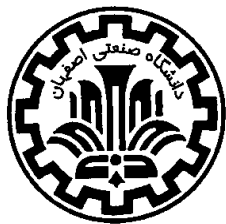


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی شیمی

بازیافت پلی پروپیلن مصرفی در بدنه باتری های اسید سربی با استفاده از ترکیب پایدارکننده های گرمایی و کوپلیمر اتیلن پروپیلن تازه

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی پلیمر

علی بخشی

استاد راهنما
دکتر محمود معصومی



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی پلیمر - صنایع پلیمر آقای علی بخشی
تحت عنوان

**بازیافت پلی پروپیلن مصرفی در بدنه باتری های اسید سربی با استفاده از ترکیب پایدارکننده
های گرمایی و کوپلیمر اتیلن پروپیلن تازه**

در تاریخ ۱۳۹۰/۲/۱۸ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

۱-استاد راهنمای پایان نامه دکتر محمود معصومی

۲-استاد مشاور پایان نامه دکتر روح اله باقری

۳-استاد داور دکتر طیبه بهزاد

۴-استاد داور دکتر مرتضی صادقی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده دکتر حمید زیلویی

تقدیر و تشکر:

حمد و سپاس بی‌کران خداوند منان را که در تمامی دوره‌های زندگی‌م دستان مهربانش یاریگر را هم بود و مرا شایسته معرفت آموزی و علم اندوزی آفرید. بر خود لازم می‌دانم از زحمات پدر و مادرم که سرمایه‌های زندگی‌م می‌باشند تشکر و قدردانی کنم.

همچنین وظیفه خود می‌دانم از زحمات استاد محترم جناب آقای دکتر محمود معصومی که بارها نمودهای ارزنده و مفیدشان همواره مرا مورد لطف خویش قرار دادند، کمال تشکر و قدردانی را داشته باشم.

همچنین از استاد گرامی جناب آقای دکتر روح‌الباقری که مشاوره این پروژه را به عهده داشته و مرا با نظریات و راهنمایی‌هایشان یاری فرمودند، بسیار سپاسگزارم.

از اساتید گرامی جناب آقای دکتر مرتضی صادقی و سرکار خانم دکتر طیبیه بنزاد که زحمت داورمی این پروژه را پذیرفتند صمیمانه تشکر و قدردانی می‌کنم و در نهایت از کلیه عزیزانی که مراد انجام این پروژه مساعدت نمودند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

علی بخشی

فروردین ۱۳۹۰

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع
این پایان‌نامه (رساله)، متعلق به دانشگاه صنعتی
اصفهان است.

تقدیم بہ

پدرم کہ وجودش تکیہ گاہ مطمئن و پستوانہ راہ تحصیل و زندگیم می باشد

مادرم کہ منظر مهر و محبت و چشمہ ایمان و اخلاق است

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	چکیده.....
۲	فصل اول: مقدمه.....
۵	فصل دوم: تئوری.....
۵	۱-۲- انواع تخریب.....
۶	۲-۲- سازوکار اکسایش و تخریب پلی پروپیلن.....
۶	۱-۲-۲- آغاز.....
۷	۲-۲-۲- انتشار.....
۷	۳-۲-۲- شاخه دار شدن.....
۸	۴-۲-۲- اختتام.....
۹	۵-۲-۲- گسستن زنجیر.....
۱۰	۳-۲- روش های بررسی میزان تخریب.....
۱۱	۱-۳-۲- اندازه گیری شاخص جریان مذاب.....
۱۱	۲-۳-۲- تعیین شاخص کربونیل.....
۱۱	۳-۳-۲- اندازه گیری زمان القاء اکسیداسیونی.....
۱۱	۴-۲- تأثیر تخریب بر خواص پلی پروپیلن.....
۱۲	۵-۲- پایدار کردن پلی پروپیلن.....
۱۲	۱-۵-۲- ضد اکسنده نوع اول.....
۱۲	الف) فنول های ممانعت شده.....
۱۴	ب) آمین های ممانعت شده.....
۱۶	۲-۵-۲- ضد اکسنده های نوع دوم.....
۱۸	۳-۵-۲- غیر فعال کننده فلزی.....
۱۹	۴-۵-۲- تأثیر سایر مواد افزودنی بر پایداری پلی پروپیلن.....
۱۹	الف) اثر بازدارنده های اشتعال.....
۱۹	ب) اثر پرکننده ها.....
۲۰	۶-۲- رباینده های اسیدی.....
۲۱	فصل سوم: مرور کارهای علمی پژوهشی.....
۲۱	۱-۳- مطالعات انجام گرفته بر پلی پروپیلن بازیافتی.....
۴۶	فصل چهارم: کارهای تجربی.....
۴۶	۱-۴- مواد اولیه مورد استفاده در پروژه.....
۴۶	۱-۱-۴- پلی پروپیلن بازیافتی.....

