



دانشگاه صنعتی امیرکبیر
(پلی تکنیک تهران)

دانشگاه صنعتی امیرکبیر
دانشکده پلیمر

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان

بررسی تاثیر پلی ساکارید های غیر نشاسته ای
در زیست تخریب ساختن فیلم پلی الفینی

نگارش

زهرا نجارزاده

استاد راهنما

دکترهما عاصم پور

۱۳۸۷

چکیده

در این پروژه برای اولین بار از پوست سفید پرتقال (آلبدو) که مخلوطی از ساکاریدهای مختلف است، به عنوان پرکننده زیست تخریب پذیر در فیلم LDPE استفاده شد. ابتدا به منظور جداسازی اجزای کوچک مولکول تحت عملیات با الکل و آب قرار گرفت. آمیزه هایی از LDPE به همراه ALp (۵-۱۰٪ وزنی)، بنزوفنون و یا استئارات آهن به عنوان مواد حساس به نور (۰/۲۵٪) و سازگار کننده PE.g.Ma یا SEBS.g.Ma (۱۰٪ وزنی ALp) با کمک مخلوط کننده داخلی تهیه و با پرس حرارتی به فیلم (با ضخامت ۱۲۰ میکرومتر) تبدیل شدند. تصاویر SEM ذرات ALp را در آمیزه ها به صورت ذرات بسیار ریز (۸۰-۱۲۰ میکرومتر) نشان دادند. تخریب نوری فیلم های LDPE/ALp در یک کابینت UV تحت نور مصنوعی خورشید و با آزمایشات طیف سنجی FTIR و تعیین شاخص کربونیل، تست کشش و اندازه گیری مقدار ژل تشکیل شده در نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت. تست تخریب زیستی فیلم های LDPE/ALp قبل و بعد از مواجهه با نور با مدفون نمودن آنها در خاک کشاورزی (PH=7.21, %RH=0.87) در دوره های زمانی مختلف انجام شد. افت وزن نمونه ها طی ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ هفته به عنوان معیار تخریب زیستی آنها در نظر گرفته شد. تصاویر میکروسکوپی از سطح نمونه های مدفون شده در خاک موید تخریب زیستی آنها در این دوره زمانی میباشند. بدست آمد که فیلمهای LDPE/ALp که قبل از مدفون شدن در خاک تحت مواجهه با نور قرار گرفتند نرخ تخریب زیستی بیشتری را نشان میدهند.

فهرست:

مقدمه ۱

فصل اول

مروری بر پلی اتیلن و روشهای زیست تخریب پذیر کردن آن

۱-۱-مقدمه ۳

۲-۱-انواع پلی اتیلن ۴

۳-۱-روشهای تولید پلی اتیلن ۵

۴-۱-خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی پلی اتیلن ۷

۵-۱-تخریب PE ۹

۶-۱- مکانیسمهای تخریب پلی اتیلن تحت عوامل مختلف ۱۰

۱-۶-۱- تخریب حرارتی بدون حضور اکسیژن ۱۱

۲-۶-۱: تخریب حرارتی و اکسایشی ۱۲

۳-۶-۱: تخریب نوری ۱۴

۷-۱-تغییرات خواص پلیمر بر اثر تخریب نوری-اکسایشی ۱۷

۱-۷-۱-تغییرات خواص فیزیکی و مکانیکی ۱۷

۲-۷-۱- تغییرات شیمیایی ۱۸

۸-۱- فیلم های پلی الفینی زیست تخریب پذیر ۱۹

۱-۸-۱- فیلم های حاوی تسریع کننده های تخریب نوری ۲۲

۲-۸-۱- تخریب پذیری پلی الفین ها از طریق کوپلیمر

کردن ۲۵

۳-۸-۱- فیلم های پلی الفینی حاوی پلی ساکارید ۲۶

۹-۱- پلی ساکاریدها ۳۲

۱-۹-۱- سلولز ۳۲

۲-۹-۱- نشاسته ۳۴

فصل دوم ۳۷

مروری بر ساختار فیزیکی و شیمیایی پوست مرکبات ۳۷

۱-۲- آناتومی پوست مرکبات ۳۷

- ۴۰-۲- کربوهیدرات های موجود در مرکبات..... ۴۰
- ۴۰-۳- پکتین..... ۴۰
- ۴۲-۱-۳-۲- خواص شیمیایی پکتین..... ۴۲
- ۴۴-۲-۳-۲- آنزیم های هیدرولیز کننده پکتین..... ۴۴
- ۴۶-۳-۳-۲- تخمیرالکلی..... ۴۶
- ۴۷-۴-۲- گلوکوزیدها..... ۴۷

فصل سوم

- ۴۹- روشهای ارزیابی فرآیند تخریب پلیمرها..... ۴۹

۱-۳- مقدمه

- ۵۰-۲-۳- طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)..... ۵۰
- ۵۱-۳-۳- خواص مکانیکی..... ۵۱
- ۵۲-۴-۳- افت وزن (Weight Lost)..... ۵۲
- ۵۲-۵-۳- درصد ژل شدن (Gel Content)..... ۵۲
- ۵۲-۶-۳- درصد جذب رطوبت (Water Uptake)..... ۵۲
- ۵۲-۷-۳- افت جرم مولکولی (GPC,MFI,Viscometry)..... ۵۲
- ۵۳-۸-۳- مصرف اکسیژن..... ۵۳
- ۵۳-۹-۳- آزاد سازی دی اکسید کربن..... ۵۳
- ۵۳-۱۰-۳- آنالیز حرارتی (DSC,TGA)..... ۵۳
- ۵۳-۱۱-۳- دانسیته (density)..... ۵۳
- ۵۴-۱۲-۳- مشاهده مستقیم و میکروسکوپی..... ۵۴

