مجلة القادسية للعلوم الصرفة المجلد 17 العدد 1 سنة 2012
ناظم عبد الجليل / ثامر سلمان / حميد عبد الرزاق / وائل عبد السلام ISSN-1997-4290

دراسة الخواص الميكانيكية لبوليمر البولي اثيلين عالي الكثافة المطعم بمضافات محلية رخيصة

ناظم عبد الجليل عبد الله *
ثامر سلمان بجاري *
حميد عبد الرزاق حمادي *
وائل عبد السلام عبد الغفور*
عبد الله خضر محمد**
***جامعة البصرة، مركز أبحاث البوليمر، قسم علوم المواد.**
****المنشأة العامة للصناعات البتروكيماوية – البصرة.**

الخلاصة :-

تم في هذا البحث دراسة الخواص الميكانيكية لبوليمر البولي اثيلين العالي الكثافة والمصنع في معمل بتروكيمياويات البصرة كدالة لنسبة نشارة الخشب الوزنيه (5%,10%,15%,20%,25%) من خلال دراسة عدة متغيرات مثل معامل يونك وقوة الشد والاستطالة وبينت النتائج المستحصلة ان نشارة الخشب المضافة تعمل على تقليل الفراغات بين السلاسل البوليمرية مما يعكس إمكانية البوليمر العالية بتحمل الاجهاد المسلط عليه وان الاستطالة في هذا البوليمر تتناقص بصورة تدريجية مع زيادة النسبة المئوية للمالئات وان زيادة نسبة المالئات تضفي زيادة صفة الصلابة على النماذج المحضرة و ينخفض مقدار الاستطالة بمقدار 80% من قيمتها الأصلية عن زيادة نسبة المضاف من (5-25)% وكما بينت النتائج ايضا ان هنالك تذبذبا في قيم معامل يونك المستحصلة حيث الانخفاض في قيم معامل يونك أي (انخفاض مرونة) للبوليمر بين النسبتين (10%-5%) في حين كان اعلى معامل يونك عند نسبه 20 % ويمكن القول ان نسبة 20% من المضاف كانت النسبة الامثل في الجمع بين صفة الصلادة وصفة المرونة العالية وان العلاقه بين قوه الشد عند الوهن للبوليمر المتراكب مع النسبة المئوية للمضافات هي خطية حيث تتناقص مع زياده نسبه المضاف من نشارة الخشب نتيجة زيادة صلابة البوليمر.

المقدمة:

تعد الخصائص الميكانيكية للبوليمرات من الخواص المهمة من الناحية التطبيقية لانها تحدد مدى صلاحية البوليمر لاستعمال معين دون الآخر من خلال إجراء الفحوصات الميكانيكية للبوليمرات يمكن الحصول على معلومات مفيدة عن خواص البوليمر من حيث قوته ومتانته وأقصى إجهاد يمكن أن يتحمله وبالتالي يمكن تحديد الظروف الاستخدامية للبوليمر والذي يحافظ من خلالها على ديمومة استخدامه لفترات طويلة دون حدوث أي نوع من التشوه فيه [1].

يصنف البولي أثلين بشكل عام اعتمادا" على طريقة تصنيعه الى بولي أثلين واطئ الكثافة LDPE (الضغط العالية) وبولي أثلين عالي الكثافة HDPE (الضغوط الواطئة) [2]، هناك علاقة واضحة بين الكثافة والصفات النوعية المطلوبة وذلك لأن الكثافة ترتبط بعلاقة خطية مع درجة التبلور في هذه البوليمرات. تمتاز مادة البولي أثلين بعدد من الصفات المرغوبة في الصناعة منها القوة والصلادة وتحمل الحرارة ومقاومة التمزق فضلا" عن الصفات الفيزياوية الأخرى كالاستطالة العالية ومقاومة الصدم والمتانة المتمثلة بالبولي أثلين.[3] أن المدى الواسع للخواص الفيزياوية للبوليمرات ساهم وبشكل كبير في أتساع مدى تطبيقها الصناعي ومنها شفافيتها (Transparancy) وقوتها (Strength) ومرونتها (Elasticity) ،والكثير من الخواص الميكانيكية المختلفة التي تتطلبها الأستخدامات العملية لهذه البوليمرات. أذ يمكن من خلال معرفة وفهم الخواص الفيزيائية للبوليمرات إدخال الكثير من التحسينات على البوليمرات بطرق كيميائية او تكنولوجيا متعددة [4].

تضاف الى البوليمرات العديد من المضافات المختلفة (Additives) لتحسين أو إدخال بعض الخصائص المرغوبة في البوليمرات ومنها مضادات الأكسدة والحشوات والعوامل المانعة للشحنة المستقرة والعوامل الملونة والعوامل

الملدنة والمثبتات و....الخ.[5-6] حيث تضاف بعض الحشوات (Fillers) الى البوليمرات وبشكل خاص للبولي أثلين لغرض تحسين صفاته الفيزياوية والميكانيكية والحرارية .وتعتبر الحشوات مواد صلبة خاملة كيمياوياً تضاف الى البوليمر لتحسين واحدة أو أكثر من صفاته .أو لتقليل كلفة أنتاجه في بعض الأحيان،ويسمى المزيج الناتج بالبوليمرات المتراكبة (Composite Polymers)[7-9].