۴۷	۲-۱-۴- پلی پروپیلن تازه.....
۴۷	۳-۱-۴- ضد اکسند ه‌ای گرمایی.....
۴۸	۴-۱-۴- غیر فعال کننده فلزی.....
۴۹	۲-۴- روش نمونه سازی.....
۵۲	۳-۴- روش انجام آزمون ها.....
۵۲	۱-۳-۴- آزمون XRF.....
۵۳	۲-۳-۴- آزمون شاخص جریان مذاب.....
۵۴	۳-۳-۴- آزمون FTIR.....
۵۵	۴-۳-۴- آزمون کشش.....
۵۵	۵-۳-۴- آزمون ضربه.....
۵۵	۶-۳-۴- آزمون زمان القاء اکسیداسیونی.....
۵۵	۴-۴- روش طراحی آزمایش ها.....
۵۸	فصل پنجم: بیان نتایج و تحلیل آن.....
۵۹	۱-۵- تأثیر افزودن پلی پروپیلن تازه بر بازیافتی.....
۶۰	۲-۵- تأثیر پایدارسازی نمونه ها.....
۶۱	۱-۲-۵- تأثیر غیر فعال کننده های فلزی مختلف با ضد اکسند ه‌ای گرمایی.....
۶۳	۳-۵- اندازه گیری شاخص کربونیل.....
	۴-۵- بهینه کردن ترکیب درصد های وزنی مختلف پایدارکننده های گرمایی و استئارات کلسیم به روش طراحی
۶۷	آزمایش ها.....
۷۰	۵-۵- تأثیر دور ماریچ.....
۷۲	۶-۵- بررسی تأثیر چیدمان دمایی اکسترودر.....
۷۲	۷-۵- بررسی استحکام ضربه.....
۷۳	۸-۵- بررسی نتایج آزمون کشش.....
۷۵	فصل ششم: جمع بندی کلی نتایج.....
۷۵	۱-۶- نتیجه گیری.....
۷۶	۲-۶- پیشنهادات برای ادامه کار.....
۷۸	مراجع.....

فهرست اشکال

صفحه	عنوان شکل
۹.....	شکل ۱-۲ گسستن β پلی پروپیلن از راه مراکز رادیکالی کربن و اکسیژن.....
۱۰.....	شکل ۲-۲ واکنش نوریش نوع اول، واکنش نوریش نوع دوم.....
۱۳.....	شکل ۳-۲ سازوکار ربایش رادیکال برای هیدروکسی تولوئن بوتیل دار شده (BHT).....
۱۳.....	شکل ۴-۲ عدم استقرار رادیکال فنوکسی فنول ممانعت شده و جذب دو رادیکال آلکوکسی.....
۱۵.....	شکل ۵-۲ سازوکار بازسازی آمین های ممانعت شده.....
۱۶.....	شکل ۶-۲ اثر DSTDP در آون در دمای 150°C : اثر HP به تنهایی و اثر همکرداری تیواسترافاده شده به HP.....
۱۷.....	شکل ۷-۲ سازوکار پایدار کننده های نوع دوم، فسفیت و تیواستر بر هیدروپرواکسید.....
۲۲.....	شکل ۱-۳ متوسط عددی وزن مولکولی پلی پروپیلن بصورت تابعی از تعداد سیکل اکستروژن و دما.....
۲۳.....	شکل ۲-۳ متوسط وزنی وزن مولکولی پلی پروپیلن بصورت تابعی از تعداد سیکل اکستروژن و دما.....
۲۳.....	شکل ۳-۳ منحنی توزیع جرم مولکولی پلی پروپیلن بعد از سیکل های متعدد اکستروژن در دمای 270°C
۲۴.....	شکل ۴-۳ تغییرات توزیع جرم مولکولی با دما برای پلی پروپیلن.....
۲۵.....	شکل ۵-۳ شکست زنجیر پلی پروپیلن بصورت تابعی از دمای دای و تعداد سیکل اکستروژن.....
۲۵.....	شکل ۶-۳ شاخص جریان مذاب پلی پروپیلن بر حسب تعداد سیکل اکستروژن.....
۲۶.....	شکل ۷-۳ شاخص کربونیل بر حسب شاخص جریان مذاب در پلی پروپیلن.....
۲۶.....	شکل ۸-۳ آنتالپی ذوب بر حسب تعداد سیکل اکستروژن.....
۲۷.....	شکل ۹-۳ مدول یانگ بر حسب تعداد سیکل اکستروژن.....
۲۷.....	شکل ۱۰-۳ استحکام کشش در شکست بر حسب تعداد سیکل اکستروژن.....
۲۸.....	شکل ۱۱-۳ درصد تغییر طول در شکست بر حسب تعداد سیکل اکستروژن.....
۲۸.....	شکل ۱۲-۳ انرژی در شکست بر حسب تعداد سیکل اکستروژن.....
۲۹.....	شکل ۱۳-۳ تغییرات شاخص جریان مذاب با تعداد سیکل اکستروژن.....
۳۰.....	شکل ۱۴-۳ تأثیر تعداد سیکل اکستروژن بر خصوصیات کششی پلی پروپیلن.....
۳۰.....	شکل ۱۵-۳ تأثیر تری فنیل فسفیت بر خصوصیات کشش در ترکیب درصد وزنی ۶۰ به ۴۰ از پلی پروپیلن بازیافتی و تازه.....
۳۱.....	شکل ۱۶-۳ مقادیر شاخص جریان مذاب در مقابل تعداد سیکل بازیافت برای پلی پروپیلن تازه و بازیافتی پایدار شده.....
۳۲.....	شکل ۱۷-۳ میانگین وزن مولکولی در مقابل تعداد سیکل بازیافت برای پلی پروپیلن تازه و بازیافتی پایدار شده.....
۳۲.....	شکل ۱۸-۳ نمودار توزیع وزن مولکولی برای سیکل های متعدد اکستروژن در پلی پروپیلن بازیافتی پایدار شده.....
۳۳.....	شکل ۱۹-۳ نمودار توزیع وزن مولکولی برای سیکل های مربوطه در پلی پروپیلن تازه.....
۳۳.....	شکل ۲۰-۳ استحکام کشش و درصد ازدیاد طول در مقابل تعداد سیکل اکستروژن برای پلی پروپیلن تازه و بازیافتی پایدار شده.....

