

تأثیر منگنز استئارات بر کارایی یک ضد اکسندهی فنولی در تخریب گرمایی-اکسایشی پلی پروپیلن

بهاره معتقدی، رضا جهانمردی*⁺

گروه مهندسی پلیمر، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده: هدف این پژوهش دستیابی به فرمولاسیون یک افزودنی برای تولید فیلم‌های پلی پروپیلن اکسازیسیت تخریب پذیر بود. افزودنی یاد شده می‌بایست طی دوره‌ی عمر مفید فرآورده، ویژگی‌های آن را حفظ نماید و پس از سپری شدن این دوره، به سرعت موجب تخریب اکسایشی فرآورده شود به طوری که بتواند در طبیعت توسط ریزجانداران به عنوان منبع غذایی مورد استفاده قرار گیرد. رفتار اکسایش گرمایی فیلم‌های نازک پلی پروپیلن (با ضخامت 250 ± 50 میکرومتر) دارای غلظت‌های وزنی گوناگون از ضد اکسندهی فنولی تجاری ۱۰۱۰ و منگنز استئارات، به عنوان مشوق اکسایش، در هر دو حالت مذاب و جامد مورد مطالعه قرار گرفت. پایداری گرمایی-اکسایشی در حالت مذاب با استفاده از گرماسنجی روبشی تفاضلی مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی پایداری گرمایی-اکسایشی در حالت جامد، آزمایش کهنه شدن در آون در دمای 90°C و سپس اندازه‌گیری تغییر شاخص کرنیل، ویژگی‌های کششی، شاخص جریان مذاب و چگالی بر روی نمونه‌ها انجام شد. نتیجه‌های آزمون‌های گوناگون نشان داد که با تغییر نسبت غلظت‌های منگنز استئارات به ضد اکسندهی می‌توان پایداری پلیمر را در هر دو حالت مذاب و جامد تغییر داد. بر این اساس، نشان داده شد که نمونه‌ی دارای ۰/۱ درصد وزنی منگنز استئارات و ۰/۳۵ درصد وزنی ضد اکسندهی ۱۰۱۰ پایداری مطلوبی در هر دو حالت مذاب و جامد دارد و همچنین، پس از یک دوره‌ی مشخص پایداری در حالت جامد، می‌تواند به سرعت متحمل اکسایش گرمایی شود. بنابراین، نتیجه‌گیری شد که این فرمولاسیون می‌تواند برای طراحی فرآورده‌ای اکسازیسیت تخریب پذیر به کار گرفته شود که افزون بر دارا بودن پایداری دلخواه هنگام فرآوری مذاب و در زمان مصرف به عنوان یک فیلم، بتواند پس از طی عمر مفید، به سرعت دچار تخریب گرمایی-اکسایشی شده و برای تخریب زیستی نهایی آماده شود.

واژه‌های کلیدی: اکسازیسیت تخریب پذیر؛ اکسایش گرمایی؛ پلی پروپیلن؛ منگنز استئارات.

KEYWORDS: Oxo-biodegradable; Thermal oxidation; Polypropylene; Manganese stearate.

مقدمه

اکسایش گرمایی یا تخریب گرمایی-اکسایشی که ممکن است در جریان فرآوری مذاب یا حذر زمانین استفاده از فرآورده‌های نهایی آن رخ دهد، نیازمند پایداری می‌باشد [۳-۶]. پایداری دلخواه به طور معمول با استفاده از مواد افزودنی با عنوان ضد اکسنده

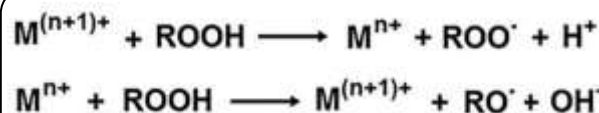
استفاده‌ی گسترده از پلی پروپیلن به عنوان فیلم در صنعت بسته بندی، به طور عمده به دلیل ویژگی‌های مکانیکی عالی، پایداری شیمیایی بالا و چگالی و قیمت پایین این پلیمر می‌باشد [۳-۱]. با این حال، این پلیمر، به منظور در امان ماندن از نتیجه‌های ناخواسته

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: r.jahanmardi@srbiau.ac.ir

پایداری گرمایی-اکسایشی پلیمر را زمان فراوری در حالت مذاب و طی مدت مصرف در حالت جامد، تنظیم نمود [۱۲]. پایداری گرمایی-اکسایشی در حالت مذاب نشان دهنده‌ی توانایی پلیمر در حفظ ساختار شیمیایی و ویژگی‌های خود حین فراوری می‌باشد و در حالت جامد نیز معیاری از عمر مفید پلیمر می‌باشد.

