مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (19) العدد (6) 1997
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research –Basic Science Series Vol. (19) No (6) 1997

عامل الالتحام وتأثيره في خلائط بولي الاميد لإعادة تدوير المخلفات البلاستيكية

الدكتور ديب توما*

☐ الملخّص ☐

أجريت في هذا البحث تجارب تطعيم بولي البروبيلين بوساطة بلاماء، حمض الماليئيك للحصول على بولي البروبيلين المطعم. وقد تم تحديد شروط هذه العملية للحصول على أعلى مردود ممكن لبولي البروبيلين المطعم.

تم بعدها تجارب إضافة بولي البروبيلين المطعم إلى خلائط بولي الاميد (التي كانت مع بولي الايتيلين، ومع بولي البروبيلين ومع مطاط كوبوليمير ايتيلين بروبيلين دين)، التي أجري عليها عمليات تقادم حرارية ممثلة بتكرار عملية التشكيل بالبثق.

أظهرت النتائج أن مردود عملية تطعيم بولي البروبيلين بوساطة بلاماء حمض الماليئيك مرتبط بطريقة إجراء العملية وبتركيز بلاماء حمض الماليئيك وبنوع المادة المساعدة المضافة وبنوع وكمية فوق أكسيد العضوي المستعمل. وإن إضافة بولي البروبيلين المطعم -كعامل التئام بين الأطوار، إلى الخلائط البوليميرية يولد مقاومة للتقادم الحراري لهذه الخلائط من جهة ولا يتطلب استعمال أجهزة تكنولوجية إضافية من جهة أخرى.

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

مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (19) العدد (6) 1997
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research –Basic Science Series Vol. (19) No (6) 1997

The Effects of Adhesion Factor on Polyamide Mixtures for Recycling of Plastic Waste

Dr. Deeb TOUMA*

❐ ABSTRACT ❐

In this work, grafted polypropylene was obtained by reacting polypropylene with maleic anhydride. The reaction conditions were chosen to maximize the yield of grafted polypropylene. Mixture of polyamide with (polyethylene, polypropylene and rubber copolymer-diene) was propared. The grafted polypropylene was added to each of these mixtures as an adhesion factor. These samples were subject to multiple extrusion to simulate thermal aging. The results indicate that the yield of the grafting reaction is related to the reaction procedure, the concentration of maleic anhydride, cofactors employed and the type and quantity of organic peroxide. The addition of grafted ploypropylene as an interfacial adhesion factor to the above mixtures increases their resistance to thermal aging and obviates the need for additional expensive equipments.

* Professor at the Department of Chemic, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

المقدمة:

يلعب علم البوليميرات "المتماثرات" دورا هاماً في النشاط الصناعي العالمي، إذ تم اصطناع العديد من المواد البلاستيكية التي تتمتع بصفات كيميائية وفيزيائية وميكانيكية مختلفة، وذلك بحسب مجال استعمالها.

أدى تطور الصناعة، وازدياد الطلب على المواد البلاستيكية إلى تراكم نفاياتها المستهلكة والمتبقية من العملية الإنتاجية، إلى البحث عن تقنيات لاستغلال هذه النفايات وتحسين مواصفات المواد البلاستيكية المستخدمة. لذلك برزت طرائق عديدة كيميائية وفيزيائية لتعديل الصفات النوعية لهذه المواد، واعتبرت خلط المواد البوليميرية ببعض المركبات الأخرى بوليميرية كانت أم غيرها من أهم الطرائق المستخدمة لذلك، إذ أظهرت بعض الدراسات[1] أنه يمكن الحصول بهذه العمليات البسيطة نسبياً على مواد معدلة تحمل صفات مميزة نتيجة للتحولات في بنيتها.

تعتبر العوامل الترموديناميكية والبنيوية من الشروط الفيزيائية والكيميائية الأساسية المؤثرة على عملية خلط المواد البوليميرية ببعضها البوليميري والطور المشتت. والسطوح بين الأطوار.

