جایگزینی سازگار و بی‌خطر با محیط زیست برای پلی‌وینیل‌کلراید(PVC) با افزودنی ها و پایدار کننده‌های حرارتیِ آلی

ریحانه امینیان[۱]، سید آرمین زارع استخرجی[۲,*]

۱- کارشناس ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران، *aminian.reyhan@gmail.com*

۲- کارشناس ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران، *Armin.zare@srbiau.ac.ir*

چکیده

پایدارکننده‌های آلی فناوری جدیدی هستند که به عنوان پایدارکننده‌های حرارتی سازگار با محیط زیست در لوله‌های PVC استفاده شده و جایگزینی مناسب برای پایدارکننده‌های سربی و همچنین کلسیم زینک هستند. در این تحقیق، نمونه‌های PVC با ۵ نوع پایدارکننده حرارتی تثبیت شدند که عباتند از : پایدارکننده سربی تجاری، ۲) استابلایزر کلسیم زینک تجاری، ۳) استابلایزر آلی تجاری(OBS) ، ۴)۱و۳-دی متیل-۶-آمینو اوراسیل (DAU) و ۵) اوژنول. پس از آنالیز مکانیکی، مشخص شد که مدول ذخیرهٔ PVC های تثبیت شده با DAU در دمای اتاق، دارای بالاترین مقدار در میان سایر پایدارکننده‌ها است. دمای انتقال شیشه در PVCهای تثبیت شده با اوژونول ۸۹^0C و برای سایر استابلایزرهای حرارتی در حدود ۹۹^0C بود. علاوه بر این PVCهای تثبیت شده با DAU بیشترین میزان پایداری حرارتی کوتاه مدت را نشان داده و رنگ اصلی آن می‌تواند حداقل بیش از ۴ چرخه‌ی بازفرآوری ثابت باقی بماند.با توجه به نتایج فوق واضح است که DAU پتانسیل بالقوه‌ای برای جایگزینی ترکیبات معمولی همچون سرب و کلسیم زینک به عنوان استابلایزرهای حرارتی آلی و ایمن در PVC هستند.

واژه های کلیدی: پلی وینیل کلرید، پایدارکننده حرارتی، تثبیت کننده بر پایه آلی

مقدمه

امروزه توسعه تکنولوژی شامل تهیه پلیمرهایی است که به سرعت با افزایش فعالیت در زندگی روزمره انسان در حال افزایش است به طوری که گفته می شود پلیمر تبدیل به یک نیاز اساسی در زندگی انسان شده است. به عنوان مثال می توان به پلیمرهایی که در بسته بندی مواد غذایی، لوازم خانگی، تجهیزات مدرسه، کامپیوترها، پوشش کابل های برق و تلفن، اسباب بازی و حتی دریچه قلب مصنوعی که برای انسان استفاده می شود، اشاره کرد. پلی وینیل کلراید (PVC) پلاستیکی شناخته شده است که پس از پلی اتیلن و پلی پرو پیلن در رده‌ی سوم ببیشترین میزان تولید در جهان قرار دارد. تولید جهانی PVC به طور تقریبی در حدود ۴۰ میلیون تن در سال ۲۰۱۲ تخمین زده شده است. این ماده یک پلیمر مقرون به صرفه است که طیف گسترده‌ای از خواص (انعطاف‌پذیری و سختی) را دارد .با این حال PVC در دماهای بالا خراب شده و از خود، اسید هیدروکلریک بیرون داده که به نوبه خود فرآیند تخریب آن را تسریع می‌بخشد.پایداری حرارتی پایین PVCاستفاده از این پلیمر را در صنعت محدود کرده است.در سال های اخیر تلاش های زیادی برای بهبود پایداری حرارتی و خواص مکانیکی این پلیمر صورت گرفته است.به عنوان مثال پلی وینیل کلراید حتی در دما های پایین فرایند، تجزیه شده و فرض می شود که هیدروژن فعال ظاهراً در PVCجایگزین می شود.مهار حذف هیدرو کلراید توسط نمک های آلی فلزی امکان پذیر است.تا بتوان PVCرا پایدار کرد و یا اثر کاتالیستی HCL را در این واکنش توسط اپوکسیدها SURPESS

