

اثر فرمولاسیون افزودنی ها بر تخریب اکسیداسیون حرارتی پلی اتیلن سبک خطی

عبدالکمال دوردی نژاد کر^{۱*}، رضا راشدی^۲، عبدالحنان سپاهی^۳

۱- دکتری مهندسی پلیمر، واحد پژوهش و توسعه پتروشیمی جم، a.dordinejad@jpcomplex.com

۲- دکتری مهندسی پلیمر، واحد پژوهش و توسعه پتروشیمی جم، r_rashedi@jpcomplex.com

۳- کارشناسی ارشد مهندسی پلیمر، واحد پژوهش و توسعه پتروشیمی جم، a_sepahi@jpcomplex.com

چکیده

در این مقاله اثر فرمولاسیون های مختلف افزودنی ها (ایرگافوس ۱۶۸ و ایرگانوکس ۱۰۱۰) بر روی تخریب پلی اتیلن سبک خطی با استفاده از آزمون رئومتر روبشی زمانی در اتمسفر هوا مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حضور ایرگانوکس ۱۰۱۰ برای جلوگیری از تخریب اکسیداسیون حرارتی در حین آزمون رئومتر ضروری می باشد. علاوه براین نتایج نشان داد که حضور ایرگافوس ۱۶۸ جهت جلوگیری از تخریب در حین آماده سازی نمونه در اکستروژن از اهمیت بالایی برخوردار است. همچنین مشاهده شد که حضور همزمان هر دو آنتی اکسیدانت اثر هم افزایی در کاهش میزان تخریب پلی اتیلن ایجاد می کنند. همچنین نتایج نشان داد که روش رئومتر روبشی زمانی در اتمسفر هوا روشی مناسب برای بررسی رفتار تخریب پلی اتیلن می باشد.

واژه های کلیدی: پلی اتیلن، تخریب، آنتی اکسیدانت، رئومتر

مقدمه

خواص اغلب پلاستیک ها درحین فرآیندهای شکل دهی و یا در زمان سرویس دهی محصول به مرور زمان و معمولاً به طرز نامطلوب تغییر می کند. چنین تغییرات ساختاری نتیجه واکنش های شیمیایی است که از این میان معمول ترین آن ها اکسایش است. پلی اتیلن مانند خیلی از مواد آلی دیگر در معرض واکنش های اکسیداسیون و تخریب قرار می گیرند. همه انواع پلی اتیلن از جمله پلی اتیلن سنگین، پلی اتیلن سبک و پلی اتیلن سبک خطی دچار مکانیزم های تخریب اکسیداسیونی معمول مشابهی می شوند، اگرچه به علت نوع پلیمر، کومونومر و کاتالیست تفاوت هایی بین این مواد مشاهده می شود [۱-۲]. علاوه براین عوامل مختلفی از قبیل دما، تنش های برشی، اتمسفر محیط و میزان آنتی اکسیدانت مصرفی نیز به شدت بر روی مکانیزم کلی تخریب تاثیر می گذارد [۳-۴]. در این پژوهش قصد داریم اثر مقادیر مختلف آنتی اکسیدانت را بر رفتار تخریب پلی اتیلن سبک خطی با استفاده از روش رئومتر روبشی زمانی در اتمسفر هوا مورد بررسی قرار دهیم.



مواد و روش های آزمایشگاهی

افزودنی های مورد مصرف در این پژوهش آنتی اکسیدانت اولیه و ثانویه می باشند. از ایرگانوکس ۱۰۱۰ به عنوان آنتی اکسیدانت اولیه و ایرگافوس ۱۶۸ به عنوان آنتی اکسیدانت ثانویه استفاده گردید. از پودر پلی اتیلن سبک خطی گرید فیلم پتروشیمی جم تحت عنوان LL22501 بمنظور ساخت کامپاندهای مختلف استفاده شد. علاوه براین از مقادیر یکسانی از کلسیم استئارات نیز در همه نمونه استفاده شد. فرمولاسیون نمونه های مختلف در جدول زیر ذکر شده است. نمونه ها با استفاده از اکسترودر تک پیچه برابندر با دور 100 rpm تهیه شدند.

