

تأثير الشيخوخة الحرارية للبوليمرات على صفاتها النوعية

الدكتور ديب توما

(قبل للنشر في 1995/5/9)

□ الملخص □

أجريت في هذا البحث تجارب الشيخوخة الحرارية ممثلة بتكرار عملية التشكيل بالبتق على بولي الاولييفينات مثل بولي الايتلين في الكثافة المنخفضة LDPE وبولي البروبيلين 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 بالبتق. وأجريت بعدها عمليات التشكيل بالنفخ تحت الضغط للحصول على عينات مقولبة معينة، لتحديد الصفات النوعية للبوليمر حسب المواصفات القياسية البولونية. أظهرت النتائج أن بولي الايتلين 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 المشكلة.

• أستاذ مساعد في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

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 نخسر شيئاً من نوعية المواد المنتجة منها، يجب البحث عن تأثير عمليات الشيوخة للمواد البلاستيكية، الممثلة بتكرار عملية التشكيل بالبتق، على صفاتها النوعية. الغاية من البحث هي دراسة تأثير تكرار عملية التشكيل بالبتق لبعض البوليميرات المختارة على صفاتها النوعية.

II-شيوخة المواد البلاستيكية:

يقصد بمفهوم شيوخة (تقادح) 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 الأولية للبوليمير، أي المونومير.

2- تفاعلات التفكك الاتلافي - Destruction، المؤدية إلى إعطاء مواد ذات جزيئات 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 جديدة، وتغيير في بنية البوليمير.

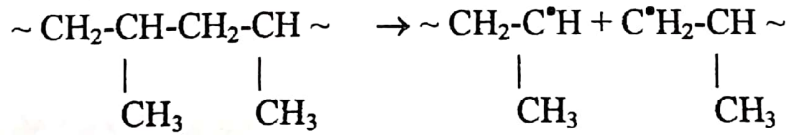
A- شيخوخة بولي الاولفينات:

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

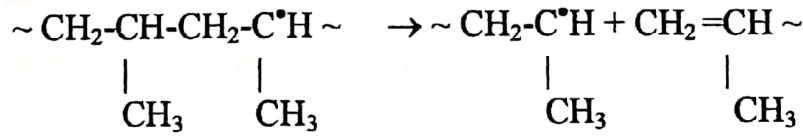
تفكك بولي الاولفينات القهقري، على مثال بولي البروبيلين:

يتم هذا التفكك، تحت تأثير أحد أشكال الطاقة، مؤدياً إلى ظهور الجذور الحرة[6]، في العملية المتسلسلة، التي تتم أثناء التأثير على البوليمير، حسب المراحل التالية:

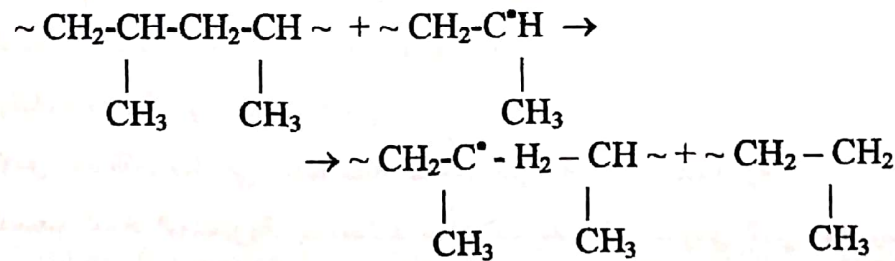
- تفكك جزيئة بولي البروبيلين الضخمة، تحت تأثير المحرض، إلى جزر حر ضخم:

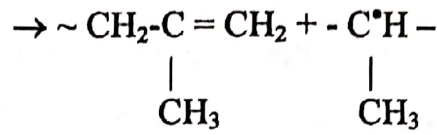


- نمو سلسلة التفكك البلمري:



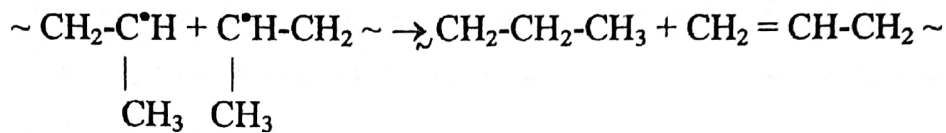
- انتقال الجذور الحرة في السلسلة:





- نهاية التفكك:

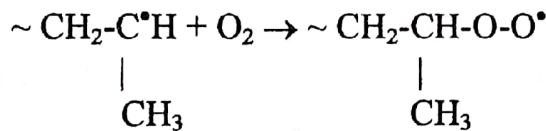
وفيه تتم العمليات حسب آليات تفاعلات اختلال التناسب وتفاعلات إعادة الاتحاد والتي سيكون لتفاعلات اختلال التناسب، النصيب الأكبر فيها:



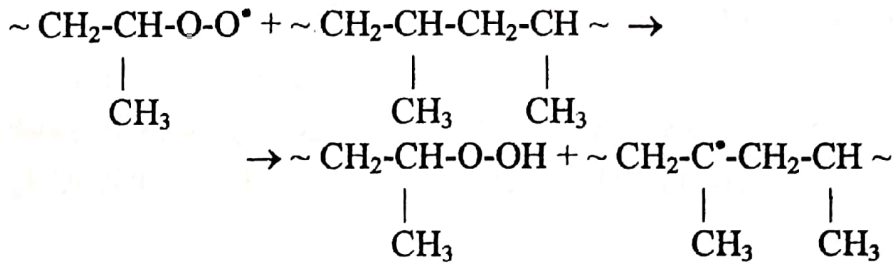
هناك تفاعلات تفكك أخرى، تتميز بتأثير أحد أشكال الطاقة على جزيئة البوليمير

الضخمة، بوجود الأوكسجين والتي تؤدي إلى تفاعلات الأكسدة، التي تجري على النحو التالي:

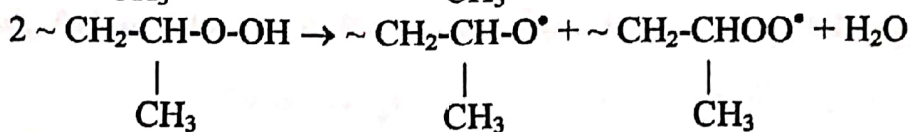
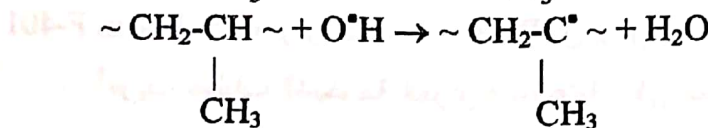
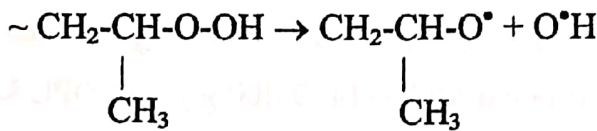
1- ترتبط جزيئة الأوكسجين بالجذر الضخم الحر المتشكل، لتعطي جذر جديد يدعى فوق الأوكسيد:



2- يأخذ الجذر فوق الأوكسيد نرة هيدروجين، من جزيئة البوليمير الضخمة، وبشكل جذر ضخم حر جديد:



3- تتفرع السلسلة المتفككة، نتيجة لتفكك فوق الأوكسيد:

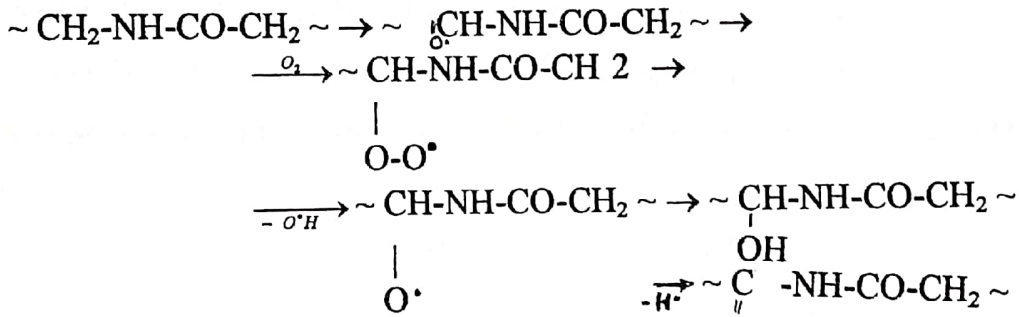


4- نهاية التفكك:

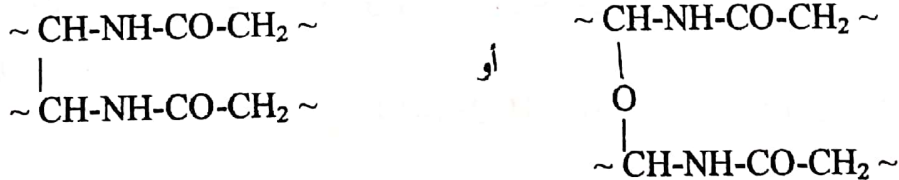
وفيها تتم العمليات حسب آليات تفاعلات اختلال التاسب وإعادة الاتحاد. وهناك احتمال جريان تفاعلات - إلى جانب تفاعلات التفكك هذه، تؤدي إلى تشكيل روابط عرضية (شبكة)، باشتراك النواتج المتشكلة من تفاعلات التفكك القهري.

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 الجنور الحرة، وعلى النحو التالي:



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



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

$$\sim \text{CH}_2\text{-NH-CO-CH}_2 \sim + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \sim \text{CH}_2\text{-NH}_2 + \text{HOOC-CH}_2 \sim$$

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 Tamamid T-27.

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

المقطعة والمفرومة إلى آلة التشكيل بالبتق، علماً أن حبيبات بولي الأמיד قد جفنت في فرن تحت الضغط، وفي درجة حرارة 120°C ولمدة خمس ساعات. تمت عمليات التشكيل بالبتق في فرن آلة البثق ذات اللولب الواحد في درجات حرارة $230-235^{\circ}\text{C}$ ، خلال زمن 120s، حيث حصل على مقاطع من المادة البلاستيكية، التي تم تبريدها إلى درجة حرارة الغرفة وبعدها تم فرمها إلى أجزاء شبيهة بالحبيبات البوليميرية، في جهاز خاص بذلك.

تمت بعد ذلك عمليات التشكيل بالنفخ تحت الضغط، ذي اللولب الواحد، للحصول على 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 قالب	40°C	70°C
زمن التبريد	15s	25s

أجريت تجارب تعيين الصفات النوعية (التشكيلية، الإنتاجية والميكانيكية والحرارية)، على 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 التساوة.
- 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: $10\text{mm}/\text{min}$.
- 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 نليل سرعة إسالة البوليمير بعد تكرار عملية التشكيل بالبتق، واحدها [g/10min].

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

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 بعد تكرار عملية التشكيل بالبتق، ودرجة حرارة الليونة، واحدها [°C].

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

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

- ** حسب الطريقة BII.

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

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

IV- مناقشة النتائج:

أجريت تجارب عمليات الشيخوخة الحرارية الممتلئة بتكرار عملية التشكيل بالبتق 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 بالبتق، أنه مع تكرار عملية التشكيل بالبتق يلاحظ ما يلي:

- بالنسبة لـ LDPE:

1. يتناقص دليل سرعة إسالة البوليمير بمقدار 62%.
 2. تزداد مقاومة التناول بمقدار 23%.
 3. تتناقص مقاومة الانحناء بمقدار 6,3%.
 4. تتناقص القساوة بمقدار 18,6%.
 5. يتناقص التناول النسبي عند الانقطاع بمقدار 12,7%.
 6. لم تلاحظ تغيرات واسعة للمقاومة الحرارية.
- يعزى تناقص دليل سرعة الإسالة وتزايد مقاومة التناول 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 التناول بمقدار 6,1%.
 3. تزداد مقاومة الانحناء حتى التكرار رقم 3 بعدها لم يلاحظ تغيرات واضحة.
 4. تتناقصت القساوة بمقدار 23,5%.
 5. يتناقص التناول 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 التناول 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 الاتحناء 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.
- تعبّر 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 إيثيلين يقاوم بشكل جيد عمليات الشيخوخة الحرارية، يليه في المقاومة بولي الأמיד 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 protiv 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.