مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية – سلسلة العلوم الهندسية – المجلد (16) العدد (2) 1414 هـ 1994 م

دراسة إمكانية استخدام نفايات مركبات الرصاص كمادة مثبتة للبولي فينيل كلوريد

البرفسور: م. نـــــاتوف*
البرفسور: س. فاســـيلفا
المهنـــدس: ر. منصـــور

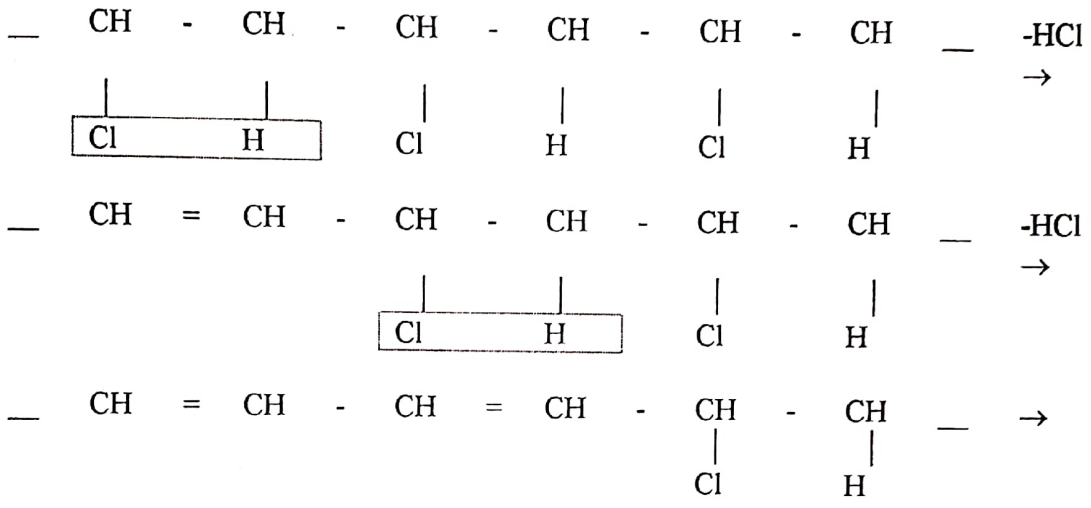
ملخص

يهدف البحث إلى دراسة إمكانية استخدام معجونة الرصاص المنتجة من نفايات البطاريات كمادة مثبتة لمركبات البولي فينيل كلوريد. وقد بينت النتائج أن أفضل التأثيرات لمعجونة الرصاص يمكن الحصول عليها عند استخدامها مع كبريتات الرصاص المعدلة. وأن أفضل هذه النسب هي 2-4٪ معجونة الرصاص و4٪ كبريتات الرصاص حيث أن هذه النسبة تؤمن إضافة للتأثير المثبت، تأثير ملدن. لأن عينات الاختبار الحاوية على هذه النسب لا تتحطم بالظروف النظامية لاختبار الصدق على جهاز شاربي في حين أن تأثيرها على إجهاد الشد غير محسوس.

لقد تبين أيضاً أن معجونة الرصاص تؤثر على خواص الجريان. فهي تؤثر بشكل فعّال على دليل الجريان وعلى معامل التماسك الذي يتناقص باستمرار عند زيادة نسبة الكمية لهذه المعجونة وهذا يعني تناقص اللزوجة الفعّالة في حين يقترب دليل الجريان من دليل الجريان لسوائل نيوتن وهذا بدوره يؤدي إلى تسهيل عملية التصنيع.

* معهد الكيمياء التكنولوجيا – صوفيا – بلغاريا

من المعلوم أن البولي فينيل كلوريد لا يمكن أن يصنع بدون الإضافة المسبقة للمواد المثبتة (1-3) وذلك لتجنب عملية التحطيم الحراري السريعة التي تحدث لجزيئات الـ PVC بدرجة حرارة التصنيع، والتي بنتيجتها ينطلق غاز كلور الهيدروجين H Cl وتتشكل الروابط المزدوجة بين مونوميرات الفينيل كلوريد حيث يتغير لون النتوج النهائي (يصبح ذا لون غامق) وتضعف قدرة المادة على تحمل الإجهادات الميكانيكية (شد - صدمة... الخ) التي يمكن أن تتعرض لها (4). ويمكن وبشكل مبسط أن نوضح الميكانيزم الذي من خلاله يتم توضيح عملية التحطم عند التحميل الحراري بسلسلة المعادلات التالية:



وكي نتجنب حدوث عملية التحطم هذه يتم استخدام مجموعات مختلفة من المركبات الكيميائية التي تمثل أغلبها أملاح المعادن الثقيلة (الرصاص - الزنك -... الخ).