وتصنف الحشوات بصورة عامة الى حشوات عضوية وحشوات لاعضوية من حيث التركيب الكيمياوي، أما من حيث الفعالية فيصنفها البعض الى حشوات فعالة وحشوات غير فعالة.[10-11]

تلعب عدد من العوامل المختلفة (مثل حجم الحشوات، طبيعتها العضوية ،تركيزها وطبيعة التداخل مع مصفوفة البوليمر إضافة الى تركيبها الكيمياوي) دوراً مهماً في تحديد الخصائص الفيزيائية للمتراكبات البوليمرية[12]. يدخل بوليمر البولي أثلين في العديد من الصناعات المتنوعة منها :-

1- يستخدم (50%) منه في صناعة الرقائق (Film) والمستخدمة في صناعة الأكياس والتغليف والأغطية الزراعية.

2- يستخدم بواسطة تقنيات القولبة بالنفخ لإنتاج الحاويات المجوفة المستخدمة كعلب للمنظفات السائلة والمحاليل القاصرة والأدوية .إضافة الى لعب الأطفال وبعض الأدوات المنزلية.

3- صناعة أنابيب المياه العذبة ومياه السقي والتصريف.[13-14]

4- يستخدم في تغليف القابلوات والأسلاك والتطبيقات الكهربائية وصناعة مقاومات كهربائية مستقرة في مدى كبير من درجات الحرارة [15,10].

5- يستخدم بتقنية القولبة بالحقن لصناعة صناديق الحمل والنقل والخزانات الكبيرة.

6- في المجالات الطبية يستخدم في صناعة الأنسجة على شكل خيوط أو الياف [4].

7- يستخدم البولي أثلين في الطلاءات واللواصق مثل لواصق أنظمة الأنصهار وطلاء المعدات المعدنية والخشبية والسطوح الورقية لزيادة مقاومتها للرطوبة أما مع المعادن فيستخدم كطبقة ضد التآكل [16-18].

أن الهدف من الدراسة هو تصنيع بوليمرات متراكبة من البولي أثلين مضاف اليها مسحوق نشارة الخشب الى البوليمر بولي أثلين عالي الكثافة (HDPE) هذه المضافات تمتاز برخص كلفتها الاقتصادية وتوفرها على نطاق واسع محليا" وتجاريا" والتي تعتبر في الكثير من الأحيان كنفايات.

الجزء العملي:

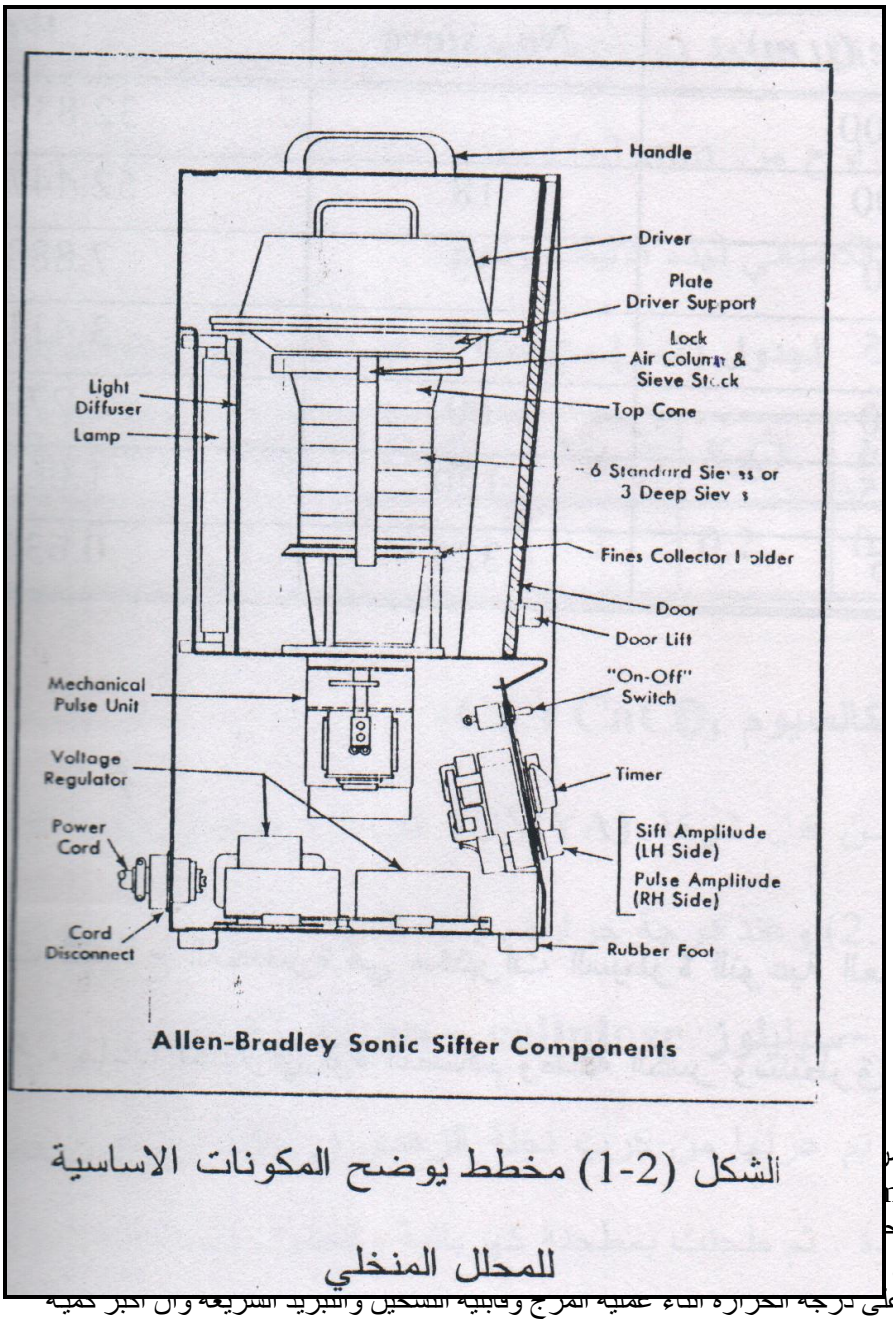
استخدم في هذا البحث البولي أثلين عالي الكثافة (HDPE) (High Density Polyethyline) والمنتج من قبل الشركة العامة لصناعات البتروكيمياوية (بصرة-عراق) على شكل مسحوق يوضح الجدول رقم (1) بعض الخصائص لهذا البوليمر النقي المستخدم في هذا البحث.