فصل چهارم..... ۵۴

- ۵۵-۱-۴- مواد و تجهیزات..... ۵۵
- ۵۷-۲-۴- دستگاهها و تجهیزات..... ۵۷
- ۵۸-۸-۴- دستگاه های آنالیتیک مورد استفاده شده جهت تعیین مشخصات نمونه ها..... ۵۸
- ۵۹-۳-۴- کارهای عملی..... ۵۹

فصل پنجم

نتایج و بحث و تفسیر آنها.....	۶۳
نتیجه گیری کلی:	۸۹
پیشنهادات:	۹۰
منابع:	۹۱

مقدمه

پلیمرهای مصنوعی به دلیل وفور و تنوع در خواص فیزیکی- مکانیکی به طور گسترده ای در خدمت انسان قرار گرفته اند. بطوریکه صنایع عظیمی در سراسر جهان بر پایه این مواد فعال هستند. اما در مقابل این سودمندی پایداری بسیاری از آنها در برابر عوامل محیطی موجب گردیده که انباشت زباله های آنها بویژه پلی الفین ها مشکلات عظیمی را از جهت آلودگی محیط زیست به بار آورد. با توجه به این مهم از چند دهه گذشته محققین زیادی برای ساخت و تولید پلیمر های زیست تخریب پذیر و از جمله زیست تخریب پذیر نمودن پلیمر ها فعالیت مینمایند. بطوریکه بعد از دور ریخته شدن در شرایط محیطی تجزیه فیزیکی شده و از نظر شیمیایی به کوچک مولکولهایی تبدیل شوند که بوسیله ریزموجودات هضم شده و در نهایت تبدیل به موادی همچون دی اکسید کربن و آب شده و به چرخه زیستی وارد شوند.

به طور کلی برای زیست تخریب پذیر کردن پلیمرهایی که عمده‌تاً عمر طولانی دارند نظیر پلی الفینها روشهای متعددی به آزمایش گذاشته شده است و هم اکنون بعضی از این روشها به مرحله اجرا در آمده اند .

این روشها عبارتند از: دستکاری در ساختار مولکولی این مواد با وارد کردن گروههای پلار (کربونیل) در زنجیر اصلی ، داخل کردن پلیمر های زیست تخریب پذیر (نظیر نشاسته) در آنها ، و بالاخره داخل کردن افزودنی های خاصی که قادرند بر اثر عملکرد نور گروههای پراکسیدی و هیدرو پراکسیدی در پلیمر بوجود آورند. رادیکال های حاصل از تجزیه این گروهها موجب میشوند که مولکولهای پلی الفین به زنجیرهای کوچک شکسته شوند . [۳]

به طور کلی نابودی کامل یک پلیمر نظیر PE در طبیعت مستلزم شکستن مولکول های آن به زنجیر های کوچکی است که توسط میکرو ارگانیسم ها (درواقع آنزیم های منتشره از آنها) قابل هضم باشند .

این پروژه با هدف زیست تخریب پذیر ساختن فیلم های پلی اتیلن که برای بسته بندی مواد غذایی مصرف فوق العاده زیادی دارند، به اجرا درآمده است. دراین راستا برای اولین بار از آلبو (کرک سفید رنگ پوست پرتقال) که در سراسر دنیا و کشور ایران یافت میشود بعنوان فیلر زیست تخریب پذیر استفاده شده است. که از ضایعات^۱ کارخانجات

^۱ By-products

تولید آبیوه و با قیمت ارزان در دسترس میباشد. ایده انتخاب این ماده برای ادغام در فیلم پلی اتیلن با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن، عدم سمیت و فراوانی و سرعت تخریب زیستی آن در ذهن پرورش یافت. در بخش کارهای عملی ابتدا به بررسی ویژگی های آلبدو پس از خالص سازی نسبی پرداخته شده است و سپس با تهیه فیلمهای PE حاوی این ماده تخریب نوری و بعد تخریب زیستی آنها مورد بررسی قرار داده شده است.

فصل اول

مروری بر پلی اتیلن و روشهای زیست تخریب پذیر
کردن آن

۱-۱-۱- مقدمه

امروزه PE با مصرف $۶۹/۳$ میلیون تن در سال و اختصاص ۳۳ درصد از مصرف پلیمرهای اساسی، در جهان پرمصرفترین پلیمر شناخته میشود [۱،۲]. یکی از دلایل مصرف زیاد این نوع پلیمر، قیمت کم، دانسیته کم و خواص فیزیکی مکانیکی منحصر بفرد آن می‌باشد. پلی‌اتیلن انعطافپذیری بی‌نظیری داشته و نیازی به نرم‌کننده ندارد. این امر موجب کاربرد آن در ساخت بطری‌های فشرده، فیلم‌ها و ورق‌ها می‌گردد. بعلاوه مقاومت خوبی در مقابل بازها، اسیدها و نمک‌ها (به استثنای مواد اکسیدکننده قوی) دارد. علت نگهداری پاک‌کننده‌ها در ظروف پلی‌اتیلن در مصارف خانگی نیز به همین دلیل است. در نهایت پلی‌اتیلن مقاومت خوبی در مقابل آب دارد که این امر بیانگر عایق بودن آن و استفاده از آن در کابل‌های الکتریکی است. [۱،۲]

آمریکای شمالی، آسیا به جز ژاپن و اروپای غربی به ترتیب بزرگترین تولید کنندگان پلی‌اتیلن در جهان محسوب می‌شوند. [۴]

۱-۲-۱- انواع پلی‌اتیلن

پلی‌اتیلن بر اساس فشردگی زنجیره مولکولی و دانسیته در چهار نوع پلی‌اتیلن سنگین (HDPE)، پلی‌اتیلن سبک (LDPE) و پلی‌اتیلن سبک خطی (LLDPE)، پلی‌اتیلن فوق چگال (UHMWPE) تولید می‌شود.

