



دانشگاه صنعتی امیر کبیر

(پلی تکنیک تهران)

دانشکده مهندسی پلیمر

پایان نامه کارشناسی ارشد

مهندسی پلیمر - صنایع پلیمر

مطالعه اثرات افزودنی‌های حساس به نور UV در تلفیق با ذرات نانوکلی

بر تخریب نوری - اکسایشی پلی اتیلن

نگارش:

سمیه حسینی راد

استاد راهنما:

دکتر هما عاصم پور

آبان ۱۳۸۶



شماره مدرک:

فرم اطلاعات پایان نامه  
کارشناسی - ارشد و دکترا  
کتابخانه مرکزی

مشخصات دانشجوی	نام خانوادگی: حسینی راد	نام: سمیه	شماره دانشجویی: ۸۴۱۳۲۰۰۶
	دانشکده: مهندسی پلیمر	رشته: مهندسی پلیمر-صنایع پلیمر	گروه: پلیمر

عنوان	مطالعه اثرات افزودنی‌های حساس به نور بر تخریب نوری - اکسایشی پلی اتیلن UV در تلفیق با ذرات نانوکلی
-------	--

Title	Study on the Effect of UV-Sensitizer Additives in Combination with Nanoclay Particles on Photo-oxidation of PE
-------	--

استاد راهنما	نام خانوادگی: عاصم پور	درجه و رتبه	استاد راهنما	نام خانوادگی: -	درجه و رتبه
	نام: هما	دکتر، دانشیار		نام: -	

استاد مشاور	نام خانوادگی: -	درجه و رتبه	استاد مشاور	نام خانوادگی: -	درجه و رتبه
	نام: -	-		نام: -	

دانشنامه	کارشناسی ارشد ● دکترا ○	سال تحصیلی: ۱۳۸۶
----------	-------------------------	------------------

نوع پروژه	کاربردی ● نظری ○ توسعه ای ● بنیادی ○
-----------	--------------------------------------

مشخصات ظاهری	تعداد صفحات: ۸۵	تصویر ● جدول ● نمودار ● نقشه ○ واژه‌نامه ○	تعداد مراجع: ۴۵	ضمائم ○	تعداد صفحات: -
--------------	-----------------	--	-----------------	---------	----------------

زبان متن	فارسی ● انگلیسی ○	چکیده	فارسی ● انگلیسی ●
----------	-------------------	-------	-------------------

یادداشت	-
---------	---

توصیفگر	-
---------	---

کلید واژه فارسی	پلی اتیلن سبک، تخریب نوری، نانوکلی
-----------------	------------------------------------

Key word of English	low density polyethylene (LDPE), photo degradation, nanoclay
---------------------	--

## چکیده:

اثر یک نانوکلی از نوع مونت موریلونیت که با یون آمونیوم نوع چهارم اصلاح شده است ( Closite 15 A)، بر تخریب نوری- اکسایشی PE بررسی شده است و نتایج حاصل از این بررسی با نتایج حاصل از تخریب نوری- اکسایشی PE در حضور دو افزودنی حساس گر نوری شناخته شده (بنزوفنون و استئارات آهن) مقایسه شده است. روش‌های تهیه نمونه‌های مربوطه و فرآیند تخریب نوری-اکسایشی آنها (در weatherometer) در متن ارائه شده است.

پیشرفت واکنش‌های تخریب- نوری اکسایشی در نمونه فیلم‌های پلیمری به ازاء زمان نور دیدن، با اندازه‌گیری شاخص کربونیل، میزان ژل تشکیل شده در فیلم‌های نمونه، مدول کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست فیلم‌ها ارزیابی گردید.

نتایج نشان دادند که حضور Closite 15 A در فیلم PE اثر چشم‌گیری بر تسریع تخریب نوری- اکسایشی این پلیمر دارد به طوری که افزایش گروه‌های کربونیل در بستر پلیمری و کاهش در ازدیاد طول در نقطه شکست فیلم‌های نمونه در حضور ۰.۲٪ وزنی از این افزودنی به مراتب بیشتر از آن هستند که در حضور ۰.۰۵٪ وزنی از بنزوفنون و یا ۰.۰۵٪ وزنی از استئارات آهن نتیجه می‌شوند. به علاوه تلفیق نانوکلی مورد استفاده با استئارات آهن در تخریب نوری- اکسایشی PE اثر هم‌افزایی ندارد.