الجدول رقم (1): بعض خصائص البولي أثلين عالي الكثافة المستخدم في البحث.

Property	HDPE
Trade Name	Scpilex M624
Density (g/cm^3)	0.961
Melt Index (g/10min)	5-7

واستخدمت نشارة الخشب كمضافات محليه رخيصة والتي تقع ضمن صنف الحشوات العضوية الطبيعية [18] . والتي تعتبر من المواد غير الفعالة نسبيا" وهي من مخلفات المعامل التي يمكن تضمينها في البوليمرات الصناعية حيث تم طحن نشارة الخشب بواسطة ماكنة طحن كهربائية من نوع (Moulinex) (Model Depose-Brevete S.G.D.G) صنع فرنسا، مع وجوب استمرار عملية الطحن حتى الحصول على مسحوق والذي بدوره يتم معالجته بواسطة مرشح (≤ 425 µm) للحصول على حجوم دقائق اقل من (425 µm) تلا ذلك استخدام المحلل المنخلي (Sieve Analyzer) من نوع (Allen-Bradley Sonic Sifter Model L3P) والمجهز من قبل شركة (.ATM corp) الأمريكية. والمبين في الشكل (1). والذي من خلاله يمكن الحصول على مديات عديدة من حجوم الدقائق للمساحيق.

شكل رقم (1) مخطط يوضح المكونات الأساسية للمحلل المنخلي



الشكل (2-1) مخطط يوضح المكونات الاساسية

للمحلل المنخلي

وتستمر عمليه تصنيع النماذج م
n 90 Torgue Rheameter)
بأضافة النسب الوزنية المعينة ح
ولمدة min (15) . استخدم في
والذي يتميز بالسيطرة الدقيقة على درجة الحرارة اثناء عملية المزج وقابلية التسخين والتبريد السريعة وان اكبر كمية يمكن مزجها بهذا الجهاز تتراوح بين gm(60-45) اعتمادا" على كثافتهاوبعدها يكبس المزيج باستخدم لمكبس الهيدروليكي (F&R.Al.Haddad) والمصنع داخل القطر والمجهز بنظام تبريد ومنظومتين للتسخين و كما مبين في الشكل (3) ثم تمت عملية الكبس للنماذج بواسطة المكبس الهيدروليكي تحت درجة حرارة ($175^{o}C$) وضغط (5 tan) ولمدة (3min) ثم يرفع الضغط الى (15 tan) لمدة (6 min) . ثم يسحب النموذج ذو الابعاد (20X20)cm الى جهاز التقطيع حيث تقطع النماذج باستخدام الجهاز (Automatic Hollow Diepunch-code 6050/000) والمجهز من قبل شركة (CEAST) الايطالية ويقطع النموذج للحصول على النماذج الخاصة بالقياسات وكما مبين في الشكل (6) وبسمك 2 mm..

واستخدم الجهاز (Instron model 1193) المربوط الى (Recorder) في قياس مقاومة الشد والاستطالة والمبين في الشكل (5).

جرى فحص النماذج ضمن المواصفات [(ASTMD638 (1977] [19] بواسطة جهاز مقاومة الشد (Instran) وتحت الظروف التالية بسرعة سحب (50mm/min) وسرعة الورقة (20mm/min) وفي درجة حرارة المختبر بواقع ثلاث نماذج لكل نسبة وسجلت منحنيات الاجهاد – الاستطالة لجميع النماذج وتم الاستفاده من من العلاقات التالية في حساب البارامترات الميكانيكية ، مقاومة الشد (Q) [5]:

$$Q = F / A \quad \ldots\ldots\ldots (1) \quad (N/mm^2)$$

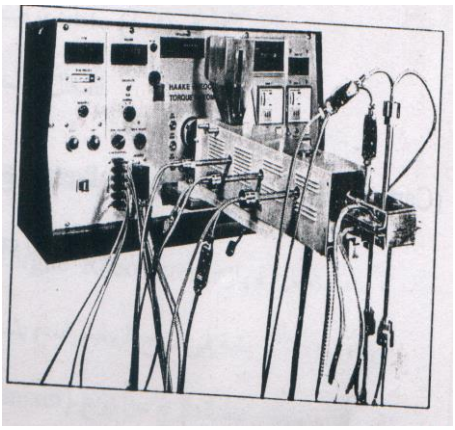
حيث F= قوة القطع (N) و A= مساحة مقطع النموذج (mm^2) .

