دراسة تأثير قشور زهرة الشمس على الخواص الميكانيكية لبوليمر البولي اثيلين واطئ
الكثافة.

حميد عبد الرزاق حمادي*

ناظم عبد الجليل عبد الله*

وانل عبد السلام عبد الغفور*

عبد الله خضر محمد**

عبد الله عباس حسين*

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

**المنشآت العامة للصناعات البتروكيمياوية في البصرة.

الخلاصة :

تم في هذا البحث دراسة الخواص الميكانيكية لبوليمر البولي اثيلين واطئ الكثافة والمصنع في معمل بتروكيمياويات البصرة كدالة لنسبة قشور زهرة الشمس ألوزنيه (50%, 25%, 20%, 15%, 10%, 5%) وعند حجم دقيقة مساوي او اقل من (<425) مايكرومتر حيث تمت الدراسة من خلال دراسة عدة متغيرات مثل منحنى الإجهاد - المطاوعة وقوة الشد والاستطالة وبينت النتائج المستحصلة ان قشور زهره الشمس المضافة تعمل على تباعد السلاسل البوليمرية مما يعكس إمكانية البوليمر الضعيفة بتحمل الإجهاد المسلط عليه وان منحنى (الإجهاد- المطاوعة) من النوع السحب البارد للحالة النقية وان درجة التجانس عالية بين كل من البوليمر المضيف والحشوات المضافة وان نسبة الاستطالة في هذا البوليمر تتناقص بصورة تدريجية مع زيادة النسبة المئوية للملئيات وتشهد الاستطالة نقصانا كبيرا في القيم عند النسب العالية من المضاف ودلت النتائج أيضا على ان قوة الشد عند القطع وقوة الشد عند الوهن تنخفض مع زيادة نسبة المضاف مما يعكس الانخفاض في مرونة البوليمر المطعم بقشور زهرة الشمس

المقدمة:

نظرا للتطور التكنولوجي الهائل الذي يشهده العالم ظهرت الحاجة الى مواد ذات طبيعه خاصه كبديل ناجح عن المواد التقليديه الشائعه مثل المعادن والسبائك والتي كانت تمثل العمود الفقري لمعظم الصناعات وقدمت تكنولوجيا البوليمرات البدائل المناسبه لما تتمتع به هذه المواد من خواص متعدده من حيث رخص الكلفه وخفه الوزن والمساحه الواسعه وتنوع صفاتها الميكانيكيه والكهربائيه والحراريه وغيرها من الصفات التي مكنت البوليمرات لتحتل المراتب الاولى للمواد الاستهلاكية في العالم (1-2).

ومن هذه البوليمرات بولي اثيلين بنوعيه عالي وواطئ الكثافه الذي يمتلك خواصا مهمه ومرغوبه مثل امكانيه الحصول عليه بدرجه عاليه من التبلور وامكانيه تحويله الى بولي اثيلين متشابك عرضيا cross linked polyethylene اضافه الى امكانيه تركيبه بحيث يتصرف مثل البوليمرات المتشكله حراريا thermosetting polymers وذلك باستخدام طرائق مختلفه مثل الاشعاع او البيروكسيدات او السليينات حيث يمكن الاستفاده من بعض هذه الخواص للحصول على كتله بوليمريه مقاومه للتصدع الاجهادي stress crack resistance ذات مقاومه افضل للمواد والمذيبات الكيماوية وأكثر صلابه وذات استقرار حراري افضل (3-4).

ومن المعروف ان بعض الحشوات (Fillers) تضاف الى البوليمرات وبشكل خاص للبولي اثلين لغرض تحسين صفاته الفيزيائية والميكانيكية والحرارية. وتعتبر الحشوات مواد صلبة خاملة كيميائيا" تضاف الى البوليمر لتحسين واحدة أو أكثر من صفاته. أو لتقليل كلفة أنتاجه في بعض الأحيان، ويسمى المزيج الناتج بالبوليمرات المترابكة (Composite Polymers) (5-6) وتلعب عدد من العوامل المختلفة (مثل حجم الحشوات، طبيعتها العضوية، تركيزها وطبيعتها التداخل مع