در سال ۲۰۱۷ میلادی، آنتونیس^(۳) و همکاران با مطالعه‌ی تأثیر مگنیز استئارات بر تخریب گرمایی-اکسایشی پلی‌اتیلن پرچگال در حالت جامد دیدند که حضور این افزودنی موجب افزایش سرعت تخریب پلیمر می‌شود به طوری که در حضور ۰/۴ درصد وزنی از این افزودنی، زمان وقفه‌ی اکسایش پلیمر در آزمون کهنه شدن^(۴) در آون یک مرتبه‌ی دهدهی کوتاه‌تر می‌شود [۱۳]. همچنین، در سال ۲۰۱۴ میلادی، جهانمردی و محمدحسینی تأثیر تغییر نسبت غلظت ضداکسنده‌ی فنلی ۱۰۱۰ به آهن (II) استئارات را بر پایداری گرمایی-اکسایشی پلی‌اتیلن پرچگال گزارش نمودند [۱۲]. آن‌ها دیدند که با افزایش غلظت آهن (II) استئارات کارایی ضداکسنده‌ی فنلی ۱۰۱۰ کاهش می‌یابد و برای تهیه‌ی یک فیلم اکسازیسیت تخریب پذیر از این پلیمر که در کنار برخورداری از پایداری مناسب در زمان فراوری مذاب و نیز طول عمر دلخواه، پس از دور ریخته شدن، سرعت تخریب بالایی داشته باشد، می‌بایست هر دو ماده‌ی افزودنی را با غلظت ۰/۱ درصد وزنی به پلیمر افزود. افزون بر این، در مراجع تأثیر استئارات‌های فلزهای واسطه بر سرعت اکسایش پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن گزارش شده است [۱۶-۱۴]. لیکن، طبق مطالعه‌های انجام شده، تاکنون در هیچ مرجعی تأثیر نسبت غلظت‌های دو ماده‌ی افزودنی ضداکسنده و مشوق اکسایش بر پایداری گرمایی-اکسایشی پلی‌پروپیلن به طور کمی گزارش نشده است. در نتیجه، در این پژوهش، برای نخستین بار، تأثیر نسبت غلظت‌های ضداکسنده‌ی فنلی ۱۰۱۰ و مگنیز استئارات (II)، به عنوان یک مشوق اکسایش را بر پایداری گرمایی اکسایشی پلی‌پروپیلن در هر دو حالت جامد و مذاب بررسی می‌شود. افزون بر این، هدف دیگر این پژوهش یافتن نسبت مناسبی از غلظت دو ماده‌ی ضداکسنده و مشوق اکسایش برای تهیه‌ی فیلم پلی‌پروپیلنی اکسازیسیت تخریب پذیر می‌باشد که همراه با برخورداری از ایمنی فرایندی دلخواه، دارای طول عمر مفید مناسبی نیز باشد. پایداری گرمایی-اکسایشی نمونه‌های تهیه شده در حالت مذاب با استفاده از



شکل ۱- معادله‌های شیمیایی نشان دهنده‌ی نقش یون‌های فلزی به عنوان کنش‌یار واکنش‌های تجزیه‌ی هایدروپراکسیدها [۱۰].