- شکل ۳-۲۱ استحکام ضربه پلی پروپیلن تازه و بازیافتی پایدار شده در مقابل تعداد سیکل بازیافت..... ۳۴
- شکل ۳-۲۲ ردیابی ناحیه کربونیل برای پلی پروپیلن تازه بعد از سیکل های متعدد اکستروژن در دمای 270°C ۳۵
- شکل ۳-۲۳ مقایسه شدت گروه کربونیل پس از اعمال سیکل های متعدد اکستروژن برای پلی پروپیلن تازه..... ۳۵
- شکل ۳-۲۴ مقادیر شاخص جریان مذاب نسبت های مختلف پلی پروپیلن بازیافتی زنجیره کوتاه و زنجیره متوسط افزوده شده به پلی پروپیلن تازه..... ۳۶
- شکل ۳-۲۵ استحکام کشش و درصد ازدیاد طول برای نسبت های مختلف پلی پروپیلن بازیافتی زنجیره کوتاه و زنجیره متوسط افزوده شده به پلی پروپیلن تازه..... ۳۷
- شکل ۳-۲۶ مقادیر استحکام ضربه بدست آمده برای نسبت های مختلف پلی پروپیلن بازیافتی زنجیره کوتاه و زنجیره متوسط افزوده شده به پلی پروپیلن تازه..... ۳۷
- شکل ۳-۲۷ تغییرات کریستالینیتی با دما و تعداد سیکل اکستروژن..... ۳۹
- شکل ۳-۲۸ تغییرات آنتالپی ذوب با دما و تعداد سیکل اکستروژن..... ۳۹
- شکل ۳-۲۹ تغییرات دمای ذوب با دما و تعداد سیکل اکستروژن..... ۴۰
- شکل ۴-۱ بدنه های خورد شده باتری های اسید سربی پس از شستشو و خشک کردن..... ۴۶
- شکل ۴-۲ ساختار شیمیایی آنوکس ۲۰..... ۴۸
- شکل ۴-۳ ساختار شیمیایی آلکانوکس ۲۴۰..... ۴۸
- شکل ۴-۴ ساختار شیمیایی آنوکس ام دی ۱۰۲۴..... ۴۹
- شکل ۴-۵ ساختار شیمیایی استنارات کلسیم..... ۴۹
- شکل ۴-۶ ساختار شیمیایی استنارات روی..... ۴۹
- شکل ۴-۷ آنالیز طیف XRF پلی پروپیلن بازیافتی از بدنه باتری های اسید سربی..... ۵۳
- شکل ۵-۱ مقادیر شاخص جریان مذاب برای ترکیب درصدهای وزنی مختلف از پلی پروپیلن بازیافتی و تازه..... ۶۰
- شکل ۵-۲ تأثیر استفاده از پایدار کننده های گرمایی و استنارات کلسیم بر شاخص جریان مذاب..... ۶۱
- شکل ۵-۳ مقادیر شاخص جریان مذاب بدست آمده از تأثیر غیر فعال کننده های فلزی مختلف با ضد اکسنده های گرمایی..... ۶۳
- شکل ۵-۴ طیف FTIR برای ترکیب درصد ۶۰ به ۴۰ از پلی پروپیلن بازیافتی و تازه در حالت پایدار نشده..... ۶۴
- شکل ۵-۵ طیف FTIR برای ترکیب درصد ۶۰ به ۴۰ از پلی پروپیلن بازیافتی و تازه در حالت پایدار شده..... ۶۴
- شکل ۵-۶ طیف FTIR برای پلی پروپیلن ۱۰۰٪ بازیافتی پایدار نشده..... ۶۵
- شکل ۵-۷ طیف FTIR برای پلی پروپیلن ۱۰۰٪ تازه پایدار شده..... ۶۶
- شکل ۵-۸ مقادیر شاخص کربونیل برای نمونه های پایدار نشده و پایدار شده..... ۶۶
- شکل ۵-۹ متوسط تأثیر هر عامل بر نتایج شاخص جریان مذاب در طراحی آزمایش ها..... ۶۸
- شکل ۵-۱۰ مقادیر شاخص جریان مذاب بدست آمده از تأثیر ضد اکسنده نوع اول با استنارات کلسیم..... ۶۹
- شکل ۵-۱۱ مقادیر شاخص جریان مذاب بدست آمده از تأثیر ضد اکسنده نوع اول با ضد اکسنده نوع دوم..... ۶۹
- شکل ۵-۱۲ مقادیر شاخص جریان مذاب بدست آمده برای نمونه ۶۰ به ۴۰ از پلی پروپیلن بازیافتی و تازه..... ۷۰

- شکل ۵-۱۳ تأثیر دور ماریپیج بر دمای مذاب نمونه پایدار شده با ترکیب بهینه پایدار کننده ها..... ۷۱
- شکل ۵-۱۴ نتایج شاخص جریان مذاب بدست آمده در دوره‌های ماریپیج مختلف..... ۷۱
- شکل ۵-۱۵ نتایج شاخص جریان مذاب بدست آمده از تغییرات چیدمان دمایی اکسترودر..... ۷۲
- شکل ۵-۱۶ نتایج بدست آمده از آزمون استحکام ضربه..... ۷۳

