مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (18) العدد (5) 1996
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research –Basic Science Series Vol. (18) No (5) 1996

تأثير الشيخوخة الحرارية للبوليمرات على صفاتها النوعية

الدكتور ديب توما*

(قبل للنشر في 1995/5/9)

☐ الملخّص ☐

أجريت في هذا البحث تجارب الشيخوخة الحرارية ممثلة بتكرار عملية التشكيل بالبثق على بولي الاوليفينات مثل بولي الايتلين في الكثافة المنخفضة LDPE وبولي البروبلين iPP وعلى بولي الاميد PA-6، وتمت في شروط واحدة على البوليمر الواحد، وكررت تسع مرات حيث أعيدت في كل مرة المقاطع الناجمة المقطعة والمفرومة إلى آلة التشكيل بالبثق. وأجريت بعدها عمليات التشكيل بالنفخ تحت الضغط للحصول على عينات مقولبة معينة، لتحديد الصفات النوعية للبوليمر حسب المواصفات القياسية البولونية.

أظهرت النتائج أن بولي الايتيلين يقاوم بشكل جيد عمليات الشيخوخة الحرارية ويليه في المقاومة بولي الاميد ثم بولي البروبيلين، وأن الجزيئات الصغيرة المتحررة أثناء تفاعلات التفكك في عمليات الشيخوخة هذه، تساهم في تلدن البوليمر وأنه يوجد تنافس بين عمليات التفكك القهقري وعمليات نشوء سلاسل شبكية ناتجة عن الروابط العرضية المتشكلة.

* أستاذ مساعد في قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.

مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (18) العدد (5) 1996
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research –Basic Science Series Vol. (18) No (5) 1996

The Effect of Thermal Ageing of Some Polymers on Their Characteristic Properties

Dr. Dib TOMA*

(Accepted 9/5/1995)

In this work, the thermal ageing of some polymers was investigated. Ageing of the samples was achieved by multiple extrusion. Measurements were carried out on low density polyethylene (LDPE), polypropylene (iPP), and polyamide (PA=6). Extrusion of each polymer was made under similar conditions. The extruded polymer was chopped up and minced and extruded. This operation was repeated up to nine times. The polymer samples so aged were blow molded and were used to determine their characteristic properties according to the Polish Standards. The results indicates that LDPE show the greatest resistance to thermal ageing followed by PA-6 and iPP. The small molecules given off by decomposition of the polymer upon the ageing process contribute to the polymer. The results also seem to indicate that there is a competition between the processes of degradation and the formation of network structures by cross linkages.

* Associate Professor at Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

I-المقدمة:

تتميز المواد البلاستيكية، بأنها من أكثر الأجسام انتشاراً، واستخداماً في مجالات كثيرة ومتنوعة، في المنزل كانت أو في الصناعات، ولا يمكننا في العصر الحالي أن نتصور حياة قائمة، دون تدخل المواد البلاستيكية فيها. تعود كثرة هذه الاستعمالات إلى صفات هذه المواد، وأهمها: خفتها ومتانتها، وسهولة تصنيعها، بالمقارنة مع المواد الأخرى مثل المعادن والخشب وغيرها.

تعتبر البوليميرات الاصطناعية، من الخامات الأساسية الداخلة في تركيب المواد البلاستيكية، وهي مواد كيميائية عضوية متميزة بجزيئات ضخمة-Macromolecule.

إن النهضة الصناعية الحديثة، وشحة المواد الأولية، والاعتبارات الاقتصادية المطلوبة والشروط التقنية المتطورة هي من العوامل الهامة التي تشير إلى وجوب إجراء دراسات علمية حول تحسين صفات المواد البلاستيكية من جهة وحول إمكانية إعادة تصنيع نفايات المواد البلاستيكية[1]، الانتاجية منها والمستعملة من جهة أخرى، لذلك ولكي نتمكن من استغلال نفايات المواد البلاستيكية هذه، كي لا تخسر شيئاً من نوعية المواد المنتجة منها، يجب البحث عن تأثير عمليات الشيخوخة للمواد البلاستيكية، الممثلة بتكرار عملية التشكيل بالبثق، على صفاتها النوعية.

