مجلة القادسية للعلوم الصرفة المجلد 17 العدد 2 سنة 2012
ناظم عبد الجليل/ثامر سلمان/حميد عبد الرزاق/وائل عبد السلام/عبد الله خضر ISSN-1997-2490

دراسة تأثير إضافة قشور البيض على الخواص الميكانيكية لبوليمر البولي اثيلين واطئ الكثافة.

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.**
****المنشاة العامة للصناعات البتروكيمياوية ـ البصرة.**

الخلاصة :-

تم في هذا البحث دراسة الخواص الميكانيكية لبوليمر البولي اثيلين واطئ الكثافة والمصنع في معمل بتروكيمياويات البصرة كداله لنسبه قشور البيض الوزنيه (5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 50%) وعند حجم دقيقه يساوي (125>) مايكرومتر، حيث تمت الدراسة من خلال دراسة عده متغيرات مثل معامل يونك وقوه الشد والاستطالة وبينت النتائج المستحصله ان قشور البيض المضافة تعمل على تقليل الفراغات بين السلاسل البوليمريه مما يعكس إمكانية البوليمر العالية بتحمل الإجهاد المسلط عليه وان منحني (الإجهاد- المطاوعة) من نوع السحب البارد وان درجة التجانس عالية بين كل من البوليمر المضيف والحشوات المضافة وان نسبه الاستطالة في هذا البوليمر تتناقص بصورة تدريجية مع زيادة النسبة المئوية للمالئات وان زيادة نسبة المالئات تضفي زيادة صفة الصلابة على النماذج المحضرة وتشهد الاستطالة استقرارية في القيم عند النسب 30 % و40 % ودلت النتائج أيضا على أن قوة الشد عند القطع وقوة الشد عند الوهن ذات تأثر بسيط حتى النسبة (30%) وتنخفض بعدها مع زيادة نسبة المضاف، ويلاحظ أيضا زيادة معامل يونك مع نسبه المضاف الا عند نسبه 10% مما يعكس زيادة مرونة البوليمر المطعم بقشور البيض وتوسع مدى التطبيقات لهذا البوليمر، وبينت النتائج ان أعلى نقطة للاجهاد هي ($20N/mm^2$).

المقدمة:

يعتبر البولي اثيلين الواطئ الكثافة من أقدم اللدائن الحرارية، وقد تطور في السنوات الخمسين الأخيرة ليشغل أكثر الأنواع أهمية و يعود السبب في هذا إلى قابليته الكبيرة للانسجام مع عدد كبير من مواد الإضافة مثل : المواد المالئة، والملدنة، والمثبتة، والمطرية، والملونة وغيرها ، وذلك بالمقارنة مع العديد من المواد البلاستيكية الأخرى. بالحقيقة إن هذه الخاصية المميزة لمادة البولي اثيلين تمكننا من التحكم بالعديد من الخواص الفيزيائية – الميكانيكية للمنتج النهائي، وتوجيهها بالاتجاه المرغوب به [1]. وتعتبر الخواص الميكانيكية للبولي اثيلين ذات أهمية كبيرة وفي كافة التطبيقات الداخلة ضمنها هذه البوليمرات وهذه الخواص بدورها تعتمد على درجة البلمرة ودرجة التشابك بين السلاسل البوليمرية ودرجة الانتقال الزجاجي ودرجة الغليان وأيضا تعتمد على كل من التركيب العياني والتركيب الدقيق للبوليمر[2](Macro and Micro Structure). وان إحدى الطرق المستخدمة اليوم في تحسين الخواص الميكانيكية والحرارية وغيرها من الخواص الفيزياوية في البولي اثيلين هي المضافات، ومن هذه المضافات الحشوات، 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.[3-4]

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[4]. ويجب ان تتمتع المواد المراد إضافتها الى البولي اثيلين بمواصفات مهمة ومنها إن تكون المادة المضافة لها القابلية على التجانس ولا تنفصل عنه أثناء عملية التصنيع او عند الاستخدام وذات ثباتية عاليه وان تكون ذات جدوى اقتصادية ايجابيه مع توفرها وخالية من السمية وليست لها رائحة كريهة مع مراعاة تركيز المادة المضافة بحيث لا يكون عاليا فيؤثر سلبا على اداء البوليمر او قليلا فلا ينفع الغرض الذي أضيفت من اجله وفي بعض الحالات تتجاوز كمية المضاف كتلة البوليمر[6-7] استناداً لطبيعة المادة المالئة، والهدف التصنيعي وطبيعة البوليمر.