پلی اتیلن سنگین (HDPE)، زنجیره مولکولی در این نوع پلیمر به دلیل داشتن شاخه‌های کم، فشرده است. این امر دلیل دانسیته بالای این گرید از PE و انعطافپذیری کم آن است. این نوع پلیمر گرچه مقاومت ضربه‌ای کمتری نسبت به پلی‌اتیلن سبک دارد اما مقاومت آن در برابر مواد شیمیایی همانند مقاومت آن در برابر تنش‌های مکانیکی خوب است. لذا از این نوع پلیمر در انواع محصولات تجارتي مانند ظروف نگهدارنده فرآورده‌های سوختی، صندلی‌های مورد استفاده در فضای باز، اسباب‌بازی‌ها، محفظه‌های بزرگ جهت حمل و نقل مواد شیمیایی و صنعتی، جعبه حمل نوشابه، لوله‌های مخصوص گازرسانی، عایق‌های مناسب برای الکتریسیته، ظروف مخصوص نگهداری مواد شیمیایی و غذایی، جامه‌دان‌ها، لوله‌ها استفاده می‌شود. [۱،۲]

پلی اتیلن سبک (LDPE)، اولین گرید PE که به طور تجاری ساخته شد، این نوع بود که در سال ۱۹۳۳ در انگلیس ساخته شد و به دلیل اینکه عایق الکتریکی خوبی بود، مورد توجه قرار گرفت. این نوع از پلی اتیلن به لحاظ فشردگی کم و جرم مولکولی پایین از دانسیته پایین برخوردار است که همین امر، باعث افزایش انعطاف پذیری آن می‌شود. این خاصیت باعث شده که بیش از پنجاه درصد از تولید این محصول در ساخت فیلم و ورق جهت مصرف در روکش‌های پلاستیکی شفاف، آسترهای بسته‌بندی، روکش‌ها و چمدان‌ها، روکش سیم‌های برق و کابل‌های مخابراتی، انواع فیلم و کیسه‌های پلاستیکی، ظروف و لوازم منزل، لوله‌های آبیاری و غیره مصرف گردد. همچنین جهت ساخت ظروفی مانند بطری‌های تحت فشار از این نوع پلیمر استفاده می‌شود. مصرف دیگر پلی اتیلن سبک عایق‌کاری سیم و کابل و روکش کاغذ می‌باشد. [۱، ۲، ۴]

پلی اتیلن سبک خطی (LLDPE)، دانسیته این نوع پلی اتیلن از پلی اتیلن سبک نیز کمتر می‌باشد. این نوع پلیمر، در مقابل پارگی و سوراخ شدن مقاومت و استحکام کششی بهتری نشان می‌دهد. بیشترین کاربرد LLDPE در تهیه فیلم است زیرا فیلم‌های این ماده چقرمگی خیلی خوبی دارند. در قالبگیری تزریقی نیز برای مواقعی که هم به انعطاف پذیری و هم به چقرمگی نیاز است، مثل درپوش ظروف غذا و اسباب بازی، استفاده می‌شود. [۲]

پلی اتیلن فوق چگال (UHMWPE)، نوعی دیگر از پلی اتیلن با دانسیته فوق العاده بالاتر تولید می‌شود که سخت تر و سفت تر از سایر گریدهای پلی اتیلن است. یکی از مصارف آن در مهندسی پزشکی ساخت استخوان لگن است. [۱، ۲، ۴]

۱-۳- روش‌های تولید پلی اتیلن

پلی اتیلن از پلیمریزاسیون منومر اتیلن بدست می‌آید. اتیلن گازی است که عمدتاً از منابع نفتی حاصل می‌شود. تا اواسط دهه ۱۹۵۰ تمام گریدهای PE تجاری به یک روش و تحت فشار و دمای زیاد تهیه می‌شدند که همگی شاخه‌ای بودند و دانسیته کمی داشتند. در سال ۱۹۵۳ با کشف کاتالیزورهای زیگلر-ناتا، انقلابی در زمینه تولید PE صورت گرفت و نسل دوم این پلیمر به بازار آمد. این نسل

از PE که همان پلی‌اتیلن دانسیته بالا (HDPE) بود، مولکول‌های خطی داشته و تحت فشار کمتری تولید گردید و به همین دلیل بسیار مورد توجه واقع شد. از آن به بعد تولید و کاربرد PE گسترش یافت. در اواسط دهه ۱۹۸۰ به دنبال کشف کاتالیزورهای متالوسن^۱ که دارای مراکز فعال یکنواختی هستند، تحول دیگری در تولید PE حاصل شده است. این نوع کاتالیزورها پلیمرهایی با توزیع مولکولی بسیار یکنواخت و وزن مولکولی‌های دخواه تولید می‌کنند و این امکان را به تولیدکنندگان می‌دهند که محصولاتی دقیقاً منطبق بر نیازهای مشتری به بازار عرضه کنند.