الغاية من البحث هي دراسة تأثير تكرار عملية التشكيل بالبثق لبعض البوليميرات المختارة على صفاتها النوعية.

II-شيخوخة المواد البلاستيكية:

يقصد بمفهوم شيخوخة (تقادم) المواد البلاستيكية، بأنها التحولات التي لا رجعة فيها للصفات النوعية للمادة البلاستيكية، نتيجة لتأثير العوامل الخارجية عليها، مع مرور الزمن[2،3]، وهي:

- الطاقة، بأشكالها المختلفة مثل الحرارة والإشعاع والضوء.
- الأوكسجين، وخاصة بوجود الأشعة فوق البنفسجية.
- الكيميائية، وخاصة المواد المخرشة منها.

تؤدي هذه التحولات إلى إساءة حالة الصفات النوعية للمادة البلاستيكية.

تتصف المواد البوليميرية، باستعدادها لتفاعلات سلبية[4]، تؤدي إلى تخفيض درجة البلمرة فيها، مثل:

1- تفاعلات التفكك البلمري – Depolymerization، المؤدية إلى إعطاء المادة الأوليـة للبوليمير، أي المونومير.

2- تفاعلات التفكك الاتلافي – Destruction، المؤدية إلى إعطاء مـواد ذات جزيئـات صغيرة، ولكن غير المونومير الأولي.

3- تفاعلات التفكك القهقري- Degradation، المؤدية إلى تقصير السلسلة البوليميرية.

تتميز هذه التفاعلات، بأنها عمليات معقدة، يرافق تفكك الروابط فيها ظهور روابط جديـدة، وتغيـر في بنية البوليمير.

A- شيخوخة بولي الاولفينات:

تعرف الشيخوخة الحرارية لبولي الاولفينات[5]، بأنها عمليات التفكك الناتجة تحـت تـأثير الحرارة على هذه المركبات، والتي تجري حسب آلية التفكك الجذري الحر، حيث يبدأ هـذا التفكـك من الأماكن الضعيفة في الجزيئات الضخمة وفي البنية المتفرعة، وفي الشوائب والمواد المضافة.

تفكك بولي الاولفينات القهقري، على مثال بولي البروبيلين:

يتم هذا التفكك، تحت تأثير أحد أشكال الطاقة، مؤدياً إلى ظهور الجـذور الحـرة[6]، فـي العملية المتسلسلة، التي تنمو أثناء التأثير على البوليمير، حسب المراحل التالية:

- تفكك جزيئة بولي البروبيلين الضخمة، تحت تأثير المحرض، إلى جزر حر ضخم:

$$\sim CH_2\text{-}\underset{|}{\underset{CH_3}{CH}}\text{-}CH_2\text{-}\underset{|}{\underset{CH_3}{CH}} \sim \rightarrow \sim CH_2\text{-}\underset{|}{\underset{CH_3}{C^{\bullet}H}} + C^{\bullet}H_2\text{-}\underset{|}{\underset{CH_3}{CH}} \sim$$

- نمو سلسلة التفكك البلمري:

$$\sim CH_2\text{-}\underset{|}{\underset{CH_3}{CH}}\text{-}CH_2\text{-}\underset{|}{\underset{CH_3}{C^{\bullet}H}} \sim \rightarrow \sim CH_2\text{-}\underset{|}{\underset{CH_3}{C^{\bullet}H}} + CH_2{=}\underset{|}{\underset{CH_3}{CH}} \sim$$

