

تأثير مسحوق قشور البيض كحشوة مألثة ذات حجوم دقائقية مختلفة على الخواص الميكانيكية لبوليمر الاثيلين الواطئ الكثافة.

حميد عبد الرزاق حمادي \*

ناظم عبد الجليل عبد الله \*

وائل عبد السلام عبد الغفور \*

عبد الله خضر محمد \*\*

عبد الله عباس حسين \*

\*جامعة البصرة، مركز أبحاث البوليمر، قسم علوم المواد.

\*\*المنشأة العامة للصناعات البتر وكيمياوية في البصرة.

**الخلاصة :-**

تم في هذا البحث دراسة الخواص الميكانيكية لبوليمر الاثيلين واطئ الكثافة والمصنع في معمل بتر وكيمياويات البصرة كدالة لنسبة قشور البيض الوزنيه (50% 25%, 20%, 15%, 10%, 5%) عند مدى حجم دقائق (500 < الحجم ≤ 250 ) مايكرومتر حيث تمت الدراسة من خلال منحنى الشد- الاستطالة وحساب عدة متغيرات مثل الاستطالة والشد عند القطع  $T_b$  والشد عند الوهن  $T_y$  وبينت النتائج المستحصلة ان قشور البيض المضافة تعمل على تقليل الفراغات بين السلاسل البوليمرية مما يعكس إمكانية البوليمر الجيدة بتحمل الاجهاد المسلط عليه ودرجة تجانس عالية بين كل من البوليمر المضيف والحشوات المضافة من خلال الحصول على نماذج متجانسة عبر عملية المزج وعدم ظهور فصل بالأطوار الا عند النسب الاعلى من 50% وان النسبة المئوية للاستطالة تقل بزيادة نسبة المضاف ودلت النتائج ان تأثير نسبة المضاف على نقطتي الشد عند القطع والشد عند الوهن النقصان بزيادة تركيز المادة المضافة وان النسبة 5% ممكن اعتمادها كأفضل نسبة ذات قيم مقبولة للاستطالة مع تحمل للاجهاد المسلط عليها وان نسبة 40% هي نسبة إشباع لكمية المضاف من مسحوق قشور البيض.

**المقدمة:**

يشهد عالم البوليمر اتساعا متزايدا مصحوبا بنمو عالمي في الطلب على البوليمرات لما تمتاز به صفات ميكانيكية وكهربائية وحرارية وغيرها من الصفات المرغوبة ومن جهة أخرى التنوع في تطبيقات البوليمر فلا يكاد يخلو حيز من البوليمر وتطبيقاته لنراه في الصناعة والطب والفضاء والأسلحة وغيرها من ميادين الحياة إضافة إلى الأفاق الجديدة المتمثلة بظهور تطبيقات أخرى لم تكن حتى وقت قريب معروفة ومنها التقنية النانوية (nanotechnology polymer) (1).

ويتسابق الباحثون في شتى أرجاء العالم الى تطوير البولي اوليفينات (polyolefins) وتوسيع مدى تطبيقاتها من خلال استخدام مضافات طبيعية مثل القطن والسليولوز ودقائق الخشب وجذوع النباتات والحبوب وقشور البندق وغيرها (2-5)، وهناك العديد من العوامل المختلفة (مثل حجم الحشوات، طبيعتها العضوية، تركيزها وطبيعتها التداخل مع مصفوفة البوليمر إضافة الى تركيبها الكيماوي) دورا " مهما" في تحديد الخصائص الفيزيائية للمركبات البوليمرية (6).

أن الدوافع وراء استخدام هكذا نوع من الحشوات الطبيعية يعزى الى رخص الكلفة مع توفرها بشكل واسع حول العالم وامكانية الخلط بنسب عالية مصحوبا باستهلاك قليل للطاقة (low energy consumption) مع ما تمتاز به من الصفات النوعية العالية (high specific properties) وإمكانية انحلالها إحيائيا (biodegradable) (7) وبذلك توالت البحوث في هذا المضمار لتشمل استخدام ألياف القصب (hemp) والخيزران (bamboo) والكتان (8) ودقائق خشب الصنوبر والقطن وقشور الأرز والموز حيث أظهرت هذه الحشوات الطبيعية تحسن في الخصائص الميكانيكية للخليط البوليمري والصلابة أضافه الى تحسن ملحوظ في مقاومه بخار الماء (9-10)، إضافة لما يمتاز به هذا النوع من الخليط البوليمري بقابلية التدوير وبأقل كلفة مما يعكس الأهمية البيئية لهذا النوع من البوليمرات