## فهرست مطالب

فصل اول: پلی اتیلن و تخریب نوری-اکسایشی آن.....	۱
۱-۱- مقدمه.....	۲
۲-۱- مروری بر خواص پلی اتیلن (PE).....	۳
۱-۲-۱- انواع پلی اتیلن.....	۳
۲-۲-۱- روش های تولید پلی اتیلن.....	۵
۳-۲-۱- خواص پلی اتیلن.....	۶
۳-۱- تخریب پلیمرها.....	۸
۱-۳-۱- مقدمه.....	۸
۲-۳-۱- تخریب نوری پلیمرها.....	۸
۱-۲-۳-۱- آغازگرهای نوری و حساس کننده های نوری.....	۱۱
۲-۲-۳-۱- تغییرات خواص پلیمر بر اثر تخریب نوری - اکسایشی.....	۱۳
۳-۳-۱- روش های تسریع کننده سرعت تخریب نوری - اکسایشی پلی اتیلن.....	۱۴
۱-۳-۳-۱- تولید پلاستیک های حساس به نور.....	۱۴
۲-۳-۳-۱- افزایش افزودنی های نور فعال به پلیمر.....	۱۵
۴-۳-۱- مکانیسم های درگیر در تخریب نوری- اکسایشی پلی اتیلن.....	۲۱
۵-۳-۱- روشهای ارزیابی فرآیند تخریب پلیمرها.....	۳۲
فصل دوم: نانوکامپوزیت ها.....	۳۵
۱-۲- مقدمه.....	۳۶
۲-۲- تعاریف.....	۳۶
۳-۲- ویژگی ها، مزایا و معایب مواد نانوکامپوزیت.....	۳۶
۴-۲- انواع مواد نانوکامپوزیت.....	۳۶
۵-۲- نانوکامپوزیت های پلیمر- خاک رس.....	۳۸
۱-۵-۲- انواع خاک رس.....	۳۹
۲-۵-۲- خواص خاک رس.....	۴۲

۴۳	۲-۵-۳- مطالعه ساختار خاک رس و فاصله بین لایه ها
۴۴	۲-۵-۴- بررسی ساختمانی سیلیکات های لایه ای
۴۵	۲-۵-۵- خواص مهم خاک رس برای کاربرد در نانوکامپوزیت های پلیمری
۴۶	۲-۵-۷- آرایش های مختلف لایه های رسی در نانوکامپوزیت ها
۴۷	۲-۵-۸- مزایای نانوکامپوزیت های پلیمری - خاک رس
۴۷	۲-۶- کاربردهای نانوکامپوزیت های پلیمری
۴۹	۲-۷- نانوکامپوزیت های بر پایه پلی اتیلن
۵۲	<b>فصل سوم: کارهای عملی</b>
۵۳	۴-۱- مواد و تجهیزات
۵۶	۴-۲- وسایل و دستگاه ها
۵۷	۴-۳- کارهای عملی
۶۱	<b>فصل چهارم: نتایج و بحث و تفسیر آنها</b>
۸۰	نتایج
۸۱	پیشنهادات
۸۲	منابع

## فهرست اشکال

- شکل ۱-۱- نمودار تراز انرژی برای یک ترکیب کربونیلی ساده..... ۹
- شکل ۱-۲- اثر نور بر خواص مکانیکی و فیزیکی پلی اتیلن با چگالی پایین (LDPE)..... ۱۳
- شکل ۱-۳- غلظت گروه‌های فعال طی فرآیند کردن PE..... ۱۴
- شکل ۱-۴- اثر دی‌تیوکاربامات‌های فلزی بر محتوی کربونیل پلی‌اتیلن کردن..... ۲۰
- شکل ۱-۵- اکسایش نوری PE در حضور دی‌تیو کربامات‌های..... ۲۱
- شکل ۱-۶- ایجاد کربونیل به از مدت زمان تابش نور بر حسب ساعت برای..... ۲۴
- شکل ۱-۷- طیف جذب UV پلی اتیلن نور UV دیده..... ۲۹
- شکل ۲-۱- مدل پیشنهاد شده برای مسیر نفوذ مولکول‌های گاز از نانوکامپوزیت..... ۳۷
- شکل ۳-۱- ساختار یون اصلاح کننده مونت‌موریلونیت..... ۵۴
- شکل ۳-۲- نمایی از ساختار لایه‌ای مونت‌موریلونیت..... ۵۵
- شکل ۳-۳- ساختار شیمیایی بنزوفنون..... ۵۴
- شکل ۳-۴- منحنی گشتاور - زمان اختلاط نمونه شاهد در مخلوط کن..... ۵۸
- شکل ۴-۱- طیف FTIR تهیه شده از LDPE استفاده شده در این پروژه..... ۶۳
- شکل ۴-۲- طیف FTIR بنزوفنون..... ۶۴
- شکل ۴-۳- طیف FTIR فیلم PE فاقد افزودنی قبل (۱) و بعد از ۷۲ (۲)..... ۶۴
- شکل ۴-۴- طیف FTIR فیلم PE حاوی ۵٪ وزنی بنزوفنون قبل و بعد از..... ۶۵
- شکل ۴-۵- روند تغییر شاخص کربونیل نمونه‌های فیلم پلی‌اتیلنی حاوی..... ۶۷
- شکل ۴-۶- طیف FTIR عبوری استئارات آهن..... ۶۷
- شکل ۴-۷- طیف‌های FTIR عبوری فیلم PE حاوی ۵٪ وزنی از استئارات آهن..... ۶۸
- شکل ۴-۸- روند تغییر شاخص کربونیل نمونه‌های فیلم PE حاوی مقادیر مختلف..... ۶۹
- شکل ۴-۹- طیف FTIR عبوری فیلم پلی‌اتیلن حاوی ۲٪ وزنی از نانوفیلر..... ۷۱
- شکل ۴-۱۰- روند تغییرات شاخص کربونیل نمونه‌های حاوی ۵٪، ۱ و ۲٪ وزنی..... ۷۲
- شکل ۴-۱۱- تغییرات مساحت باند جذبی مربوط به پیوند گروه کربونیل در..... ۷۳
- شکل ۴-۱۲- تغییرات میزان ژل در نمونه PE شاهد و PE حاوی ۲٪ وزنی..... ۷۳
- شکل ۴-۱۳- تغییرات مدول نمونه PE فاقد افزودنی و PE حاوی ۲٪ وزنی..... ۷۵