به طور کلی روش‌های پلیمریزاسیون PE بر اساس شرایط فرآیند تولید آن به دو دسته تحت فشار بالا و فشار پایین تقسیم می‌شوند: [۶]

الف) تهیه پلی‌اتیلن تحت فشار بالا

پلی‌اتیلن سبک به این روش تولید می‌شود. در این روش PE محصول واکنش رادیکال آزادی است که توسط اکسیژن یا آغازگرهای رادیکال آزاد دیگر نظیر پراکسیدهای آلی یا ترکیبات آزو کاتالیستی، تولید می‌شوند. شرایط فرآیند پلیمریزاسیون $250-300^{\circ}\text{C}$ و فشار $280-1200\text{ MPa}$ است. حرارت پلیمریزاسیون حدود 800 Kcal/g می‌باشد که باید طی زمان اقامت مورد نیاز برای تکمیل واکنش از محیط خارج شود. در عمل حرارت توسط گردش مونومر سرد اضافی خارج می‌شود و سیستم به صورت آدیاباتیک عمل می‌کند. رآکتورهای مورد استفاده در این روش در دو نوع لوله‌ای و اتوکلاوی هستند. [۱،۵]

ب) تهیه پلی‌اتیلن تحت فشار پایین

در اوایل سال ۱۹۵۰ با روی کار آمدن کاتالیزورهای زیگلر علاقه زیادی به انجام فرآیندهای فشار کم (زیر Psi ۵۰۰) به وجود آمد. در سال ۱۹۷۷ نیز یک فرآیند فاز گازی با فشار کم برای تهیه PE سبک ارائه شد. پلیمریزاسیون فشار پایین، پلی‌اتیلنی با درصد زنجیره‌های خطی بیشتر تولید می‌کند.

دو فرآیند اصلی کم فشار وجود دارد: روش زیگلر (تعلیقی) و روش فیلیپس (محلولی). در روش تعلیقی واکنش در دمای کمتر از 100°C و در فشار ۱۰۰ اتمسفر انجام می‌گیرد. کاتالیزورهای این روش از واکنش بین تیتانیوم تری یا ترا کلرید و آلکیل‌های آلومینیوم به دست می‌آیند.

^۱. Metallocene

در فرآیند محلولی حلالی همچو سیکلوهگزان وارد رآکتور می‌شود. واکنش در دمایی $130-160^{\circ}\text{C}$ و فشار $200-500 \text{ Psi}$ ($3/4-1/3 \text{ MPa}$) انجام می‌شود. ترکیبی از اکسید کروم بر پایه سیلیکا-آلومین فعال شده کاتالیزور واکنش هستند. با استفاده از کاتالیزورهای کروم‌دار HDPE با توزیع وزن مولکولی پهن‌تر نسبت به نوع زیگلر تولید می‌شود. با استفاده از کاتالیزورهای چند فلزی امکان تغییر توزیع وزن مولکولی در محدوده وسیعی فراهم می‌شود. کاتالیزورهای متالوسنی می‌توانند پلیمری با توزیع وزن مولکولی باریک و یا پهن تولید کنند. با به کارگیری این روش می‌توان PE سبک و سبک خطی را نیز تولید کرد [۵،۶].

۱-۴- خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی پلی‌اتیلن

محصولات پلی‌اتیلنی با توجه به کاربرد نهایی با خواص ویژه‌ای تهیه می‌شوند. روش مورد استفاده برای پلیمریزاسیون و شرایط فرآیندی منشأ تفاوت‌های ساختاری گریدهای مختلف PE می‌باشند. روش فرآیند شکل دهی نیز تا حدی بر روی خواص محصول نهایی اثر می‌گذارد.

یک ویژگی غیر معمول PE، دمایی شیشه‌ای شدن پایین این پلیمر (-100°C) است، اما به دلیل بهره‌مندی از ساختار بلوری، این پلیمر لاستیک محسوب نمی‌شود. میزان بلوری شدن PE که گاهی تا ۹۵ درصد نیز می‌رسد، دلیل بر سختی و استحکام این ماده در دمایی محیط می‌باشد. [۱،۲،۵]

چگالی معیار تقریبی بلورینگی است. هر چه درصد بلورینگی پلیمر افزایش یابد، پلیمر چگال‌تر می‌شود. چگالی انواع PE بین $0/910-0/965 \text{ g/cm}^3$ می‌باشد. ویژگی‌های پلیمرها وابستگی شدیدی به چگالی دارد، به عنوان مثال $0/003$ تغییر در چگالی تغییرات قابل توجهی در خواص را سبب می‌شود. از این جهت است که انواع PE را بر اساس چگالی دسته بندی می‌کنند. چگالی PE کم چگال (LLDPE) زیر $0/925 \text{ g/cm}^3$ ، چگالی PE با چگالی متوسط (LDPE) در محدوده $0/925-0/940 \text{ g/cm}^3$ و چگالی PE چگال (HDPE) در محدوده $0/940-0/965 \text{ g/cm}^3$ می‌باشد. [۱،۲]

شاخص جریان مذاب یک پلیمر (MFI)، ویژگی‌های این پلیمر را به متوسط وزن مولکولی آن ربط می‌دهد و کاربرد فراوانی دارد. میزان این شاخص با افزایش وزن مولکولی متوسط پلیمر و افزایش گرانیروی مذاب آن کاهش می‌یابد. به طور کلی با افزایش شاخص جریان مذاب PE، استحکام

کششی، مقاومت در برابر پارگی و همچنین دمای نرم شدن و چقرمگی این پلیمر کاهش می‌یابد. البته لازم به ذکر است که این معیار به تنهایی برای پیش‌گویی چگونگی رفتار یک پلیمر در جریان فرآیند شدن کافی نیست.