- انتقال الجذور الحرة في السلسلة:

$$\sim CH_2\text{-}\underset{|}{\underset{CH_3}{CH}}\text{-}CH_2\text{-}\underset{|}{\underset{CH_3}{CH}} \sim + \sim CH_2\text{-}\underset{|}{\underset{CH_3}{C^{\bullet}H}} \rightarrow$$

$$\rightarrow \sim CH_2\text{-}\underset{|}{\underset{CH_3}{C^{\bullet}}}\text{-}H_2 - \underset{|}{\underset{CH_3}{CH}} \sim + \sim CH_2 - \underset{|}{\underset{CH_3}{CH_2}}$$

$$\rightarrow \sim CH_2\text{-}C(CH_3) = CH_2 + \text{-}\,C^{\bullet}H(CH_3) -$$

- نهاية التفكك:

وفيه تتم العمليات حسب آليات تفاعلات اختلال التناسب وتفاعلات إعادة الاتحاد والتي سيكون لتفاعلات اختلال التناسب، النصيب الأكبر فيها:

$$\sim CH_2\text{-}C^{\bullet}H(CH_3) + C^{\bullet}H(CH_3)\text{-}CH_2 \sim \rightarrow CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + CH_2 = CH\text{-}CH_2 \sim$$

هناك تفاعلات تفكك أخرى، تتميز بتأثير أحد أشكال الطاقة على جزيئة البوليمير الضخمة، بوجود الأوكسجين والتي تؤدي إلى تفاعلات الأكسدة، التي تجري على النحو التالي:

1- ترتبط جزيئة الأوكسجين بالجذر الضخم الحر المتشكل، لتعطي جذر جديد يدعى فوق الأوكسيد:

$$\sim CH_2\text{-}C^{\bullet}H(CH_3) + O_2 \rightarrow \sim CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}O\text{-}O^{\bullet}$$

2- يأخذ الجذر فوق الأوكسيد ذرة هيدروجين، من جزيئة البوليمر الضخمة، ويشكل جذر ضخم حر جديد:

$$\sim CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}O\text{-}O^{\bullet} + \sim CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3) \sim \rightarrow$$

$$\rightarrow \sim CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}O\text{-}OH + \sim CH_2\text{-}C^{\bullet}(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3) \sim$$

3- تتفرع السلسلة المتفككة، نتيجة لتفكك فوق الأوكسيد:

$$\sim CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}O\text{-}OH \rightarrow CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}O^{\bullet} + O^{\bullet}H$$

$$\sim CH_2\text{-}CH(CH_3) \sim + O^{\bullet}H \rightarrow \sim CH_2\text{-}C^{\bullet}(CH_3) \sim + H_2O$$

$$2 \sim CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}O\text{-}OH \rightarrow \sim CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}O^{\bullet} + \sim CH_2\text{-}CHOO^{\bullet}(CH_3) + H_2O$$

4- نهاية التفكك:

وفيها تتم العمليات حسب آليات تفاعلات اختلال التناسب وإعادة الاتحاد.

وهناك احتمال جريان تفاعلات – إلى جانب تفاعلات التفكك هذه، تؤدي إلى تشكيل روابط عرضية (شبكية)، باشتراك النواتج المتشكلة من تفاعلات التفكك القهقري.

B- شيخوخة بولي الأميد:

تتميز الجزيئات الضخمة لبولي الأميدات، بأنها مركبات مقاومة لتفاعلات الشيخوخة البحتة، ولكنها تتأثر بالطاقة، بوجود الأوكسجين، معطية تفاعلات أكسدة، التي تجرى حسب آلية الجذور الحرة، وعلى النحو التالي:

$$\sim CH_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH_2 \sim \rightarrow \sim \overset{\bullet}{C}H\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH_2 \sim \rightarrow$$

$$\xrightarrow{O_2} \sim CH(O\text{-}O^{\bullet})\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH_2 \rightarrow$$

$$\xrightarrow[-O^{\bullet}H]{} \sim CH(O^{\bullet})\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH_2 \sim \rightarrow \sim CH(OH)\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH_2 \sim$$

$$\xrightarrow{-H^{\bullet}} \sim C(=O)\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH_2 \sim$$