کرد تعداد پیوندهای دوگانه‌ای که در طی فرآیند تشکیل می‌شود، درجهٔ رنگ نمونه‌ها را در محدودهٔ رنگ‌های زرد، نارنجی، قرمز، قهوه‌ای و سیاه تعیین می‌کند[۱]. تجزیهٔ محصول جانبیِ اسید هیدروکلریک (HCL) نیز می‌تواند خواص مکانیکی، حرارتی و فیزکی پلیمر را بدتر کند . بدون بررسی پایدارکننده‌های حرارتی، PVC نمی‌تواند یک پلیمر مفید برای صنعت باشد.پایدارکننده‌های سربی، برای بهبود دمای تجزیه و دست‌یابی به PVCهای با کیفیت مورد استفاده قرار می‌گیرند. با اینکه استابلایزرهای سربی در فرآیند تثبیت سازی حرارتی، بازدهی بالایی از خود نشان می‌دهند، اما به دلیل سمی بودن سرب، با محدودیت استفاده در ساخت PVC روبرو هستند[۲].طرح محدود کردن استفاده از سرب منجر به توسعه‌ی پایدارکننده‌های جایگزین در ده سالهٔ اخیر شده است. این پایدارکننده‌ها شامل ترکیباتی حاوی کلسیم/زینک هستند که در پروفیل‌ها و لوله‌های فاضلاب و لوله‌های آب لوله کشی استفاده می‌شوند. پایدارکننده‌های حرارتی Ca/Zn معمولا غیر سمی هستند با این حال معایبی همچون ناپایداری دراز مدت دارند . در سال‌های اخیر، فناوری جدید پایدارکننده‌های آلی (OBS) محصولاتی سازگار با محیط زیست را برای تثبیت لوله‌های PVC سخت ارائه کرده که هم از دید صنعتی و هم از دید آکادمیکی مورد توجه قرار گرفته است.یکی از ترکیبات آلی که به عنوان یک پایدارکننده آلی بالقوه گزارش شده، مشتقات اوراسیل است. در چندین مقاله تایید شده است که مشتقات اوراسیل کارایی خوبی برای کاهش تخریب گرمایی PVC دارند . یکی دیگر از پایدارکننده‌های آلی مورد توجه، اوژنول است که یکی از اجزای اصلی روغن میخک می‌باشد. اوژنول یک پایدارکننده آلی است که حاوی یک گروه چند عاملی بوده و با محصولات تخریب زنجیره‌ای که ناشی از عملیات گرمایی پلی (وینیل کلراید) است واکنش نشان می‌دهد. از طرف دیگر این ماده برای موجودات زنده کاملا بی خطر است[۴-۲].

اصلی ترین هدف این تحقیق و مقاله، ارائهٔ پایدارکننده‌های آلی مناسب برای جایگزین کردن پایدارکننده‌های سربی مرسوم همچنین کلسیم/زینک در لوله‌های PVC می‌باشد. در این تحقیق، عملکرد مشتقات اوراسیل و اوژنول به عنوان پایدارکننده‌های حراراتی PVC با پایدارکننده‌های حرارتی تجاری همچون سرب، کلسیم/زینک و اپایدارکننده‌های آلی که در آنالیز مکانیکی، سنجش رنگ، ویژگی‌های خمشی و توانایی بازیافت در کاربردهای لوله‌های PVC بسیار ضروری است، مقایسه می‌شوند.

تجربی

مواد:

مقدار مشخصی PVC از بندر امام تهیه گردید. همچنین افزودنی‌های مورد استفاده در ترکیب PVC شامل کربنات کلسیم به عنوان پرکننده و پایدار کننده های حرارتی سرب و Ca/Zn ازکیمیا اکسیر تهیه شد.لازم به ذکر است OBS و DAU اوراسیل و اوژنول نیز از که ساخت کشور آلمان بودند خریداری و مورد استفاده قرار گرفتند.

مخلوط خشک PVC: رزین PVC ، پایدارکننده‌های حرارتی(3phr) و کربنات کلسیم (10phr) با نسبت مشخص میکس و مخلوط شدند. مخلوط در مدل(Plasmec Turbomixer) با سرعت بالا انجام گرفت.نکته مهم فرآیند مخلوط میبلشد که شامل ۲ مخلوط کردن است که مخازن با ۲ مرحله از میکسرهای گرم و سرد کار می‌کنند.