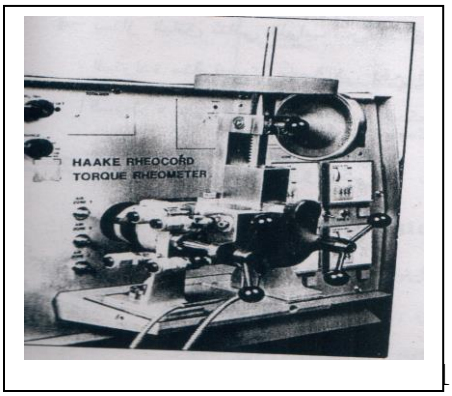
وأخذت قراءة التغير في الاستطالة ($L-L_0$) من مقياس الاستطالة وحسب العلاقة الاتية:

$$(Elongation)\ E\% = \Delta L/L_0 \ X1000 \quad \ldots\ldots\ldots (2)$$

حيث $\Delta L = L - L_0$ = التغير في الاستطالة ويمثل L_0 = الطول الاولي (mm) في حين يمثل L = الطول النهائي (mm) .وحسب معامل يونك للنماذج بالاستفادة من منحنيات الاجهاد – الاستطالة وحسب العلاقة الاتية:

$$(\text{Young's modulus})\ Y = \text{stress/strain} \quad \ldots\ldots\ldots (3)$$

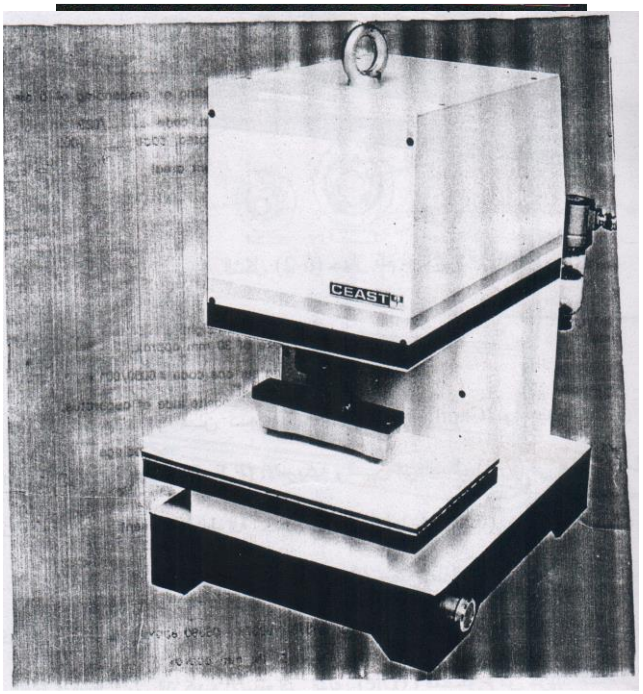




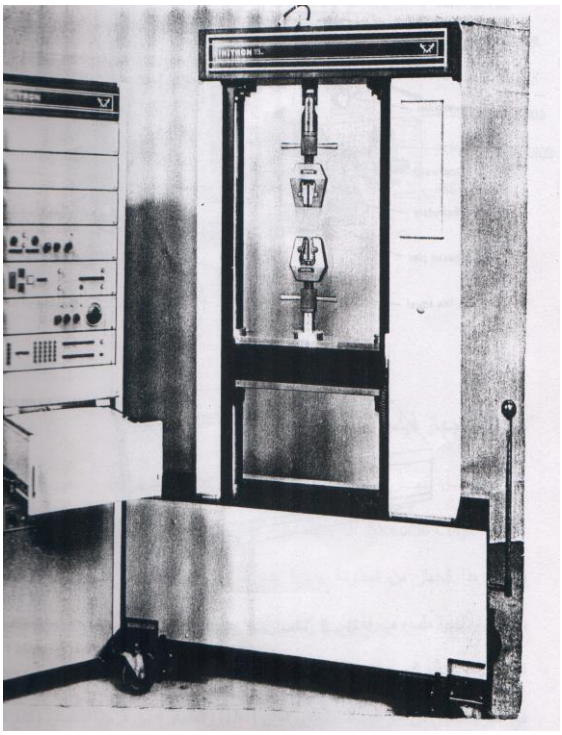
1.435 cm

الشكل رقم (2) : الجهاز المازج الباثق

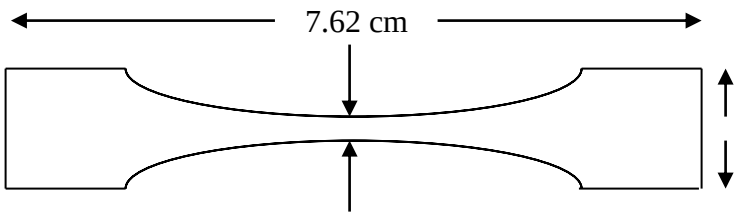
الشكل رقم (3) : جهاز المكبس الهيدروليكي



الشكل رقم (4) : جهاز تقطيع النماذج



الشكل رقم (5) : جهاز قياس مقاومة الشد والخواص الميكانيكية الاخرى



الشكل رقم (6) يوضح شد ناومة الشد

النتائج والمناقشة :