المطعمة بحشوات طبيعية تجعل من عملية مهاجمة الأحياء المجهرية لها أسهل وبالتالي إمكانية الانحلال الإحيائي الكلي أو الجزئي (partial biodegradation) حيث انه من المعروف أن الإنتاج العالمي من البلاستيك يزيد عن 78 مليون طن سنويا نصف هذا المقدار وبعد الاستخدام يذهب الى النفايات ليكون المساحات الواسعة من الملوثات البيئية ولفترة زمنية تزيد عن ثلاثين عاما مما يعكس المخاطر الصحية والبيئية والاقتصادية الناجمة عن تراكم هذه النفايات والتي هي بالأصل مركبات بتروكيميائية لا تتحلل إحيائيا (non biodegradable)<sup>(11)</sup>.

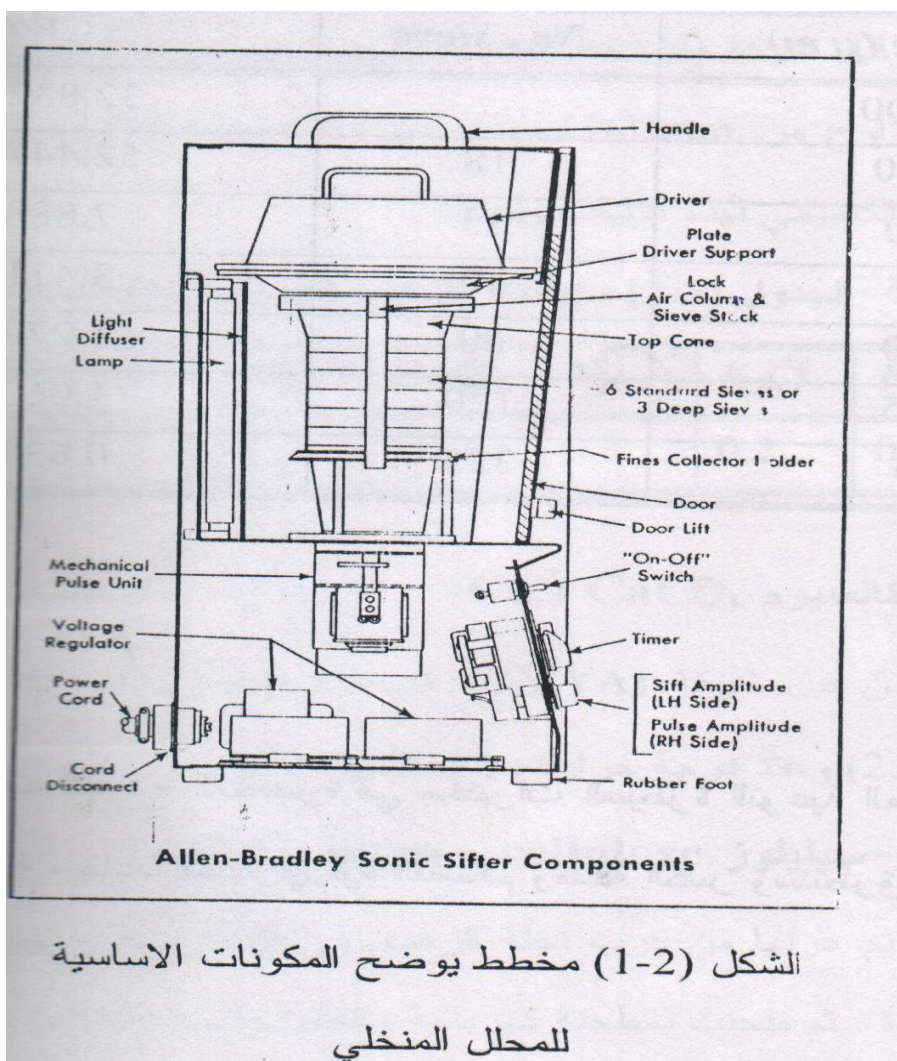
أن الهدف من الدراسة هو تصنيع بوليمرات متراكبة من البولي أثلين مضاف إليها مسحوق قشور البيض الى بوليمر أثلين واطى الكثافة (LDPE) ومعرفة تأثيرها على بعض الخصائص الميكانيكية لهذا البوليمر ومعرفة مدى تجانس البوليمر المستخدم مع هذه المضافات تمتاز برخص كلفتها الاقتصادية وتوفرها على نطاق واسع محليا" وتجاريا" والتي تعتبر في الكثير من الأحيان كنفائيات.

الجزء العملي:  
استخدم في هذا البحث البولي أثلين واطى الكثافة (Low Density Polyethylene) والمنتج من قبل الشركة العامة لصناعات البتر وكيمياوية (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 واطى الكثافة المستخدم في البحث.