تولید PVC: مخلوط خشک PVC توسط Two-Roll Mill با شکاف ۰,۱۲۵ ملیمتر در دمای ۱۸۰ درجه به مدت ۳ دقیقه برای تولید یک نمونه همگن صورت گرفت. لازم به ذکر است که مقدار کل مواد بارگذاری شده نباید بیشتر از ۳۰۰ گرم باشد. سپس نمونه ها در قالب‌بندی فشاری در دمای ۱۸۰ درجه و فشار ۱۵۰br (واحد بار) به ورقه‌هایی تبدیل شدند و ورقه‌های تهیه شده برای ارزیابی بیشتر تقسیم و آماده شدند.

مقایسه خواص محصولات تولید با پایدارکننده DAU با سایر پایدارکننده‌های پی وی سی:

قابلیت و توانایی بازیافت: PVC های تثبیت شده با پایدارکننده‌های مختلف پس از پردازش با رول میل و تحت فشار قرار گرفتن با روش ریخته‌گری با استفاده از دستگاه برش دهنده‌ی (مدلFritschpulverisette :، 15برش) نمونه‌های PVC، با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه برش یافته تا اندازهٔ آن به ۳ الی ۷ میلیمتر کاهش یابد. سپس نمونهٔ برش یافته (کوچکتر شده) در یک آسیاب دو روله قرار گرفته و با فرآیند قالب‌گیری تحت فشار مطابق آنچه که در بالا گفته شد تحت فشار بیشتر قرار می‌گیرد. این فرآیند ۵ بار تکرار می‌شود.

آنالیز مکانیکی دینامیکی (DMA): خواص ویسکوالاستیکِ PVCهای تثبیت شده با پایدارکننده‌های حرارتی مختلف با یک آنالیزور مکانیکی دینامیکی آزمایش شد. ابعاد نمونه2mm×10mm×50mm بود. حالت خمش ۳ نقطه‌ای تغییر شکل یافته تحت یک آزمون دمایی بین دماهای 30^0C تا 150^0Cبا سرعت گرمایی 2^0C بر دقیقه استفاده شد. دامنه و فرکانس آزمون به ترتیب ۳۰ میکرومتر و ۱ هرتز بود.

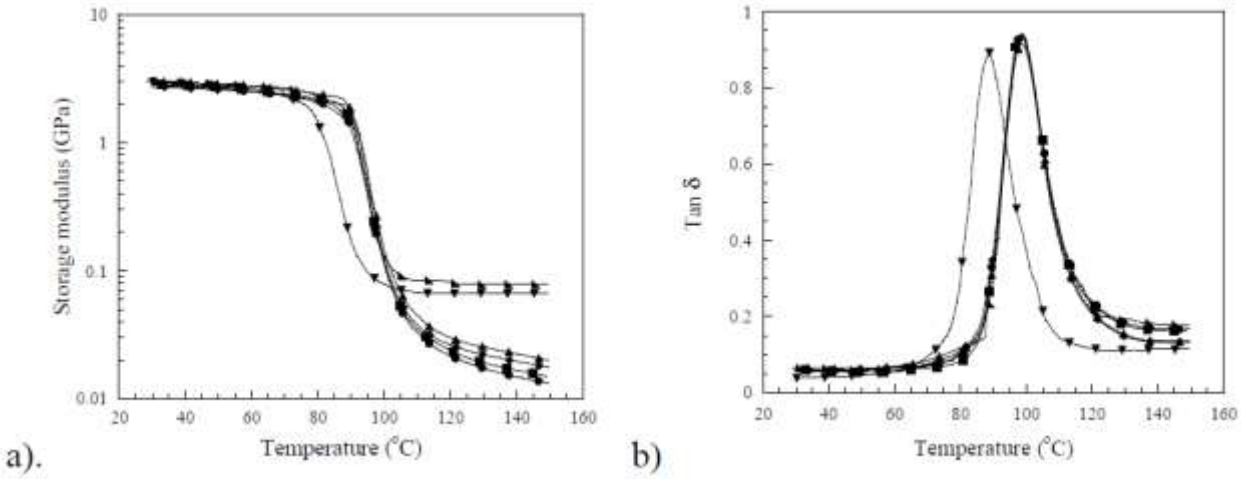
سنجش رنگ: PVC های تثبیت شده با پایدارکننده‌های حرارتی مختلف با استفاده از یک دستگاه اسپکتروفوتومتر (طیف سنج نوری) رنگی برای سنجش مقادیر شاخص زردیبر طبق ASTM D1925-70 بررسی شد. شاخص زردی یک مقیاس برای تخریب فیزیکی نمونهٔ PVCاست. تغییر در رنگ ناشی از دمای بالا، یک نقطه‌ی افتراق در این آزمون است. در طی محاسبهٔ شاخص زردی، مقادیر tristimulus مطابق با روشنایی و 2^0C به عنوان یک استاندارد استفاده شد.