يبين الشكل رقم (7) العلاقة بين الإجهاد-المطاوعة للبوليمر المتراكب HDPE المضاف اليه نشارة الخشب بالنسب (5%,10%,15%,20%,25%) والذي يمكن تقسيمه الى ثلاث مناطق. تمتاز المنطقة الأولى في المنحني المتمثلة بالمنحنى الممتد من النقطة (0) ولغاية (a) بالمنطقة الخطية وهي المنطقة التي تصف درجة المرونة العالية للبوليمر يفسر ذلك الدرجة البلورية العالية للبوليمر حيث تتصف سلاسل البوليمر بإمكانية التراص وبالضغط على المادة المالئة التي تستقر في مصفوفة البوليمر بين السلاسل البوليمرية والذي يعكس إمكانية البوليمر العالية بتحمل الإجهاد المسلط عليه والعودة الى التركيب الأولي قبل تسليط الإجهاد. أما في المنطقة الثانية من نقطة (a) الى نقطة (b) هنا تبدأ منطقة الحيود عن الصفة المرنة والتي تمتد الى النقطة التي تعرف بمدى التناسب proportional limit يحصل تشويه قد يكون استراجي ولكن يحتاج الى فترة زمنية طويلة لإتمام إعادته يحصل هذا التشويه نتيجة الى إعادة امتداد السلاسل الملتوية أو أجزاء السلاسل الملتوية وعند نهاية هذه المنطقة يبدأ النموذج بالتخصر البسيط مع زيادة كبيرة في الإجهاد المسلط عند النقطة (b) والتي تبدأ عندها منطقة التشوه الثابتة نتيجة لإزاحة حقيقية للجزيئات اذ يحدث التخصر في النموذج نتيجة لإزاحة الجزيئات والتي لا تستطيع الرجوع الى موضعها الأصلي وتستمر هذه الحالة حتى الوصول الى نقطة القطع (c).

يوضح الشكل (8) الاستطالة عند القطع للبوليمر HDPE المضاف اليه نشارة الخشب وبالنسب التالية (5%, 10%, 15%, 20%, 25%) حيث يمكن ملاحظة ثلاثة مناطق متميزة في الشكل (8) منطقة الهبوط الخطي

للاستطالة مع زيادة نسبة تركيز المالئات والتي تمتد لغاية 15% والمنطقة الثانية منطقة الاستطالة الثابتة والتي تمتد الى تركيز 20% والمنطقة الأخيرة منطقة نقصان الاستطالة عند التراكيز الأكبر من 20% . على الرغم من التصنيف السابق، يمكن وصف المنحنى السابق بمجمل القول ان الاستطالة تتناقص بصورة تدريجية مع زيادة النسبة المئوية للمالئات لاسيما ان زيادة نسبة المالئات تضفي زيادة صفة الصلابة على الأغشية المحضرة والتي تقلل من درجة مرونة السلاسل البوليمرية والتي لها من ناحية ثانية علاقة مباشرة مع درجة التوزيع المتجانس للمالئات بين الفراغات أو مواقع الحجوم الفارغة بين السلاسل البوليمرية. هذه الظاهرة تم ملاحظتها في العديد من البوليمرات المحملة بأنواع مختلفة من المضافات والتي لا تتفاعل بصورة مباشرة مع جزيئات البوليمر بل دورها فقط ملىء حجوم الفراغات البينية في المصفوفة البوليمر[5,7,20]. ينخفض مقدار الاستطالة بمقدار 80% من قيمتها الأصلية عن زيادة نسبة المضاف من (5-25)%. وهو مقدار مهم ممكن الاستفادة منه في الاعتماد على هذا البوليمر في بعض التطبيقات التي تتطلب استخدام مواد صلدة الى حد ما.

يبين الشكل (9) العلاقة بين قوة الشد عند الوهن للبوليمر المتراكب مع النسبة المئوية للمضافات والذي يوضح تناقص خطي لقوة الشد عند الوهن للبوليمر مع زيادة نسبة نشارة الخشب المضافة للبوليمر ان هذا الهبوط في قوة الإجهاد عند الوهن هو أمر متوقع طالما ان طبيعة المالئات هو زيادة صلابة البوليمر. ومن المفيد والضروري حساب قيم معامل يونك وبيان تغيره مع النسبة المضافة كون هذا المتغير له أهمية خاصة في بيان الصفة الاسترجاعية وتحديد درجة المرونة للبوليمر وقد تعطي اغلب الشركات المصنعة للمواد البوليمرية قيم معامل يونك للاستفادة منه في تحديد مجال استخدام البوليمر، يوضح بالشكل (10)، يبين الشكل انخفاض معامل يونك أي انخفاض مرونة البوليمر بين النسبتين (5%-10%) بعدها تبدأ بالزيادة بازدياد نسبة المالئات حتى النسبة (20%) حيث يزداد مدى مرونة البوليمر عند هذا التركيز ومرة أخرى يصل الى أقصاها ويبدأ بعدها بالهبوط مع زيادة تركيز المالئات الى (25%).