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

واستخدمت قشور البيض كمضافات محلية رخيصة والتي تقع ضمن صنف الحشوات العضوية الطبيعية والتي تعتبر من المواد غير الفعالة نسبيا" وهي من الفضلات التي يمكن تضمينها في البوليمرات الصناعية حيث تم طحن القشور بواسطة ماكينة طحن كهربائية من نوع (Moulinex) (Model Depose-Brevete (S.G.D.G) صنع فرنسا، مع وجوب استمرار عملية الطحن حتى الحصول على مسحوق بحجمين دقائق مختلفين الاول (<500 الحجم ≤ 250) مايكرومتر والحجم الثاني >500 مايكرومتر من خلال استخدام المحلل المنخلي (Sieve Analyzer) من نوع (Allen-Bradley Sonic Sifter Model L3P) والمجهز من قبل شركة (ATM corp.) الامريكية والمبين في الشكل(1). والذي من خلاله يمكن الحصول على مديات عديدة من حجوم الدقائق للمساحيق.



الشكل (1-2) مخطط يوضح المكونات الاساسية

للمحلل المنخلي

وتستمر عملية تصنيع النماذج من خلال استخدام جهاز المازج الباتق (Mixer and extruder) من نوع (Haake System 90 Torque Rheometer) والمجهز من قبل شركة (Haake) الامريكية في درجة حرارة (160°C) بأضافة النسب الوزنية المعينة حيث تم عملية المزج بالحفاظ على العوامل التالية، عدد دورات (32 R.P.M) ولمدة (15) min واستخدام مقطع الخلط من نوع (Rheometer 600 mixer) كما مبين في الشكل (2) والذي يتميز بالسيطرة الدقيقة على درجة الحرارة اثناء عملية المزج وقابلية التسخين والتبريد السريعة وان اكبر كمية يمكن مزجها بهذا الجهاز تتراوح بين (45-60)gm اعتمادا" على كثافتها وبعدها يكبس المزيج باستخدام مكبس الهيدروليكي (F&R.AI.Haddad) والمصنع داخل القطر والمجهز بنظام تبريد ومنظومتين للتسخين وكما مبين في الشكل (3) ثم تمت عملية الكبس للنماذج بواسطة المكبس الهيدروليكي تحت درجة حرارة (175°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 Diepunch- Automatic Hollow (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).

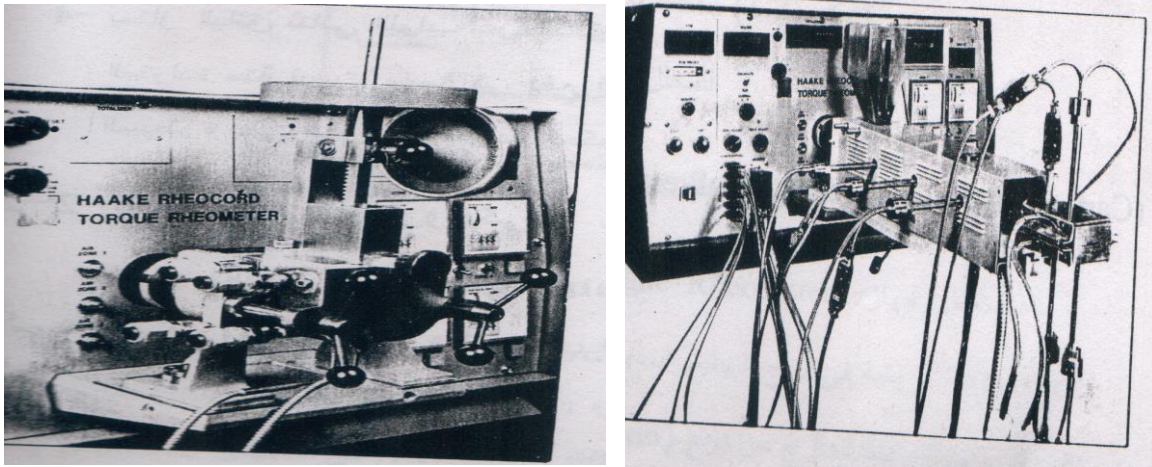
جرى فحص النماذج ضمن المواصفات [ASTMD638 (1977)]<sup>(12)</sup> بواسطة جهاز مقاومة الشد (Instran) وتحت الظروف التالية بسرعة سحب (50mm/min) وسرعة الورقة (20mm/min) وفي درجة حرارة المختبر بواقع ثلاث نماذج لكل نسبة وسجلت منحنيات الاجهاد – الاستطالة لجميع النماذج، وتم الاستفادة من العلاقات التالية في حساب البارامترات الميكانيكية، مقاومة الشد<sup>(3)</sup>:

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

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 الآتية:

$$(Elongation) E\% = \Delta L / L_0 \times 1000 \quad \dots\dots\dots (2)$$

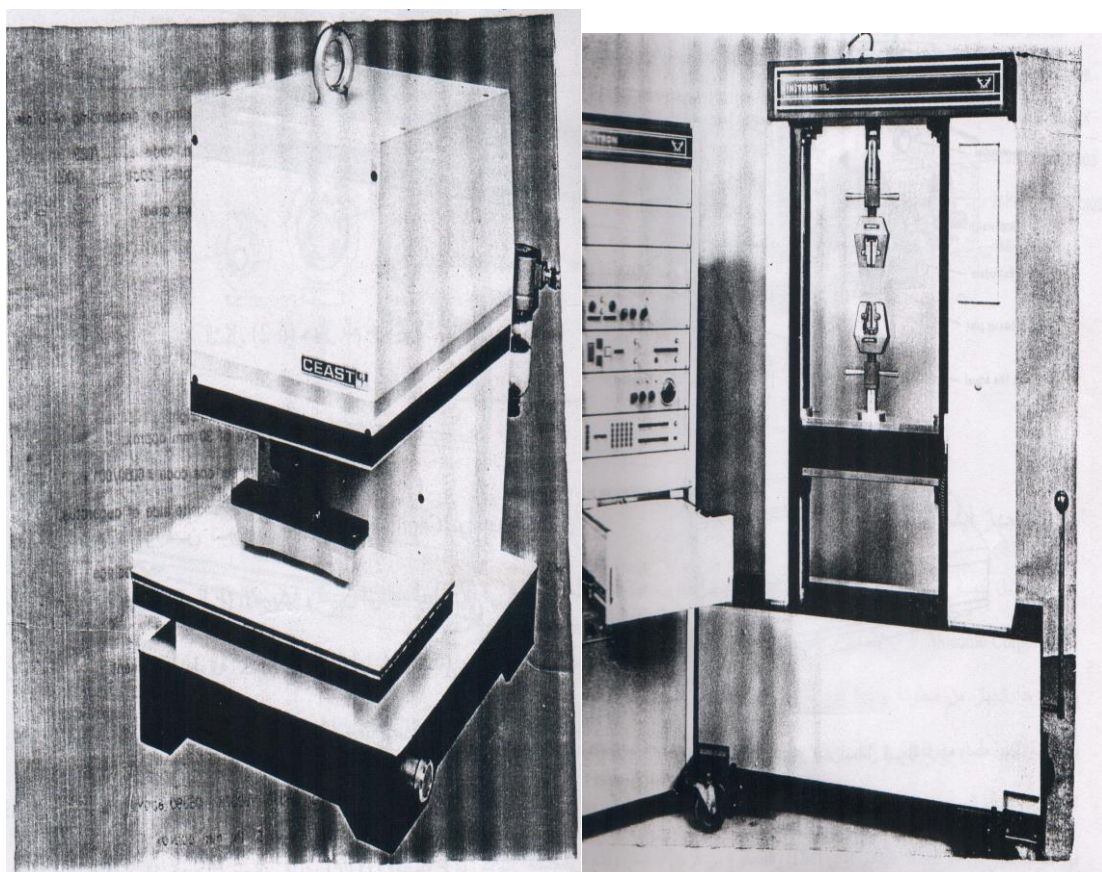
حيث  $\Delta L = L - L_0 =$  التغير في الاستطالة ويمثل  $L_0 =$  الطول الاولي (mm) في حين يمثل  $L =$  الطول النهائي (mm)