إن كافة مواد الإضافة المستخدمة في تركيب المزيج(البوليمر والمضاف) يمكن اعتبارها بالواقع كمواد مالئة، أو مواد حشو مختلفة بطبيعتها وبكميتها. وهذه المواد تتوزع عادة في الشبيكة البوليميرية، إما على مستوى الجزيئة أو على مستوى التشكيل فوق الجزيئي، وتظهر تأثيراً، في الكثير من الحالات، على مجموعة الخواص الفيزيائية – الميكانيكية للمنتجات النهائية[8]، ومن هذه المواد هي قشور البيض والتي تعتبر من الحشوات العضوية والتي تمتاز بصلابتها ومقاومتها للتغيرات الحيوية[9] وقد استخدمت في انتاج السيراميك الحيوي [10] وكذلك دخلت في تطوير الخواص الهندسية للاسمنت واستخدمت غشاء قشره البيض كمصدر للبروتينات

التي مزجت بدورها مع البوليمر المنحل polymer, poly(ε-caprolactone الأمر الذي أدى الى تحسن في الخواص الميكانيكية لهذا البوليمر[11]. كما دخلت قشره البيض في تطوير الخواص الميكانيكية لبوليمر الاثيلين كلايكول [12-13]، حيث بينت النتائج التغير في درجه تبلور البولي اثيلين كلايكول.

أن الهدف من الدراسة هو تصنيع بوليمرات متراكبة من البولي أثلين واطئ الكثافة (LDPE) مضاف اليها مسحوق قشور البيض وهذه المضافات تمتاز برخص كلفتها الاقتصادية وتوفرها على نطاق واسع محلياً وتجارياً والتي تعتبر في الكثير من الأحيان كنفايات.

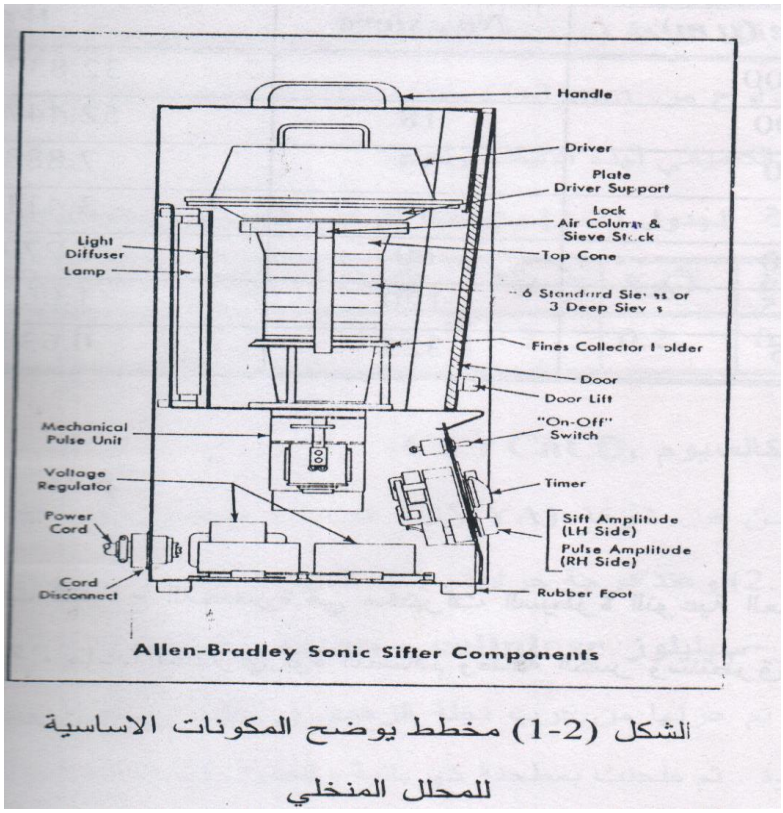
الجزء العملي:

استخدم في هذا البحث البولي أثلين واطئ الكثافه (Low 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 واطئ الكثافه المستخدم في البحث.