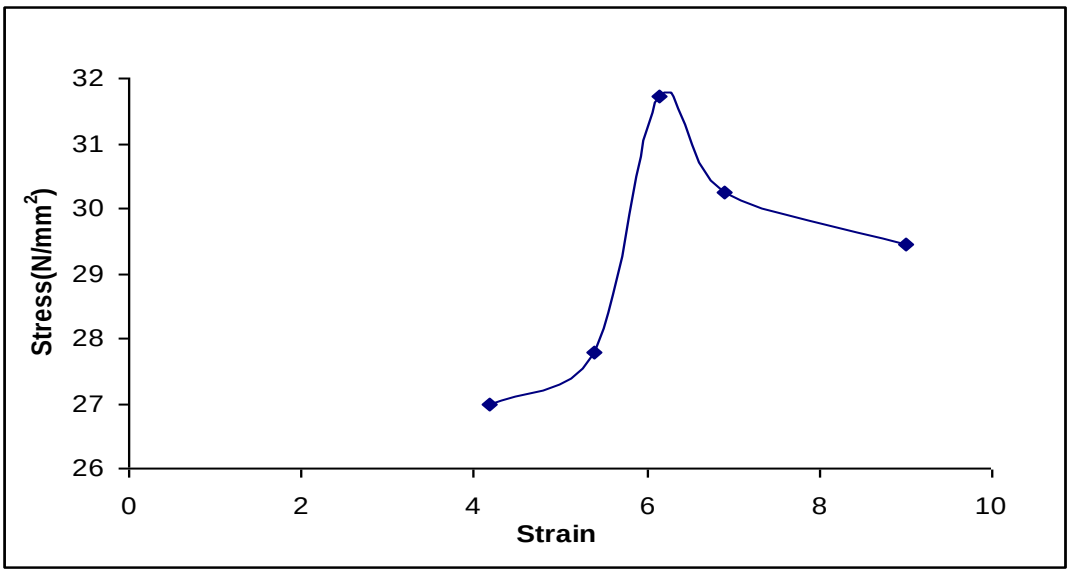
من النتائج المبينة أعلاه يمكن القول ان نسبة 20% من المضاف كانت النسبة الأمثل في الجمع بين صفة الصلادة وصفة المرونة العالية والتي يمكن الاستفادة منها في تصنيع العديد من الأدوات التي تتحمل الاجهادات والتي تدوم لفترات زمنية طويلة. هذه الصفة تنفرد بها المواد البوليمرية، اذا ما تم مقارنتها مع المواد الأخرى الشائعة الاستخدام السبب الذي يبرر استبدال العديد من التطبيقات والعدد المصنعة وعلى مختلف مجالات استخداماتها بالمواد البوليمرية. كما ان العامل الذي يدعم الفكرة أعلاه هو الكلفة الاقتصادية القليلة للمادة المالئة والتي يمكن جمعها من العديد من معامل تصنيع الخشب والأثاث كنواتج او نفايات صناعية.

الاستنتاج :-

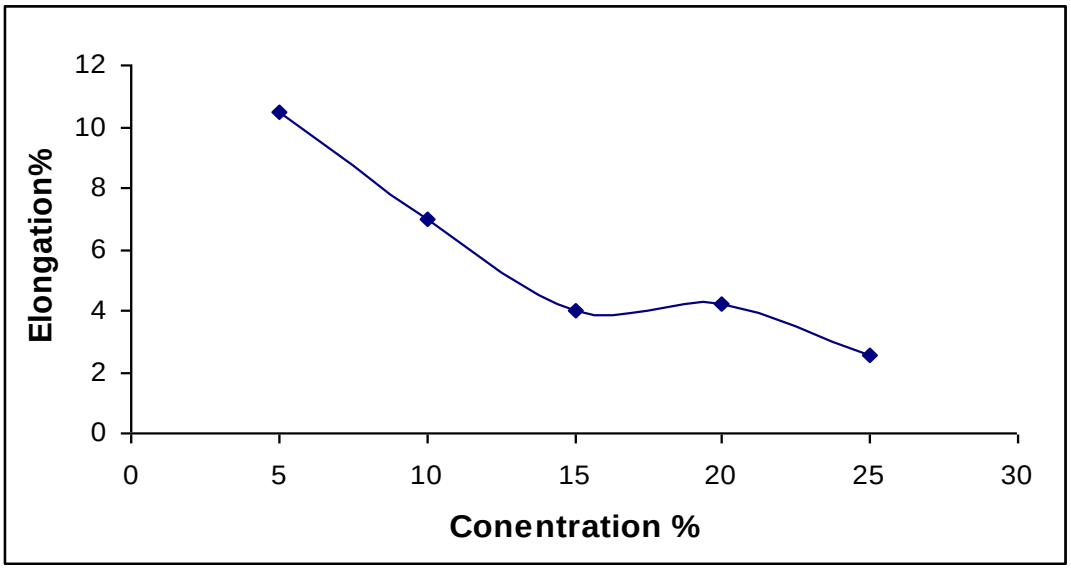
من النتائج المبينه أعلاه يمكن القول ان نسبه المضاف 20 % من مسحوق نشاره الخشب المضافة الى بولي اثيلين عالي الكثافة كانت النسبه الأفضل في الجمع بين صفه الصلابة وصفه المرونة الجيدة نتيجة التوزيع المتجانس لنشاره الخشب داخل الشبيكة البوليمرية وفي مواقع الحجوم الفارغة بين السلاسل البوليمرية وإضافة هذه المواد الى البوليمر يؤدي الى تقليل كلف المنتجات المصنعة من البوليمر مما يمنح الاعتماد على هذا البوليمر في بعض التطبيقات التي تتطلب استخدام مواد صلدة الى حد ما ذات الكلفة الاقتصادية القليلة للمادة المالئة والتي يمكن جمعها من العديد من معامل تصنيع الخشب والأثاث كنواتج او نفايات وان هنالك تجانسا بين كل البوليمر المضيف ونشاره الخشب مما يعكس ايجابيه هذه المادة كمضاف محلي رخيص .