وقد تؤدي الجذور الحرة الناتجة إلى تشكيل روابط عرضية بين السلاسل البوليمرية:

$$\sim CH_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH(\sim CH_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH_2 \sim)\sim \quad \text{أو} \quad \sim CH_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH(O\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH_2 \sim)\sim$$

علماً أن الماء وبخاره يساهمان بشكل جيد في تفاعلات شيخوخة مركبات بولي الأميد:

$$\sim CH_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH_2 \sim + H_2O \rightarrow \sim CH_2\text{-}NH_2 + HOOC\text{-}CH_2 \sim$$

III-المواد والأجهزة والطرائق المتبعة في البحث:

استخدمت في هذا البحث المواد التالية: بولي الاولفينات، أولاً بولي الايتيلين ذي الكثافة المنخفضة LDPE من نوع Politen MGN×14 D 400، ثانياً بولي البروبيلين iPP، من نوع Malen F-401، كذلك بولي الأميد-6 PA-6 من نوع Tarnamid T-27.

أجريت عمليات الشيخوخة الحرارية بالاعتماد على عمليات التشكيل بالبثق في شروط واحدة، على البوليمير الواحد وكررت 9 مرات، حيث أعيدت في كل مرة المقاطع الناجمة،

المقطعة والمفرومة إلى آلة التشكيل بالبثق، علماً أن حبيبات بولي الأميد قد جففت في فـرن تحـت الضغط، وفي درجة حرارة 120 °C ولمدة خمس ساعات. تمت عمليات التشكيل بالبثق فـي فـرن آلة البثق ذات اللولب الواحد في درجات حرارة 230-235 °C، خلال زمن 120s، حيـث حصـل على مقاطع من المادة البلاستيكية، التي تم تبريدها إلى درجة حرارة الغرفة وبعدها تم فرمهـا إلـى أجزاء شبيهة بالحبيبات البوليميرية، في جهاز خاص بذلك.

تمت بعد ذلك عمليات التشكيل بالنفخ تحت الضغط ذي اللولب الواحـد، للحصـول علـى العينات المقولبة، في الشروط التالية:

شروط النفخ	iPP, LDPE	PA-6
درجة حرارة النفخ	190 °C	230 °C
ضغط النفخ	120 MPa	120 MPa
زمن النفخ	7s	8s
درجة حرارة القالب	40 °C	70 °C
زمن التبريد	15s	25s

أجريت تجارب تعيين الصفات النوعية (التشكيلية، الإنتاجية والميكانيكية والحرارية)، علـى العينات المقولبة حسب المواصفات القياسية البولونية وكانت على النحو التالي:

1- تعيين دليل سرعة الاسالة.

2- تعيين مقاومة الانحناء.

3- تعيين مقاومة التطاول.

4- تعيين القساوة.

5- تعيين التطاول النسبي عند الانقطاع.

6- تعيين مقاومة الطرق بدون شق ومع شق.

7- تعيين المقاومة الحرارية.

حيث تمت تجارب مقاومة الانحناء في الشروط التالية:

- سرعة الانحناء: 10mm/min.
- السهم المؤثر على الانحناء: 6mm.

وتمت تجارب مقاومة التطاول والتطاول النسبي، في الشروط التالية:

- سرعة التطاول: 50mm/min.

وتمت تجارب مقاومة الطرق في الشروط التالية:

- نوع الشق: B.
- الطاقة الحركية للمطرقة: 4J، ويرمز لها بالرمز * (في الجدول رقم 3).

1J، ويرمز لها بالرمز ** (في الجدول رقم 3).

نورد في الجداول 1 و 2 و 3 نتائج القياسات التي تم الحصول عليها.