خواص خمشی: مدول خمشی و استحکام خمشی نمونه‌های PVC با استفاده از دستگاه آزمون کششیو بر طبق ASTM D790 اندازه‌گیری شدند. آزمون تست خمش سه نقطه‌ای در دمای اتاق و در سرعت کلگی متقاطعِ 1.2 mm بر دقیقه و با یک محدودهٔ پشتیبانی ۴۸ میلیمتری انجام شد. ابعاد نمونه 4mm×12.7mm×64mm بود. پنج نمونه از هر مدل اولیه (نمونه اولیه) آزمایش شد و مقادیر میانگین گزارش شد.

نتایج و بحث

آنالیز مکانیکی دینامیکی(DMA):

وابستگی مدول ذخیره بر روی درجه حرارت PVC تثبیت شده با پایدارکننده‌های مختلف در شکل a.۱ با توجه به نتایج، مدول ذخیرهٔ PVC تثبیت شده با پایدارکننده‌های حرارتیِ سرب، کلسیم، OBS_{comm}، DAU و اوژنول در دمای ۳۰^0C به ترتیب برابر با ۲,۹، ۲,۸، ۲,۸، ۳,۰ و ۳ Gpa است. مدول‌های ذخیره بالاتر، مربوط به PVCهای تثبیت شده با پایدارکننده‌های DAU و اوژنول است که در مقایسه با سایر پایدارکننده‌ها، DAU و اوژنول سخت‌ترمی‌باشند[۵].

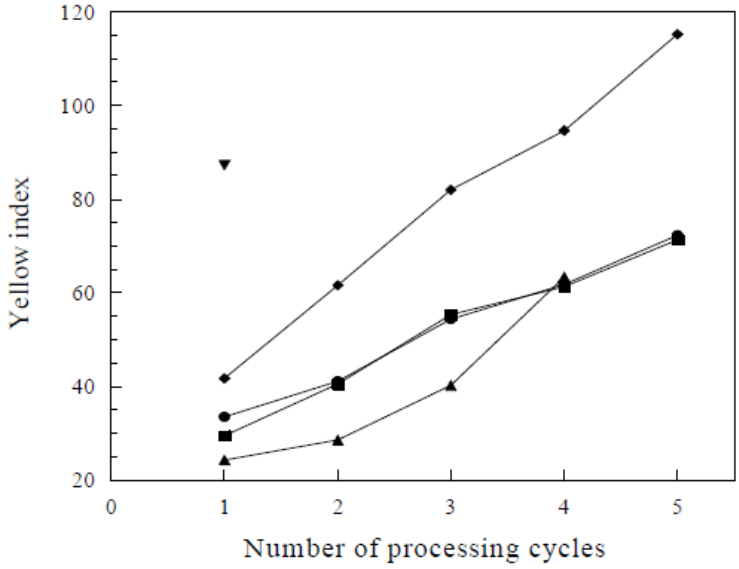


شکل۱- اثرات انواع تثبیت کننده های حرارتی در رزین PVC به a) مدول ذخیره سازی b) tan δ: PVC تجاری از شرکت ایران(◣)
PVC_{lead}(■) , $PVC_{Ca/Zn}$(◆) , $PVC_{OBScomm}$(●) , PVC_{DAU}(▲) و $PVC_{Eugenol}$ (▼)