يؤثر على تشكل "مورفولوجياً" الخلائط البوليميرية[4،5،6]، العوامل التالية:

1- نوعية المكونات البوليميرية في الخليط التي تعين الحدود الخاصة لكل مكون من سطح التراكيز.
2- نسبة مكونات الخليط البوليميري، التي تحدد كمية التركيز الخاص بكل واحد من المكونات.
3- طريقة الخلط، التي توضح نوعية جملة الخليط وتأثيره على درجة التشتيت وبنية الطور المشتت.
4- التصنيع الميكانيكي والحراري، الذي يعطي بنية السلعة الناتجة.

هناك اهتمام كبير بطرائق تحسين عملية المزج للخلائط البوليميرية، وذلك بإضافة عامل التحام، حاو على زمرة وظيفية معينة ليشكل جملة بوليميرية من النوع التالي:

A A | A عامل التحام B | B B

وقد أظهرت المراجع العلمية[7،8،9،10،11]، ان تعديل الخلائط البوليميرية بوساطة بولي البروبيلين المطعم يؤدي إلى عمليات تداخل الزمر الوظيفية من المادة المعدلة مع الزمر الوظيفية للمادة البوليميرية، وبدوره إلى تزايد عمليات الالتحام بين الأطوار.

تقود عمليات تعديل المواد البوليميرية وخاصة بولي الاوليفينات إلى تغير في بعض صفاتها النوعية في الاتجاه المختار. تتم هذه التحولات في البنية الداخلية للبوليمير بوساطة عمليات تطعيم السلاسل البوليميرية بزمر وظيفية جديدة، أو الحصول على تفاعلات تشابكية بين السلاسل البوليميرية لإنشاء بنية شبكية.

تتميز عمليات التعديل الكيميائي لبولي الاوليفينات، وتحديد البولي البروبيلين، بأنها عمليات هامة نظراً لإمكانية استخدامها كمواد مضافة في عمليات تحسين صفات المواد البلاستيكية.

يتصف بولي البروبيلين المطعم بوساطة بلاماء حمض الماليئيك بقطبية كبيرة نسبياً واستعداد كبير لعمليات التلوين السطحي[12] وفعالية جيدة للدخول في تفاعلات مع الزمر الوظيفية في المواد البوليميرية الأخرى.

تعتبر عمليات تطعيم بولي البروبيلين بوساطة بلاماء حمض الماليئيك، بأنها تفاعلات جذرية، تجري بوجود وسيط من نوع فوق الأكاسيد العضوية، والتي اتضح أنها تجري كالتالي:

$$R-OO-R \xrightarrow{\Delta} 2R-\dot{O}$$

-تهاجم- في المرحلة الثانية، الجذور الحرة المشكلة، سلاسل بولي البروبيلين وتنتزع منهـا ذرات الهيدروجين لتعطي جذور حرة ضخمة:

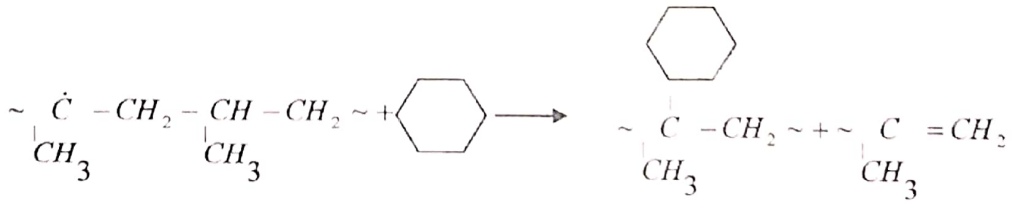
$$\sim \underset{CH_3}{CH}-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-CH_2\sim + R-O^{\bullet} \rightarrow \sim \underset{CH_3}{\dot{C}}-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-CH_2\sim + R-OH$$

يؤثر على هذه الجذور الحرة المتشكلة نوعان من التفاعلات:

- تفاعلات تفكك فهقري، ناتجة عن تأثير فوق الأكسيد العضوي، والتي تؤدي إلى تغيـرات فـي الـوزن الجزيئي الغرامي، وفي لزوجة البوليمير الناتج:

$$\sim \underset{CH_3}{\dot{C}}-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-CH_2\sim \rightarrow \sim \underset{CH_3}{\dot{C}}-CH_2\sim + \sim \underset{CH_3}{C}=CH_2$$

- تفاعلات تطعيم جزيئية بلاماء حمض الماليئيك للجذر الحر الضخم لتعطي سلاسـل بـولي بـروبيلين – الماليئيك:



تؤثر على هذه التفاعلات عوامل عديدة أهمها: نوع الوسط فوق الأكسيدي العضوي، وتركيز بلاماء حمض الماليئيك والطريقة التي تمت بوساطتها عملية التطعيم والمواد المساعدة المضافة.