الشكل رقم (2) : الجهاز المازج الباتق

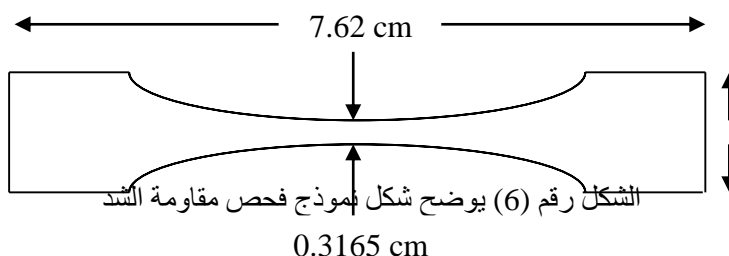


الشكل رقم (3) : جهاز المكبس الهيدروليكي



الشكل رقم (5) : جهاز قياس الخواص الميكانيكية

الشكل رقم (4) : جهاز تقطيع النماذج



### النتائج والمناقشة:

تم دراسة تغير الخواص الميكانيكية لبوليمر LDPE نتيجة لإضافة مسحوق قشور البيض وكانت نتيجة تأثير هذا المضاف على خواص البوليمر الميكانيكية عند حجم الدقيقة مختلفين الأول ( $500 < \text{الحجم} \leq 250$ ) مايكرومتر من المضاف حيث نلاحظ من الشكل (7) ان منحنى الاجهاد والمطاوعة يشير الى خواص المواد البوليمرية المطاوعة للحرارة (Thermoplastic polymers) حيث يمكن تأشير ثلاث مناطق متميزة بالمنحني حيث يحدد مدى المنطقة الاولى العلاقة الخطية بين الاجهاد والمطاوعة والتي ينطبق فيها قانون هوك حيث 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 الاواصر الداخلية بين الجزيئات. أما المنطقة الثانية والتي تحدد من نهاية المنطقة الأولى (بداية الانحراف عن

العلاقة الخطية والتي لا ينطبق فيها قانون هوك) والتي تعرف بحد التناسب (proportional limit) وحتى أعلى نقطة للإجهاد  $16 \text{ N/mm}^2$  والتي تعرف بنقطة الوهن (yield point) 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 بالتخسر. تحدد المنطقة الثالثة من نقطة الوهن الى آخر نقطة بالمنحني والتي تدعى بنقطة القطع (break point) وفيها تكون التشوهات غير استرجاعية ونتيجة عن إزاحة الجزيئات والتي تنتهي بقطع النموذج. يوضح الشكل(8) العلاقة بين الاستطالة وكمية المادة المضافة حيث يلاحظ ان النسبة المئوية للاستطالة تقل بزيادة نسبة المضاف لان زيادة نسبة المضاف تعني زيادة احتمالية مليء الفراغات بين السلاسل مما يقلل من حركتها وبالتالي تقل الاستطالة مع زيادة نسبة المادة المضافة. وتبين الأشكال (9), (10) تأثير نسبة المضاف على نقطتي الشد عند القطع  $T_b$  والشد عند الوهن  $T_y$  واللذان تتخفضان بزيادة تركيز المادة المضافة ومع هذا الانخفاض فان القيمة المحسوبة عند التركيز (40%) من المضاف تماثل تقريباً قيمتها عند تركيز 20%. يفسر ذلك على أن البوليمر عند هذه النسب يصل الى حد من الصلابة بتأثير التوزيع المتجانس للمادة ذات الطبيعة الصلبة والتي يبدأ بعدها بالتشوه السريع حيث نلاحظ إن الانخفاض في مقدار الاستطالة والشد عند القطع  $T_b$  يكاد يكون خطياً مع زيادة نسبة المضاف حتى نقطه الإشباع عند 40% من المضاف. ومما يتبين اعلاه ان المضاف ذو نسبة 5% ممكن اعتمادها كأفضل نسبة ذات قيم مقبولة للاستطالة مع تحمل للإجهاد المسلط عليها مع ملاحظة ان النسب الأخرى تكون ذات أهمية اقتصادية وخصوصاً نسبة الإشباع من خلال الحصول على مواصفات ميكانيكية معينة مقابل تقليل نسبة بوليمر الاثيلين الواطئ الكثافة والداخله في تركيب الخليط (بوليمر-مسحوق قشور البيض) مع ملاحظة التجانس الحاصل في النماذج المحضرة على اعتبار ان غياب التجانس بين لا يسمح بعملية المزج في الجهاز المازج الباتق نتيجة لحصول انفصال الأطوار وهو ما ظهر عند نسب الأعلى من 50% ويوضح الجدول (1) التغيرات الحاصلة في القيم مقارنة مع الحالة النقية المستحصله من مصادر أخرى.