سنجش رنگ:

مقادیر شاخص زردیِPVC (YIs) های تثبیت شده با استابلایزرهای مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است. شاخص زردی نشان دهندهٔ تغییر در رنگ نمونه‌های پی وی سی از سفید به زرد می‌باشد. مقدار بالاترِ YIیا به عبارت دیگر زردتر بودن نمونه، نشان دهندهٔ تخریب بیشتر آن است. با توجه به نتایج، ما نتیجه می‌گیریم که اضافه کردن سرب، کلسیم/زینک، OBS_{comm}، DAU و اوژنول در PVCهای ما شاخص‌های زردی متفاوتی را ارائه می‌دهد. PVC تثبیت شده با سرب تجاری، کلسیم/زینک و OBS می‌تواند در برابر

پردازش‌های بالاتر از ۵ چرخه دوام بیاورند. با این حال، PVC تثبیت شده با DAU مشخص شد که قادر به تحمل چرخه‌های بالاتر از ۴ است. در حالی‌که PVCهای تثبیت شده با اوژنول قادر به تحمل تنها یک چرخه بود[۶,۷]. شاخص زردی PVCهای تثبیت شده با سرب تجاری، کلسیم/زینک و OBS در اولین چرخه‌ی پردازشی و در پنجمین چرخهٔ باز فرآوری به ترتیب مقادیری از ۲۹,۵ تا ۷۱,۴، ۴۱,۷ تا ۱۱۵,۲ و ۳۳,۵ تا ۷۲,۳ را داشت. در مورد PVCهای تثبیت شده با DAU، مقدار شاخص زردی از ۲۴,۳ در اولین چرخهٔ پردازشی تا ۶۳,۴ در چهارمین چرخه‌ی پردازشی تغییر می‌کند. در نهایت مقدار شاخص زردی PVC تثبیت شده با اوژنول حتی در اولین چرخهٔ پردازشی با مقدار ۸۷,۳، نسبتا بالا بود. با توجه به نتایج بالا واضح است که PVCهای تثبیت شده با DAU به طور موثری رنگ اولیه خود را پس از ۳ چرخه حفظ می‌کند این مقدار پایین‌ترین شاخص زردی است که نتیجه‌ای از چرخه‌های پردازشی تکراری می‌باشد که نشاندهندهٔ بالاترین پایداری گرمایی در مقایسه با سایر پایدارکننده‌ها دارد. در عمل، توانایی نمونه‌های PVC برای تحمل بیش از ۳ چرخهٔ پرازشی تکرار شده، باید برای کاربردهای معمولی کافی باشد. همچنین باید به خاطر داشته باشیم که پایدارکننده‌های DAUو اوژنول یک پایدارکننده آلی تک جزئی هستند در حالی که سایر استابلایرها از سیستم‌های چند جزئی تشکیل شده‌اند. همچنین، پایدارکننده DAU پایداری رنگی بهتری ارائه کرده و نسبت به اوژنول قابلیت بازیافت بهتری دارد زیرا DAU مثل HCLخاصیت روبندگی داشته [۷]، به طوری که می‌تواند میزان تخریب را کاهش داده و از بسیاری از فرآیندهای سریع که در نهایت منجر به لکه‌های سیاه بر روی PVC می‌شود، جلوگیری کند[۷].