Property	LDPE
Trade Name	Scpilex (463)
Density (g/cm^3)	0.921-0.924
Melt Index (g/10min)	0.28-0.38

واستخدمت قشور البيض كمضافات محليه رخيصة والتي تقع ضمن صنف الحشوات العضوية الطبيعية [14]. والتي تعتبر من المواد غير الفعالة نسبياً وهي من الفضلات التي يمكن تضمينها في البوليمرات الصناعية حيث تم طحن القشور بواسطة ماكنة طحن كهربائية، مع وجوب استمرار عملية الطحن حتى الحصول على مسحوق والذي بدوره يتم معالجته بواسطة منخل (≤ 425 µm) للحصول على حجوم دقائق اقل من (425 µm)، ثم استخدام المحلل المنخلي (Sieve Analyzer) من نوع



الشكل (2-1) مخطط يوضح المكونات الاساسية للمحلل المنخلي

شكل رقم (1) مخطط يوضح المكونات الاساسية للمحلل المنخلي

(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.وتستمر عملية تصنيع النماذج من خلال استخدام جهاز لمازج الباثق (Mixer and extruder) من نوع (Haake System 90 Torgue Rheameter) والمجهز من قبل شركة (Haake) الأمريكية في درجة حرارة (160^oC) بإضافة النسب الوزنية المعينة حيث ثم تمت عملية المزج بالحفاظ على العوامل التالية، عدد دورات (32 R.P.M) ولمدة min (15). استخدم في التحضير المازج من نوع (Rheometer 600 mixer)، والذي يتميز بالسيطرة الدقيقة على درجة الحرارة أثناء عملية المزج وقابلية التسخين والتبريد السريعة وان اكبر كمية يمكن مزجها بهذا الجهاز تتراوح بين gm(60-45) اعتمادا" على كثافتها وبعدها يكبس المزيج باستخدام المكبس الهيدروليكي (F&R.Al.Haddad)، والمصنع داخل القطر والمجهز بنظام تبريد ومنظومتين للتسخين. تمت عملية الكبس للنماذج بواسطة المكبس الهيدروليكي تحت درجة حرارة (175^oC) وضغط (5 tan) ولمدة (3min) ثم يرفع الضغط الى (15 tan) لمدة (6 min). ثم يسحب النموذج ذو الأبعاد cm(20X20) الى جهاز التقطيع حيث تقطع النماذج باستخدام الجهاز Automatic (Hollow Diepunch-code 6050/000) ويقطع النموذج للحصول على النماذج الخاصة بالقياسات وكما مبين في الشكل (2) وبسمك mm 2. واستخدم الجهاز (Instron model 1193) المربوط الى (Recorder) في قياس مقاومة الشد والاستطالة.

جرى فحص النماذج ضمن المواصفات [(ASTMD638 (1977] [15] 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 الإجهاد – الاستطالة لجميع النماذج وتم الاستفادة من العلاقات التالية في حساب البارامترات الميكانيكية ، مقاومة الشد [5]:

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

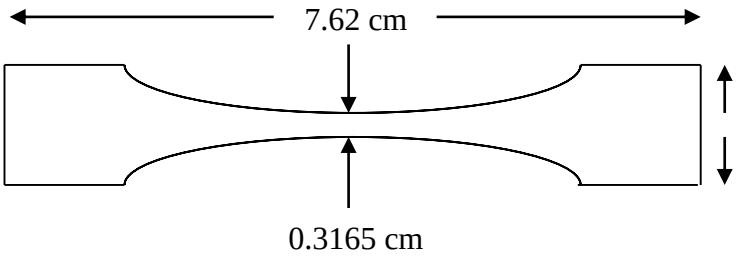
حيث F= قوة القطع (N) و A= مساحة مقطع النموذج (mm^2) .

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

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

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:

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



الشكل رقم (2) يوضح شكل نموذج فحص مقاومة الشد

النتائج والمناقشة :