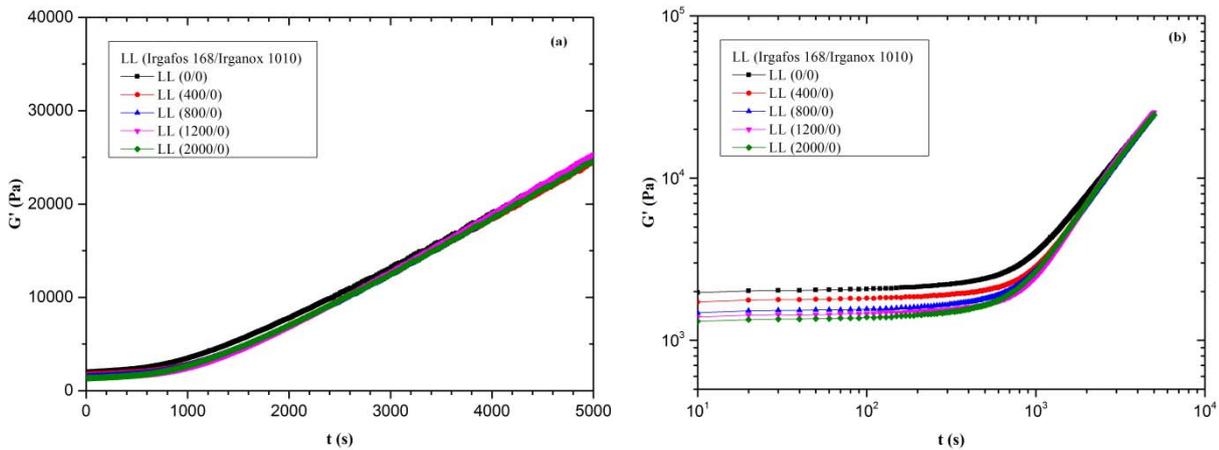
جدول ۱: فرمولاسیون افزودنی ها در نمونه های تهیه شده

Irgafos 168 (ppm)	Irganox 1010 (ppm)	LL (Irgafos 168/ Irganox 1010)
0	0	LL (0 /0)
0	400	LL (0 /400)
0	800	LL (0 /800)
0	1200	LL (0 /1200)
0	2000	LL (0 /2000)
400	0	LL (400 /0)
800	0	LL (800 /0)
1200	0	LL (1200 /0)
2000	0	LL (2000 /0)
1200	400	LL (1200 /400)
1200	800	LL (1200 /800)
1200	1200	LL (1200 / 1200)

آزمون رئومتری روبشی زمانی برای اندازه گیری خواص ویسکوالاستیک خطی با استفاده از دستگاه PhysicaMCR502, Anton Paar انجام شد. خواص رئولوژیکی در حالت برشی نوسانی و با صفحات موازی (قطر صفحات ۲۵ میلیمتر و فاصله صفحات ۱ میلیمتر) تعیین شدند. آزمون روبشی زمانی در فرکانس ثابت ۱ انجام شد (آزمون در فرکانس های مختلف انجام شد و مشاهده شد که در فرکانس ۱ نتایج با وضوح بهتری قابل شناسایی می باشد). اندازه گیری ها در دمای ۲۲۰ درجه سانتیگراد و تا ۵۰۰۰ ثانیه تعیین شدند. خواص رئولوژیکی در اتمسفر هوا اندازه گیری شدند. نمونه ها بصورت گرانول در رئومتر قرار گرفتند و بعد از ذوب شدن گرانول ها (۲ الی ۳ دقیقه) فاصله بین صفحات رئومتر به ۱ میلیمتر رسانده شد. برای همه نمونه ها مدت زمان اقامت بین قرار دادن نمونه در داخل رئومتر تا شروع اندازه گیری ها ۸ دقیقه بود (در این مدت زمان شرایط پایدار دمایی حاصل می شود). همه اندازه گیری ها در ناحیه ویسکوالاستیک خطی و در کرنش ۰.۱ انجام شدند.