يهدف هذا البحث إلى التعديل الكيميائي لبولي البروبيلين وتأثير إضافة بولي البـروبيلين المعـدل كعامل التحام على خلائط بولي الاميد المتقادمة.

العمل التجريبي والنتائج:

أولاً: تجارب تطعيم بولي البروبيلين بوساطة بلاماء حمض الماليئيك:

تمت عمليات تطعيم بولي البروبيلين (LPP) من نوع Vestoen P5200 بوساطة بلاماء حمـض الماليئيك النقي باستخدام المواد التالية: فوق أوكسيد عضوي عطري اليفاتي، فوق أكسيد اليفـاتي، سـتيرات الايتيل، فتالات ثنائي الاوكتيل، كسيلين نقي، ماءات البوتاسيوم، بوتانول فتالئين على النحو التالي:

1- اختيار طريقة التطعيم:

أجريت تجارب تطعيم بولي البروبيلين بوساطة بلاماء حمض الماليئيك بطريقتين: (A) باسـتخدام جهاز البثق، (B) باستخدام الحوجلة الزجاجية. تمت هاتان العمليتان في شروط واحدة للمواد المستعملة فكانت 2% وزناً (جميع النسب الوزنية منسوبة إلى كمية بولي البروبيلين) من بلاماء حمض الماليئيك و1.5% وزناً من فوق الأكسيد العضوي العطري الاليفاتي.

- التطعيم بوساطة جهاز البثق:

أجريت تجارب التطعيم في جهاز التشكيل بالبثق للمواد البلاستيكية ذي اللولب الواحد في درجات حرارة 230°C وحُصل بنتيجته على مقاطع من بولي البروبيلين المطعم التي تم تبريدها إلى درجة حرارة الغرفة، وبعدها تم تقطيعها إلى أجزاء شبيهة بالحبيبات البلاستيكية، ثم أجريت اختبارات تعيين مردود عملية التطعيم وذلك بمزج بولي البروبيلين المطعم مع الكسيلين وتسخين الناتج ومعايرته بمحلول ماءات البوتاسيوم في البوتانول بوجود مشعر فينول فتالئين.

- التطعيم باستخدام الحوجلة الزجاجية:

أجريت تجارب التطعيم في حوجلة زجاجية بجهاز تقطير مرتد، وقد تم فيها مزج بولي البروبيلين مع بلاماء حمض الماليئيك وسخن الناتج إلى درجة حرارة 150°C خلال ساعة من الزمن، أضيف بعدها فوق الأكسيد العضوي العطري الاليفاتي واستمر التسخين في درجة الحرارة المذكورة لمدة نصف ساعة أخرى، ثم برد الناتج إلى درجة حرارة الغرفة وجفف. تم بعدها تعيين مردود عملية التطعيم وصنفت النتائج في الجدول (1).

2- تحديد نوع وتراكيز المواد المستخدمة:

أجريت تجارب تحديد كمية بلاماء حمض الماليئيك ونوع المادة المساعدة وفوق الأكسيد العضوي في جهاز البثق ذي اللولب الواحد في شروط واحدة من درجة الحرارة 230°C وبأنواع وتراكيز متفاوتة يبينها الجدول (1). تم الحصول نتيجة لهذه العمليات على مقاطع من بولي البروبيلين المطعم التي تم تبريدها إلى درجة حرارة الغرفة وتقطيعها إلى أجزاء شبيهة بالحبيبات البلاستيكية. تم بعدها تعيين مردود عملية التطعيم وصنفت النتائج جميعها في الجدول (1).