فهرست جداول

عنوان جدول	صفحه
جدول ۱-۲ مثال هایی از ضداکسنده های تجاری.....	۱۴
جدول ۲-۲ مثال هایی از ضداکسنده های تجاری.....	۱۵
جدول ۳-۲ مثال هایی از ضداکسنده های فسفیتی، فسفونیت ها و ترکیبات تیو تجاری موجود.....	۱۷
جدول ۴-۲ مثال هایی از جاذب های UV تجاری.....	۱۸
جدول ۱-۳ خلاصه کارهای علمی پژوهشی صورت گرفته بر روی پلی پروپیلن بازیافتی.....	۴۲
جدول ۱-۴ خصوصیات مکانیکی پلی پروپیلن EPC۴۰R.....	۴۷
جدول ۲-۴ نمونه های اکستروود شده با ترکیب درصد های وزنی مختلف از پلی پروپیلن بازیافتی و تازه.....	۵۰
جدول ۳-۴ نمونه های اکستروود شده با ترکیب درصد های وزنی مختلف از پلی پروپیلن بازیافتی و تازه و ترکیبات پایدار کننده.....	۵۰
جدول ۴-۴ آمیزه های تهیه شده از ترکیب غیر فعال کننده های فلزی مختلف با ضداکسنده های گرمایی.....	۵۱
جدول ۵-۴ نمونه های اکستروود شده بر اساس روش طراحی آزمایش های تاگوچی.....	۵۱
جدول ۶-۴ نمونه های تهیه شده جهت بررسی تأثیر شرایط فرآیندی مختلف بر میزان تخریب.....	۵۲
جدول ۷-۴ نتایج بدست آمده از آزمون XRF برای پلی پروپیلن بازیافتی.....	۵۴
جدول ۸-۴ عامل ها و سطوح در نظر گرفته شده برای هر یک از آنها در طراحی آزمایش ها.....	۵۶
جدول ۹-۴ آرایه متعامد $L_9(3^4)$	۵۶
جدول ۱۰-۴ آزمایش های طراحی شده توسط نرم افزار برای سه پارامتر سه سطحی.....	۵۷
جدول ۱-۵ نتایج بدست آمده از آزمون اندازه گیری زمان القاء اکسیداسیونی.....	۶۳
جدول ۲-۵ نتایج بدست آمده از آزمون اندازه گیری زمان القاء اکسیداسیونی.....	۶۸
جدول ۳-۵ نتایج بدست آمده از آزمون کشش.....	۷۴

چکیده

در این مطالعه آمیزه هایی از پلی پروپیلن تازه و بازیافتی بدنه های باتری های اسید سربی با نسبت های وزنی مختلف ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ درصد وزنی توسط اکسترودر تک مارپیچه تهیه شد. اندازه گیری شاخص جریان مذاب (MFI) و شاخص کربونیل برای بررسی میزان تخریب نمونه ها در طی فرآیند اکستروژن مورد مطالعه قرار گرفت، همچنین زمان القاء اکسیداسیونی (OIT) نمونه ها هم مورد بررسی قرار گرفت. از ارزیابی XRF برای شناسایی ناخالصی های فلزی موجود در پلی پروپیلن بازیافتی استفاده شد. به منظور پایدار سازی آمیزه ها در طی فرآیند اکستروژن و کاهش میزان تخریب پلیمر، از یک پایدارکننده گرمایی فنولی و یک پایدارکننده گرمایی فسفیتی به همراه غیرفعال کننده های فلزی استفاده گردید، همچنین تأثیر غیرفعال کننده های فلزی مختلف هم با این پایدارکننده های گرمایی مورد بررسی قرار گرفت. از روش طراحی آزمایشات برای تعیین ترکیب بهینه پایدارکننده ها در آمیزه ۶۰ به ۴۰ از پلی پروپیلن بازیافتی و تازه استفاده شد، همچنین تأثیر شرایط فرآیندی از قبیل دور مارپیچ و چیدمان دمایی اکسترودر هم بر این آمیزه مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آزمون MFI و اندازه گیری شاخص کربونیل نشان داد در حالت پایدار نشده افزودن پلی پروپیلن تازه به پلی پروپیلن بازیافتی بهبودی را در کاهش میزان تخریب پلیمر در طی فرآیند اکستروژن نشان نمی دهد و حتی افزودن مقدار کمی پلی پروپیلن بازیافتی بر پلی پروپیلن تازه تأثیر فاسدکننده ای را دارد. همچنین ترکیب استئارات کلسیم با پایدارکننده های گرمایی تأثیر بیشتری را در کاهش میزان تخریب پلیمر در طی فرآیند اکستروژن دارد. غیرفعال کننده فلزی تجاری و استئارات روی به همراه ضد اکسندگی های گرمایی بهبودی را در کاهش میزان تخریب پلیمر در طی فرآیند اکستروژن نشان ندادند. همچنین نتایج نشان داد با افزایش دور مارپیچ، کاهش اندکی در دمای مذاب نمونه پایدار شده با ترکیب بهینه پایدارکننده ها مشاهده می شود، همچنین با افزایش دور مارپیچ و افزایش چیدمان دمایی اکسترودر میزان تخریب پلیمر در طی فرآیند اکستروژن افزایش می یابد. دور مارپیچ ۱۰۰ rpm و دمای فرآیندی زیر ۲۰۰°C شرایط فرآیندی مطلوب برای آمیزه ۶۰ به ۴۰ از پلی پروپیلن بازیافتی و تازه حاوی ترکیبات بهینه پایدارکننده ها می باشد. نتایج مربوط به اندازه گیری شاخص کربونیل نشان داد پایدارسازی نمونه ها، میزان تشکیل گروه های کربونیل را کاهش می دهند. نتایج طراحی آزمایشها نشان داد که عامل پایدارکننده گرمایی فنولی بیشترین تأثیر را در کاهش میزان تخریب پلیمر در طی فرآیند اکستروژن دارد. نتایج بدست آمده از استحکام ضربه نشان داد استحکام ضربه نمونه شامل ترکیب درصد ۶۰ به ۴۰ از پلی پروپیلن بازیافتی و تازه حاوی ترکیبات بهینه پایدارکننده بسیار نزدیک به استحکام ضربه پلی پروپیلن ۱۰۰٪ تازه می باشد، در حالیکه استحکام ضربه همین نمونه در غیاب ترکیبات پایدارکننده مشابه با استحکام ضربه پلی پروپیلن ۱۰۰٪ بازیافتی می باشد. همچنین نتایج بدست آمده از آزمون کشش نشان داد نمونه پایدار شده با ترکیب بهینه پایدارکننده ها در مقایسه با نمونه های پایدار نشده، رفتار چقرمه تر و تنش تسلیم بالاتر و کرنش در شکست بالاتری را دارد. بنابراین با توجه به نتایج بدست آمده می توان گفت آمیزه تهیه شده با نسبت ۶۰ به ۴۰ از پلی پروپیلن بازیافتی و تازه به همراه ترکیب بهینه پایدارکننده ها خواص مکانیکی مشابه با پلی پروپیلن تازه از خود نشان می دهد بطوریکه امکان استفاده از آن به جای مواد تازه در ساخت بدنه باتری های اسید سربی و مصارف صنعتی فراهم می گردد.