- شکل ۴-۱۴- روند تغییرات شاخص کربونیل نمونه های حاوی مقادیر..... ۷۶
- شکل ۴-۱۵- روند تغییرات شاخص کربونیل نمونه های حاوی مقادیر..... ۷۷
- شکل ۴-۱۶- روند تغییرات مقدار ژل نمونه فیلم های PE حاوی افزودنی ها ..... ۷۷
- شکل ۴-۱۷- روند تغییرات % ازدیاد طول در نقطه شکست نمونه ها ..... ۷۸

## فهرست جداول

- جدول ۱-۱- کوپلیمرهای پلی اتیلن CO..... ۱۵
- جدول ۲-۱- شاخص کربونیل اولیه پس از فرآیند کردن و زمان شکننده شدن برای ..... ۱۹
- جدول ۳-۱- اندازه گیری طیف IR گروه های کتونی تشکیل شده در پلی اتیلن..... ۲۸
- جدول ۴-۱- تکنیک های ارزیابی فرآیند پلیمرها..... ۳۴
- جدول ۱-۲- مشخصات کانی های معروف..... ۴۱
- جدول ۲-۲- لیست برخی از سازندگان مواد نانوکامپوزیت..... ۴۸
- جدول ۱-۳- مشخصات پلی اتیلن گرید Poliran LDPE LH0075..... ۵۳
- جدول ۲-۳- مشخصات مواد استفاده شده در تهیه استئارات آهن ..... ۵۵
- جدول ۳-۳- شدت و تابش لامپ Sanolux (در فاصله ۰/۵ متری)..... ۵۷
- جدول ۴-۳- لیست آمیزه های گوناگون تهیه شده و ترکیب درصد هر یک از آنها..... ۵۹



## فصل اول: پلی اتیلن و تخریب نوری-اکسایشی آن

## ۱-۱- مقدمه

امروزه پلیمرها سهم بزرگی از تولیدات صنعتی دنیا را به خود اختصاص داده‌اند و کاربردهای آن‌ها پیوسته رو به فزونی است. در میان خیل عظیم محصولات پلیمری محصولات پلی اتیلنی (PE) دارای جایگاه ویژه‌ای هستند. این امر ناشی از این واقعیت است که PE با توجه به قیمت مناسب خود دارای خواص فیزیکی مکانیکی مطلوبی از قبیل مقاومت و پایداری در برابر انواع حلال‌ها، عبور پذیری محدود آب و اکسیژن از میان فیلم آن، خواص مانعی خوب در برابر میکرو ارگانسیم‌ها، شفافیت، فرآیندپذیری خوب، استحکام کششی بالا و ازدیاد طول در نقطه شکست بالا می‌باشد. با توجه به این خصوصیات یکی از عمده‌ترین مصارف PE استفاده از فیلم‌های آن در صنایع بسته‌بندی و ظروف یکبار مصرف می‌باشد.

به موازات مصرف روز افزون PE روزانه مقادیر حجمی از زباله‌های این پلیمر در سطح دنیا تولید می‌شود که بر اساس آمار حدود ۷ درصد وزنی و ۱۸ درصد حجمی زباله‌های شهری را تشکیل می‌دهند. از آنجایی که PE دارای ساختار نسبتاً پایداری است و در برابر عوامل مخرب مقاومت خوبی از خود نشان می‌دهد. زباله‌های آن برای سالیان متوالی بدون تغییر در طبیعت باقی می‌مانند. تحقیقات نشان داده است که پس از ۱۰۰ سال حضور در طبیعت تنها در حدود ۰/۵٪ وزنی PE دستخوش تخریب زیستی می‌شود و اگر طی این بازه زمانی دو سال در معرض تابش نور مستقیم خورشید قرار گرفته باشد، این مقدار فقط به ۱٪ افزایش می‌یابد [1]. این مطلب مشکل حذف زباله‌های پلی اتیلنی را از چهره طبیعت برجسته می‌کند.