جدول رقم 1: علاقة دليل سرعة إسالة البوليمير بعد تكرار عملية التشكيل بالبثق، واحدتها [g/10min].

9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	تكرار / البوليمير
1,9	2,0	2,1	2,5	2,9	3,4	3,8	4,6	4,8	5,0	LDPE
7,8	7,2	5,9	4,8	4,2	3,6	2,9	2,6	2,5	2,4	iPP
8,6	8,6	9,0	9,4	10,1	10,6	11,1	11,4	12,0	13,0	PA-6

تمت الاختبارات حسب الشروط التالية:

LDPE: في درجة حرارة 190 °C، الثقالة 21,16N، قطر الثقب 1,16mm.

iPP: في درجة حرارة 230 °C، الثقالة 21,16N، قطر الثقب 2,1mm.

PA-6: في درجة حرارة 230 °C، الثقالة 11,76N، قطر الثقب 2,1mm.

جدول رقم 2:

علاقة المقاومة الحرارية للبوليمير بعدد تكرار عملية التشكيل بالبثق، ودرجة حرارة الليونة، واحدتها [°C].

9	6	3	1	0	تكرار / البوليمير
85,0	84,5	84,0	84,0	89,0	LDPE *
100,0	92,0	92,0	91,0	90,0	iPP *
189,0	190,0	193,0	193,0	193,5	PA-6 **

تمت الاختبارات حسب الشروط التالية: -* حسب الطريقة AI.

-** حسب الطريقة BII.

جدول رقم 3: علاقة الصفة الميكانيكية للبوليمر المدروس بعد تكرار عملية التشكيل بالبثق.

الصفة	الواحدة	التكرار	LDPE	iPP	PA-6
مقاومة الانحناء (1)	MPa	0	6,3	43,0	90,0
		1	6,1	43,5	84,0
		3	6,0	46,1	83,7
		6	5,9	45,4	81,4
		9	5,9	44,3	74,5
مقاومة التطاول (2)	MPa	0	7,8	36,0	59,3
		1	8,3	35,6	59,0
		3	8,8	34,2	58,6
		6	9,4	33,9	48,7
		9	9,6	33,8	46,6
القساوة	MPa	0	10,2	49,0	91,4
		1	9,5	48,1	93,1
		3	8,7	44,6	93,8
		6	8,3	44,0	99,7
		9	8,3	37,5	99,9
التطاول النسبي عند الانقطاع (3)	%	0	102,0	36,0	22,0
		1	101,0	35,7	21,1
		3	94,4	28,3	12,9
		6	92,0	28,0	12,0
		9	89,0	25,8	6,4
الطرق (4)	kJ/m^2	0 بلا شق	لم تنكسر •	لم تنكسر •	لم تنكسر •
		مع شق	–"–	• 7,0	• 14,6
		1 بلا شق	لم تنكسر •	لم تنكسر •	لم تنكسر •
		مع شق	–"–	• 7,0	• 14,5
		3 بلا شق	لم تنكسر •	لم تنكسر •	لم تنكسر •
		مع شق	–"–	•• 6,2	• 5,9
		6 بلا شق	لم تنكسر •	لم تنكسر •	• 15,5
		مع شق	–"–	•• 7,1	• 6,3
		9 بلا شق	لم تنكسر •	لم تنكسر •	• 28,9
		مع شق	–"–	•• 7,0	• 7,8

IV- مناقشة النتائج:

أجريت تجارب عمليات الشيخوخة الحرارية الممثلة بتكرار عملية التشكيل بالبثق على البوليميرات التالية: LDPE، iPP، PA-6 والتي تمت بمشاركة ضعيفة (محدودة) لتفاعلات الأكسدة.