واژگان کلیدی: پلی پروپیلن بازیافتی، پایدارکننده گرمایی، غیرفعال کننده فلزی، شاخص جریان مذاب، XRF، طراحی آزمایش ها

فصل اول

مقدمه

پلی پروپیلن یکی از رایج ترین پلاستیک های مصرفی بوده که در صنعت پلیمر کاربردهای گوناگونی دارد. پلی پروپیلن به دلیل ظهور کاتالیزورهای فضاویژه که می توانند واحدهای پلی پروپیلن را به طریق منظم پلیمریزه کنند از جنبه های تجارتي موفق بودند در حال حاضر رمز موفقیت پلی پروپیلن تجارتي که به بازار عرضه می شود در تاکتیسیت^۱ یا میزان نظم آن از لحاظ ساختمانی می باشد. در سال ۲۰۰۰ پلی پروپیلن ۲۳٪ از ترموپلاستیک های مصرف شده در اروپای غربی بود. فروش پلی پروپیلن در میان پلاستیک ها آن را به عنوان سومین پلاستیک مهم جهان مطرح کرده است [۱].

این پلیمر ترموپلاستیک بوده و در اثر حرارت ذوب می شود و به راحتی به اشکال و اندازه های گوناگون تغییر حالت داده و شکل می پذیرد. همچنین این پلیمر در برابر تخریب محیطی مقاوم است و در بسیاری از محیط های خورنده کاربرد دارد که این ویژگی ماده به یکی از بزرگترین معایب پلی پروپیلن در خصوص تأثیر آن بر محیط زیست تبدیل شده است، چرا که ضایعات این ماده از طریق سوزاندن به منظور تولید انرژی یا از طریق دفن کردن از بین می روند [۳،۲]. البته بحث های زیادی درباره نیاز به پلاستیک های زیست تخریب پذیر انجام گرفته و راه حل های فنی فراوانی توسعه یافته تا پلی الفین ها با سادگی بیشتری در مجاورت رطوبت، باکتری ها، نور آفتاب و گرما تخریب شوند. در صورتی که رفتار فوق، بدون هرگونه افت خواص قابل حصول باشد، در نهایت این قضیه مسلماً ارزشمند خواهد بود. هرچند، تخریب پذیری معمولاً همراه با از دست دادن یا قربانی شدن جدی یکی از خواص مطلوب پلی پروپیلن مانند پایداری مذاب آن است [۴]. بنابر اظهارات انجمن پلاستیک سازی آمریکا، در بین مواد، تلاش جهت برقراری امکانات در راستای بازیافت پلی پروپیلن در اولویت قرار دارد. از این رو پلی پروپیلن به یک مسئله مهم از نظر

¹ Tacticity

آلودگی محیطی تبدیل شده است چرا که عموماً در برابر شرایط طبیعی تخریب مقاوم می‌باشد. این عامل، صاحبان صنایع را ترغیب نمود تا راهکارهایی جهت احیا پلی‌پروپیلن از محصولات مصرف شده پیدا کنند [۵,۳].

امروزه در ساخت بدنه باتری‌های اسید سربی از پلی‌پروپیلن استفاده می‌شود. تولید کنندگان باتری نیاز به یک بدنه باتری دارند که در برابر محدوده وسیع دما (32°C - الی 80°C) مقاومت ضربه ای نسبتاً بالایی داشته باشد و در مقابل اثرات اسید مقاوم باشد و همچنین بطور مؤثری به دور قطب‌های سربی برآمده بچسبد [۶].

