol
2960.92	C-H Stretch asymmetric
2863.4-2922.52	CH Stretch
2722.89	H-C=O Stretch Aldehyde
1626.99	C=C Stretch Alkenes
1377.65-1460.40	C-H Bonded Alkan
1166.51	C-O Stretch ◦3 alcohols
973.65-998.04	C=C-H Bend Alkene

أما في حالة مزيج المواد المركبة $HDPE/CaCO_3$ ذات الحشو الناعم والخشن فقد ظهرت قيم جديدة لامتصاص الأشعة تحت الحمراء، بمقارنتها بالمواد المركبة للحجم الخشن فإن يمكن أن نلاحظ قوة ترابط المزيج في الحجم الناعم بالنظر الى اتساع وقوة امتصاص الأشعة الحمراء حيث ازدادت كلما كانت مادة الحشو أنعم ويعود ذلك إلى قوة الرابطة الهيدروجينية في أطوار خلطات مسحوق الناعم المقاومة للحرارة في وجود مادة الربط (PEG)[20][9].

د- يُظهر منحنى التحليل الوزني الحراري للمسحوق الناعم مرحلة واحدة بين (650-800°C) درجة مئوية أما بالنسبة للمنتج السعودي والعينة المرجعية لشركة (AVONCHEM Chemical united kingdom)فتظهر أيضا مرحلة وحدة بين (600 -800°C) أما الحجم الخشن يمر بمرحلتين حيث يتناقص الوزن عند منطقة بين (450-600 °C) و المرحلة الأخرى عند درجة (600 - 800°C) أي أقل بالمقارنة مع الحجم الناعم ومن ذلك نستنتج أن مسحوق كربونات الكالسيوم ترهونة المحضرة بطريقة الطرد المركزي للحجم الناعم أعلى مقاومة للحرارة وأكثر ثابت وجودة من الحجم الخشن والمنتجات الأخرى وبالتالي فإن درجة الطحن تؤثر في الخواص الحرارية للمادة المالئة و مدى ملائمتها لإستخدام مع البوليمرات انظر شكل (12).



شكل12: يوضح التحليل الحراري الوزني لمسحايق خام ترهونة ($CaCO_3$) مقارنة بمسحوق مرجعي من شركة (AVONCHEM Chemical united king doom) و حبيبات ذات إنتاج سعودي تستخدم بالسوق المحلي.



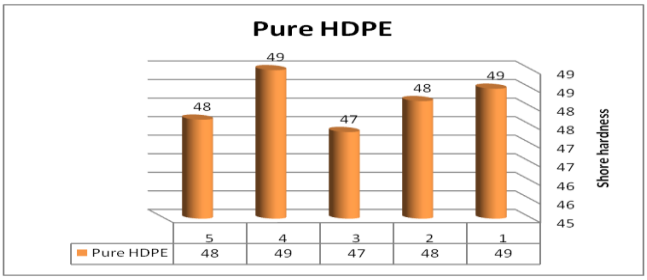
شكل13: يوضح التحليل الوزني لنسب الخلط للمواد المركبة $HDPE/CaCO_3$ مقارنة بالعينة المرجعية (HDPE) .

يُظهر منحنى التحليل الوزني الحراري بشكل (13) مقارنة بين العينة المرجعية لي (HDPE) و نسب الخلط للمواد المركبة **$CaCO_3$ / HDPE** مرحلة واحدة للمواد المركبة وأن زيادة نسب الخلط مع استخدام الحجم الناعم للمادة المالئة يزداد الاستقرار الحراري بشكل كبير وبمجرد وجود المزيد من جزيئات المسحوق الناعم فإنها تعمل على تحسين نقل الحرارة داخل المادة الأساس (**HDPE**) وذلك ناتج عن قابلية امتصاص المادة المالئة بالحجم الناعم للحرارة بشكل أفضل من الحجم الخشن وكنتجة للتوزيع المتجانس المشار له في التحليل المجهري وهذا سيجعل المواد المركبة تتحلل حراريا عند درجة حرارة أعلى من البولي ايثيلين لوحده.