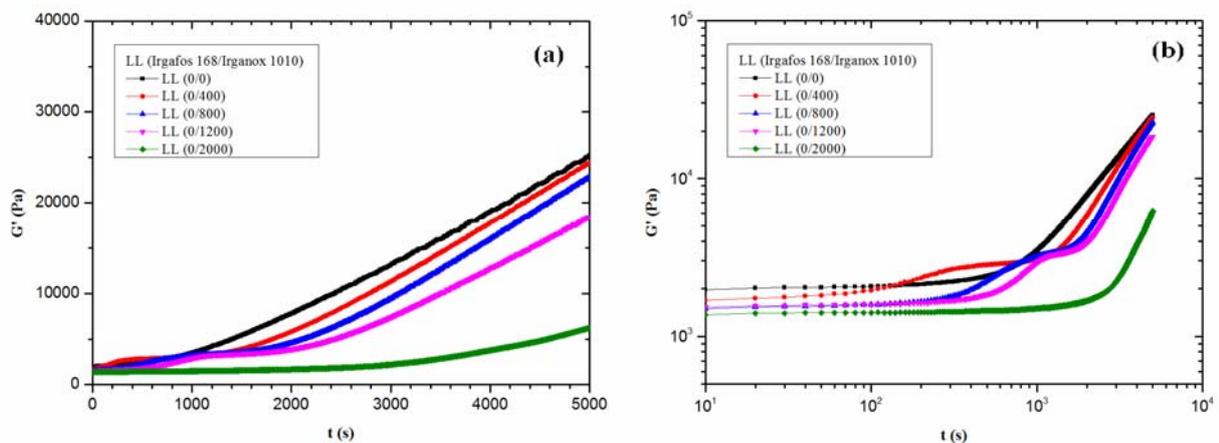
نتایج و بحث

در شکل ۱ اثر مقادیر مختلف ایرگافوس ۱۶۸ زمانی که به تنهایی به پلی اتیلن افزوده می شوند نشان داده شده است. نتایج بصورت تغییرات مدول ذخیره بصورت تابعی از مدت زمان آزمون بیان شده است و افزایش مدول بیانگر افزایش تخریب از نوع کراسلینک با گذشت زمان می باشد. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود اثر تغییر ایرگافوس ۱۶۸ به تنهایی تاثیری در رفتار تخریب پلی اتیلن با گذشت زمان در حین آزمون رئومتری روبشی زمانی ندارد و همه نتایج تقریباً منطبق بر یکدیگر می باشند و تغییر چندانی در نتایج مشاهده نمی شود. علاوه براین مقدار اولیه مدول ذخیره نیز بیانگر میزان تخریب در حین آماده سازی نمونه ها در اکستروژن می باشد که این نتیجه نیز بیانگر این می باشد که حضور ایرگافوس ۱۶۸ جهت جلوگیری از تخریب در حین آماده سازی نمونه در فرآیندهای شکل دهی ضروری می باشد.



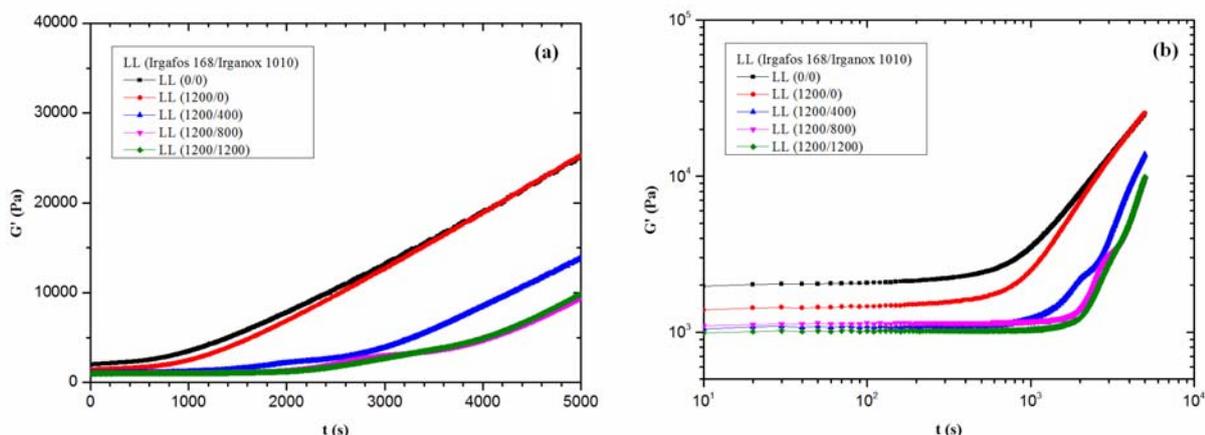
شکل ۱: اثر مقدار ایرگافوس ۱۶۸ در غیاب ایرگانوکس ۱۰۱۰ بر روی تخریب پلی اتیلن، (a) در مقیاس خطی (b) در مقیاس لگاریتمی.