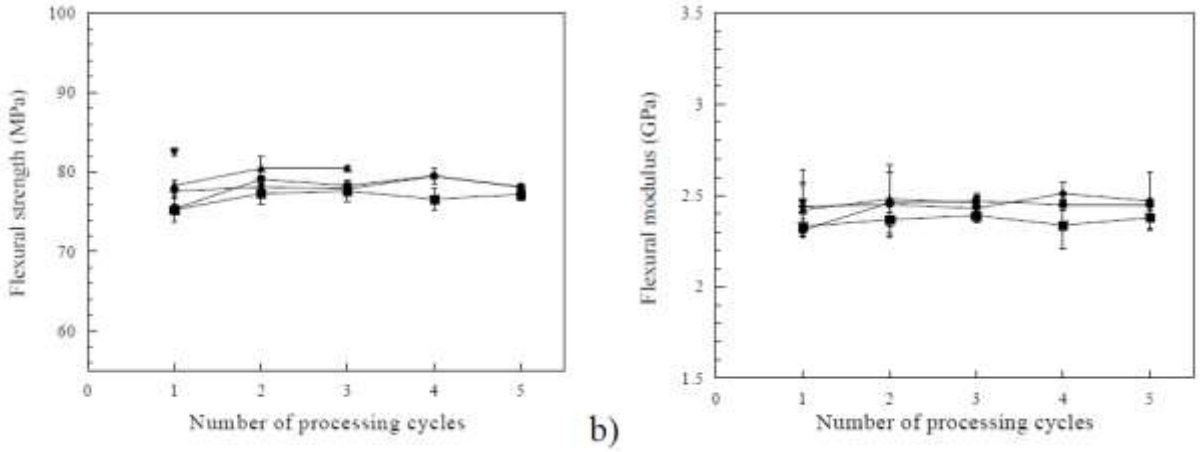


شکل۲- اثرات چرخه‌های پردازش مکرر بر روی YI از PVC با تثبیت کننده‌های مختلف حرارت تثبیت شده:
PVC_{Lead}(■) , $PVC_{Ca/Zn}$(◆) , $PVC_{OBScomm}$(●) , PVC_{DAU}(▲) و $PVC_{Eugenol}$ (▼)

خواص خمشی:

استحکام خمشیِ PVCهای تثبیت شده با پایدارکننده‌های حرارتی مختلف همچون سرب، کلسیم/زینک، OBS_{comm}، DAU و اوژنول به صورت تابعی از چرخه‌های بازفراوری در شکل 3(a) رسم شده است. در این شکل، استحکام خمشی PVCهای تثبیت شده با سرب تجاری، کلسیم/زینگ، OBS به ترتیب در حدود 75.3-77.6 Mpa، 77.6-79.5 Mpa و 75.4-79.5 Mpa است. با توجه به این نتایج، PVCهای تثبیت شده با پایدارکننده‌های سرب تجاری، کلسیم/زینک و OBSمی‌توانند استحکام خمشی را برای آزمون‌های پردازش تکراری بیش از ۵ چرخه حفظ کنند. علاوه بر این در مورد PVCهای تثبیت شده با DAU و اوژنول آلی، مقادیر استحکام کششی PVCهای تثبیت شده با DAU که ۱ تا ۳ بار تحت پردازش چرخه‌ای قرار گرفته‌اند در محدودهٔ 78.3-805 Mpa هستند. در حالی که PVCهای تثبیت شده با اوژنول که تنها ۱ بار تحت چرخه پردازش قرار داشتند در حدود 82.5 Mpa می‌باشد. استحکام خمشی PVCهای تثبیت شده با DAU و اوژنول بالاتر از PVCهای تثبیت شده با سرب تجاری، کلسیم/زینک و OBS است. این

مشخصات ممکن است ناشی از سازگاری نسبتا بهتر پایدارکننده‌های حرارتـی اوژنـول و DAU بـا PVC پـس از ترکیـب در مقایسـه بـا ماهیـت همگـن PVCهـای تثبیـت شـده بـا سـرب، کلسـیم/زینک و OBS باشـد. عـلاوه بـر ایـن مقـادیر اسـتحکام خمشـی همـهٔ نمونه‌های PVC در توافق با لوله‌های PVCشرکت جرج فیشربا مقدار استحکام خمشی ۷۸,۵-۹۸,۱Mpa بود[۸,۹].



شکل۳- اثرات چرخه های پردازش تکراری بر روی a)استحکام خمشی b)مدول خمشی pvc تثبیت شده با تثبیت کننده‌های مختلف حرارت:
$PVC_{Eugenol}$ (▼) و PVC_{DAU}(▲) ,$PVC_{OBScomm}$(●) ,$PVC_{Ca/Zn}$(◆) ,PVC_{lead}(■)