ثانياً: تجارب تأثير بولي البروبيلين المطعم على خلائط بولي الاميد المتقادمة:

درس تأثير بولي البروبيلين المطعم من نوع Hostaprine HC5 على خلائط بولي الاميد (PA.6) من نوع Tarnamid T-27، التي كانت مع بولي الايتلين ذي الكثافة المنخفضة (LDPE) من نوع Polten MGNX10400 ومع بولي البروبيلين (LPP) من نوع Malen F-401 ومع مطاط. كوبوليمير ايتيلين – بروبيلين – ديين (EPDM) من نوع Dutral TERO38ED.

جهزت خلائط بولي الاميد (بعد تجفيفه في فرن مجفف تحت المخفف في درجة حرارة 120C، ولمدة خمس ساعات) وخلطت في الحالات الجافة.

أجريت عمليات التشكيل بالبثق في شروط واحدة على الخليط البوليميري، وكررت تسعة مرات، حيث أعيدت في كل مرة المقاطع الناجمة المقطعة والمفرومة إلى الآلة. تمت عمليات التشكيل بالبثق في جهاز البثق ذي اللولب الواحد في درجات حرارة 230-235°C، حيث تم الحصول على مقاطع من المادة البوليميرية الناتجة التي تم تبريدها إلى درجة حرارة الغرفة، ثم فرمها إلى أجزاء شبيهة بالحبيبات البلاستيكية.

أجريت بعد ذلك عمليات التشكيل بالنفخ تحت الضغط في جهاز ذي لولب واحد للحصول على عينات التجارب في الشروط التالية:

- درجة حرارة النفخ 230°C
- ضغط النفخ 120 Mpa
- زمن النفخ 8S
- درجة حرارة القالب 70°C
- زمن التبريد 25S

تم بعدها إجراء تجارب تحديد الخواص النوعية بحسب المواصفات القياسية البولونية وصنفت النتائج في الجداول (2) و(3) و(4).

مناقشة النتائج:

أولاً: تبين النتائج الواردة في الجدول (1)، أن مردود عملية التطعيم ببلاماء حمض الماليئيك:

1- مرتبط بالطريقة التي تتم فيها هذه العملية: فقد ظهر أن طريقة التطعيم باستخدام جهاز البثق تعطي مردوداً أكبر من طريقة التطعيم باستخدام حوجلة زجاجية، ولكن تبقى الطريقة الأخيرة الأسرع والأسهل.

2- يزداد مع ازدياد تركيز بلاماء حمض الماليئيك في الخليط حتى 2% وزناً بعدها تأخذ قيم هذا المردود بالتراجع. تعزى هذه الظاهرة إلى انقسام جملة التفاعل إلى طورين هما بولي البروبيلين وبلاماء حمض الماليئيك، مؤدية بذلك إلى انخفاض مردود عملية التطعيم.

3- يزداد بإضافة مواد مساعدة، وتكون هذه الزيادة واضحة باستعمال ستيرات الايتيل التي زادت المردود بنسبة حوالي 15%.

4- مرتبط بنوع وكمية الوسيط فوق الأكسيد العضوي المستعمل. فقد ظهر أن فوق الأكسيد العضوي الاليفاتي أعطى نتائج أفضل من مماثله العطري الاليفاتي. تفسر هذه الأفضلية بقابلية انحلال هذه المركبات.

ثانيا: اعتمدت التجارب التي أجريت على خلاط بولي الاميد الحاوية على عامل الالتحام (بولي البروبيلين المطعم) على عمليات تقادم حرارية لهذه المركبات. تميز عامل الالتحام هذا، بالإضافة لكونه يؤدي إلى الالتحام على حدود الأطوار، بأنه يقوم أيضاً بدور ملدن بوليميري، وذلك نسبة لصغر جزيئته (فقد تبين أن دليل سرعة إسالة هذا العامل هو 96g/10min في شروط درجة حرارة 170°C وثقالة 11.76N وقطر ثقب الإسالة 1.16mm).

وقد توقع أنه سيجرى أثناء عمليات التقادم الحرارية بالتشكيل بالبثق نوعان متعاكسان من التفاعلات، مع ازدياد تكرار عمليات المعالجة:

1- ازدياد عمليات الالتحام بين الأطوار، نتيجة لتزايد درجة الخلط بين المكونات في القالب البوليميري بوجود عامل الالتحام والمؤدية إلى تحسين خواص المادة الناتجة.