مصفوفة البوليمر إضافة الى تركيبها الكيميائي (دورا" مهما" في تحديد الخصائص الفيزيائية للمتراكبات البوليمرية⁽⁷⁾). ومن هذه الحشوات الاخشاب بانواعها حيث ظهر هذا النوع عام 1980. بشكل واسع حيث اتجه الى استخدام الخليط (بوليمر- خشب) (polymer-wood composites) في العديد من التطبيقات مثل السيارات وفي مواد البناء وفي الكثير من الادوات المنزليه وغيرها من التطبيقات⁽⁸⁾ وشهد هذا النوع من الخلائط البوليمريه الخشبيه التي يشار اليها بالرمز WPC شهد تطورا كبيرا حيث بلغ الطلب على هذا النوع من المواد عام 2007 ما يقدر بـ 1.4 مليار دولار أمريكي⁽⁹⁾ ويمكن ان يعزى السبب الرئيس الى رخص الكلفه لهذا النوع من المواد اضافة الى الصلابه الجيده المكتسبه نتيجة اضافة هذا النوع من الحشوات اضافة الى ما ظهر حديثا من عمل نشارة الخشب المضافة لبعض أنواع البوليمرات على قتل البكتريا وعملها عمل مضاد حيوي مما فتح افاقا طبية جديدة وعالما من المواد الاقتصادية الطبية لاستخدامها في تعبئة المواد المعلبة وفرش الأسنان والفقايزات الطبية وغيرها من الادوات وخصوصا في عالم الطب وخصوصا في المستشفيات حيث يكثر نمو البكتريا وفي الاماكن التي تكون عرضة لبقع الدم او مخلفات الجروح⁽¹⁰⁻¹¹⁾.

ومن هنا جاءت دراستنا لاستخدام قشور زهره الشمس في تصنيع بوليمرات متراكبة من البولي أثلين واطى الكثافة (LDPE) هذه المضافات تمتاز برخص كلفتها الاقتصادية وتوفرها على نطاق واسع محليا" وتجاريا" والتي تعتبر في الكثير من الأحيان كنفائات اضافة الى ما تمتاز به من تركيب ممتلئ بالزيت وهي صفة مشابهة لنشارة الخشب مما يجعله مضافا مقللا للاحتكاك بين طبقات البوليمر.

الجزء العملي:

استخدم في هذا البحث البولي أثلين واطى الكثافة (Low Density Polyethylene) والمنتج من قبل الشركة العامة لصناعات البتروكيمياوية (بصرة-عراق) على شكل مسحوق ويوضح الجدول رقم (1) بعض خصائص البولي أثلين واطى الكثافة المستخدم في البحث.

واستخدمت قشور زهرة الشمس كمضافات محلية رخيصة والتي تقع ضمن صنف الحشوات العضوية الطبيعية حيث تتكون من (30%-35%) بروتينات و(40%-55%) مواد كاربوهيدراتية و(6%) زيت⁽¹²⁾، والتي تعتبر من المواد غير الفعالة نسبيا" وهي من النفايات 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 والذي بدوره يتم معالجته بواسطة مرشح ($\leq 425 \mu m$) للحصول على حجوم دقائق اقل من ($425 \mu m$) تلا ذلك 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.

شكل رقم (1) مخطط يوضح المكونات الاساسية للمحلل المنخلي

وتستمر عملية تصنيع النماذج من خلال استخدام جهاز لمرج الباتق (Mixer and extruder) من نوع (Haake System 90 Torque Rheometer) والمجهز من قبل شركة (Haake) الامريكية في درجة حرارة (160°C) بالإضافة النسب الوزنية المعينة حيث تم عملية المزج بالحفاظ على العوامل التالية، عدد دورات (32 R.P.M) ولمدة

ملحق بحوث مجلة القادسية للعلوم الصرفة المجلد 15 العدد 4 سنة 2010 (ISSN 1997-2490)

(15) min. استخدم في التحضير المقطع 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 اعتماداً على

كثافتهاوبعدها يكبس المزيج باستخدام لمكبس الهيدروليكي (F&R.AI.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°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) الإيطالية ويقطع النموذج للحصول على النماذج الخاصة بالقياسات وكما مبين في الشكل (4) 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)]⁽¹³⁾ بواسطة جهاز مقاومة الشد (Instron) 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⁽¹⁴⁾:

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

حيث F = قوة القطع (N) و A = مساحة مقطع النموذج (mm²) .