تم دراسة تغير الخواص الميكانيكية لبوليمر LDPE نتيجة لاضافة مسحوق قشور البيض وكانت نتيجة تأثير هذا المضاف على خواص البوليمر الميكانيكية وعند حجم الدقيقة (125>) مايكرومتر من المادة المضافة تمثلت النتائج الخاصة بالخواص الميكانيكية بالأشكال التالية (7-13) حيث يبين الشكل (3) منحني (الإجهاد – المطاوعة) للنسبة (10%) ويلاحظ في الشكل ان السلوك مشابه الى سلوك بوليمر LDPE الخالي من المضافات ويصنف حسب نوعية القطع الى نوع السحب البارد Cold) drawing)[16]. حيث يمكن تأشير ثلاث مناطق متميزة بالمنحني. يحدد مدى المنطقة الأولى العلاقة الخطية بين الإجهاد والمطاوعة والتي ينطبق فيها قانون هوك. ان التغير خطي نتيجة لزيادة الإجهاد بمعدل ثابت ويكون التشوه الناتج ذو صفة استرجاعية أي يمكن ان يعود الى وضعه الأصلي بعد زوال المؤثر الخارجي. يوصف التشوه في هذه المنطقة بكونه صغير نسبياً وينتج من الانحناء والتوسع في الأواصر الداخلية بين الجزيئات. أما المنطقة الثانية والتي تحدد من نهاية المنطقة الأولى (بداية الانحراف عن العلاقة الخطية) والتي تعرف بحد التناسب (proportional limit) وحتى أعلى نقطة للإجهاد ($20\ N/mm^2$) والتي تعرف بنقطة الوهن(yield point) ، يبين الشكل (4) الزيادة التدريجية لمقدار حد التناسب مع زيادة نسبة المضاف ويوصف التشوه الذي يحصل في هذه المنطقة بأنه يحمل صفة الاسترجاعية ولكن بعد مرور فترة زمنية طويلة نسبياً ويفسر على أنه مشابه الى تعديل الأجزاء الملتوية من السلاسل البوليمرية يبدأ بعدها النموذج بالتخصر. تحدد المنطقة الثالثة من نقطة الوهن الى آخر نقطة بالمنحني والتي تدعى بنقطة القطع (break point) وفيها تكون التشوهات غير استرجاجية ناتجة عن إزاحة الجزيئات والتي تنتهي بقطع النموذج. جاءت هذه النتائج مطابقة للكثير من البحوث على اعتبار ان LDPE يحمل صفة البوليمر اللدن القوي ينتقل بتأثير المضاف الى الصلد القوي بعدها الى الصلد الهش[16-17].

يتضح من الشكل (5) والذي يمثل العلاقة بين النسبة المئوية للاستطالة في النموذج (نتيجة الى الإجهاد المسلط عليه) وتغير تركيز المضاف، ان النسبة المئوية للاستطالة للبوليمر تقل بزيادة تركيز المضاف وذلك لان قشور البيض تعمل على زيادة كثافة البوليمر أي ان المضاف يملأ الفراغات بين السلاسل البوليمرية فيعيق ويحد من حركة السلاسل فتقل بذلك الاستطالة إضافة الى طبيعة المسحوق التي تتسم بالصلابة والتي بدورها تزيد من صلابة البوليمر. تكون هناك منطقة ثبات هي المنطقة الممتدة بين - 40% 30% من المنحني اذ يلاحظ ما يشبه الاستقرار في الاستطالة للبوليمر والتي قد تعزى الى احتمالية كثرة الالتواءات التي حدثت في السلاسل عند مزج النسبة 40% والتي أدت الى إعطاء مدى أطول من الاستطالة لها للنموذج وبالحقيقة لا يمكن الاعتماد على هذه المديات في تثبيت تفسير علمي معتمد بل نعتقد ان السلوك ربما يعود تفسيره الى درجة تباين تجانس النماذج المحضرة على الرغم من اتباع نفس الظروف المختبرية في التحضير.

يبين الشكلين (6) و (7) العلاقة بين قوة الشد عند القطع أو قوة الشد عند الوهن على التوالي مع نسبة المضاف الى البوليمر. يتضح من الشكلان ان سلوك كل من Tb و Ty يكون ذات تأثر بسيط في المنطقة حتى النسبة (30%) من المضاف بعدها تهبط كل منها بزيادة كمية المضاف على اعتبار ان هذه النسبة تبدأ قشور البيض كمواد مالئة بالتأثير على خصائص البولي أثلين والذي له خصائص ميكانيكية ضعيفة وبذلك تنخفض كل من قوة الشد عند القطع وقوة الشد عند الوهن الذي يزداد هذا التأثير عند النسب العالية .