المصـادر:-

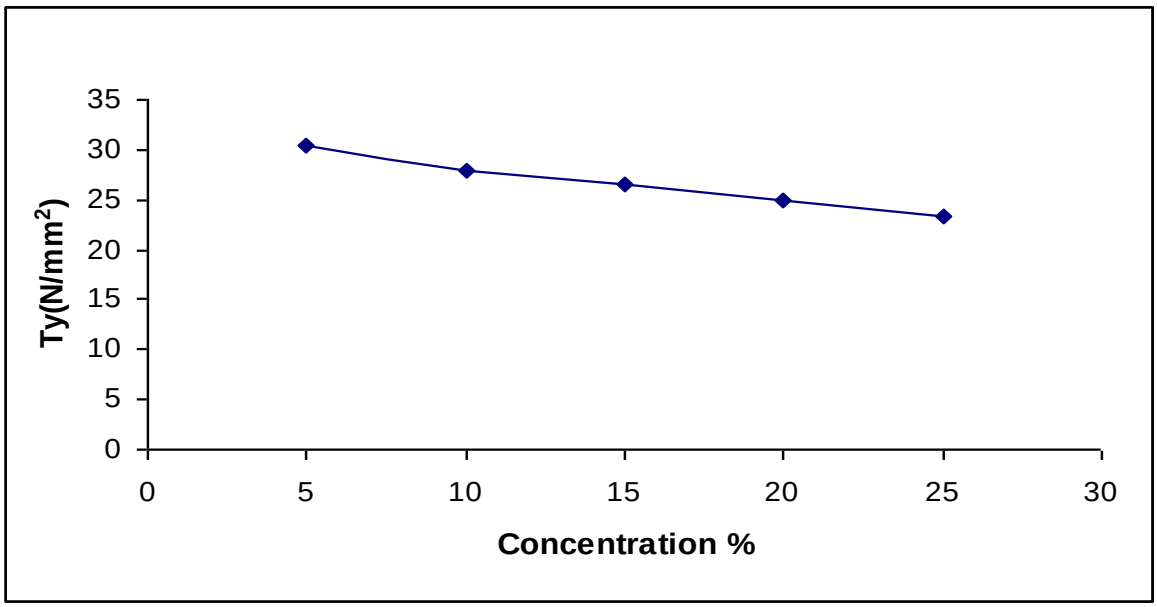
1- كوركيس عبد آل آدم / وحسين علي كاشف الغطاء (تكنولوجيا كيمياء البوليمر)، اصدارات جامعة البصرة (1983) ص 643.
2- V.B. Herman, "Polyolefins: Structure and properties", Elsevier Puplishing Company, N.Y. , (1966).
3- G.E. Hans, "Macromolecules, Synthesis and Mterials", V.2, Plenum Press, N.Y., (1977).
4- M. Kazayawoko, J.J. Balatineaz and L.M. Matuana, J.of Materials Sci., 34, 6189-6199 (1999).
5- K.S. Whitley, T.S. Gates, J. A. Hinkley and L.M. Nicholson. NASA, Langley Res. Cen. Hampton, Virginia, 23681, 2199 (2000).
6- R.J. Klebe, J.V. Harriss, Z.D. Sharp and M.G. Douglas, 25(2-3), pp ;33-41,(1983).
7- Marcel Dekker, "Mechanical Properties of Polymer and Composite", Marcel Dekker Inc., New York, (1974).
8- J.T. Lutz, "Thermoplastic Polymer Additives: Theory and practice", Marcel Dekker, New York, (1989).
9- H.F. Mark, N.M. Bikales, C. Overberger and G. Menges, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol.14, Wiley–Interscience, NewYork, (1986).
10- R.A.V.Raff, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" V.6, John Wiley Sons, N.Y. , (1967)
11- N.G. Gaylord, R.Mehta, V. Kumar, and M.Tazi, Polymeric Materials Science and Engineering, Proceeding of the ACS Division of Polymeric Materials, Sci. , (1988).
12- R.G. Raj, B.V. kokt, G.Grolean and C.Danealut, Plast. And rubb. Proc. And Appl., 11(4), 215, (1989).
13- T.J. Kresser, "Polyolefin Plastic", Van Nostrand Reinhold, N.Y. , (1969).
14- Yoshizawa, Tosi and Uki, Jpn. Kokai. Tokkyo Koho Jp, 11.345, 519 (1997).
15- W.A. Abdul Ghafor, M.N. Khalaf and A.F. Abdul Khader, J. Basrah. Res. , Vol. 27, Part 2, 148-158 (2001).
16- K.W. Allen, "Adhesion-1" Appl. Sci. Pub., N.Y. (1977). P.297.
17- N.I. Yegorenkov and A.I. Kuzavakov, J. Polymer. Sci. USSR. , 25, 353 (1983).
18- M.J. Straiana, "Hot Melt Adhesive : Manu factore and Application ", Noyes Data Corporation, N.Y. (1974).
19- B. V. Kokta, R. G. Raj, D. Maldas and C.Daneault, J. Appl. Polym. Sci. , 37, 1089 – 1103 (1989).
20- H.A. Hamadi, N.A. Abdullah, W.A. Abdul Ghafor, A.K. Mohammad and A.A. Hussain, J. of Sci. of Qadissia, 16, No. 1, 79-88, (2011).