یک راه حل برای مبارزه با زباله‌های PE، بازیافت آن‌ها است. اما عوامل فنی، اقتصادی و اجتماعی تا اندازه‌ای این امر را محدود می‌کنند، راه بهتر تولید نوعی از محصولات پلی اتیلنی است که در طبیعت تحت تأثیر عوامل مختلف (نور، اکسیژن و غیره) قرار گرفته و مولکول‌های آن به قطعات کوچک تخریب شود طوری که توسط میکرو ارگانسیم‌ها مصرف شده و با تبدیل به آب، دی اکسید کربن و غیره به طبیعت بازگردند. وارد کردن گروه‌های کروموفوری به زنجیره اصلی پلیمر، کوپلیمریزه کردن مونومر اتیلنی با یک مونومر زیست تخریب‌پذیر، پر کردن PE با یک فیلر زیست تخریب پذیر مثل نشاسته و بالاخره افزودن برخی از افزودنی‌های حساس به نور به پلیمر راه‌هایی برای دستیابی به محصولات پلی اتیلنی زیست تخریب‌پذیر هستند.

در مورد روش آخر مواد افزودنی متفاوتی تحت عنوان حساس‌گرهای نوری- برای تسریع تخریب نوری-اکسایشی به پلیمر اضافه می‌شوند. این مواد اغلب گران هستند یا اینکه دسترسی به آنها آسان نیست و دیگر اینکه اکثر آنها از لحاظ بهداشتی مشکل دارند. طی دهه گذشته معلوم گردیده است که نانوفیلر مونت‌موریلونیت اصلاح شده (که برای تقویت خواص فیزیکی مکانیکی PE مصرف

می‌شود) موجب تسریع تخریب نوری-اکسایشی این پلیمر می‌شود. عده‌ای از محققین عقیده دارند که اکسیژن محبوس شده در خلل و فرج نانوذره در تخریب پلیمر مؤثر واقع می‌گردد و عده‌ای دیگر معتقدند که این که یون آمونیوم موجود در ساختار اصلاح کننده نانوکلی موجب تخریب می‌گردد. گرچه هنوز مکانیسم دقیقی برای تسریع تخریب PE در حضور نانوفیلر مونت موریلونیت ارائه نشده است، این پدیده می‌تواند نکته مثبتی برای مبارزه با زباله‌های پلی‌اتیلنی تلقی شود. زیرا ذرات نانوکلی از نظر فراوانی، اقتصادی و بهداشتی حائز اهمیت هستند و بر خلاف بسیاری از افزودنی‌های رایج سنتزی تأثیر منفی بر بهداشت محیط زیست و تماس پیدا کردن با مواد غذایی ندارند.

هدف از انجام این پروژه آنست که اولاً سرعت تخریب نوری-اکسایشی PE در برابر غلظت‌های متفاوت از نانوفیلر مونت‌موریلونیت اصلاح شده (Closite 15 A) بررسی شود. ثانیاً کفایت این فیلر در تخریب کردن PE با کفایت حساس کننده‌های نوری که به طور رایج در پلی‌الفین‌ها مصرف می‌شوند (استئارات آهن و بنزوفنون)، مقایسه گردد و بالاخره دیده شود که آیا نانوفیلر فوق‌الذکر می‌تواند بر اثر حساس کننده‌های نوری رایج اثر هم‌افزایی داشته باشد یا خیر؟

## ۲-۱- مروری بر خواص پلی‌اتیلن (PE)

PE امروزه در دنیا بیشترین تولید سالانه را دارد. مصرف ۶۹/۳ میلیون تن در سال و اختصاص ۳۳ درصد از مصرف پلیمرهای اساسی، مؤید این نکته است که این پلیمر پرمصرف‌ترین پلیمر جهان می‌باشد [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.

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

### ۱-۲-۱- انواع پلی‌اتیلن

پلی‌اتیلن بر اساس فشردگی زنجیره مولکولی و دانسیته در سه نوع پلی‌اتیلن سنگین (HDPE)، پلی‌اتیلن سبک (LDPE) و پلی‌اتیلن سبک خطی (LLDPE) 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 پلی اتیلن 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.

### 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 انعطاف‌پذیری 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.

### 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 انعطاف‌پذیری و هم به چقرمگی نیاز است، مثل درپوش ظروف غذا و اسباب‌بازی، استفاده می‌شود.