به دست می‌آید. از سوی دیگر، استفاده‌ی روزافزون از فیلم‌های پلیمری در صنایع بسته بندی و افزایش نگرانی‌ها نسبت به آلودگی زیست‌محیطی ناشی از زباله‌های این مواد، استفاده از فیلم‌های پلیمری زیست تخریب پذیر را به راه حلی گریز ناپذیر تبدیل کرده است [۷]. لیکن، نتیجه‌های پژوهش‌های گوناگون نشان داده است که پلی‌پروپیلن حتی طی یک بازه‌ی ۱۰ ساله هم متحمل تخریب زیستی نمی‌شود که این واقعیت به دلیل ساختار شیمیایی خنثی و جرم مولکولی بالای آن (بیش از ۱۰۰ kDa) می‌باشد [۸، ۹]. این مشکل را می‌توان با استفاده از مواد افزودنی موسوم به مشوق اکسایش^(۱) که به طور معمول ترکیب‌های آلی-فلزی فلزهای واسطه، نظیر آهن، مگنیز، کبالت و کروم می‌باشند، برطرف نمود. در واقع، این افزودنی‌ها، طبق شکل ۱، کنش‌یار واکنش کند تجزیه‌ی هایدروپراکسیدهای هستند که در جریان اکسایش پلیمر تشکیل می‌شوند [۱۰].

از آن جا که واکنش تجزیه‌ی هایدروپراکسیدها تعیین‌کننده‌ی سرعت کلی اکسایش گرمایی پلیمر می‌باشد، سرعت بخشیدن به آن موجب افزایش سرعت کلی اکسایش پلیمر می‌شود. بنابراین، مولکول‌های پلیمری، تحت تأثیر مواد مشوق اکسایش، به سرعت به بخش‌های کوچک‌تر شکسته می‌شوند و هم زمان، بر اثر واکنش اکسایش گروه‌های (آب‌دوست) اکسیژن دار روی آن‌ها تشکیل می‌شود. پس از آن که جرم مولکولی پلیمر تا میزان مشخصی افت کرد. (پایین تر از ۱۰ kDa)، ریزجانداران می‌توانند زنجیره‌های خردشده‌ی پلیمر را به عنوان منبع غذایی مورد استفاده قرار دهند [۱۱]. فرآورده‌های پلیمری که به این ترتیب زیست تخریب پذیر می‌شوند، با عنوان اکسازیسیت تخریب پذیر^(۲) شناخته می‌شوند.

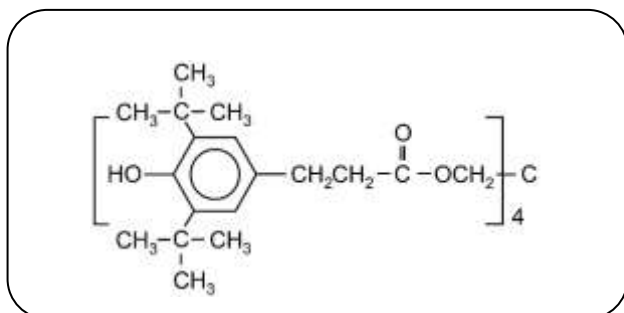
از آن جایی که افزودنی‌های ضداکسنده و مشوق اکسایش دو نقش متضاد را در پلیمر بازی می‌کنند، با کنترل نسبت غلظت‌های آن‌ها در پلیمر اکسازیسیت تخریب پذیر، می‌توان میزان

(۱) Pro-oxidant

(۲) Oxo-biodegradable

(۳) Antunes

(۴) Oven aging



شکل ۲- ساختار مولکولی ضد اکسندهی فنولی ۱۰۱۰ [۱۷].

یک میله‌ی شیشه‌ای هم زده شد. به این ترتیب، اجازه داده شد تا ماده‌ی افزودنی، با ترکیب درصد معین، به صورت یک لایه‌ی بسیار نازک، سطح ذره‌های پودر پلیمر را بپوشاند. از این پیش مخلوط^(۶)، با استفاده از یک پرس گرم آزمایشگاهی (ساخت شرکت گوتک^(۷) تایلند) در دمای ۱۹۰ °C، نمونه‌های فیلم با ضخامت ۵۰ μm ± ۲۵۰ تهیه و به این ترتیب، اختلاط ماده‌ی افزودنی با پلیمر، در حالت مذاب تکمیل شد. به منظور جلوگیری از تماس پلیمر با سطح قالب و ورود یون‌های فلزی یا سایر آلودگی‌ها به توده‌ی نمونه‌ها، از دو لایه ورق نسوز که هر یک با یکی از سطوح قالب در تماس بود، استفاده به عمل آمد. فرمولاسیون فیلم‌های تهیه شده در جدول ۱ ارائه شده است. شایان ذکر است که درصد‌های وزنی ضد اکسنده در نمونه‌ها در حدود درصد متداول آن در انواع پلی‌پروپیلن تجاری، طبق اطلاعات ارائه شده توسط شرکت‌های تولیدی، انتخاب شده است. همچنین، غلظت اولیه‌ی ۰/۳۰ درصد وزنی از ضد اکسنده‌ی ۱۰۱۰ در فرمولاسیون‌ها لحاظ شده است. برای نمونه، برای تهیه‌ی نمونه‌ی ۰-۳۵، به پلیمر مورد استفاده در این پژوهش، تنها به میزان ۰/۰۵ درصد ضد اکسنده‌ی ۱۰۱۰ افزوده شده است.