طبق آمارهای جهانی ۳۰٪ تولید جهانی باتری‌های اسیدسربی به چین اختصاص دارد و در سال ۲۰۰۴ در حدود ۱۰۷ میلیون باتری اسید سربی از چین صادر شده است. در ایران سالانه حداقل بیش از ۱ میلیون باتری اسید سربی ساخته می‌شود. با توجه به اینکه طول عمر باتری‌ها در حال حاضر ۲ تا ۳ سال می‌باشد تقریباً هر ساله بیش از هزار تن پلی‌پروپیلن جهت ساخت بدنه باتری استفاده می‌شود. چنانچه پس از اتمام طول عمر باتری، پلی‌پروپیلن بدنه مورد بازیافت قرار نگیرد، مقدار قابل توجهی از این مواد وارد محیط زیست می‌شود که با توجه به مقاومت بالای این مواد در برابر تخریب در شرایط محیطی، مشکلات زیستی فراوانی ایجاد می‌شود.

استفاده از پلی‌پروپیلن بازیافتی باعث ذخیره‌سازی و کاهش هزینه می‌گردد اما معایبی نیز دارد، از این حیث که این ماده پس از اعمال فرآیندهای متعدد شکل‌دهی شروع به تخریب نموده و فاسد می‌شود. بازیافت کردن پلی‌پروپیلن به دلیل اینکه دستخوش تخریب مکانیکی گرمایی در طی فرآیند شکل‌دهی می‌شود مشکل است چرا که این ماده پس از اعمال فرآیندهای متعدد شکل‌دهی در اثر تخریب زنجیره‌های مولکولی آن شکسته شده و خواص مکانیکی کاملاً ضعیفی پیدا می‌کند، از اینرو پایداری مجدد در حین فرآیند شکل‌دهی بهترین راهکاری است که می‌تواند باعث متوقف کردن یا آهسته شدن میزان تخریب و بهبود خصوصیات مکانیکی پلی‌پروپیلن بازیافتی شود [۷].

سازوکارها جهت تخریب پلی‌پروپیلن معمولاً پیچیده هستند و عمدتاً به محیط فرآیند و میزان در معرض قرار گرفتن در طی کاربردها بستگی دارند. بطور کلی رادیکال‌های آزاد هنگامی که زنجیر پلیمری در معرض فشار مکانیکی، انرژی گرمایی و پسماندهای کاتالیزی قرار دارند بوجود می‌آیند. این رادیکال‌های آزاد (R') از طریق انتقال هیدروژن از کربن ناپایدار نوع سوم تشکیل می‌شوند [۹,۸]. مولکول‌های اکسیژن که بین دانه‌های پلی‌پروپیلن محبوس هستند قادرند با درشت مولکول‌ها واکنش داده و رادیکال‌های پروکسی (ROO') را بوجود آورند که این رادیکال‌ها بر اثر واکنش با زنجیره‌های پلیمری هیدروپراکسیدها ($ROOH$) و رادیکال‌های آزاد (R') بیشتری را تولید می‌کنند. تجزیه هیدروپراکسیدها به آسانی اتفاق می‌افتد و موجب تشکیل رادیکال‌های آلکوکسی (RO') و هیدروکسی (OH') می‌شود که این رادیکال‌ها قادرند مجدداً با زنجیره‌های مولکولی واکنش داده و یا آنها را بشکنند. پایان این واکنشهای رادیکالی از طریق یک فرآیند غیرفعالسازی رخ داده و می‌تواند در هر زمان از سیکل و در حضور پایدارکننده‌ها اتفاق افتد که یک دسته از این پایدارکننده‌ها ضد اکسنده‌های نوع اول هستند که شامل فنول‌های ممانعت شده و آمین‌های ممانعت شده‌اند و به رباینده‌های رادیکال معروفند. دسته دیگر ضد اکسنده‌های نوع دوم هستند که ترکیب‌های آلکیل یا آریل فسفیتی از این دسته‌اند و باعث تجزیه هیدروپراکسیدها به محصولات غیر رادیکالی می‌شوند [۹,۸].

شاخص جریان مذاب^۱ یکی از مشخصه‌های رئولوژیکی مهم جهت شکل‌دهی می‌باشد. مقادیر شاخص جریان مذاب برای پلی‌پروپیلن می‌تواند بین ۲۰۰g/۱۰min تا ۱ تغییر کند و مقادیر شاخص جریان مذاب برای بدنه‌های باتری اسیدسربی ساخته شده از مواد تازه عموماً بین ۹g/۱۰min تا ۸ در نوسان است و مقدار شاخص جریان مذاب برای بدنه‌های باتری ساخته شده از مواد بازیافتی در حدود ۱۲g/۱۰min می‌باشد [۶]. با توجه به اینکه سازوکار تخریب پلی‌پروپیلن در طی فرآیند اکستروژن شکست زنجیر می‌باشد، از اینرو اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب می‌تواند روشی مفید برای تعیین میزان تخریب این پلیمر باشد، چرا که زنجیره‌های بلندتر مقدار شاخص جریان مذاب کمتر و زنجیره‌های کوتاه‌تر مقدار شاخص جریان مذاب بیشتری را نشان می‌دهند [۱۰].