میزان توزیع وزن مولکولی (PDI) PE نیز اثر بارزی بر خواص این پلیمر دارد. مقدار این شاخص برای پلی‌اتیلن سبک حدود ۲، پلی‌اتیلن سبک خطی ۱۰-۱/۹ و پلی‌اتیلن سنگین بین ۴ تا ۱۵ می‌باشد. با افزایش این پارامتر استحکام کششی، دمای نرم شدن و چقرمگی PE کاهش یافته و شکنندگی و تمایل به ترک خوردن آن در اثر تنش‌های محیطی افزایش می‌یابد [۲].

خواص مکانیکی PE در محدوده وسیعی تغییر می‌کند. خواص مکانیکی این پلیمر معمولاً از LDPE به HDPE افزایش می‌یابد. این خواص به شدت به وزن مولکولی و درجه شاخه‌ای شدن پلیمر وابسته است و روش آزمون نیز بر نتایج اثر می‌گذارد. PE در دمای اتاق و در برابر مواد شیمیایی خورنده و حلال‌ها مقاومت عالی دارد. البته میزان مقاومت آن در برابر حلال‌ها به سرعت با دما و شرایطی که سطح پلیمر در معرض آن قرار می‌گیرد تغییر می‌کند، به ویژه وقتی که پلیمر در معرض دماهای بالا قرار دارد. [۲،۶]

بسته به شرایط کاربرد محصولات پلی‌اتیلنی، این ماده در معرض تنش‌های محیطی متفاوتی قرار می‌گیرد که موجبات ترک خوردگی آن فراهم می‌شود. با توجه به تفاوتی که بین انواع مختلف PE وجود دارد، مقاومت هر PE در برابر ترک خوردگی ناشی از تنش‌های محیطی^۱ متفاوت است و با کاهش شاخص جریان مذاب به زیر عدد یک، افزایش می‌یابد. خطر ترک خوردن در اثر تنش‌های محیطی در تمام حالاتی که سطح پلیمر در تماس با یک مایع باشد وجود دارد و بسته به بزرگی و نوع تنش اعمال شده به پلیمر، نوع محیط مهاجم، خواص ذاتی پلیمر و خواص حاصل از افزودنی‌های موجود در پلیمر میزان مقاومت ماده در برابر ترک خوردن متفاوت خواهد بود. [۲،۶]

افزودنی‌های موجود در PE نیز روی خواص نهایی آن اثر می‌گذارند. بنابر نیاز در تهیه یک آمیزه پلیمری، از انواع مختلفی از افزودنی‌ها و یا پرکننده‌ها استفاده می‌شود که معمولاً بر خواص محصول نهایی اثرگذار هستند. به عنوان مثال حضور مواد ضد اکسایش در فرمولاسیون PE مقاومت آن را در برابر تخریب اکسایشی بهبود می‌بخشد؛ و در

¹ Environmental Stress Crack Resistance

حالت عکس اگر از مواد مشوق اکسایش در تهیه آمیزه نهایی استفاده شود، مقاومت محصول در برابر تخریب اکسایشی افت می‌کند. [۲،۶]

۱-۵-تخریب PE

به هر فرآیندی که موجب تغییر دادن ساختار مولکولی و تغییر خواص یک پلیمر شود به گونه‌ای که تغییر مربوطه غیر قابل بازگشت باشد، تخریب اطلاق می‌شود. [۷،۹]

فرآیند تخریب می‌تواند سبب تغییراتی در زنجیر اصلی پلیمر و یا گروه‌های جانبی آن گردد. از آنجایی که فرآیند تخریب یک فرآیند شیمیایی است و ساختار مولکولی پلیمر را دگرگون می‌کند، بر بلورینگی، وزن مولکولی و توزیع آن، انعطاف پذیری زنجیره‌ها، شفافیت و در کل خواص فیزیکی-مکانیکی پلیمر نیز تاثیرگذار است.

به طور کلی فرایندهای تخریبی مهم پلیمرها به چند فرآیند کلی زیر قابل تقسیم بندی می‌باشد:

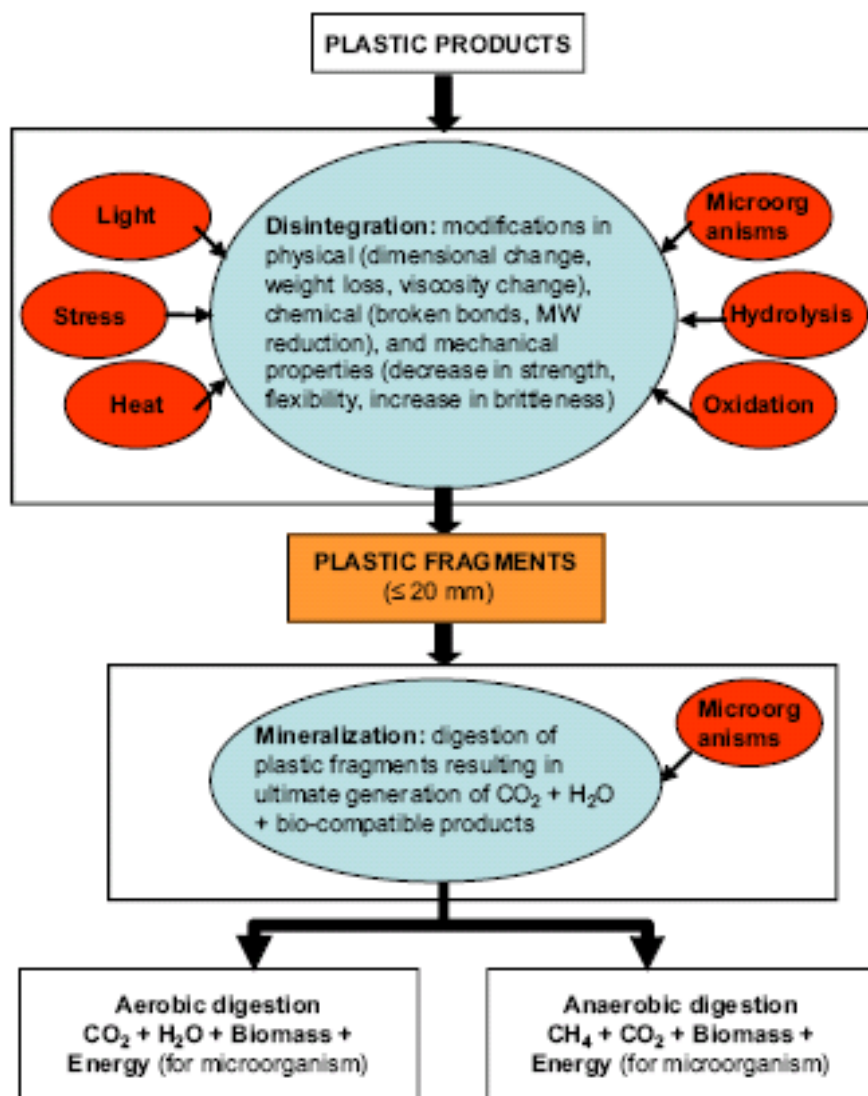
تخریب زیستی

تخریب نوری

تخریب حرارتی - اکسایشی

هیدرولیز

در عمل همواره چند فرآیند تخریبی توأم با یکدیگر پلیمر را دستخوش تغییر می‌کنند. به طور مثال زمانی که محصولات پلی‌اتیلنی به عنوان زباله در محیط رها می‌شوند، فرآیندهای تخریبی شامل تخریب‌های مکانیکی، اکسایشی، نوری، اکسایشی-نوری، بیولوژیکی از طریق هیدرولیز، گسست زنجیر، ایجاد اتصالات عرضی و ... ساختار پلیمر را متحول می‌سازند. به طور کلی تخریب زیستی کلید اصلی تمامی سازوکارهای گفته شده محسوب می‌شود، زیرا تنها این فرآیند است که باعث می‌شود پلیمر کاملاً از محیط ناپدید شده و اصطلاحاً به چرخه محیط زیست برگردد. در حالی که دیگر مکانیسم‌های تخریبی، فرآیندهای متلاشی‌کننده محسوب می‌شوند که در نهایت جرم مولکولی پلیمر را کاهش می‌دهند و یا قطعه پلیمری را به ذرات کوچکی که زیست تخریب پذیر گردند تبدیل می‌کنند. (شکل ۱-۱) [۷]



شکل ۱-۱: نمایی شماتیک از فرایند تخریب پلاستیک ها در محیط زیست [۸]

فرآیندهای تخریب در مراحل مختلف پلیمریزاسیون پلیمر، فرآیند آمیزه سازی، شکل دهی، طی دوران سرویس دهی و پس از رها شدن آن در طبیعت به صورت زباله رخ میدهند. از اینرو تخریب پلیمرها از اهمیت بالایی برخوردار است.

۱-۶- مکانیسمهای تخریب پلی اتیلن تحت عوامل مختلف

بطور کلی می توان پدیده های تخریب پلی الفین ها را به سه دسته تقسیم کرد:

- تخریب حرارتی (بدون حضور اکسیژن)
- تخریب حرارتی - اکسایشی
- تخریب نوری-اکسایشی^۱

^۱ Photo oxidation

۱-۶-۱- تخریب حرارتی بدون حضور اکسیژن

در صنعت جهت تولید محصولات پلی الفینی معمولاً این پلیمرها توسط اکسترودر ذوب می شوند. حرارت مورد نیاز جهت ذوب کردن این مواد توسط دو عامل منابع حرارتی خارجی و اصطکاک تأمین می شود. تحقیقات نشان داده است که دما و زمان اقامت مذاب درون اکسترودر به حدی نیست که باعث تخریب حرارتی آنها شود. دمایی که تغییرات محسوس ناشی از تخریب صرفاً حرارتی را می توان در مورد پلی اتیلن سبک مشاهده کرد بالای 100°C می باشد. در حالیکه دمای فرآیند پلی اتیلن 200°C است که حدوداً 100°C بالاتر از این دما می باشد. [۶] در این میان دو عامل وضعیت فراوری پلی الفین ها را پیچیده کرده است:

اول - ایجاد نقاط داغ ناشی^۱ از اعمال تنش برشی شدید در بعضی روش های فرآوری. این نقاط ممکن است حدوداً 50°C گرمتر از دمای کلی مذاب باشند و احتمال شکست زنجیرهای پلیمر افزایش می یابد. همچنین خود تنش برشی نیز می تواند باعث کشیده شدن بیش از حد زنجیرهای پلیمری و نهایتاً پارگی آنها شود. معمولاً تشخیص این دو سازوکار از یکدیگر بسیار دشوار است.