ارزیابی پایداری گرمایی-اکسایشی نمونه‌ها در حالت مذاب

برای مطالعه پایداری گرمایی-اکسایشی نمونه‌ها در حالت مذاب، آزمون‌های زیر بر روی آن‌ها انجام شد:

- تعیین دمای آغاز اکسایش گرمایی^(۸)، OOT
- تعیین زمان القای اکسایش^(۹)، OIT

گرماسنجی پویشی تفاضلی^(۱)، DSC، با تعیین دمای آغاز اکسایش گرمایی و زمان القای اکسایش پلیمر سنجیده می‌شود و در حالت جامد، ارزیابی پایداری گرمایی-اکسایشی، با انجام آزمایش‌های تسریع شده‌ی کهنه شدن در آون و سپس بررسی ساختار مولکولی و ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی پلیمر صورت می‌پذیرد.

بخش تجربی

مواد

پلی‌پروپیلن (درجه‌ی TOPILENE® R200P تولید شرکت کرهای هیوسانگ^(۲)) با دمای ذوب ۱۴۱ °C، شاخص جریان مذاب (MFI) برابر با ۴/۵ g / ۱۰ min در دمای ۱۹۰ °C تحت بار ۵/۰ کیلوگرمی و چگالی توده‌ی ۰/۹۱ g/cm^۳) به عنوان پلیمر پایه استفاده شد. پلیمر مورد استفاده به صورت پودر سفیدرنگ و دارای ۳۰۰۰ ppm (۰/۳ درصد) ضد اکسنده‌ی فنولی ۱۰۱۰ از شرکت تولید کننده تحویل گرفته شد. همچنین، ضد اکسنده‌ی فنولی ۱۰۱۰ با نام تجاری SONGNOX 1010 (تولید شرکت کره ای سونگ وون^(۳))، به صورت پودر سفیدرنگ، با ساختار مولکولی نشان داده شده در شکل ۲ و بازه‌ی ذوب ۱۱۰-۱۲۵ °C مورد استفاده قرار گرفت. ماده‌ی مشوق اکسایش مورد استفاده در این پژوهش منگنز استنارات (II) بود که به صورت پودر، به رنگ صورتی روشن (از شرکت امریکایی آلفا شیمی و با خلوص ۹۵ درصد) تهیه شد. جرم مولکولی این ترکیب ۶۲۲ دالتون و دمای جوش آن ۳۵۹ °C بود و به همان شکل خریداری شده مورد استفاده قرار گرفت.

روش‌های آزمایشگاهی

اختلاط پلیمر با افزودنی‌ها و تهیه‌ی نمونه به شکل فیلم

به منظور اختلاط پلیمر با هر ماده‌ی افزودنی، نخست پلیمر با استفاده از یک دستگاه آسیاب گردساز^(۴) ساخت شرکت آلمانی فریج^(۵) به پودر ظریفی تبدیل شد. سپس، مقدار مشخصی از ماده‌ی افزودنی مورد نظر، پس از انحلال در یک حلال فرار و خنثی، مانند استن یا دی اتیل اتر، به ۱۰ گرم پودر پلیمر افزوده شد و محتوای ظرف دارای پودر پلیمر، تا تبخیر کامل حلال، به طور پیوسته و به کمک