وأخذت قراءة التغير في الاستطالة (L-L₀) 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 L₀ = الطول الاولي (mm) في حين يمثل L = الطول النهائي (mm) . وحسب معامل يونغ للنماذج بالاستفادة من منحنيات الاجهاد- الاستطالة وحسب العلاقة الآتية:

$$(Young's modulus) Y = stress/strain \quad \dots\dots\dots (3)$$

الشكل رقم (2) : الجهاز المازج الباقى

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 شكل نموذج فحص مقاومة الشد

النتائج والمناقشة :

تم دراسة تغير الخواص الميكانيكية لبوليمر البولي اثلين واطى الكثافة بأضافة نسب مختلفة من مسحوق قشور الشمسي بين (5-50)% وبحجم دقائق هو (<425) مايكرومتر. ويلاحظ من الشكل (7) ان شكل السلوك بين الاجهاد والمطواعة قد اختلف تماما" عما هو عليه لبوليمر البولي الاثيلين واطى الكثافة النقي بتأثير المضاف وذلك بأختفاء منطقة المرونة الاسترجاعية أي ان البوليمر تحول بفعل المضاف الى بوليمر مترابك ذو درجة من الهشاشة عالية نسبيا". وذلك يعود الى صفات المادة المضافة الميكانيكية ذات الهشاشة العالية (الاستطالة الضعيفة) وهو أمر مرتبط بما تحتويه قشور زهرة الشمس من زيوت والتي انعكس تأثيرها على LDPE من خلال عزل طبقات البوليمر الواحد والتباعد بين السلاسل البوليمرية مما يضيفي الهشاشة على منطقة المرونة (15-16).

يتضح من الشكل رقم (8) العلاقة بين النسبة المئوية للاستطالة مع تركيز المضاف اذ يلاحظ التأثير العالي للمضاف على الخواص الميكانيكية للبوليمر الحامل فهناك هبوط في مستوى الاستطالة للبوليمر LDPE بازدياد نسبة المضاف على طول مدى الإضافة هذا الهبوط يأخذ عند النسب العالية من المضاف شكلا خطيا مما يوضح التأثير الكبير للمضاف ويفسر ذلك بأن تأثير المضاف هو ملء الفراغات بين السلاسل البوليمرية داخل مصفوفة البوليمر بحيث يحد من حركة السلاسل بازدياد نسبة الإضافة، حيث يكون تأثير المضاف واضحا" على تغير البوليمر LDPE وكما بينا أعلاه حيث أن توزيع الطاقة على الشبكة البوليمرية يكون اكبر في حالة البوليمر النقي او عند نسب المضاف الصغيرة أما في حالة نسبة

المضاف العالية فان مقدار تأثير السلاسل البوليمرية كبير بحيث تقل حركتها وبالتالي عدم إمكانية رجوعها الى الحالة الأولى قبل تسليط القوى الخارجية وهذا ما نراه في الشكل (8).

يبين الشكل (9) العلاقة بين قوة الشد عند الوهن Ty للبوليمر مع تغير نسبة المضاف، يلاحظ من الشكل ان قوة الشد عند الوهن للبوليمر تبقى تقريبا ثابتة عند التراكيز الواطنة (5-10)% من المضاف إلا أنها تبدأ بالانخفاض في التراكيز العالية بين (5-10)% كلما زادت نسبة المضاف في هذه النسب حيث تبدأ خصائص قشور الشمس مفعولها على خصائص البولي اثلين والتي لها خصائص ميكانيكية ضعيفة وبذلك تنخفض قوة الشد عند الوهن عند النسب العالية للمضاف.

يوضح الشكل (10) تأثير نسب الحشوة في مقاومة الشد عند القطع Tb. حيث نلاحظ ان أي زيادة في نسبة المضاف تؤدي الى انخفاض في قوة الشد عند القطع وكما اشرنا في تفسير النتائج أعلاه إن مقدار الزيادة في المضاف مسحوق قشور زهره الشمس تعمل على تفريق وتباعده سلاسل الشبيكة البوليمرية الواحدة مما يضيف صفه الضعف على هذه الشبيكة وعلى البوليمر ككل ويمكن تفسير ذلك باعتبار إن دقائق المضاف تعمل على تفريق وتشتت أداله الموجية على طول السلاسل البوليمرية مما يقلل من تشتت الطاقة وتوزيعها بتجانس داخل البوليمر ككل وهكذا نرى هذا الوهن في مقاومه الشد عند القطع Tb.