#### جدول(1) مقارنة القيم المستحصلة مع الحالة النقية لبوليمر الاثيلين الواطئ الكثافة.

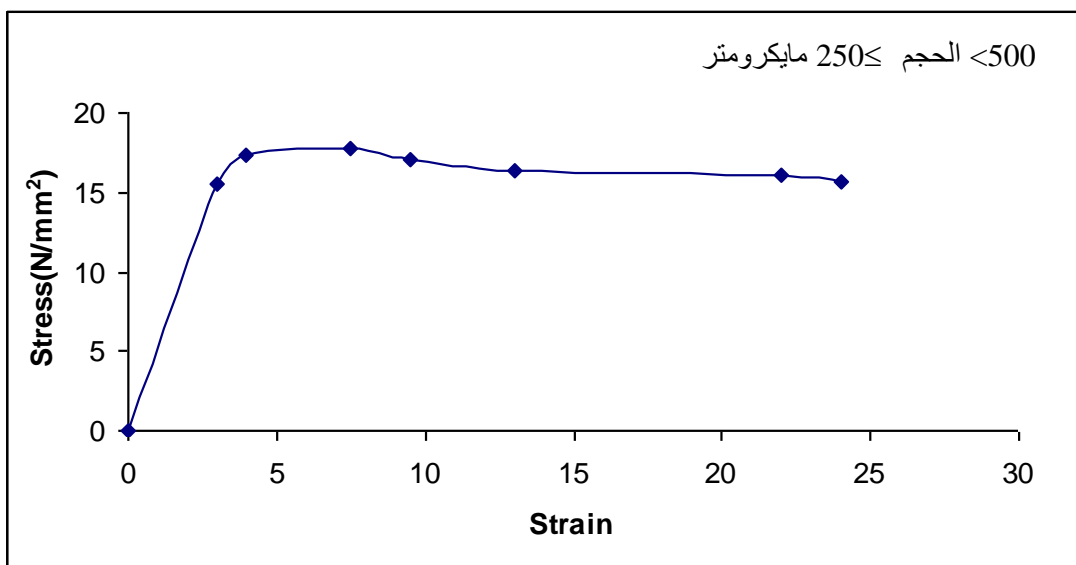
الرمز	القيمة المستحصلة عند 5%	وحدة القياس	القيمة عند الحالة النقية	المصدر
Elongation	35	%	100-1200	13-15
Tb	15	Mpa	18.8	13-15
Ty	13	Mpa	9-20	13-15

#### الاستنتاج :

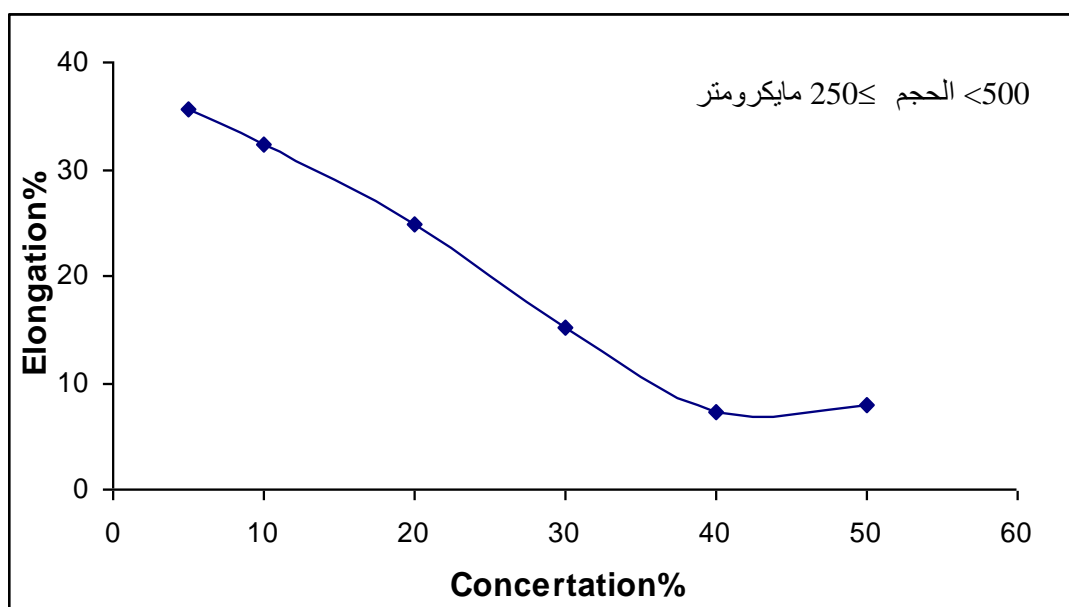
يستنتج من الدراسة اعلاه ان بعض الصفات الميكانيكية لبوليمر الاثيلين تعتمد بشكل كبير على كل من حجم الدقيقه للمضاف والنسبة المئوية للمضاف في البوليمر تأثير كبير على الخواص الميكانيكية وان أفضل نسبة المضاف هي 5% عند حجم دقيقه (500 < الحجم  $\leq 250$ ) مايكرومتر نتيجة التوزيع المتجانس لقشور البيض داخل الشبيكة البوليمرية وفي المواقع الفارغه بين السلاسل البوليمرية وان إضافة هذه المواد الى البوليمر بنسب عاليه له اثر عكسي على النسبة المئوية للاستطالة نتيجة زيادة احتمالية مليء الفراغات بين السلاسل مما يقلل من حركتها وخصوصاً مع صغر حجم الدقيقه لقشور البيض وان الخليط المحضر يؤدي الى تقليل كلف التصنيع للمنتجات المصنعة من البوليمر الاثيلين نتيجة لتوافر المضاف بشكل كبير على هيئة فضلات ورخص الكلف وان نسبه الخليط المحضر يعاني من اللاتجانس نتيجة لانفصال الاطوار بعد نسبه الاشباع الامر الذي اثر كبيراً على قيم التغيرات المحسوبة بعد نسبه 40% من مضاف مسحوق قشور البيض