والتي جميعها تشكل مركبات تدخل بتفاعلات مع كلور الهيدروجين من جهة وتسلهم في كبح استمرار عملية التحطيم من جهة أخرى.

وتعتبر مركبات أملاح الرصاص من أكثر المواد فعّالية (5-6) وهي إلى وقتنا الحالي ما تزال تشكل حيزاً هاماً في الصناعة على الرغم من التأثيرات السّمية لهذه المواد والسبب في هذا عاملان رئيسيان أولهما أن مركبات أملاح الرصاص ذات فعّالية عالية وعند استخدامها كمواد مثبتة للبولي فينيل تكون مُغَلّفة من هذه المادة البوليمرية في المنتوج النهائي ولا تنحل منه حتى في حالة الغليان في حمض الآزوت الممدد، فقط التحطم الكيميائي الذي يحدث في المنتوج النهائي يؤدي إلى تحرر المواد السامة. وثانيها أن المواد المثبتة الغير سامة هي بالمقارنة مع أملاح الرصاص أقل فعّالية وأكثر كلفة. أما فيما يتعلق بالتأثير الضار أثناء تحضير المزيج النهائي لعملية التصنيع (خلط بودرة المثبت مع بودرة الـ PVC) فإن الحلول التكنولوجية المقترحة كثيرة ومتعددة منها مثلاً المزج المسبق لبودرة المثبت مع ملدن سائل الذي يدخل عادة في مكونات المركب النهائي ومن ثم عملية المزج مع بودرة الـ PVC وذلك حتى نتجنب تطاير بودرة المثبت في الوسط المحيط.

من المعلوم أن النفايات الناتجة عن البطاريات تشكل كميات كبيرة جداً في العالم وهي تضم في الجزء الأساسي منها ما يسمى بعجينة الرصاص (مزيج من pbo: pbo_2: $pbso_4$ ومركبات رصاصية أخرى). وهذه النفايات تشكل بالمقارنة مع المركبات الصناعية النظيفة مصدراً

رخيصاً وإمكانية كامنة يمكن من خلالها استخدام البطاريات بشكل مفيد ونافع (عجينة الرصاص تفصل عن الأقطاب الموجبة من البطاريات بشكل سهل نتيجة الإهتراء).

يهدف بحثنا هذا للتحقق إلى أي مدى يكون فعّالاً استخدام عجينة الرصاص كمثبت للبولي فينيل كلوريد وإلى سير التغيرات الحاصلة على الخواص الريولوجية والخواص الفيزيائية الميكانيكية ولهذا الهدف تم استخدام المواد التالية:

1. البولي فينيل كلوريد s - pvc ذو الرقم k=68 المنتج في معمل دفنيا - بلغاريا ويخضع للمواصفات البلغارية 85 - 8806 6DC.
2. كبريتات الرصاص المعدلة .3pbo. pbso4 H2O نوع Stabilizator 5012 NS صنع شركة Griez - Dolou - ألمانيا.
3. معجونة الرصاص المأخوذة من نفايات البطاريات والمعالجة بالطريقة الموضحة (7).

النتائج والمناقشة:

لقد بينت النتائج الأولية التي تم الحصول عليها بطريقة عباد الشمس 80-5289 6DC. أن معجونة الرصاص يمكن أن تستخدم كمادة مثبتة لأن زمن حياة البولي فينيل كلوريد، بدرجة حرارة التصنيع، بزيادة نسبتها الكمية ويوضح الشكل (1) أن فعّالية التأثير تزداد وبشكل كبير عند استخدام مادة مثبتة مؤلفة من مزيج يحوي على معجونة الرصاص وكبريتات الرصاص المعدّلة حيث أن تأثير هذا المزيج يكون أكبر من التأثير المستقل لكلا المادتين، ومن الطبيعي وحتى تتم عملية التصنيع وبشكل ناجح استخدام تلك النسب التي تؤمن إضافة إلى الثبات الحراري العالي، ريولوجية وفيزيائية - ميكانيكية جيدة كي نتمكن من الحصول على الخواص المطلوبة للمنتج النهائي. إن البولي فينيل كلوريد من المواد البوليمرية ذات اللزوجة العالية ولهذا السبب فإن دراسة خواص الجريان لهذه المادة ومدى تأثير مواد الإضافة (مثبتات - ملدنات - مزيتة... الخ) على هذه الخواص يعتبر من الأمور الهامة والمقررة لأن من خلالها يتم تحديد فيما إذا كان المزيج النهائي صالحاً للتصنيع بطريقة البثق أم الحقن أم بالدرفلة وبناء على هذا فإنه يجب دراسة مدى تأثير معجونة الرصاص على هذه الخواص.

من المعلوم أن الإجهادات المماسية الناشئة في عجينة البوليمر ترتبط بالانفعال الحاصل بالقانون المرحلي الذي يعطى بالعلاقة التالية:

$$\sigma = K\left(\frac{d\xi}{dt}\right)^{n} \quad (1)$$

حيث أن:

σ: الاجهادات المماسية الناشئة في عجينة البوليمر.

$\frac{d\xi}{dt}$: سرعة الانفعال.

K- معامل التماسك.

n- دليل الجريان وهو للمواد البوليميرية دوماً أصغر من الواحد.

بأخذ لوغاريتم المعادلة (1) نحصل على معادلة مستقيم:

$$\ln\sigma = \ln K + n\ln\frac{d\xi}{dt} \quad (2)$$

من هذه المعادلة يتم وبسهولة الحصول على قيم (K) و(n) وذلك من الجملة الاحداثية

$$(Ln\sigma - Ln\frac{d\xi}{dt}).$$

يوضح الشكل (2) تغيّر دليل الجريان وعامل التماسك بتغير نسبة معجونة الرصاص. وكما هو واضح أن معامل التماسك K يتناقص بزيادة نسبة الرصاص وهذا يعني أن اللزوجة الفعّالة لعجينة البوليمير تتناقص وبالتالي فإن البوليمير يمكن أن يُصنّع بشكل أسهل ويؤكد هذا تزايد دليل الجريان (n)

الذي يبين اقتراب خواص الجريان من خواص سائل نيوتن وهذا يعني أن مادة الإضافة هذه تمتلك خواص تزيتية على البولي فينيل كلوريد.