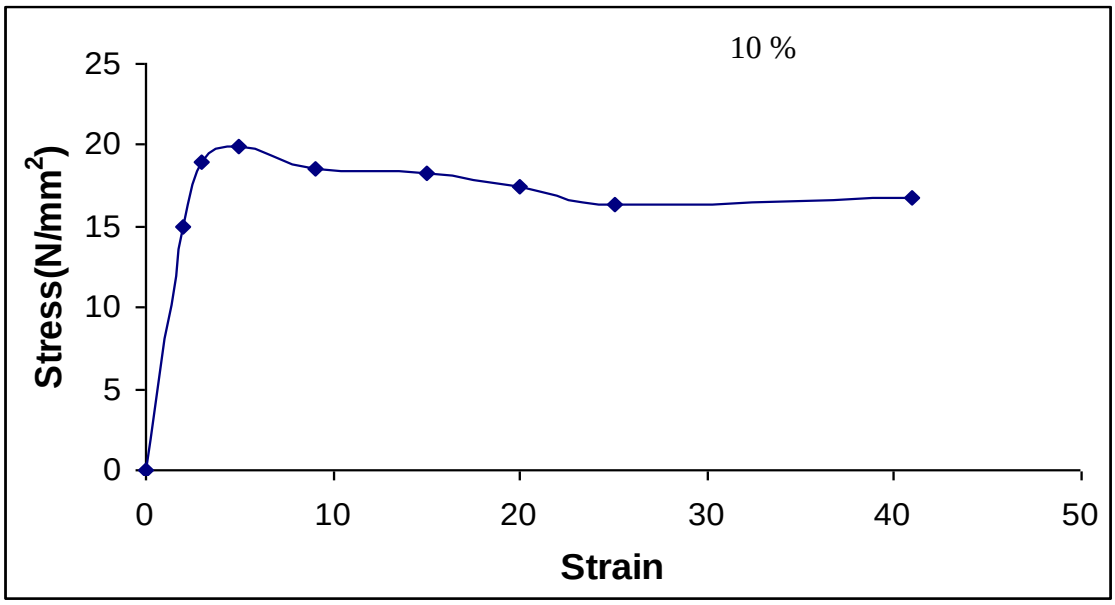
يوضح الشكل (8) تأثير المضاف على معامل المرونة (معامل يونك) للبوليمر (LDPE) ويتضح من الشكل ارتفاع معامل يونك بصورة تدريجية مع زيادة تركيز المضاف وربما يفسر الهبوط في معامل يونك عند النسبة (10)% من الحجم الدقائقي (125>) للمضاف الى عدم تجانس النموذج بالرغم من ان خلط النماذج تم في الظروف نفسها. وهذه النتائج تتطابق مع الكثير من الأبحاث الأخرى في هذا المجال[18] .

الاستنتاجات:

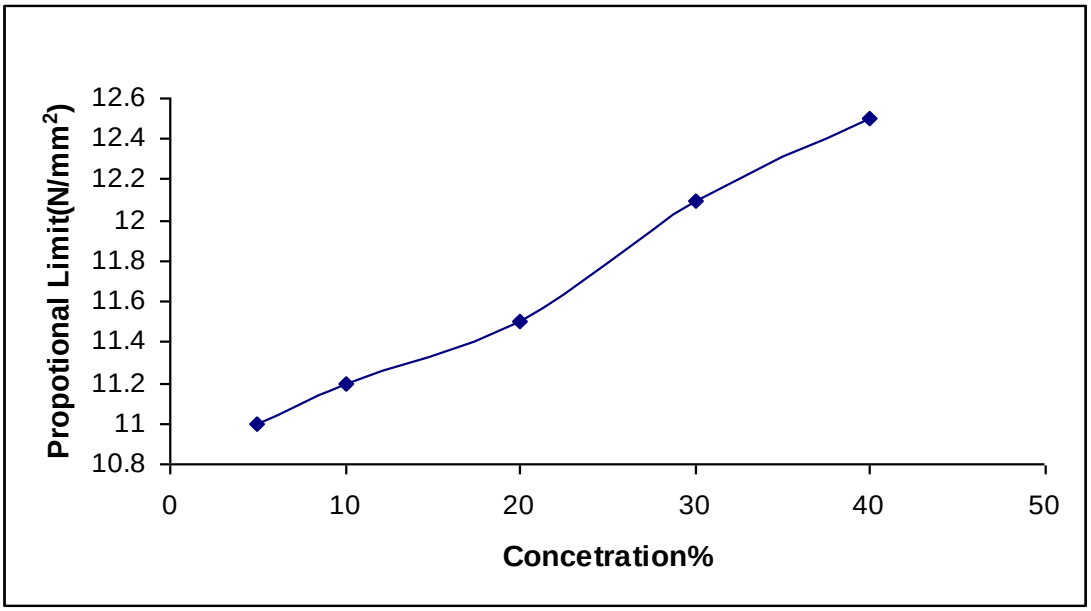
يتضح من الدراسة أعلاه ان لنسبة المضاف من قشور البيض وجوده في البوليمر تأثير كبير على الخواص الميكانيكية مع بقاء السلوك ذاته للبوليمر من نوع السحب البارد، و يمكن القول ان نسبه المضاف 10 % من مسحوق قشور البيض المضافة الى بولي اثيلين واطئ الكثافة كانت النسبة الأفضل في الجمع بين صفة الصلابة وصفة المرونة الجيدة نسبيا نتيجة التوزيع المتجانس لقشور البيض داخل الشبيكة البوليمرية، وفي مواقع الحجوم الفارغة بين السلاسل البوليمرية وان إضافة هذه المواد الى البوليمر وخصوصاً مع صغر حجم الدقيقة لقشور البيض 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 وقشور البيض مما يعكس ايجابية هذه المادة كمضاف محلي رخيص .