### پلی اتیلن فوق چگال (UHMWPE)

نوعی دیگر از پلی اتیلن با دانسیته فوق العاده بالا با نام (Ultra High Molecular Weight PE) تولید می‌شود که سخت‌تر و سفت‌تر از سایر گریدهای پلی اتیلن است. یکی از مصارف آن در مهندسی پزشکی ساخت استخوان لگن است [۲].

## ۱-۲-۲- روش های تولید پلی اتیلن

پلی اتیلن از پلیمریزاسیون منومر اتیلن بدست می آید. اتیلن گازی است که عمدتاً از منابع نفتی حاصل می شود. تا اواسط دهه ۱۹۵۰ تمام گریدهای PE تجاری به یک روش و تحت فشار و دمای زیاد تهیه می شدند که همگی شاخه ای 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 پلی اتیلن دانسیته بالا (HDPE) بود، مولکول های 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 (metallocene) 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 مولکولی های دلخواه تولید می کنند و این امکان را به تولیدکنندگان می دهند که محصولات دقیقاً منطبق بر نیازهای مشتری به بازار عرضه کنند.

به طور کلی روش های پلیمریزاسیون PE بر اساس شرایط فرآیند تولید آن به دو دسته تحت فشار بالا و فشار پایین تقسیم می شوند.

### تهیه پلی اتیلن تحت فشار بالا

پلی اتیلن سبک به این روش تولید می شود. 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 می شوند. شرایط فرآیند پلیمریزاسیون  $250-300^{\circ}\text{C}$  و فشار  $280-120\text{ MPa}$  است. حرارت پلیمریزاسیون حدود  $800\text{ Kcal/g}$  می باشد که باید طی زمان اقامت مورد نیاز برای تکمیل واکنش از محیط خارج شود. در عمل حرارت توسط گردش منومر سرد اضافی خارج می شود و سیستم به صورت آدیاباتیک عمل می کند. رآکتورهای مورد استفاده در این روش در دو نوع لوله ای و اتوکلاوی هستند.

### تهیه پلی اتیلن تحت فشار پایین

در اوایل سال ۱۹۵۰ با روی کار آمدن کاتالیزورهای زیگلر علاقه زیادی به انجام فرآیندهای فشار کم (زیر  $500\text{ Psi}$ ) به وجود آمد. در سال ۱۹۷۷ نیز یک فرآیند فاز گازی با فشار کم برای تهیه PE سبک ارائه شد. پلیمریزاسیون فشار پایین، پلی اتیلنی با درصد زنجیره های خطی بیشتر تولید می کند. دو فرآیند اصلی کم فشار وجود دارد: روش زیگلر (تعلیقی) و روش فیلیپس (محلولی). در روش تعلیقی واکنش در دمای کمتر از  $100^{\circ}\text{C}$  و در فشار  $100$  اتمسفر انجام می گیرد. کاتالیزورهای این روش از واکنش بین تیتانیوم تری یا تترا کلرید و آلکیل های آلومینیوم به دست می آیند.

در فرآیند محلولی حلالی همچو سیکلوهگزان وارد رآکتور می‌شود. واکنش در دمای ۱۶۰°C-۱۳۰ و فشار ۲۰۰-۵۰۰ Psi (۳/۴-۱/۳ MPa) انجام می‌شود. ترکیبی از اکسید کروم بر پایه سیلیکا-آلومین فعال شده کاتالیزور واکنش هستند.

با استفاده از کاتالیزورهای کروم دار HDPE با توزیع وزن مولکولی پهن تر 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 [۳].

### ۱-۲-۳- خواص پلی اتیلن

محصولات پلی اتیلنی 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، دمای شیشه‌ای شدن پایین این پلیمر (۱۰۰°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 دمای محیط می‌باشد. در ادامه مهم‌ترین ویژگی‌های PEهای تجاری برای کاربردهای اصلی تشریح می‌شود.

### چگالی

این ویژگی معیار تقریبی بلورینگی است. هر چه درصد بلورینگی پلیمر افزایش یابد، پلیمر چگال‌تر می‌شود. چگالی انواع PE بین ۰/۹۶۵-۰/۹۱۰ g/cm<sup>3</sup> می‌باشد. ویژگی‌های پلیمرها وابستگی شدیدی به چگالی دارد، به عنوان مثال ۰/۰۰۳ 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 ۰/۹۲۵ g/cm<sup>3</sup>، چگالی PE با چگالی متوسط (LDPE) در محدوده ۰/۹۲۵-۰/۹۴۰ g/cm<sup>3</sup> و چگالی PE چگال (HDPE) در محدوده ۰/۹۴۰-۰/۹۶۵ g/cm<sup>3</sup> می‌باشد.

### شاخص جریان مذاب

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 گرانشی 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.

### توزیع وزن مولکولی

میزان توزیع وزن مولکولی (PE(PDI) 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 پلی‌اتیلن

خواص 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. 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 (Environmental Stress Crack Resistance) 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.

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

## ۱-۳- تخریب پلیمرها

### ۱-۳-۱- مقدمه

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.