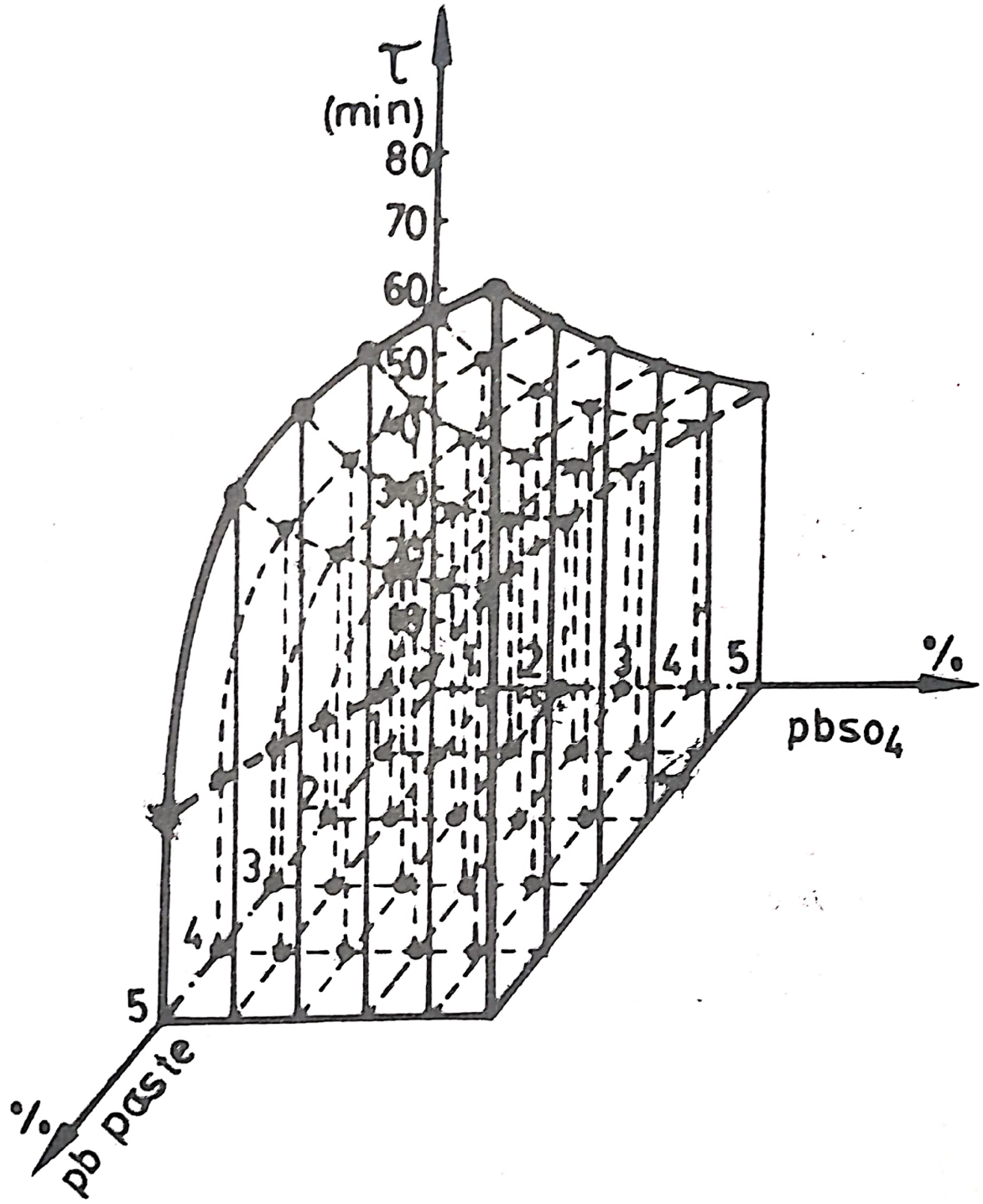
من المعلوم أن البولي فينيل كلوريد القاسي ضعيف المقاومة للإجهادات الصدمية حيث أنه يتحطم بشكل مشابه للزجاج في الحالة العادية ولهذا السبب فإنه من الضروري دراسة تأثير معجونة الرصاص وكبريتات الرصاص المعدّلة على الخواص الفيزيائية – الميكانيكية.

الشكل (3) يوضح أن مقاومة الصدمة يرتبط وبشكل أساسي بنسب معجونة الرصاص وكبريتات الرصاص المعدَّلة وأن أهم هذه النسب هي التي عندها عينات الاختبار لا تتحطم بشروط الاختبار النظامية على جهاز شاربي وهذه النسب وكما هو واضح من الشكل (3) هي من 2 إلى 4٪ معجونة الرصاص و4٪ كبريتات الرصاص المعدّل وبالعودة إلى الشكل (1) نرى أن هذه النسب تؤمن وبشكل كاف ثباتاً حرارياً للبولي فينيل كلوريد بحيث يمكن أن يُصنّع وبنجاح. ويُفَسّر هذا التأثير لمعجونة الرصاص بالتأثير الملدن ويؤكد هذا أنه بالنسبة للبولي فينيل كلوريد الملدن فإن مقاومة إجهاد الشد عند التحميل الستاتيكي يتناقص وكما هو واضح من الشكل (4) أن مقاومة إجهاد الشد يتناقص بشكل غير ملحوظ عند زيادة نسبة معجونة الرصاص.