در شکل ۲ اثر مقادیر مختلف ایرگانوکس ۱۰۱۰ زمانی که به تنهایی به پلی اتیلن افزوده می شوند نشان داده شده است. مشاهده می شود که افزودن مقدار ایرگانوکس ۱۰۱۰ باعث می شود که شروع تخریب در زمان های طولانی تری شروع شود، به عبارت دیگر این نتیجه بیانگر این است که حضور ایرگانوکس ۱۰۱۰ برای به تاخیر انداختن تخریب اکسیداسیون حرارتی در نمونه های پلی اتیلن بخصوص در درازمدت ضروری می باشد.



شکل ۲: اثر مقدار ایرگانوکس ۱۰۱۰ در غیاب ایرگافوس ۱۶۸ بر روی تخریب پلی اتیلن، (a) در مقیاس خطی (b) در مقیاس لگاریتمی.

در شکل ۳ اثر ترکیب مقادیر مختلف ایرگانوکس ۱۰۱۰ و ایرگافوس ۱۶۸ نشان داده شده است. مشاهده میشود که در اثر استفاده همزمان از هر دو آنتی اکسیدانت، نمونه های پلی اتیلن به شدت در مقابل تخریب اکسیداسیون حرارتی مقاوم می شوند و تخریب در زمان های طولانی تری شروع می شود.



شکل ۳: اثر مقدار ایرگانوکس ۱۰/۱۰ در حضور ۱۲۰۰ ppm ایرگافوس ۱۶۸ بر روی تخریب پلی اتیلن، (a) در مقیاس خطی (b) در مقیاس لگاریتمی.

نتیجه گیری

نتایج نشان داد که حضور ایرگانوکس ۱۰/۱۰ برای جلوگیری از تخریب اکسیداسیون حرارتی در حین آزمون رئومتری ضروری می باشد. علاوه بر این نتایج نشان داد که حضور ایرگافوس ۱۶۸ جهت جلوگیری از تخریب در حین آماده سازی نمونه در اکستروژن از اهمیت بالایی برخوردار است. همچنین مشاهده شد که حضور همزمان هر دو آنتی اکسیدانت اثر هم افزایی در کاهش میزان تخریب پلی اتیلن ایجاد می کنند. همچنین نتایج نشان داد که روش رئومتری روشی زمانی در اتمسفر هوا روشی مناسب برای بررسی رفتار تخریب پلی اتیلن می باشد.

مراجع

- [1] S. Al-Malaika, X. Peng, Metallocene ethylene-1-octene copolymers: Effect of extrusion conditions on thermal oxidation of polymers with different comonomer content, *Polymer Degradation and Stability*, 92 (2007) 2136-2149.
- [2] S. Al-Malaika, X. Peng, Stabilisation of metallocene ethylene-1-octene copolymers during multiple extrusions, *Polymer Degradation and Stability*, 93 (2008) 1619-1631.
- [3] I. Bauer, W. Habicher, C. Rautenberg, S. Ai-Malaika, Antioxidant interaction between organic phosphites and hindered amine light stabilisers during processing and thermoxidation of polypropylene, *Polymer degradation and stability*, 48 (1995) 427-440.
- [4] S. Al-Malaika, X. Peng, H. Watson, Metallocene ethylene-1-octene copolymers: Influence of comonomer content on thermo-mechanical, rheological, and thermo-oxidative behaviours before and after melt processing in an internal mixer, *Polymer degradation and stability*, 91 (2006) 3131-3148.