الاستنتاج:

يتضح من الدراسة اعلاه ان لنسبة المضاف من قشور زهرة الشمس في البوليمر بولي اثلين واطى الكثافة تأثير كبير على الخواص الميكانيكية مع تغير سلوك منحنى الإجهاد - المطاوعة عن الحالة النقية أي من نوع السحب البارد و يمكن القول ان كل النسب المئوية من المضاف من مسحوق قشور زهرة الشمس المضافة الى بولي اثلين واطى الكثافة كانت سببا لانخفاض الخواص الميكانيكية لهذا البوليمر نتيجة لتكوين المضاف وما يحتويه من زيت مما يعمل على ملئ الفراغات بين السلاسل البوليمرية وتقليل قابليه البوليمر على تشتت الطاقة المسلطة على وحدة المساحة من هذا البوليمر ونتيجة لزيادة تشتت أداله الموجية نتيجة لعمل دقائق مسحوق قشور زهرة الشمس كمشتت للداله الموجية على طول السلاسل البوليمرية و نتيجة التوزيع المتجانس لقشور زهرة الشمس داخل الشبيكة البوليمرية وفي مواقع الحجوم الفارغه بين السلاسل البوليمرية و اناضافة 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 هشة الى حد ما ذات الكلفة الاقتصادية القليلة للمادة المائنة والتي يمكن جمعها من العديد من معامل تصنيع الخشب والاثاث كنواتج او نفايات وان هنالك تجانسا بين كل من البوليمر المضيف وقشور زهرة الشمس.

المصادر:

- 1- Youngquist, J. A., "Unlikely partners the marriage of wood and non-wood materials," Forest Products Journal, Vol. 45, No. 10, (1995) 25-30.
- 2- A. Akinci, Archives of Materials Science and Engineering Vol.35, N.1 (2009) 29-32.3-Functional Fillers for Plastics. Edited by M. Xanthos WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, (2005).
- 4-E. Krijnen, M. Marsman and R. Holweg, Journal of Coated Fabrics, vol. 24, Oct. (1994) 152-161.
- 5- M. Kazayawoko, J.J. Balatineaz and L.M. Matuana, J.of Materials Sci., 34, (1999) 6189-6199.
- 6-K.S. Whitley, T.S. Gates, J. A. Hinkley and L.M. Nicholson. NASA, Langley Res. Cen. Hampton, Virginia, 23681, (2000) 2199.
- 7- Hans-Georg Elias, "Macromolecules, Synthesis and Mterials",V.2, Plenum Press, N.Y., (1977).
- 8- M.Kawai F., Shimada Y., Yokota, A., SYST. APPL. MICROBIOL. Vol. 16, no. 2, (1993) 227-238.

- 9- D F Dwyer and J M Tiedje, Appl Environ Microbiol.1986 October; 52(4): 852–856.
10- P. Sumthong, " Antimicrobial compounds as side products from the agricultural processing industry", ISBN, Printed by PrintPartners Ipskamp B.V., Amsterdam, The Netherlands, (2007) 9-19.
11- Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 17, No.1, (2004) 13-30
12- توكل يونس رزق ، حكمت عبد علي ، " المحاصيل الزيتية والشتوية " ، جامعة الموصل (1984)
13- American Society for Testing and Materials, "Standard test method for tensile properties of plastics," ASTM standard ASTM D638-97, ASTM, Philadelphia, PA (1997).
14- C.G. Robertson, C.J. Lin, M. Rackaitis, and C.M. Roland, Macro-molecules, N. 41, (2008) 2727-2731.
15- A.S Abdul Ghafor, Nadhim A. Abdullah, Abdullah K. Mohamad and Abdullah A. Hussien, Ibn Al-Haitham J. for Scie. and Technology, Vol 1, N.1, (2005) 41-44.
16- W. Dziadur, A. Tabor, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, V. 17, (2006) 53-56

شكل (7) يبين العلاقة بين الاجهاد والمطاوعة للمضاف قشور زهرة الشمس للبوليمر LDPE

شكل (8) يبين العلاقة بين الاستطالة وتركيز المضاف قشور زهرة الشمس للبوليمر LDPE.

شكل (9) يبين العلاقة بين Ty وتركيز المضاف قشور زهرة الشمس للبوليمر LDPE.

شكل (10) يبين العلاقة بين T_b وتركيز المضاف قشور زهرة الشمس للبوليمر LDPE.

The effect of Helianthus annuus on 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): Helianthus annuus shell particles composite were assessed with respect to the effect of filler content Helianthus annuus shell range from (5%,10%,15%,20%,25% 50%) by weight in the composite. The volume of Helianthus shell particles was (<425) 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 Helianthus annuus shell particles increase the free volume among polymeric chains indicating a poor ability against applied stress. The behavior of (stress-strain) curve is analyzed of cold drawing model. 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 where a rapid decrease is obtained due to high concentration of filler. Both tensile at yield and break are also decrease indicating a composite of less elasticity. The filler ratio 5% is found to be best due to its Elongation while 40% is consider as the saturation value.