در این پژوهش آمیزه‌هایی از پلی‌پروپیلن تازه و بازیافتی بدنه‌های باتری‌های اسیدسربی با نسبت‌های وزنی مختلف اکستروژن گردیده و خواص فیزیکی مکانیکی آنها بررسی شده است. از شاخص جریان مذاب و شاخص کربونیل^۲ برای بررسی میزان تخریب نمونه‌ها در طی فرآیند اکستروژن و از اندازه‌گیری زمان القاء اکسیداسیونی^۳ برای تعیین مقاومت اکسیداسیونی نمونه‌ها استفاده شده است. همچنین تأثیر ضداکسنده‌ها و غیرفعال‌کننده‌های فلزی بر آمیزه‌های فوق بررسی و از روش طراحی آزمایش‌ها برای تعیین درصد بهینه این ترکیب‌ها استفاده شده است.

پایان‌نامه فوق شامل شش فصل است، که فصل دوم آن تئوری می‌باشد و در این فصل انواع تخریب، سازوکارهای اکسایش و تخریب پلی‌پروپیلن، همچنین انواع پایدارکننده‌های گرمایی مورد بررسی قرار گرفته است. فصل سوم شامل مروری کلی بر کارهای علمی و پژوهشی در ارتباط با موضوع پژوهش می‌باشد. در فصل چهارم مشخصات مواد مصرفی، روش تهیه نمونه‌ها و آمیزه‌سازی، نحوه انجام آزمون‌های مختلف و همچنین مختصری در مورد روش طراحی آزمایش‌ها^۴ بیان شده است. در فصل پنجم نتایج و تحلیل آنها بیان شده و در فصل ششم نتیجه‌گیری و پیشنهادات ارائه شده است.

^۱Melt Flow Index (MFI)

^۲ Carbonyl Index

^۳Oxydative Induction Time (OIT)

^۴ Design of experiments (DOE)

فصل دوم

تئوری

با توجه به اینکه تخریب پلی پروپیلن در طی فرآیند اکستروژن باعث افت خواص مکانیکی آن می شود، در این فصل به بررسی سازوکار تخریب پلی پروپیلن، روش های اندازه گیری میزان تخریب، نقش افزودنی ها در تخریب پلی پروپیلن و تأثیری که تخریب بر خواص فیزیکی و شیمیایی پلی پروپیلن دارد، پرداخته می شود. همچنین در ادامه پایدارسازی پلی پروپیلن، انواع ضد اکسنده ها و سازوکار آنها در جلوگیری از تخریب، مورد بررسی قرار می گیرد.

۱-۲ انواع تخریب

انواع فرآیندهای تخریبی که پلیمرها متحمل می شوند، بطور مختصر عبارتند از:

- ۱- تخریب گرمایی: این نوع تخریب هنگام فرآیند کردن و یا بکارگیری پلیمرها در دماهای بالا رخ می دهد و ممکن است با اکسایش توأم باشد^۱ و یا اینکه بدون دخالت اکسیژن صورت بگیرد^۲.
- ۲- تخریب مکانیکی^۳: این نوع تخریب بر اثر وارد شدن نیرو و شکست فیزیکی رخ می دهد. در اینجا گسست زنجیری نیز ممکن است اتفاق بیفتد.
- ۳- تخریب با امواج مافوق صوت^۴: استفاده از صوت با فرکانس های خاص می تواند باعث شود که زنجیرهای یک پلیمر مرتعش شده و پاره شوند.

¹ Thermoxidation

² Thermal degradation

³ Mechanical degradation

⁴ Ultrasonic degradation

- ۴- تخریب با آب (تخریب هیدرولیتیک)^۱: این فرآیند در پلیمرهایی رخ می دهد که دارای گروه های فعال حساس به آب می باشند، به ویژه آن هایی که رطوبت زیادی به خود می گیرند.
- ۵- تخریب شیمیایی^۲: در این مورد مواد شیمیایی خورنده و یا گازهایی نظیر اکسیژن و اوزن می توانند به عوامل ساختمانی یک پلیمر حمله نموده و باعث پاره شدن زنجیر مولکولی و اکسایش آن شوند.
- ۶- زیست تخریب شدن^۳: این فقط ویژه معدودی از پلیمرها است که حاوی گروه های فعال هستند و توسط موجودات ذره بینی مورد حمله قرار می گیرند.
- ۷- تخریب با تشعشع^۴: در برابر نور خورشید و یا تشعشعات پر انرژی خود پلیمر و یا ناخالصی های یک پلیمر اشعه جذب کرده و موجب واکنش هایی می شوند که منجر به افت خواص می شوند. در مورد تشعشعات پر انرژی زنجیر های مولکولی پلیمر مستقیماً پاره می شوند [۱۱].