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

فرآیند تخریب در مراحل مختلف پلیمریزاسیون پلیمر، فرآیند آمیزه سازی، شکل دهی، طی دوران سرویس دهی و پس از رها شدن به صورت زباله همراه ماده پلیمری می‌باشد. این مطلب اهمیت مبحث تخریب را به خوبی نشان می‌دهد.

انواع فرآیندهای تخریبی را به دو شکل دسته بندی می‌کنند:

۱. دسته‌بندی بر اساس نحوه تاثیر عوامل مخرب بر روی پلیمر، همانند تخریب‌های اکسایشی، حرارتی، مکانیکی، نوری، بیولوژیکی.
۲. دسته‌بندی بر پایه فرآیند غالب تخریب در مقیاس مولکولی، نظیر گسست اتفاقی زنجیر، واپلیمریزاسیون، ایجاد اتصال عرضی، حذف گروه‌های جانبی و یا واکنش گروه‌های جانبی با یکدیگر. در عمل همیشه چند فرآیند تخریب دست به دست هم داده و به طور توأم 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، هیدرولیزی و ... با مکانیزم‌های گسست زنجیر، ایجاد اتصالات عرضی و ... می‌باشد.

### ۱-۳-۲- تخریب نوری پلیمرها

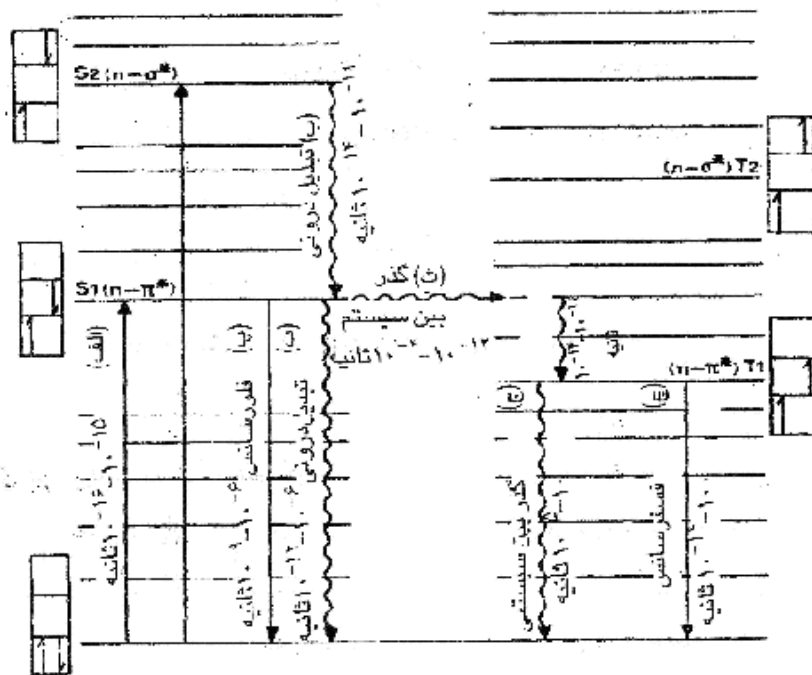
به طور کلی تخریب نوری پلیمرها با تحریک گروه‌های کروموفوری موجود در آنها (خواه گروه‌های کروموفوری که بخشی از زنجیر اصلی پلیمر را تشکیل دهند، خواه به صورت افزودنی یا به صورت ناخالصی در توده پلیمر وارد شده باشند) آغاز می‌شود که متعاقباً انرژی آنها می‌تواند موجب شکست پیوندهای شیمیایی موجود در مولکول آنها شود. تا به امروز بیشترین تحقیقات علمی و تجربی پیرامون تخریب پلیمرها به ویژه تخریب نوری آنها در مورد پلی اتیلن به اجرا در آمده است.

به طوری که بعداً توضیح داده خواهد شد گرچه نور ممکن است موجب آغاز تخریب یعنی



شکست پیوندها در مواد شود اما اکسیژن می‌تواند در تخریب دخالت نماید و فرایند تخریب را از طریق واکنش‌های اکسایش نوری جلو برد.

بر اساس تئوری‌های ارائه شده، مکانیسم کلی تخریب نوری پلیمرها به قرار زیر است [۴]:  
 جذب انرژی نوری موجب تهییج الکترون‌های اربیتال به حالت سینگلت (S) و یا تریپلت (T) می‌شود (شکل ۱-۱). در حالت سینگلت اسپین الکترون تهییج شده با اسپین الکترونی که در حالت پایه است جفت می‌باشد، اما در حالت تریپلت اسپین الکترون تهییج شده با الکترون در حالت پایه زوج نشده می‌باشد. این تهییج‌ها ممکن است در محدوده نور UV یا نور مرئی خورشید اتفاق بیفتد. الکترون‌هایی که در این طول موج‌ها تهییج می‌شوند، می‌توانند از انواع الکترون‌های غیرپیوندی یا الکترون‌های  $\pi$  باشند.