المصادر:

- 1- Herman V.Boenig, "Polyolefins: Structure and properties", Elsevier Pupliching Company, N.Y. , (1966).
- 2- W.A.S. Abdul Ghafor, M.N. Kalaf. Iraqi J. Polymers, N.7, (2003) 11-16.
- 3- Z. Tarkowski, V. Knurowa, Modification of recycling composites of thermoplastic materials, Proceedings of the 3rd Conference "Composites and Polimers Compositions", Szczecin-winoujcie, (1997) 263-264.
- 4- S. Kuciel et al. Europallets made from polyolefines waste modified by wood fillers. Proceedings of the Seminar Recycling of Plastics in Europe, Kassel, (2002) 151-155.
- 5- J. Pawlicki, Innovative materials on base of modified wood fiber and polyolefin's. Proceedings of the Conference "New kinds of thermoplastics composite", Kassel, (2001) 280-285.
- 6-- W. Dziadur, A. Tabor Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering Volume 17 Issue 1-2 July-August 2006
- 7--M. A. Salem Egypt. J. Sol., Vol. (24), No. (2), (2001)
- 8- S.A. Soule, K.V. Cashman -Journal of Volcanology and Geothermal Research 129, (2004) 139-153
- 9- M. Jurczyk, J. Ryszkowska, E. Kowalewska, M. Choros, Structure and Mechanical Properties of the composite polidephine – wood like filler. Proceedings of the Conference "Polimer Materials", Szczecin Mi dzydroje, (2004) 140-142.
- 10- Mohd Suzeren Jamil, Ishak Ahmad and Ibrahim Abdullah Journal of Polymer Research Volume 13, Number 4 / August, (2006).
- 11- T. Vulke-Sepulveda, T. Favela-Torres, E. Manzur-Guzman, M. Limor-Gonzalez, G. Trejo-Quitero, Journal of Applied Polymer Science, N.73, (1999) 1435-1440.
- 12- American Society for Testing and Materials, "Standard test method for tensile properties of plastics," ASTM standard ASTM D638-97, ASTM, Philadelphia, PA, (1997).
- 13- Bibee, D. V. In Handbook of Plastics Materials and Technology, edited by I. I. Rubin. John Wiley and Sons, (1990) 317.
- 14-James, D. E. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2d ed., edited by H. F. Mark, et al. John Wiley and Sons, vol. 6, (1985) 429.
15. Kissin, Y. V. In Kirk-Othmer Encylopedia of Chemical Technology, 4th ed., edited by M. Graysen and D. Eckroth. Wiley-Interscience, New York, vol. 17, (1991) 756.