علاوه بر این، مدول خمشی از شیب اولیه از منحنی تنش -کرنش برای PVCهای با استابلایزرهای حرارتی مختلف در چرخه‌های پردازشی تکراری در حالت خمشی در تصویر 3(b) نشان داده شده است. در این تصویر، مدول‌های خمشی هر نمونه‌ی تثبیت شده در هر چرخهٔ پردازش تکراری مشابه هم است و به ترتیب برای PVCهای تثبیت‌شده با سرب، کلسیم/زینک، OBS_{comm}، DAU و اوژنول برابر با 2.33-2.39 Gpa ، 2.43-2.51 Gpa ، 2.42-2.46 Gpa و 2.46 Gpa است. بنابراین، چرخه‌های پردازشی تکراری اثر ناچیزی بر روی مدول‌های خمشیِ نمونه‌های PVC نشان داد. مدول‌های خمشیِ نمونه‌های PVC در این تحقیق در توافق خوبی با مقدار 2.48 Gpa مربوط به لوله‌های PVC از شرکت جرج فیشر بود[۹].

نتیجه گیری:

پایدارکننده‌های حرارتی آلی غیرسمی و بی خطر که در لوله‌های PVC کاربرد دارند در مقایسه با پایدارکننده‌های متداول سربی و کلسیم/زینکی در این تحقیق ارزیابی شدند. با توجه به نتایج، PVCهای تثبیت شده با DAU و اوژنول، که پلیمرهای تک جزئی آلی هستند، دارای مدول‌های ذخیره، استحکام خمشی و مدول‌های خمشی بزرگتری نسبت به پایدارکننده‌های چند جزئی متداول سربی، کلسیم/زینک و OBS هستند. PVCهای تثبیت شده با DAU قادرند پردازش‌های بیش از ۴ چرخه را تحمل نمایند. با توجه به نتایج سنجش تغییر رنگ، PVCهای تثبیت شده با سرب تجاری و OBS تجاری، به طور موثری دارای تغییر رنگ کوچک بودند که پس از ۵ بار چرخهٔ پردازشی ان را حفظ کردند در حالی که PVCهای تثبیت شده با DAU کمترین میزان تغییر رنگ پس از ۳ بار چرخه‌ی پردازشی را ارائه داد. که نشان‌دهندهٔ دارنده بهترین عملکرد کوتاه مدت در میان سایر پایدارکننده‌ها است. علاوه بر این، اثرات چرخهٔ پردازشی تکراری برای PVCهای تثبیت شده با تمام پایدارکننده‌های حرارتی به غیر از اوژنول، اثر ناچیزی بر روی خواص مکانیکیPVC ، حداقل پس از ۳ چرخهٔ پردازشی نشان داد. با توجه به نتایج فوق واضح است که DAU پتانسیل خوبی برای استفاده به عنوان یک پایدارکننده حرارتی آلی موثر برای PVC و جایگزینی با سرب و کلسیم/زینگ دارد.

مراجع

1. A.K. Panda, R. Singh, D. Mishra, Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: a suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—a world prospective, Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2010) 233–248.

2. X. L. Xiea, Q. X. Liua, K-Y. L. Robert, X. P. Zhou and Q-X. Zhang, Polymer (Elsevier) (2004) 6665.

3. H. Wang, X. Chen, Y. Bai, C. Guo, L. Zhang, Application of dissolved air flotation on separation of waste plastics ABS and PS, Waste Management 32 (7) (2012) 1297–1305.

4. X. Xu, S. Chen, W. Tang, Y. Qu and X. Wang, Synthesis and application of uracil derivatives as novel thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride), Polym. Degrad. Stab. 98(2013) 659-6655.

5. H. Wang, C. Wang, J. Fu, Wetting behavior and mechanism of wetting agents on low-energy surface, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 424 (5) (2013) 10–17.

6. T. Yoshioka, T. Kameda, M. Ieshige, and A. Okuwaki, Dechlorination behaviour of flexible poly(vinyl chloride) in NaOH/EG solution, Polym. Degrad. Stab. 93 (2008) 1822-1825.

7. W. Hui, G. Chao, F. Jiangang, H. Zhangxing, L. Wei, C. Xiaolei, Z. Caihong, Adsorption behavior of weak hydrophilic substances on low-energy surface in aqueous medium, Applied Surface Science 257 (18) (2011) 7959–7967.

8. Y. Guo, Y. Zheng, S. Qiu, A. Zeng, and B. Li, Metal lanolin fatty acid as novel thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride), J. Rare Earths. 29 (2011) 401-406.