دوم - تقریباً غیر ممکن است که بتوان یک مذاب پلی الفینی را با اطمینان کامل از عدم وجود هرگونه پراکسید، ناخالصی های فلزی و پیوندهای ضعیف ناشی از گسست زنجیری حین فرآیندهای قبلی مورد مطالعه قرارداد. قطعاً وجود این عوامل در یک فرآیند صنعتی نیز اجتناب ناپذیر است و متأسفانه وجود مقادیر جزئی از آنها باعث تغییر رویه تخریب پلیمر می شود. [۳،۶]

به هر حال هریک از این موارد بطور جداگانه و یا در مجموع باعث خواهند شد که علیرغم در نظر نگرفتن اکسیژن در این شرایط، شاهد تولید رادیکالها، مولکول های کوچک تر و احیاناً فرار، و مواضع غیر اشباع در زنجیر مولکولی، باشیم که می تواند بر دیگر فرآیندهای تخریب و خواص نهایی محصول مؤثر باشد.

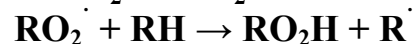
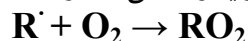
^۱Hot points

۱-۶-۲: تخریب حرارتی و اکسایشی

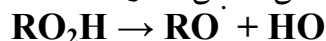
پلیمر های مختلف در حالت مذاب بسته به دما و حضور اکسیژن رفتار گوناگونی را از خود بروز می دهند. حضور اکسیژن موجب ایجاد هیدروپراکسیدها می شود که درجه بیشتری از گسست زنجیری را باعث می شوند.

بسیاری از فرایندهای شکل دهی و خصوصاً روشهای تولید فیلم ، پلیمرهای گرمانرم را به صورت مذاب و یا نیمه مذاب در معرض هوا قرار می دهند. همچنین فرض عدم وجود اکسیژن درون اکسترودر به همراه مذاب نیز در بسیار موارد صحیح نمی باشد. در این شرایط تخریب حرارتی پلیمر تسریع شده و دستخوش تغییراتی می شود به طوری که محصولات و سازوکار تخریب کاملاً با حالت قبل فرق می کند. [۳]

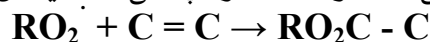
در این شرایط رادیکال هایی که از ناخالصی یا تخریب صرفاً حرارتی پلیمر تشکیل می شود، بلافاصله در مواجهه با اکسیژن وارد واکنشهای زیر می شوند:



این دو واکنش تعیین کننده تخریب حرارتی - اکسایشی در پلیمر هستند. هیدروپراکسیدهای به وجود آمده در دمای فرآیند عمر کوتاهی (چندین ده ثانیه) داشته و تخریب آن قابل توجه است چون باعث ایجاد دو نوع رادیکال هیدروکسیل و آلکیل-اکسی^۱ می شوند.



هر یک از این دو نوع رادیکال می توانند به مولکول های دیگر حمله کرده و رادیکال های دیگر بوجود آورند و در نهایت محصولات کتون و اسیدی تولید می شوند. در واقع رادیکال آلوکسی با جذب یک هیدرژن می تواند به الکل تبدیل شود. در حین این واکنش علاوه بر گروه های کربنیل تولید شده واکنش های دیگری نیز باعث تولید پیوندهای دوگانه در زنجیر مولکولی می شود. رادیکال های پراکسیدی در مصاف با گروه های غیر اشباع باعث ایجاد شاخه های جانبی و پیوند عرضی خصوصاً در پلی اتیلن می شود:



در PE سبک که دارای کربن نوع سوم در محل شاخه های جانبی خود می باشد و از اینرو در این پلیمر گسست زنجیری از نوع β اتفاق می افتد و باعث ایجاد پیوند دوگانه در شاخه های جانبی می شود. اکسایش پلی الفین ها در دمای محیط و محدوده دمایی پایینتر از نقطه ذوب نیز یکی از

¹ Alkyl-Oxy

عوامل مشخص در زوال خواص محصولات این گونه از گرمانرم ها بخصوص فیلم های پلی الفینی محسوب می شود. مطالعه این فرآیند بر روی پلیمر در حالت جامد انجام می گیرد. در این حالت وضعیت پیچیده است که علت آن ناشی از نیمه بلوری بودن این مواد می باشد.

مشخص شده است که اکسیژن نمیتواند در نواحی بلوری نفوذ کند بنابراین اکسایش محدود به قسمت آمورف توده پلیمر خواهد شد. همچنین وجود ناخالصی های جزئی در محصول نظر باقیمانده کاتالیزورهای پلیمریزاسیون، پراکسیدها یا گروه کربنیل و همچنین ذرات ریز فلز و مواد دیگر می توانند در مناطق بلوری باقی بمانند یا بسته به شرایط تبلور به مناطق آمورف پس زده شوند. این ناخالصی ها باعث تمرکز اکسایش در یک ناحیه شده و تخریب موضعی ایجاد می کنند. گسست زنجیری در ناحیه آمورف در بسیاری مواقع باعث افزایش تحرک زنجیر و توانایی وارد شدن به واحد بلوری می شود که نتیجه آن افزایش بلورینگی ماده است. وینسلو^۱ و همکارانش نشان داده اند که با جذب اکسیژن توسط پلی اتیلن سنگین و سبک در دمای 100°C ، میزان چگالی این مواد افزایشی قابل اندازه گیری (حدوداً ۷۸ درصد) پیدا می کند. گزارش مشابهی نیز برای پلی پروپیلن وجود دارد. [۱۰]