المصـادر:

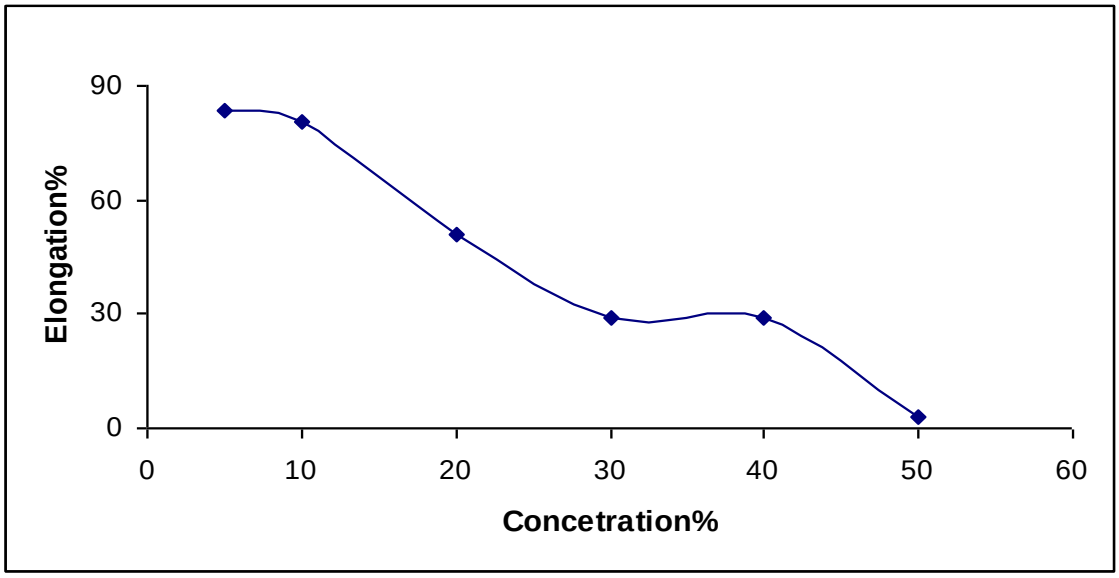
1- كوركيس عبد آل آدم / وحسين علي كاشف الغطاء (تكنولوجيا كيمياء البوليمر)، اصدارات جامعة البصرة (1983) ص 643.
2- V.B. Herman, "Polyolefins: Structure and properties", Elsevier Puplishing Company, N.Y. , (1966).
3- N.G. Gaylord, R.Mehta, V. Kumar, and M.Tazi, Polymeric Materials Science and Engineering, Proceeding of the ACS Division of Polymeric Materials, Sci., (1988).
4- R.G. Raj, B.V. kokt, G.Grolean and C.Danealut, Plast. And rubb. Proc. And Appl., 11(4), 215, (1989).
5- K.S. Whitley, T.S. Gates, J. A. Hinkley and L.M. Nicholson. NASA, Langley Res. Cen. Hampton, Virginia, 23681, 2199 (2000).
6- G. E. Hans, "Macromolecules, Synthesis and Mterials", V.2, Plenum Press, N.Y., (1977).
7- M. Kazayawoko, J.J. Balatineaz and L.M. Matuana, J.of Materials Sci., 34, 6189-6199 (1999).
8- A. Ahmady, W.S Magdy and S.A Abir, "Polymer Degragation and Stability" 31,189,(1991).
9- E. Michell, D. Shan, "J.of Vinyl Technology ", 11, N:3, (1989).
10- C. Balázsi, F. Wéber, Z. Kövér, E. Horváth and C. Németh, J. of the European Ceramic Society, Volume 27, Issues 2-3, 1601-1606, (2007).
11-G. H. Kim, T. Min, S. A. Park and W. D. Kim , Biomed Mater. 3 ,106-116, (2008).
12- S. J. Lee, S. H. Oh, Materials Letters, Volume 57, Issue 29, Pages 4570-4574,(2003).
13- L.N. Mizerovskii, V.G. Silant'eva, N.I. Lytkina, Polymer Science U.S.S.R., Volume 21, Issue 7, Pages 1718-1725, (1979).
14- M.J. Straiana, "Hot Melt Adhesive : Manu factore and Application ", Noyes Data Corporation, N.Y. (1974).
15- N.P. Bikales, "Mechanical Properties of Polymer", Wiley–Intersience, NewYork, (1971).
16-W.A.S. Abdul Ghafor, M.N. Kalaf. Iraqi J. Polymers, 7,11-16, (2003).
17-W.A.S. Abdul Ghafor & A.F. Abdul Khader , J. Basrah Research , 27, 148-158, (2001).
18-W.A.S. Abdul Ghafor & M.N. Kalaf, Iraqi J. of Polymers, 7, 21-33, (2003).