(۱) Differential scanning calorimetry

(۲) Hyosung

(۳) Songwon

(۴) Grinder

(۵) FRITTSCH

(۶) Pre-mix

(۷) Gotech

(۸) Oxidation onset temperature

(۹) Oxidative induction time

زمان آزمون کهنه شدن در آون، دمای آزمایش را تا حد امکان بالا می‌برند. در این پژوهش هم دمای آزمایش بالاترین دمایی انتخاب شده بود که در آن، نمونه‌ها شکل و حالت خود را حفظ می‌نمودند. برای انجام این آزمون، نمونه‌های فیلم پلی‌پروپیلنی با اندازه‌های ۱×۲ cm در طبقه‌ی میانی یک فن‌دار آزمایشگاهی که پیش‌تر محفظه‌ی آن روی دمای مورد نظر تنظیم شده بود، قرارداده شدند. به منظور بررسی پیشرفت تخریب گرمایی-اکسایشی، هر نمونه در فاصله‌های زمانی مشخص از آون بیرون آورده شد و پس از تهیه‌ی طیف FT-IR از آن، دوباره به درون آون منتقل شد. برای تهیه‌ی طیف مربوطه، از یک دستگاه اسپکتروفتومتر FT-IR (ساخت شرکت ترمونیکولت^(۳) آمریکا، مدل Nexus 870) استفاده شد. طیف‌ها در بازه‌ی عدد موجی $4000-400\text{ cm}^{-1}$ و با ۱۵ مرتبه اسکن در هر اندازه گیری به دست آمدند. ارزیابی میزان پیشرفت تخریب گرمایی-اکسایشی در هر نمونه به مدد تعیین میزان تغییر در شاخص کربونیل^(۳)، ΔCI ، با استفاده از معادله‌ی زیر صورت گرفت:

$$\Delta CI = CI - CI_0 = \frac{A(1709)}{A(1899)} - CI_0 \quad (1)$$

در معادله‌ی بالا، A میزان جذب^(۴) در عدد موجی مشخص شده داخل پراتنز و CI_0 ، شاخص کربونیل فیلم‌ها پیش از تخریب گرمایی می‌باشد. جذب در عدد موجی 1709 cm^{-1} مربوط به حرکت کششی گروه‌های کربونیل کتونی می‌باشد که به طور معمول بیشینه‌ی میزان جذب را در بازه‌ی جذب سایر گروه‌های کربونیلی ($1650-1840\text{ cm}^{-1}$) دارد. جذب در عدد موجی 1899 cm^{-1} نیز مربوط به خمش خارج از صفحه‌ی پیوندهای C-H در گروه‌های استخلافی انتهایی وینیل می‌باشد که به عنوان مرجع و به منظور حذف اثر ضخامت فیلم بر نتیجه استفاده شد [۱۹، ۲۰].

سایر آزمون‌های انجام گرفته بر روی نمونه‌های فیلم، پیش و پس از قرارگیری در آون، عبارت بودند از: آزمون کشش برای تعیین استحکام کششی، آزمون شاخص جریان مذاب و آزمون تعیین چگالی. آزمون کشش بر روی نمونه‌های فیلم با استفاده از یک دستگاه آزمون جامع^(۵) (ساخت شرکت گالدابینی^(۶) ایتالیا، مدل Sun 2500) انجام گرفت. نمونه‌های آزمایشی مطابق با استاندارد ASTM D882، به طول ۱۰۰ mm و عرض ۱۰ mm از فیلم‌های

جدول ۱- فرمولاسیون نمونه‌های فیلم پلیمری تهیه شده.

کد اختصاری نمونه	درصد وزنی ضداکسنده (%)	درصد وزنی مشوق اکسایش (%)
۰-۳۰	۰/۳۰	۰/۰۰
۵-۳۰	۰/۳۰	۰/۰۵
۱۰-۳۰	۰/۳۰	۰/۱۰
۰-۳۵	۰/۳۵	۰/۰۰
۵-۳۵	۰/۳۵	۰/۰۵
۱۰-۳۵	۰/۳۵	۰/۱۰

تعیین OOT. این آزمون با استفاده از یک دستگاه DSC (ساخت شرکت دوپونت^(۱) آمریکا، مدل 910) انجام شد. در عمل، مطابق با استاندارد ASTM E2009، هر نمونه با جرم حدود ۱۰ mg با سرعت گرمادهی $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ در اتمسفر اکسیژن با شدت جریان گرمادهی $50\text{ cm}^3/\text{min}$ تا دمای اتاق تا دمای $250\text{ }^\circ\text{C}$ گرما داده شد. OOT معادل با دمایی در نظر گرفته شد که منحنی DSC نمونه سپس با دمای ذوب آن، از حالت پایه انحراف پیدا می‌نمود [۱۸].