تحقیقات نشان داده است هنگامی که ضخامت فیلم پلی اتیلن از یک مقدار مشخصی کمتر باشد یا ذرات نمونه پلیمر پودری کاملاً ریز باشد کنیتیک واکنش های شیمیائی عامل کنترل کننده محسوب می شود و اثرات نفوذ قابل صرف نظر کردن است. گریوسون^۲ و همکاران نشان داده اند در دمای 125°C ، برای فیلم هایی با ضخامت کمتر از ۹ میکرون اکسایش تقریباً متناسب با جرم می باشد، اما برای فیلم های ضخیم تر - حدود ۴۳ میکرون به بالا - مساحت سطحی نمونه مهم تر تلقی می شود. همچنین گزارش شده است که نرخ تخریب برای فیلم هایی با ضخامت 0.25 mm تا 0.25 mm تفاوت قابل توجهی ندارد. [۱۱]

رابطه ای که نفوذ اکسیژن به درون فیلم را توضیح میدهد به ضریب نفوذ اکسیژن به درون فیلم وابسته است. ضریب نفوذ نیز رابطه آرنیوسی با دما دارد. جدول ۱-۱ مقادیر ضریب نفوذ مربوط به HDPE و LDPE را نشان میدهد.

¹ Winslov

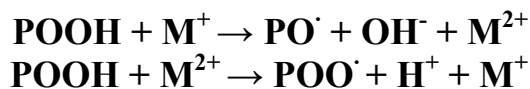
² Grievesson

جدول ۱-۱ : داده های نفوذ اکسیژن در LDPE و HDPE

Polyolefin	Temperature (°C)	$D \times 10^{10} (cm^2 s^{-1})$
LDPE	30	3.95
HDPE	30	0.51

در اینجا لازم است تأثیر یون های فلزی را بر فرآیند اکسایش فیلم ها توضیح داد زیرا این مواد نقش مؤثری در تخریب فیلم های زیست تخریب پذیر دارند. فلزات آزاد و یا نمک های فلزی موجود در یک ماده پلی الفینی عموماً تأثیر شتاب دهنده ای بر فرآیند تخریب اکسایشی دارند. [۳]

تعدادی از یون های فلزات سنگین مانند کبالت ، مس و آهن که دارای دو یا چند حالت والانس هستند و می توانند در واکنش های اکسایش - احیاء شرکت کننده ، قابلیت واکنش با هیدروپروکسید را داشته و محصولات رادیکالی بوجود می آورند. [۳]



تحقیقات مختلف نشان داده است که توانایی فلزات واسطه در تسریع واکنش اکسایش پلی اتیلن در دماهای مختلف بصورت زیر است:



در این میان اکسید سرب استثناء محسوب شده و خاصیت جلوگیری از اکسایش پلیمر دارد. [۳] گزارش شده است که تأثیر این یونها و تخریب پلیمر را میتوان با تغییرات ازدیاد طول در شکست نمونه های فیلمی بررسی نمود. [۱۱]

۱-۶-۳: تخریب نوری

در حضور نور احتمال رخ دادن سه نوع فرایند برای پلیمرها وجود دارد:

الف) تخریب نوری : شامل واکنش هایی که در غیاب اکسیژن صورت می گیرد.

ب) اکسایش نوری : واکنش هایی که در حضور اکسیژن انجام می شوند.

ج) تخریب حرارتی، نوری اکسایشی : واکنش هایی که در دمای بالا اما پایین تر از دمایی که برای تخریب حرارتی-اکسایشی لازم است ، به وقوع می پیوندند.

تغییرات شیمیایی و فیزیکی که بر اثر نور خورشید در پلیمرها به وجود می آیند اغلب به صورت تغییر رنگ ، به وجود آمدن ترکچه ها ، از بین رفتن براقیت ، سائیدگی ، افت خواص مکانیکی ظاهر میشوند.

عمده پلی الفین ها ، در حالت خالص ، نسبت به تابش نور خورشید (که طول موجی بیشتر از ۲۹۰ نانومتر دارد) غیر حساس هستند. پلی بوتن در این میان یک استثنا محسوب می شود. بطور مثال حداکثر جذب پلی اتیلن در طول موج زیر ۲۰۰ نانومتر اتفاق می افتد. اما پلی الفین های تجاری عرضه شده به بازار تقریباً همگی جذب ضعیفی در محدوده بالاتر از طول موج ۲۹۰ نانومتر نشان می دهند و در مجموع طیف جذبی پیچیده ای دارند. [۳]

برای این پدیده چندین علت وجود دارد. ماهیت نیمه بلوری این پلیمرها یکی از دلیل ها شمرده می شود. مناطق بلوری باعث تفرق نور در ناحیه فوق بنفش می شود . علت دیگر و مهم تر وجود تارخچه حرارتی محصولات تخریب حرارتی - اکسایشی می باشد. گروه های کربنیل ، هیدروپراکسیدها و پیوندهای غیر اشباع موضعی هستند که حساسیت پلی الفین ها را نسبت به نور خورشید افزایش می دهند. یون های فلزی که بصورت افزودنی یا ناخالصی در توده ماده وجود دارند نیز بعنوان جاذب نور^۱ عمل می کنند. همچنین وجود بعضی رنگدانه ها و جذب الودگی های ترکیبات آروماتیکی چند هسته ای^۲ از هوای آلوده شهری - صنعتی نیز از دیگر عوامل تشدید کننده تخریب نوری می باشد. [۳]

عوامل جاذب نور که شروع کننده های تخریب نوری در پلی الفین ها محسوب می شوند عبارتند از:

گروههای کربونیلی
اکسیژن سینگلت (مولکول اکسیژن بر انگیخته)
گروههای کربونیل سیر نشده (غیر اشباع)
گروههای هیدرو پراکسید
کمپلکس انتقال بار اکسیژن- پلیمر
ناخالصی های فلزی

¹ Chromophore

² Polynuclear Aromatic Compound