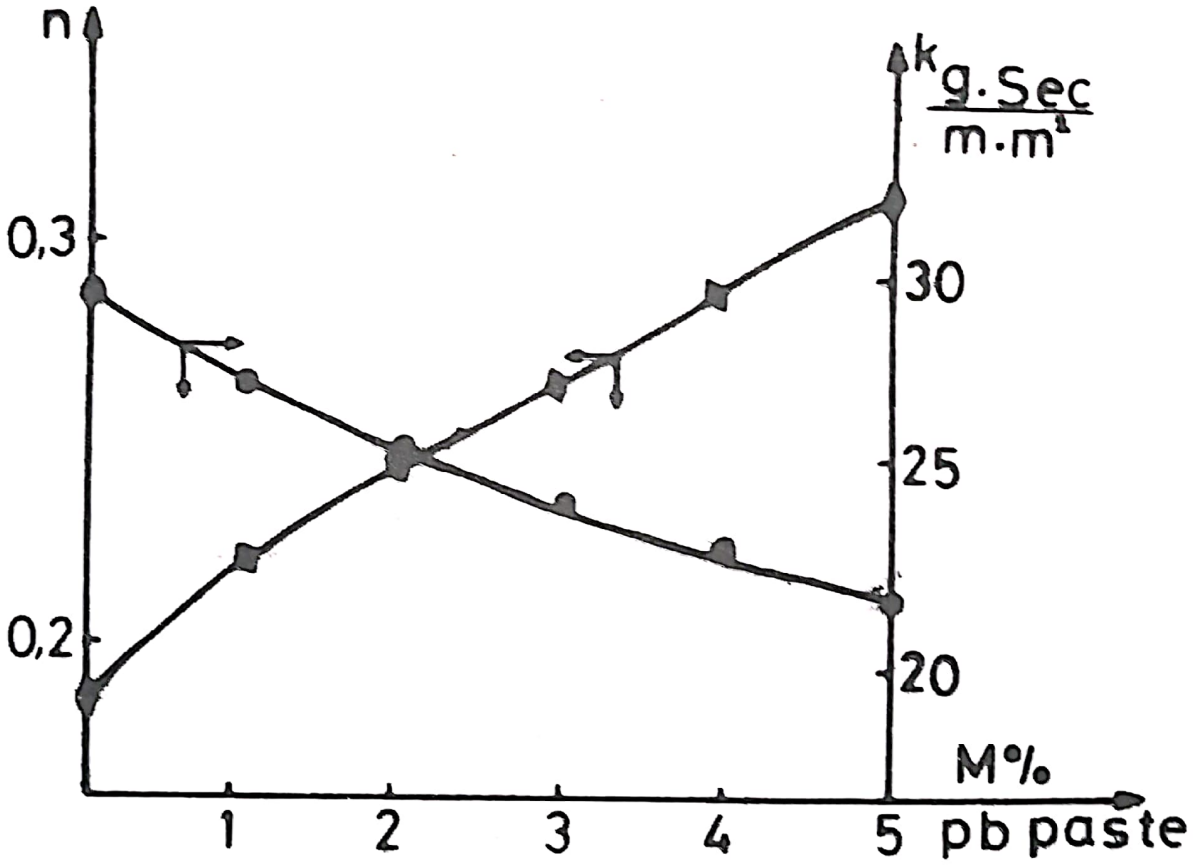
أما بالنسبة لباقي الخواص الفيزيائية الميكانيكية الأخرى مثل مقاومة امتصاصية الماء، المقاومة الكهربائية فإن تغيرها غير محسوس.

النتائج:

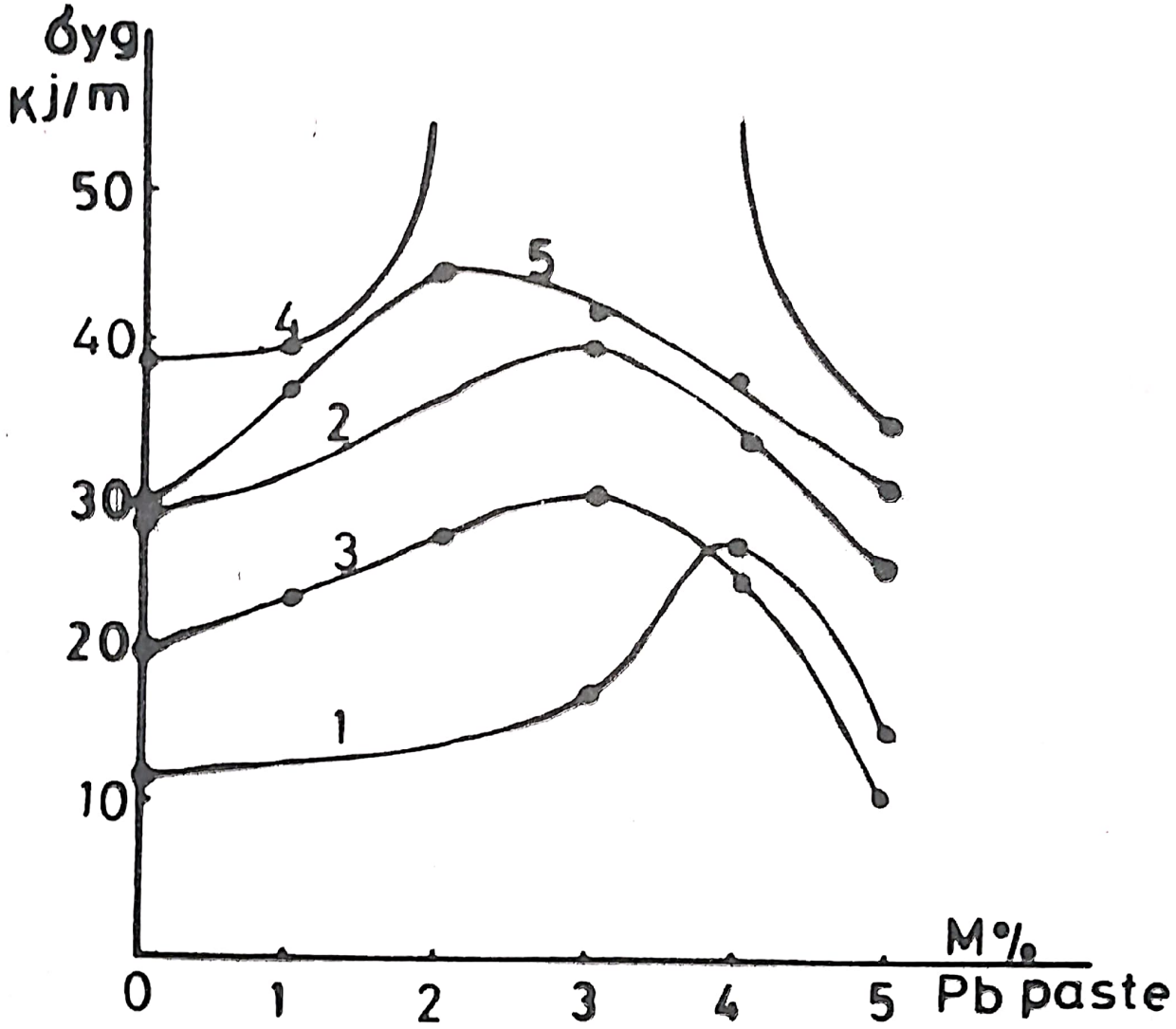
من خلال نتائج بحثنا هذا تبين أن الثبات الحراري الممتاز لمركبات الـPVC يمكن أن يحقق عند استخدام مزيج من معجونة الرصاص وكبريتات الرصاص المعدلة ومن النتائج الهامة للحياة العملية هو أن معجونة الرصاص تؤدي إلى زيادة مقاومة الصدمة للبولي فينيل كلوريد.