2- ازدياد حوادث التقادم المؤدية إلى تخريب خواص المادة الناتجة.

جدول (1): تأثير العوامل المختلفة على مردود عملية التطعيم:

بولي البروبيلين المطعم	طريقة التطعيم	بلاءماء حمض الماليئيك	مواد مساعدة	فوق الأكسيد العضوي	% وزناً
% وزناً		% وزناً	% وزناً	عطري اليفاتي	اليفاتي
0.175	بثق	2.0	–	1.5	–
0.100	حوجلة	2.0	–	1.2	–
0.150	بثق	1.0	–	1.5	–
0.175	بيق	2.0	–	1.5	–
0.120	بثق	3.0	–	1.5	–
0.180	بثق	2.0	فتالات	1.5	–
2.00	بثق	2.0	ستيرات	1.5	–
0.100	بثق	2.0	–	1.0	–
0.190	بثق	2.0	–	2.0	–
0.210	بثق	2.0	–	3.0	–
0.250	بثق	2.0	–	–	1.0
0.450	بثق	2.0	–	–	2.0
0.600	بثق	2.0	–	–	3.0

جدول (2): تأثير إضافة عامل الالتحام على دليل سرعة إسالة الخليط البوليميري المتقادم

التكرار / الخليط البوليميري	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PA-6+LDPE	24.8	24.4	22.8	22.1	22.0	20.5	20.3	20.1	19.9
PA-6+LDPE+HC	18.0	18.0	18.0	17.9	17.9	17.8	17.8	17.6	17.4
PA-6+ipp	12.2	11.3	10.0	9.5	9.1	9.1	8.8	8.4	8.4
PA-6+iPP+HC	6.4	6.1	6.0	6.0	6.1	6.1	6.2	6.3	6.3
PA-6+EPDM	8.0	8.0	7.7	7.6	7.6	7.3	7.3	7.1	6.9
PA-6+EPDM+HC	7.17.1	7.1	7.1	7.0	6.9	6.9	6.9	6.9	6.8

جدول (3): تأثير إضافة عامل الالتحام على المقاومة الحرارية للخليط البوليميري المتقادم

التكرار / الخليط البوليميري	1	3	6	9
PA-6+LDPE	178.0	17.50	176.0	182.0
PA-6+LDPE+HC	171.0	179.0	171.0	179.0
PA-6+iPP	151.0	180.0	180.0	185.0
PA-6+iPP+HC	170.0	179.0	179.0	180.0
PA-6+EPDM	177.0	177.0	171.0	167.0
PA-6+EPDM+HC	175.0	180.0	173.0	178.0

جدول (4): تأثير إضافة عامل الالتحام على الصفات الميكانيكية للخليط البوليميري المتقادم

الصفة	الواحدة	التكرار	PA-6+LDPE	PA-6+LDPE+HC	PA-6+ipp	PA-6+iPP+HC	PA-6+EPDM	PA-6+EPDM+HC
مقاومة اللانحناء	Mpa	1	61.0	54.2	74.3	45.8	50.1	52.5
		3	54.2	70.0	73.0	43.7	40.5	50.0
		6	58.5	56.6	69.0	46.7	40.5	50.0
		9	66.7	52.1	68.5	47.0	43.2	48.0
مقاومة التطاول	MPa	1	46.3	46.3	67.6	53.2	49.0	41.6
		3	44.2	53.6	67.1	50.3	48.2	35.3
		6	52.6	50.1	50.2	50.2	40.1	53.9
		9	50.5	49.1	47.4	52.5	40.1	51.7
القساوة	Mpa	1	71.5	70.4	1100.4	80.7	50.0	54.7
		3	50.7	75.0	94.7	83.5	47.3	61.3
		6	55.2	69.3	86.5	83.5	37.8	62.2
		9	59.0	69.5	87.0	79.7	37.5	63.3
التطاول النسبي عند الانقطاع	%	1	85.1	43.9	10.4	10.5	40.5	10.3
		3	82.6	43.8	10.3	9.3	40.2	9.2
		6	65.3	54.4	9.9	8.4	39.3	8.5
		9	61.2	53.5	7.5	8.2	38.0	8.4
الطرق	$K]/M^2$	1 *	لم×	لم×	23.0	9.0	لم×	40.7
		**	18.7	16.4	4.2	6.7	9.0	9.5
		3 *	لم×	لم×	31.5	26.9	لم×	55.7
		**	22.7	10.8	3.9	6.6	8.8	8.0
		6 *	لم×	لم×	18.6	16.2	لم×	38.2
		**	20.8	11.9	3.7	3.6	12.2	6.5
		9 *	لم×	لم×	16.2	21.7	لم×	26.9
		**	15.6	21.6	3.4	3.7	10.6	5.3