۲-۲ سازوکار اکسایش و تخریب پلی پروپیلن

فرآیندهای اکسایش پلی پروپیلن پیچیده هستند. محصولات حاصل از اکسایش و تخریب پلیمر به عوامل مختلفی از جمله وجود اکسیژن، ناخالصی ها، شکل های باقیمانده کاتالیست، شکل فیزیکی (مذاب در مقابل جامد)، بلورینگی، دمای نگهداری و انبار کردن، آلودگی هوا، قرار داشتن در معرض تابش، قرار داشتن در معرض مواد شیمیایی، ضخامت قطعه، فشار در قطعه، مقدار کومونومر و سایر افزودنی های موجود بستگی دارد. بطور کلی اکسایش و تخریب پلی پروپیلن به شکل مراحل آغاز، انتشار، شاخه دار شدن و پایان نشان داده می شوند. تعاریف زیر در این بخش مورد استفاده قرار می گیرد:

RH پلی پروپیلن و H نشانگر هر هیدروژن موجود در پلی پروپیلن

RO' رادیکال آلکوکسی

R' رادیکال آلکیل

ROO' رادیکال پرواکسید

HO' رادیکال هیدروکسی

ROH الکل

ROOH هیدروپرواکسید

۱-۲-۲ آغاز

بطور کلی، واکنش آغازی با معادله ۱-۲ شروع می گردد، که به شکل زیر نشان داده می شود:



¹ Hydrolytic degradation

² Chemical degradation

³ Biological degradation

⁴ Radiation

همچنین اکسایش هیدروکربن‌ها با واکنش ۲-۲ در نظر گرفته می‌شود:



از آنجا که واکنش اکسایش در قفس پلیمر اتفاق می‌افتد، محصولات مجدداً ترکیب شده (معادله ۳-۲) تا هیدروپروکسید ایجاد گردد یا اینکه همانند معادله ۲-۲ بطور جداگانه باقی می‌مانند [۱۲].

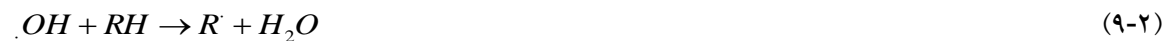


۲-۲-۲ انتشار

به دنبال این واکنش‌ها، اکسایش خود به خود به شکل زیر می‌تواند ایجاد گردد. مراحل انتشار باعث مهاجرت مراکز رادیکالی می‌شوند، اما تعداد کل رادیکال‌ها با این واکنش‌ها افزایش نمی‌یابند.



همچنین باید مشارکت رادیکال‌های آزاد کوچک را در انتقال مراکز رادیکالی در نظر گرفت:



۳-۲-۲ شاخه دار شدن^۱

واکنش شاخه دار شدن سبب افزایش تعداد مراکز رادیکالی می‌شود



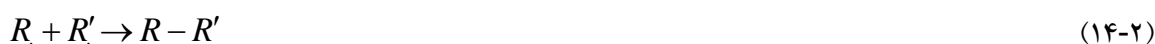
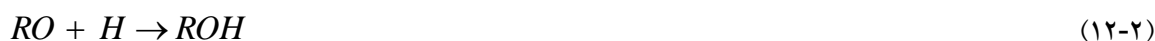
هیدروپروکسید می‌تواند یا در جریان انتشار همانند واکنش ۵-۲ یا در مرحله آغاز از ترکیب گونه‌های رادیکالی، همانند واکنش ۳-۲ تشکیل گردد. شکستن یکنواخت هیدروپروکسید تشکیل رادیکال‌های اضافی را ممکن می‌سازد.

¹ Branching

این مرحله ای بحرانی در افزایش غلظت رادیکال‌ها در پلیمر است. این موضوع را می‌توان به عنوان مرحله آغاز دوم در نظر گرفت [۱۳].

۲-۲-۴ اختتام

این واکنش‌ها تعداد رادیکال‌ها را از طریق ترکیب دو مرکز رادیکالی و تشکیل محصول غیر رادیکالی، کاهش می‌دهند:



واکنش تسهیم نامتناسب دو مولکولی برای رادیکال‌های با مراکز کربن نیز گزارش شده است [۱۴]. با واکنش تسهیم نامتناسب همچنین می‌توان دو رادیکال از واکنش‌های انتشار یا شاخه دار شدن را از بین برد. این واکنش همانند همه واکنش‌های پایانی اثر کلی بر پایداری پلیمر خواهد داشت. در معادلات ۲-۵ تا ۲-۱۰ مشاهده می‌کنیم که حالت معمولی تشکیل یک رادیکال بر پایه کربن است. به محض تشکیل رادیکال بر پایه کربن، یکی از دو اتفاق زیر می‌تواند رخ دهد:

رادیکال پروکسید مطابق واکنش ۲-۴ ایجاد می‌گردد یا هیدروژن می‌تواند به صورت درون مولکولی جذب گردد. اگر رادیکال پرواکسید تشکیل گردد، مرحله بعد می‌تواند جذب درون مولکولی اتم هیدروژن باشد. بطور تقریبی جذب هیدروژن درون مولکولی سه برابر محتمل‌تر از بین مولکولی است [۱۵]. عمل جذب درون مولکولی باعث می‌شود که موضع رادیکال به سمت پایین زنجیر پلیمر مهاجرت کند [۱۶]. این مهاجرت سازوکاری برای رادیکال‌ها برای پیدا کردن مولکول ضد اکسنده باشد که می‌توانند واکنش زنجیری را خاتمه دهد. در جریان مهاجرت، رادیکال آزاد حق انتخاب جذب هیدروژن از کربن نوع اول، نوع دوم یا نوع سوم را دارد که رادیکال مربوط به آن تشکیل می‌گردد. رادیکال کربن نوع سوم که از نظر فضایی پنهان است از نظر ترمودینامیکی مساعد است. طبیعت پنهانی این رادیکال احتمال تشکیل پیوند عرضی بین مولکول‌ها را کاهش می‌دهد. این ویژگی پلی پروپیلن را از پلی اتیلن نوع