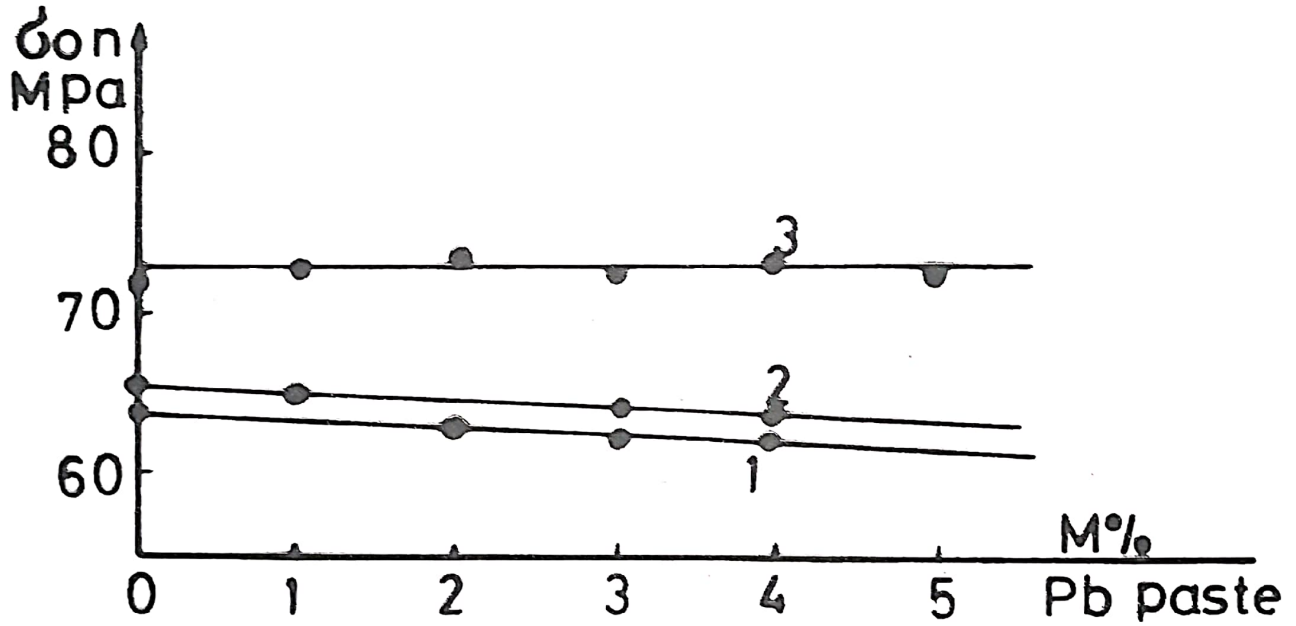
الشكل (1): تغير الثبات الحراري للبولي فينيل كلوريد باستخدام نسب مختلفة لمعجونة الرصاص وكبريتات الرصاص المعدلة.



الشكل (2): تغير دليل الجريان ومعامل التماسك للبولي فينيل كلوريد باستخدام نسب مختلفة لمعجونة الرصاص.



الشكل (3): تأثير معجونة الرصاص وكبريتات الرصاص المعدلة على مقاومة إجهاد الصدمة 1-1٪ كبريتات الرصاص المعدلة 2-2٪ كبريتات الرصاص المعدلة 3-3٪ كبريتات الرصاص المعدلة 4-4٪ كبريتات الرصاص المعدلة 5-5٪ كبريتات الرصاص المعدلة.



الشكل (4): تأثير معجونة الرصاص وكبريتات الرصاص المعدلة على مقاومة إجهاد الشد 1-1٪ كبريتات الرصاص المعدلة 2-2٪ كبريتات الرصاص المعدلة 3-3٪ كبريتات الرصاص المعدلة.

❒ ABSTRACT ❒

The possibility of using lead paste from used car-batteries as a stabilisator for a polyvinychlorid composite material is studies. A very good thermostabilisating effect of the combination lead paste/lead sulfate in proportion 1:2 to 1:1 is established.

When increasing the content of lead paste, the reological properties of polyvinychlorid are improved, i.e. the effective viscosity decreases, the melt index approaches by parameters the Newton liquid and the product is easier.

Besides, the impact facture toughness of PVC composition, contenting 2 mass% lead paste and 4 mass% PbSO4 significantly increases esplicably with plastificating activity of the Pb paste.

PREFERENCES

1. Ivan. B., Kennedy, T. Kelen at al. - "J. of polym. Sci.", 1983, 21, 2177-2188.
2. Lukas R., O. Pradova, J. Michalcova and V. Paleckova "J. pol. Science, polymer letter" 23,58,1985.
3. Odilova C.A., "Acta polymerica", 40, No.8, 1989.
4. Michell. E., D .. Shan - "J. of Vinyl Technology", 11, No.3, 1989.
5. Michell. E.W., D .. G. Pearson, D .. Youd - "Edited proceedings of the third international conference on Lead", 421, 1970.
6. Matthews. G. - "Vinyl and allied polymers", vol. 2, London, 5,62, 1972.
7. Natov. M, Vassiliva. S, Mansur. M, Patent No.