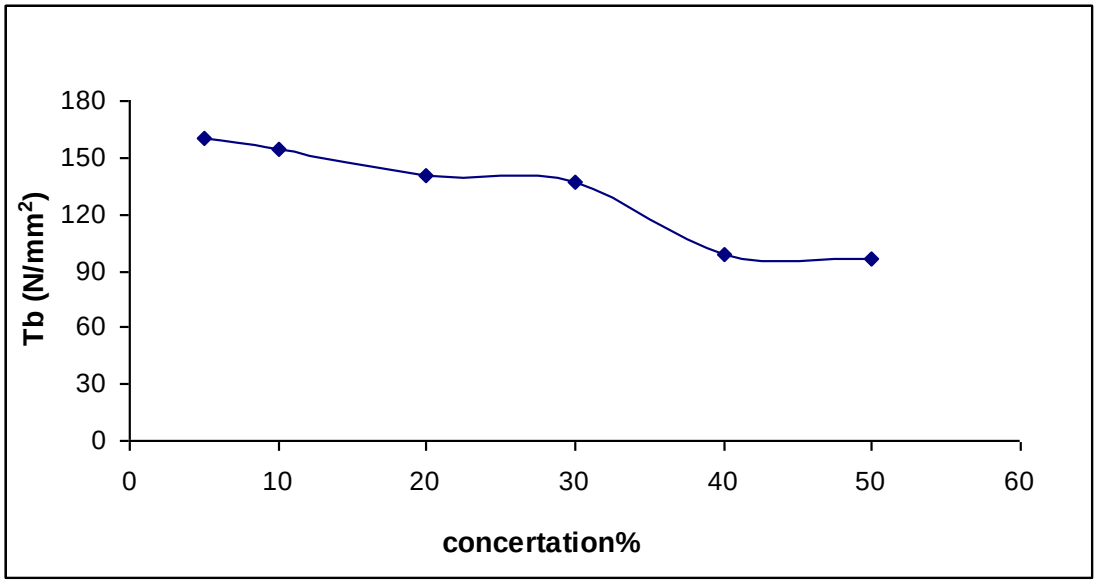
شكل (3) يبين العلاقة بين الاجهاد والمطاوعة للمضاف قشور البيض لبوليمر LDPE .



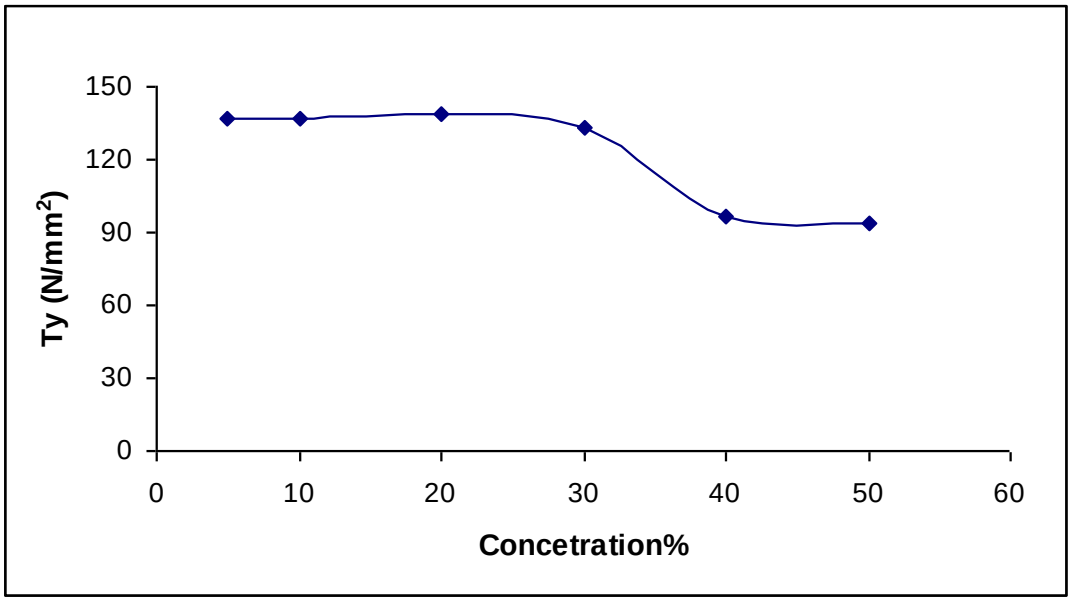
شكل (4) يبين العلاقة بين حد التناسب وتركيز المضاف قشور البيض لبوليمر LDPE .