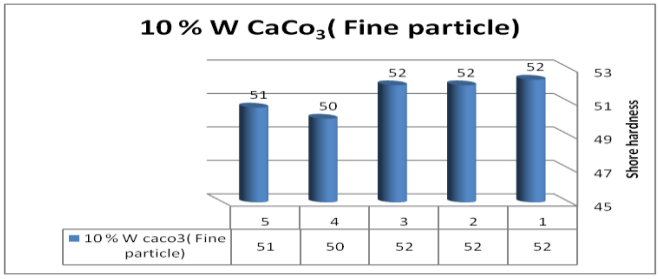
هـ- الأشكال (14-20) تمثل نتائج صلادة شور (Shore D) لـ HDPE النقي وخلطات المواد المركبة $HDPE/CaCO_3$ بنسب مختلفة حيث يلاحظ ازدياد

في قيم صلادة الـHDPE بزيادة نسبة المادة المالئة. كما لوحظ أن متوسط قيمة صلابة Shore D ~ لـ HDPE النقي تكافئ D 48.13، و بينما تراوحت من (D 52.6- 51.36) للمواد المركبة المكونة من مادة الحشو ذات الحجم الخشن و ازدادت بنطاق الحجم الناعم فكانت بين (D 53- 54) للمواد المركبة من HDPE/$CaCO_3$.

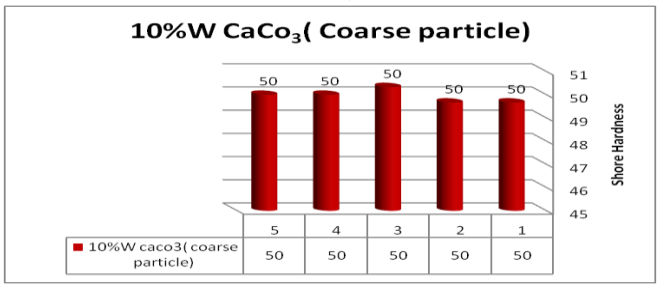
و هذا يشير إلى أن الصلادة تتزايد مع زيادة نعومة حجم المادة المالئة ، وفي نفس الوقت يجعل المواد المركبة ذات الحشوات الناعمة أكثر صلادة وأقل استطالة واقل مقاومة للصدم وهذا ناشئ عن ضعف التبلر للأطوار الفردية .



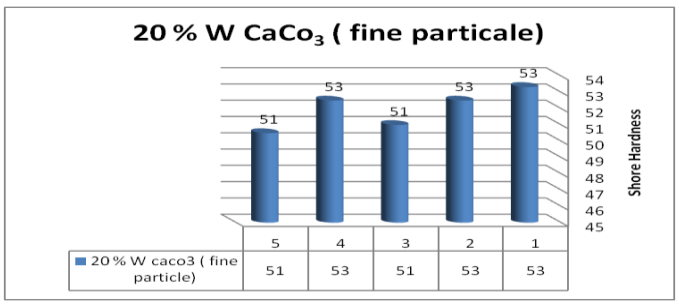
شكل 14:- يبين متوسط قراءات لـ5 عينات مرجعية من (HDPE).



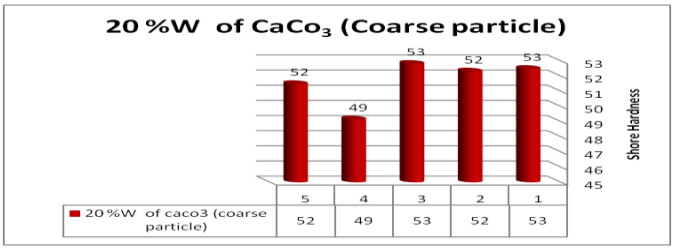
شكل15 : يبين متوسط قراءات صلادة شورل5عينات HDPE/$CaCO_3$ نسبة إضافة 10 % من المسحوق الناعم (fine particle).



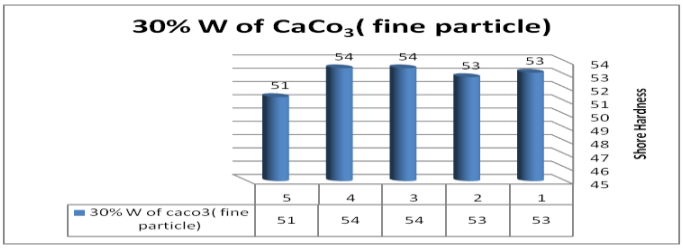
شكل16 : يبين متوسط قراءات صلادة شورل5عينات HDPE/$CaCO_3$ نسبة إضافة 10 % من المسحوق الخشن (Coarse particle).



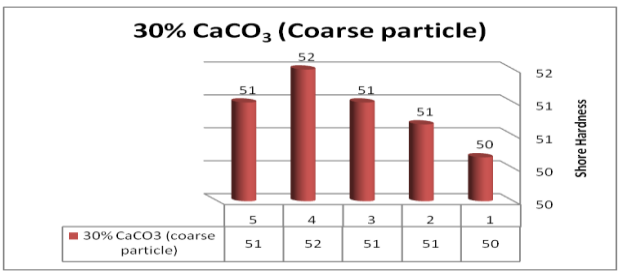
شكل17:يبين متوسط قراءات صلادة شورل5عينات HDPE/CaCO3 نسبة إضافة 20% من المسحوق الناعم (fine particle).