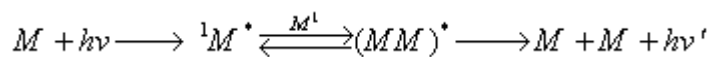
شکل ۱-۱- نمودار تراز انرژی برای یک ترکیب کربونیلی ساده

عمر یک حالت برانگیخته سینگلت در حدود  $10^{-6} - 10^{-9}$  ثانیه است. یک مولکول تهییج شده به صورت سینگلت در طول عمر خود با سرعت بسیار زیادی متحمل آسودگی ارتعاشی می‌شود تا به پایین‌ترین تراز ارتعاشی از حالت سینگلت تهییجی  $S_1$  برسد. پس از آسودگی، حالت تهییجی سینگلت مربوطه می‌تواند با نشر یک فوتون به حالت پایه برگردد و یا همچنین ممکن است مولکول انرژی خود را در حالت  $S_1$  از طریق آسودگی ارتعاشی (تبدیل درونی) با آزادسازی حرارت از دست بدهد تا به حالت پایه برگردد.

یک راه امکان‌پذیر دیگر برای حالت تهییجی  $S_1$  در پایین‌ترین سطح ارتعاشی خود وارد شدن به حالت ناپایدار  $T_1$  است. احتمال انتقال از حالت تهییجی ناپایدار تریپلت به حالت پایه کم است. از این رو یک تریپلت برای مدت نسبتاً طولانی قبل از نشر یک فوتون و مراجعت به حالت پایه در این تراز باقی می‌ماند. انرژی تهییجی الکترون مزبور (حالت تریپلت) ممکن است بصورت گرما تلف شود و یا ممکن است باعث شکست پیوند در مولکول پلیمری شود که به تخریب آن منجر می‌شود. اما حالت تریپلت به راه‌های دیگری نیز می‌تواند انرژی خود را از دست دهد و فرو بنشیند که در زیر انواع آن معرفی می‌گردد:

### ۱- فرونشینی با کمپلکس‌ها

در محصولات پلیمری با افزایش غلظت پلیمر ممکن است شدت فتون خارج شده از محلول کاهش یابد و در طول موج‌های بالاتری ظاهر گردد. این پدیده به آرایش ساندویچی دو مولکول (هم‌پوشاننده) مربوط می‌شود.

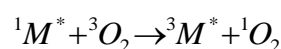


### ۲- فرونشینی با اتم‌های سنگین

حضور اتم‌های سنگین می‌تواند حالات برانگیخته یک مولکول را فرونشین کند و این اتم‌ها ممکن است در حلالی مثل یدور اتیل و یا به صورت اتم‌های سنگین استخلافی در مولکول پلیمر حضور داشته باشند. حضور یک اتم سنگین اسپین الکترون در حالت برانگیخته را وادار به تغییر می‌کند و از اینرو سرعت گذر بین سیستمی یا تشکیل حالت تهییجی تریپلت را افزایش می‌دهند.

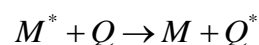
### ۳- فرونشینی توسط اکسیژن

اکسیژن حالات تریپلت و سینگلت به خصوصی را فرو می‌نشاند تا اکسیژن سینگلت برانگیخته ایجاد شود.



### ۴- انتقال انرژی الکترونیکی

مولکول برانگیخته  $M^*$  ممکن است انرژی خود را به  $Q$  بدهد که در حکم یک دریافت کننده انرژی عمل می‌کند، شبیه ایجاد شدن اکسیژن سینگلت.



## ۱-۲-۳-۱- آغازگرهای نوری و حساس کننده‌های نوری

آغازگر نوری یک افزودنی است که بر اثر جذب نور می‌شکند و قطعات فعال اولیه‌ای را بوجود آورد که معمولاً رادیکال‌های آزاد هستند و یک حساس کننده نوری ترکیبی است که تاثیر مثبتی بر سرعت واکنشهای شیمیایی با نور می‌گذارد [۵].

آغازگر نوری بسیاری از مواقع یک جزء کلیدی در بسیاری از کاربردها محسوب می‌شود و مسئول جذب نور و تولید رادیکال‌های آزادی است که فرآیند پلیمریزاسیون را آغاز می‌کنند:



رادیکالها حالت تریپلت تهییجی آغازگر نوری

رادیکال‌های آزاد نه تنها بر اثر تابش مستقیم نور به آغازگر نوری (A-B)، بلکه همچنین از طریق انتقال یافتن انرژی از یک مولکول حساس کننده نوری (S) به آغازگر نوری (A-B) تولید می‌شوند [۵]:

$h\nu$



حساس کننده

آغازگر نوری رادیکالها

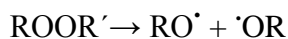
## انواع حساس کننده‌های نوری و شروع کننده‌های نوری

یک گروه شروع کننده فعال می‌تواند رادیکال آزاد (یک واسطه فعال یک الکترون آزاد)، کاتیون (گروههای باردار مثبت)، آنیون (گروههای باردار منفی)، یک مولکول خنثی پایدار، یا یک منبع انرژی مثل تابش فرابنفش، گاما و بتا باشد [۵].