× لم تتكر * بلا شق ** مع شق

تظهر النتائج الواردة في الجدول (2) و(3) و(4) تنازع هذين التفاعلين في الخليط البوليميري الحاوي على عامل الالتحام إذ:

1- لم يلاحظ تغيرات كبيرة لدليل سرعة الإسالة. تعبر هذه الظاهرة عن ثبات بعض الخواص النوعية على الرغم من بعض التغيرات في المقاومة الحرارية.

2- ازدادت قيم مقاومة الانحناء والتطاول والقساوة (في حال الخليط الحاوي على LDPE) إلى التكرار الثالث بعد ذلك أخذت بالتناقص، بينما تناقصت قيم مقاومة الطرق إلى التكرار الثالث بعد ذلك ازدادت. تعبر هذه الحوادث عن تزايد عمليات الالتحام بين الأطوار في المراحل الأولى لعمليات التقادم نتيجة للتحسن في عمليات الخلط والقوة الأولية لعامل الالتحام، إذ يتم في هذه المرحلة تفاعل كلي للجزيئات المطعمة وبعدها يتم ثبات الخواص النوعية.

3- يلاحظ ثبات معظم الخواص النوعية للخليط الحاوي على (iPP)، غير أن تناقص قيم مقاومة الطرق مع الشق بنسبة 44% ومقاومة التطاول النسبي عند الانقطاع بنسبة 21.9% يعبر عن حصول عمليات تفكك قهقري.

4- يلاحظ ثبات معظم الخواص النوعية للخليط الحاوي على (EPDM)، غير ان تناقص قيم مقاومة الطرق من الشق بنسبة 44.2% ومقاومة التطاول النسبي عند الانقطاع بنسبة 18.4% يعبر عن حصول عمليات تفكك قهقري.

النتائج:

1- يرتبط مردود عملية تطعيم بولي البروبيلين ببلاماء حمض الماليئيك بالعوامل التالية:

- بطريقة إجراء عملية التطعيم.
- بتركيز بلاماء حمض الماليئيك.
- بنوع المادة المساعدة المضافة.
- بنوع وكمية فوق الأوكسيد العضوي المستعمل.

2- يسمح إضافة عامل الالتحام إلى الخلائط البوليميرية بالحصول على مواد جديدة مقاومة للتقادم الحراري.

3- لا تتطلب إضافة عامل الالتحام استعمال أجهزة تكنولوجية إضافية.

References المراجع

[1]- Dogadkin B. "Chemia elastomerow" WNT Warszawa, 1976.

[2]- Halasa E., Zmichorska-G.A., "Chemia fizyczna polimerow-Laboratorium", skr. Politechniki Rzesowskiej, Rzeszow. 1990.

[3]- Ochrimienko J., Wiercholancew W., Chemia i technologia substancji blonotworczych WNT. Warszawa, 1982.

[4]- Kammer H., Plaste und Kautschuk 28(1981) 553.

[5]- Utracki L., "Rheology of Polymer blends", 9th. Annual PP.5 Meeting-Manchester 93.

[6]- Pakula T., etc, Polimery 23 (1968) 741.

[7]- Abbate M., etc, Polymer 33 (1992) 2940.

[8]- Szlezyngier W., Technologia przetworstwa polimerow, wyd. Uezeln. Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszow, 1990.

[9]- Hogt A.H. "Procc omolly 90" New Orleans, 1990.

[10]- Zamorsky Z. Muras J. VMT – FTZLIN (CFSR), 1990.

[11]- Corau A. Kunstoffe 1986, 39, 658-662.

[12]- Flat J.J. Lambla M. "Free radical grafting of activated monomers on to polypropylene in the extruder" 1991.