شكل18:يبين متوسط قراءات صلادة شورل5عينات HDPE/$CaCO_3$ نسبة إضافة 20 % من المسحوق الخشن (Coarse particle).



شكل19:يبين متوسط قراءات صلادة شورل5عينات HDPE/$CaCO_3$ نسبة إضافة 30 % من المسحوق الناعم (fine particle).



شكل20:يبين متوسط قراءات صلادة شورل5عينات HDPE/$CaCO_3$ نسبة إضافة 30 % من المسحوق الخشن (Coarse particle).

الاستنتاج :-

1- أظهرت نتائج الطحن جودة المسحوق المحضر من خام كربونات الكالسيوم لليبية ونقاوة خامة ترهونة حيث تم رصد نطاق طوركربونات الكالسيوم دون رصد أي نطاق شائبة أخرى عند الحجم الناعم والخشن كما أظهرت نتائج الأشعة السينية زيادة المساحة السطحية للحجم الناعم مما يجعلها أكثر ملائمة للإستخدام كمادة مالئة للبوليمرات وخاصة لـ (HDPE) .

2- أظهرت نتائج الفحص الوزني الحراري جودة ومقاومة المسحوق الناعم للحرارة بالمقارنة مع المنتج السعودي المستخدم بالسوق المحلي والمسحوق المنتج من شركة (BDH) والحجم الخشن المحضر.

3- أظهرت نتائج الفحص المجهري عدم وجود تكتلات بالحجمين الناعم والخشن حيث عملت المادة الرابطة البولي ايثين جلايكول (PEG) على زيادة تغلل والتصاق المسحوق بنسيج البوليمر المستخدم وكان تأثير الحجم الناعم أكثر إيجابية في التجانس لوحدة البنية الأساسية للخلطات وازداد بزيادة نسبة الإضافة الوزنية لمسحوق كربونات الكالسيوم الأكثرنعومة .

4- تزداد صلادة المواد المركبة بزيادة النسبة الوزنية لحجم المادة المالئة كما أن حجم الطحن له تأثيرواضح حيث يتناسب طرديا مع صلادة شور أي انه كلما كان الحجم أكثر نعومة فإن صلادة شور تزادد حيث وجد أن صلادة عينة البولي ايثلين الخطي (HDPE) حوالي (D 45.67) ووصلت إلي حد نطاق أقصى قيمة عند 30 % بالمائة من وزن المادة المالئة الناعمة حتى بلغت (54D)بنسبة زيادة قدرها (18.24%) كما يتضح في الأشكال رقم (14-20).

شكروتقدير

نشكر الله أولا على توفيقه لنا لإظهار هذا البحث بالوجه الذي هو عليه الآن . كما نقدم جزيل الشكر والتقدير إلى الأخوة بالمراكز البحثية اللذين ساعدونا في إجراء بعض الاختبارات ونخص بالذكر المركز الليبي لأبحاث البلازما (السيدة وداد الأكرش) والمعهد الليبي لبحوث النفط والسيدة (ملاك الذغستاني) وكافة الأهل والأصدقاء اللذين بتشجعهم تخطو قدما و تزدان مخرجاتنا البحثية.

المراجع :-

[1]- C. Hongzhen, Y. Keyan, and Y. Weiming, "Effects of calcium carbonate on preparation and mechanical properties of wood/plastic composite," *Int. J. Agric. Biol. Eng.*, vol. 10, no. 1, pp. 184–190, 2017, doi: 10.3965/j.ijabe.20171001.2707.

[2]- V. K. Patel, R. Kant, P. S. Chauhan, and S. Bhattacharya, "Introduction to Applications of Polymers and Polymer Composites," *Trends Appl. Polym. Polym. Compos.*, pp. 1–6, 2022, doi: 10.1063/9780735424555_001.

[3]- G. Madhu, H. Bhunia, P. K. Bajpai, and V. Chaudhary, "Mechanical and morphological properties of high density polyethylene and polylactide blends," *J. Polym. Eng.*, vol. 34, no. 9, pp. 813–821, 2014, doi: 10.1515/polyeng-2013-0174.