شروع کننده‌های رادیکال آزاد نیمه عمر کوتاهی دارند (کمتر از  $10^{-3}$  ثانیه). آنها در طول فرآیند شروع از یک پیشگام (Precursor) تولید می‌شوند.

شروع کننده‌های رادیکالی تجاری اغلب پروکسیدهای آلی و ترکیبات آزاد آلیفاتیک هستند و در برخی از فرآیندهای تجاری مستقیماً از تابش گاما و یا تابش ماوراء بنفش در حضور حساس کننده‌ها و یا آغازگرهای حساس به UV تجزیه شده و مورد استفاده قرار می‌گیرند. انواع رایج این دسته مواد در زیر آمده است:

**الف) پروکسیدها:** پروکسیدهای آلی به طریقه گرمایی توسط شکافت اولیه پیوند اکسیژن-اکسیژن جهت تولید دو رادیکال آزاد، تجزیه می‌شوند:

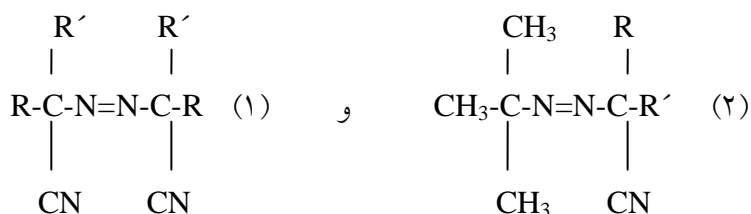


مثالهایی از هیدروپروکسیدها عبارتند از:

پروکسیدهای دی اسیل، پروکسیدهای آلکیل سولفونیل استیل، پروکسیدهای کتون.

(ب) ترکیبات آرزو: شروع کننده‌های آرزو که از لحاظ تجاری در دسترس هستند شامل آزو

نیتریل‌های متقارن (۱) و نامتقارن (۲) می‌باشند:



آزو نیتریل‌های متقارن (۱) جامد هستند و حلالیت محدودی دارند. ترت‌بیوتیل آزو

نیتریل‌های نامتقارن (۲) مایع و جامداتی با نقطه ذوب پایین هستند که در حلال‌های آلی معمول شامل

هیدروکربن‌های نفتی به طور کامل حل می‌شوند.

(ج) شروع به وسیله تابش: واکنش‌های رادیکال آزاد توسط تابش UV به طور گسترده‌ای در

فرآیندهای صنعتی استفاده می‌شود. فرآیند شروع توسط نور UV نیازمند حضور شروع کننده نوری

است. سیستم‌های شروع کننده نوری به دو دسته تقسیم می‌شوند: آنهایی که رادیکال‌های شروع کننده را

با ربایش هیدروژن درون مولکولی تولید می‌کنند و آنهایی که این رادیکال‌ها را با شکافت نوری

بین مولکولی ایجاد می‌کنند. بنزوفنون و بنزیل مثالهایی از شروع کننده‌های نوع اول هستند.

در بسیاری از فرآیندها که شروع نوری دارند، ممکن است از یک حساس کننده نوری استفاده

شود. یک حساس کننده نوری، نور را جذب کرده و سپس انرژی جذب شده را به یک پذیرنده انرژی

انتقال می‌دهد که این پذیرنده انرژی می‌تواند رادیکال‌های آزاد شروع کننده را توسط ربایش هیدروژن

و یا شکافت نوری ایجاد کند. این عامل انتقال انرژی (حساس کننده) معمولاً دستخوش تغییر خاصی

نمی‌شود. در فرآیندهای حساس شده به نور، از پذیرنده انرژی به عنوان همکار شروع کننده یاد می

شود.

نمونه‌هایی از حساس کننده‌های نوری عبارتند از: دی تیوکربامات، دی متیل آهن، استنارات

کبالت، کربوکسیلات سربوم و تری فنیل گوانیدن (TPG). مؤثرترین این مواد استنارات کبالت است

زیرا نرخ تخریب در مقادیر کم آن زیاد است.

نقش حساس کننده را می‌توان مطابق زیر عنوان کرد [۵]:

(۱) در یک حساس کننده نور UV، ممکن است گسست پیوند رخ داده و رادیکال‌های اولیه

تشکیل شده هیدروژن را از پلیمر برابند و سپس این واکنش با یک سری واکنش‌های

تخریبی ادامه یابد.