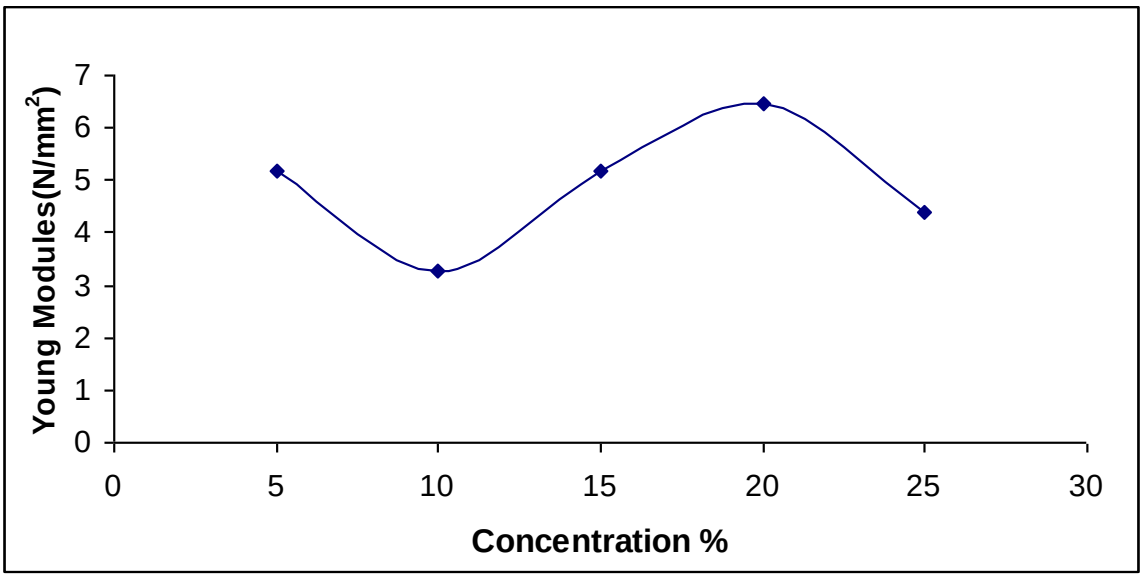
شكل (7) يبين العلاقة بين الاجهاد والمطاوعة للبوليمر HDPE مع المضاف نشارة الخشب .



شكل (8) يبين العلاقة بين الاستطالة لبوليمر HDPE وتركيز نشارة الخشب.



شكل (9) يبين العلاقة بين Ty وتركيز المضاف نشارة الخشب لبوليمر DHPE .



شكل (10) يبين العلاقة بين معامل يونك وتركيز نشارة الخشب لبوليمر HDPE .

The Study of Mechanical Properties of High Density Polyethylene (HDPE) Modified with Local Cheap Fillers.

Nadhim A. Abdullah*, Hameed A.Hamadi*, Thamir salman Bachari*, Wael A.S. Abdul Ghafor* and Abdullah K. Mohammad**
*Department of Material Science, Polymer Research Center, University of Basarh.
** State Company for Petrochemical Industries, Basrah-Iraq.

Abstract :-

In this paper we report the study of mechanical properties of (high density polyethylene modified by sawdust). Several concentration of sawdust (5%, 10%, 15%, 20%, 25%) have been used. The study involves the calculating Young modules, Tensile strength and elongation. The obtained results showed that the adding of sawdust as a filler to HDPE decreasing the elongation by 80% relative to its original value were this decrease was rapid in filler range (5%-25%) and explained in the term of decreasing the polymeric chains distance. Thus the modified polymer has a high ability against the applied stress. Also we found that the elongation is positively proportional to sawdust concentration. The stiffness is also increased with the increase of the filler. Another obtained result showed some kind of fluctuating in young modulus values according to the decrease between (5%-10%) and the highest calculating value at 20% of sawdust concentration .Thus the 20% of filler concentration is the best concentration of sawdust through the combination the good stiffness and high elasticity. Finally the relation between the tension at yield for the modified polymer is inversely decreasing with filler concentration in a linear dependence according to the increment in stiffness.