تعیین OIT: این آزمون با استفاده از دستگاه DSC یادشده و مطابق با استاندارد ASTM D3895 انجام شد. در این آزمون نخست هر نمونه پلیمر با وزن ۱۰ mg در اتمسفر نیتروژن با شدت جریان $50\text{ cm}^3/\text{min}$ ، از دمای $25\text{ }^\circ\text{C}$ با سرعت $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ گرما داده شد تا دمای آن به $200\text{ }^\circ\text{C}$ برسد. سپس اجازه داده شد تا گاز اکسیژن با شدت جریان $50\text{ cm}^3/\text{min}$ وارد دستگاه شده، نمونه در جو اکسیژن به صورت همدما گرم شود. فاصله‌ی زمانی از آغاز قرارگیری نمونه در برابر جریان گاز اکسیژن تا دیدن پیک گرمای تخریب به عنوان OIT نمونه منظور شد.

ارزیابی پایداری گرمایی-اکسایشی نمونه‌ها در حالت جامد

برای ارزیابی مقاومت نمونه‌ها در برابر تخریب گرمایی-اکسایشی در حالت جامد، تغییرهای ساختار و ویژگی‌های فیلم‌های یاد شده در آزمون کهنه شدن در آون، در دمای $90\text{ }^\circ\text{C}$ و به مدت ۶۷۲ ساعت (معادل با چهار هفته)، مطالعه شد. به طور معمول، به دلیل کوتاه کردن

(۱) DuPont

(۲) Thermo Nicolet

(۳) Carbonyl index

(۴) Absorbance

(۵) Universal testing machine

(۶) Galdabini

جدول ۲- مقادارهای OIT و OOT نمونه‌های پلی‌پروپیلنی تهیه شده.

کد اختصاری نمونه	OIT (min)	OOT (°C)
۰-۳۰	۶۰/۰	۲۲۲
۵-۳۰	۱۲/۶	۲۰۴
۱۰-۳۰	۱/۹	۲۰۱
۰-۳۵	۷۵/۱	۲۳۷
۵-۳۵	۱۴/۹	۲۰۸
۱۰-۳۵	۱۲/۱	۲۰۳

در کنار تسریع اکسایش پلیمر در حالت جامد، موجب تنزل پایداری گرمایی-اکسایشی آن حین فراوری در حالت مذاب می‌شود. در نتیجه، لازم است در کنار کنترل طول عمر پلیمر در حالت جامد، ایمنی فرایندی پلیمر در حالت مذاب حفظ شود. این کار با افزودن ضد اکسنده‌ها و کنترل نسبت ضد اکسنده به مشوق اکسایش، برای دستیابی به پایداری گرمایی-اکسایشی مطلوب در حالت مذاب، محقق می‌شود. OIT و OOT دو مشخصه‌ی مهم پایداری پلیمرها در برابر اکسایش گرمایی در حالت مذاب می‌باشند [۲۱]. مقادارهای اندازه‌گیری شده‌ی OIT و OOT نمونه‌ها در جدول ۲ ارائه شده‌اند. با توجه به شرایط متداول فراوری مذاب پلی‌پروپیلن، به منظور نیل به پایداری فرایندی مطلوب، در این پژوهش دستیابی به کم‌ترین OIT و OOT به ترتیب برابر با ۲۰۰ °C و ۱۰ min، هدف گذاری شد.