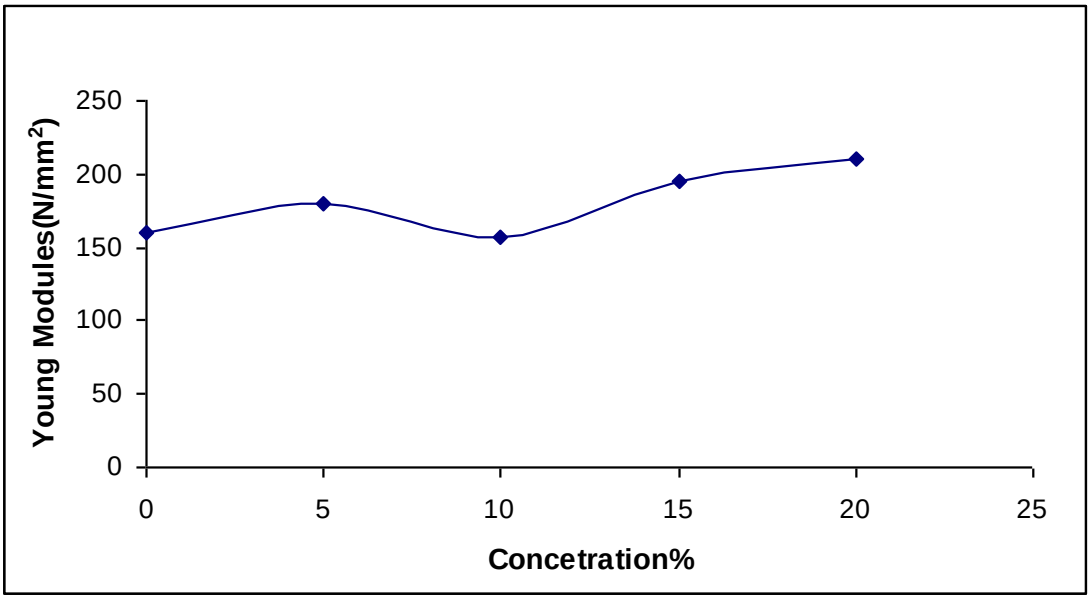
شكل (5) يبين العلاقة بين الاستطالة وتركيز المضاف قشور البيض لبوليمر LDPE .



شكل (6) يبين العلاقة بين ال Tb وتركيز المضاف قشور البيض لبوليمر LDPE .



شكل (7) يبين العلاقة بين Ty وتركيز المضاف قشور البيض لبوليمر LDPE .



شكل (8) يبين العلاقة بين معامل يونك وتركيز المضاف قشور البيض لبوليمر LDPE .

The Study of the Effect of Eggshells on the Mechanical Properties of Low Density of Polyethylene (LDPE)

.

Nadhim A. Abdullah*, Thamir S. Bachari*, Hameed A. Hamadi*, 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:

The Study of the Effect of Eggshells on the Mechanical properties of low density polyethylene (LDPE), which is manufactured in the General state company of petrochemical industries, Basrah, as function of the percentages weight of eggshells (5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 50%), at particular size (<125)µm. were investigated through several variables, such as, Young's modules, strength, and elongation. The obtained results were appeared that the added eggshells act to reduce the spaces between the polymer chains, which reflects the high ability of the polymer against the applied stress, the results also appeared that (the stress-strain) curve was a cold drawn type, and a high degree of homogeneity between the host polymer and the added fillers. The percentage of elongation of this polymer decreases gradually as the percentage of these fillers increase the hardness, and this increase will give further property that increase the hardness of the prepared specimens. The increase of the filler percentages show stability at the percentage 40% and 30%, the results lead to that the strength at both break and yield will be affected little till the percentage (30%), and lowered after that with increasing the percentage also indicate an increase in young's modules with percentage of the added filler accept at the percentage 10%, which reflects the increase in the ductile of the polymer grafted with eggshells and wide range of the application for this polymer. The results also appear that the highest point of the stress is (20 N/mm^2).