[4]- Ł. Majewski and J. W. Sikora, "Mechanical properties of polyethylene filled with treated neuburg siliceous earth," *Czas. Tech.*, vol. 8, pp. 59–72, 2018, doi: 10.4467/2353737xct.18.115.8890.

[5]- X. Shi, J. Wang, and X. Cai, "Preparation and characterization of CaCO3/high density polyethylene composites with various shapes and size of CaCO3," *Int. Polym. Process.*, vol. 28, no. 2, pp. 228–235, 2013, doi: 10.3139/217.2695.

[6]- R. H. Elleithy, I. Ali, M. AlhajAli, and S. M. Al-Zahrani, "High density polyethylene/micro calcium carbonate composites: A study of the morphological, thermal, and viscoelastic properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 117, no. 4, pp. 2413–2421, 2010, doi: 10.1002/app.32142.

[7]- B. Kusuktham, "Mechanical Properties and Morphologies of High Density Polyethylene Reinforced with Calcium Carbonate and Sawdust Compatibilized with Vinyltriethoxysilane," *Silicon*, vol. 11, no. 4, pp. 1997–2013, 2019, doi: 10.1007/s12633-018-0020-0.

[8]- S. Rajan, K. Marimuthu, C. Balaji Ayyanar, A. Khan, S. Siengchin, and S. Mavinkere Rangappa, "In-vitro cytotoxicity of zinc oxide, graphene oxide, and calcium carbonate nano particulates reinforced high-density polyethylene composite," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 18, pp. 921–930, 2022, doi: 10.1016/j.jmrt.2022.03.012.

[9]- S. M. Zebarjad, S. A. Sajjadi, M. Tahani, and A. Lazzeri, "A study on thermal behaviour of HDPE/CaCO3 nanocomposites," *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, vol. 17, no. 1–2, pp. 173–176, 2006, [Online]. Available: www.journalamme.org

[10]- A. A. Mohammed and Wang Jikui, "Properties of Nano Calcium Carbonate Reinforced," *J. Polym. Text. Eng.*, vol. 3, no. 3, pp. 1–10, 2016, doi: 10.9790/019X-03030110.

[11]- Z. Yang, H. Peng, W. Wang, and T. Liu, "Crystallization behavior of poly(ε-caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, no. 5, pp. 2658–2667, 2010, doi: 10.1002/app.

[12]- B. Haworth and S. Jumpa, "Extensional flow characterisation and extrusion blow moulding of high density polyethylene modified by calcium carbonate," *Plast. Rubber Compos. Process. Appl.*, vol. 28, no. 8, pp. 363–378, 1999, doi: 10.1179/146580199101540529.

[13]- كامل .و, "No TitleEffect of some mechanical properties on polyethelen - bentonite composite," *مجلة كربلاء العلمية ،العدد الثاني عشر*, vol. المجلد الر, pp. 85–97, 2014.

[14]- N. Hassine, E. M. Zindah, and H. Jamhour, "Measurement of Mechanical Properties of Re-Cycled Waste Refractory Brick Abstract :," no. 20, pp. 31–48, 2019.

[15]- C. C. Koch and Y. S. Cho, "Nanocrystals by high energy ball milling," *Nanostructured Mater.*, vol. 1, no. 3, pp. 207–212, 1992, doi: 10.1016/0965-9773(92)90096-G.

[16]- M. E. No TAbdellah Ali, S.F., Moustafa, A.S. & El-Rafey, "Characteristics and performance of high-density polyethylene, calcium carbonate particles and polyethylene maleic anhydride nanocomposites. Polym. Bull.," *Polym. Bull.*, vol. pringer Na, no. https://doi.org/10.1007/s00289-023-04802-9itle, 2023.

[17]- B. Haworth and S. Jumpa, "Extensional flow characterisation and extrusion blow moulding of high density polyethylene modified by calcium carbonate," *Plast. rubber Compos.*, vol. 28, no. 8, pp. 363–378, 1999.

[18]- H. U. Zaman and M. Beg, "Effect of CaCO3 contents on the properties of polyethylene nanocomposites sheets," *Fibers Polym*, vol. 15, 2014, doi: 10.1007/s12221-014-0839-y.

[19]- A. Monshi, M. R. Foroughi, and M. R. Monshi, "Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD," *World J. nano Sci. Eng.*, vol. 2, no. 3, pp. 154–160, 2012.

[20]- Y. Wu *et al.*, "Engineering cartilage substitute with a specific size and shape using porous high-density polyethylene (HDPE) as internal support," *J. Plast. Reconstr. Aesthetic Surg.*, vol. 63, no. 4, pp. e370–e375, 2010.