يتضح من معطيات الجداول 1، 2، 3، التي بينت العلاقة بين الصفة النوعية للبوليمير بعدد تكرار عملية التشكيل بالبثق، أنه مع تكرار عملية التشكيل بالبثق يلاحظ ما يلي:

- بالنسبة لـ LDPE:

1. يتناقص دليل سرعة إسالة البوليمير بمقدار 62%.
2. تزداد مقاومة التطاول بمقدار 23%.
3. تتناقص مقاومة الانحناء بمقدار 6,3%.
4. تتناقص القساوة بمقدار 18,6%.
5. يتناقص التطاول النسبي عند الانقطاع بمقدار 12,7%.
6. لم تلاحظ تغيرات واسعة للمقاومة الحرارية.

يعزى تناقص دليل سرعة الإسالة وتزايد مقاومة التطاول إلى وجود كمية ضئيلة من الروابط العرضية بين الجزيئات الضخمة للبوليمير.

بينما يبين تناقص مقاومة الانحناء والقساوة إلى وجود تأثير لعمليات تلدن في البوليمير، ناتجة عن تحرر جزيئات صغيرة في عمليات التفكك.

- بالنسبة لـ iPP:

1. يزداد دليل سرعة إسالة البوليمير بمقدار 225%.
2. تتناقص مقاومة التطاول بمقدار 6,1%.
3. تزداد مقاومة الانحناء حتى التكرار رقم 3 بعدها لم يلاحظ تغيرات واضحة.
4. تناقصت القساوة بمقدار 23,5%.
5. يتناقص التطاول النسبي عند الانقطاع بمقدار 28,3%.
6. تتناقص مقاومة الطرق حتى التكرار رقم 3 بعدها تزداد.
7. تزداد المقاومة الحرارية بمقدار 11,1%.

يعزى تزايد دليل سرعة الإسالة وتناقص مقاومة التطاول إلى تناقص الوزن الجزيئي للبوليمير، المعبر عن وجود عمليات التفكك القهقري.

تظهر المعلومات الباقية، وجود كمية ضئيلة من الروابط العرضية بين الجزيئات الضخمة للبوليمير، وخاصة من التكرار رقم 6 وما فوقه.

- بالنسبة لـ PA-6:

1. يتناقص دليل سرعة إسالة البوليمير بمقدار 33,8%.
2. تتناقص مقاومة التطاول بمقدار 21,4%.
3. تتناقص مقاومة الانحناء بمقدار 25,9%.
4. تزداد القساوة بمقدار 9,3%.
5. يتناقص التطاول النسبي عند الانقطاع بمقدار 70,9%.
6. لم تلاحظ تغيرات واسعة للمقاومة الحرارية.

تعبر هذه النتائج عن وجود تناقص بين عمليتي التفكك القهقري والروابط العرضية المكونة للسلاسل الشبكية التي تظهر بوضوح في تجارب مقاومة الطرق.

V- النتائج:

1. أظهرت التجارب أن البولي ايتيلين يقاوم بشكل جيد عمليات الشيخوخة الحرارية، يليه في المقاومة بولي الأميد ثم البولي بروبيلين.
2. بينت التجارب، أن الجزيئات الصغيرة المتحررة أثناء عمليات التفكك، تساهم في تلدن البوليميرات.
3. أعطت التجارب معلومات عن وجود تنافس بين عمليات التفكك القهقري وعمليات نشوء سلاسل شبكية ناتجة عن الروابط العرضية المتشكلة.

REFERENCES المراجع

1. Kocheing H. Kunststoffberater, 1992, 37,5,42.
2. Frank H. P., J. Polym. Sci Polymer Symposia, 1976, nr 57, 311.
3. Voigt J., "Stabilizacija sinteticzeskich polimerow protiw dejstwia swieta i tiepla "Jzd. Chimia, Leningrad 1972.
4. Len W., etc, Plaste u Kautschuk, 1977, 24, nr6, 408.
5. Jirous M., Neuhäust E., Plasty a Kauczuk, 1981, 18,65.
6. Szlezyngier W., Chem. i techn. Tw. Sztu. skr. Pol. Rze. 1988.