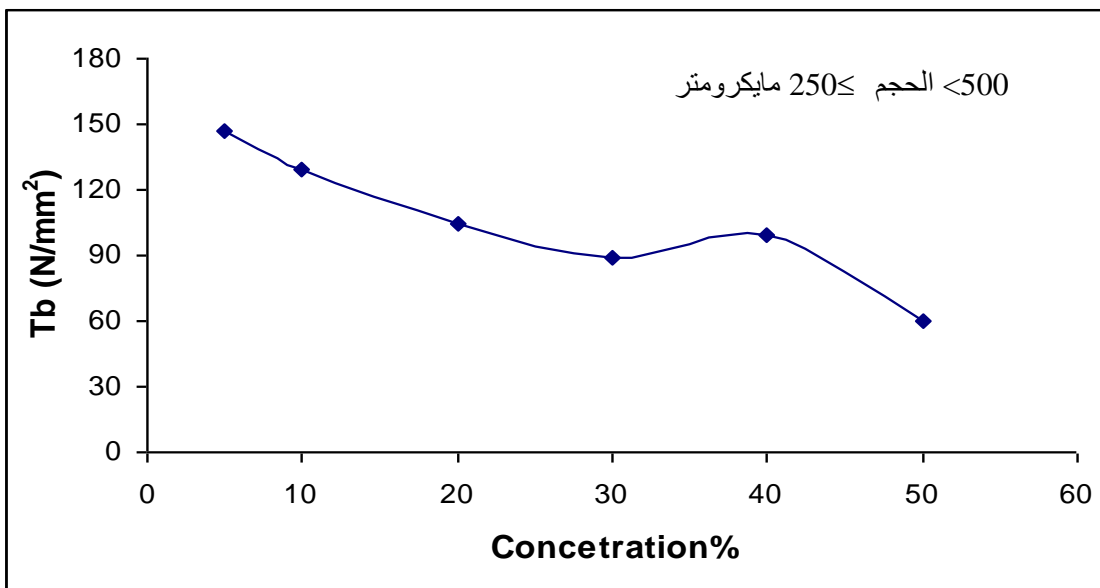


شكل (7) يبين العلاقة بين الإجهاد والمطاوعة لمزيج قشور البيض مع البوليمر LDPE .

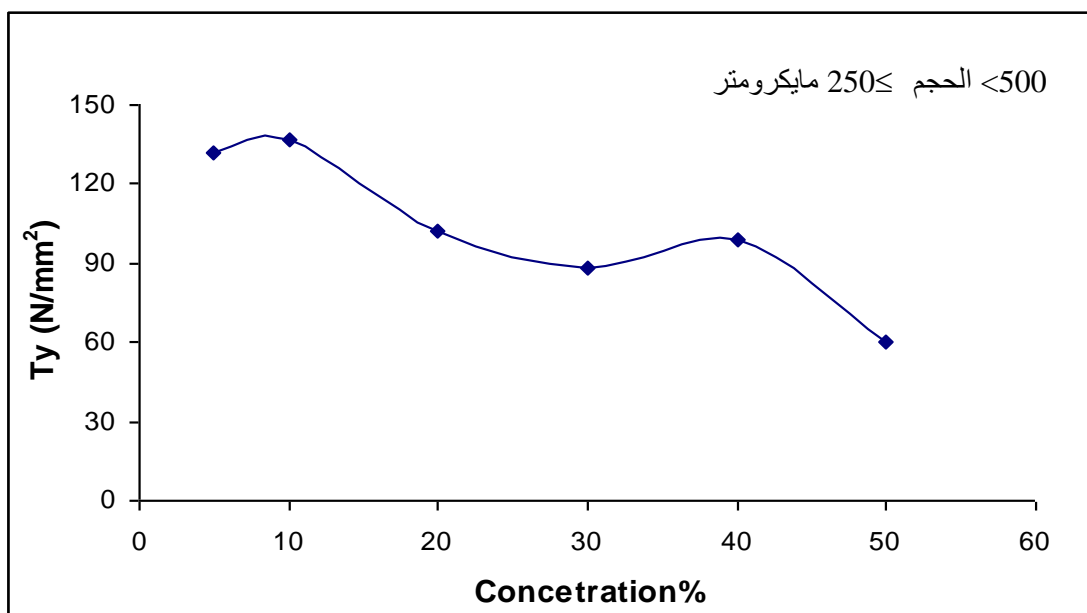


شكل (8) يبين العلاقة بين الاستطالة وتركيز المضاف قشور البيض لبوليمر LDPE .





شكل (9) يبين العلاقة بين Tb وتركيز المضاف قشور البيض لبوليمر LDPE .



شكل رقم (10) يبين العلاقة بين Ty وتركيز المضاف قشور البيض لبوليمر LDPE .

## **The Effect of Egg Shell as Different Particle Sizes Filler on the Mechanical Properties of Low Density Polyethylene.**

**Hameed A.Hamadi\*, Nadhim A. Abdullah\*, Wael A.S. Abdul Ghafor\*, Abdullah K. Mohamad\*\* & Abdullah A. Hussien\***

**\*Department of Material Science, Polymer Research Center, University of Basrah.**

**\*\* State Company for Petrochemical Industries, Basrah-Iraq.**

### **Abstract:**

Mechanical properties of (LDPE-463): egg shell particles composite were assessed with respect to the effect of filler content eggshell range from (5%,10%,15%,20%,25% 50%) by weight in the composite. The volume range off egg shell particles was ( $250 \geq V \leq 500$ ) micrometer. The mechanical properties of loaded film have been evaluating through several parameters concerning the elastic deformation based on measuring the load – elongation characteristics and through several parameters like Elongation, Tensile at break and Tensile at yield. The obtained results show that egg shell particles reduce the free volume among polymeric chains indicating a good ability against applied stress. No experimental difficulties appeared for all mixing ratio under 50% with no separation in phase which makes the sample processing is possible. The Elongation is decrease with increasing filler concentration while Both tensile at yield and break are also decrease. The filler ratio 5% is found to be best due to it's Elongation while 40% is consider as the saturation value.