با مقایسه‌ی مقادارهای OIT و OOT نمونه‌های ۰-۳۰ و ۰-۳۵ در جدول ۲ می‌توان دید که افزایش غلظت ضد اکسنده هر دو مشخصه‌ی پلیمر را بهبود بخشیده و در نتیجه، موجب افزایش پایداری در برابر اکسایش گرمایی در حالت مذاب شده است. از سوی دیگر، داده‌های ارائه شده در این جدول نشان می‌دهند که افزایش غلظت ماده‌ی مشوق اکسایش، موجب تضعیف بسیار شدید پایداری گرمایی-اکسایشی پلیمر در حالت مذاب شده است؛ به طوری که با افزایش غلظت این افزودنی از مقدار صفر در نمونه‌ی ۰-۳۰ به ۰/۱ و ۰/۰۵ درصد، به ترتیب، در نمونه‌های ۰-۳۰ و ۰-۳۵، هر دو مشخصه‌ی OIT و OOT دچار کاهش چشمگیری شده‌اند. با مقایسه‌ی مقادارهای OIT و OOT نمونه‌های ۰-۳۵، ۵-۳۵ و ۱۰-۳۵

مورد مطالعه بریده شدند. همه آزمون‌های کشش در شرایط دمایی $25 \pm 2^\circ\text{C}$ و رطوبت نسبی $5\% \pm 40$ اجرا شدند. سرعت کشش برای نمونه‌هایی که افزایش طولی در نقطه‌ی شکست آن‌ها بیش‌تر از 100% بود، به میزان 500 mm/min و برای سایر نمونه‌ها 25 mm/min اختیار شد. فاصله‌ی بین فک‌های دستگاه معادل با 50 mm تنظیم شد. در مورد هر نمونه‌ی آزمایشی، پنج مرتبه آزمایش کشش انجام داده شد و میانگین نتیجه‌های به دست آمده گزارش شد. کمیت بدون بعد درصد استحکام کششی حفظ شده^(۱) که با علامت اختصاری S_r معرفی می‌شود، برای هر نمونه فیلم، از مقادارهای استحکام کششی آن، پیش از قرارگیری در آون (S_0) و پس از قرارگیری در آون (S_t)، مطابق با معادله‌ی زیر تعیین و گزارش شد.

$$S_r = \frac{S_t}{S_0} \times 100 \quad (2)$$

آزمون تعیین شاخص جریان مذاب^(۲) با استفاده از یک دستگاه MFI (ساخت شرکت تاپوانی گوتک، مدل GT-7100-MI) مطابق با استاندارد ASTM D1238 انجام شد. نمونه‌های فیلم مورد آزمایش، پیش از ریخته شدن به داخل سیلندر دستگاه، نخست با استفاده از یک قیچی به تکه‌های ریز بریده می‌شدند. اندازه‌گیری‌های MFI تحت بار $5/0 \text{ kg}$ و در دمای 190°C انجام شدند.

چگالی نمونه‌ها با استفاده از یک ستون گرادیان چگالی^(۳) و مطابق با استاندارد ASTM D1505 اندازه‌گیری شد. ستون یادشده نخست با محلول‌های گوناگونی از آب و ایزوپروپانول پر و با استفاده از گلوله‌های شیشه‌ای شناور با چگالی مشخص برسنجی شد. نخست، هر نمونه به مدت ۱۵ دقیقه در محلول $50/50$ درصد وزنی از آب و ایزوپروپانول خیسانده و سپس به آرامی به درون ستون وارد شد. پیش از خواندن چگالی، به مدت ۱۰ دقیقه به نمونه فرصت داده شد تا در داخل ستون و در ارتفاع مشخصی قراربگیرد. همه اندازه‌گیری‌های چگالی در دمای $25 \pm 2^\circ\text{C}$ انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

پایداری گرمایی-اکسایشی نمونه‌ها در حالت مذاب

همان‌گونه که در بخش مقدمه بیان شد به منظور تسریع تخریب پلیمر پس از طی عمر مفید آن و تولید فیلم‌های اکسازیبست تخریب پذیر، از مواد مشوق اکسایش استفاده می‌شود. این افزودنی‌ها

(1) Percentage of retained tensile strength

(3) Density gradient column

(2) Melt flow index

ی

۰-۳۰ و ۱۰-۳۵ پیش و پس از قرار گرفتن در آون با دمای °C ۹۰ به مدت ۶۷۲ ساعت، به ترتیب، در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده‌اند. در این شکل‌ها، نوارهای جذبی مشخصه‌ی پلی‌پروپیلن، یعنی ارتعاش‌های کششی پیوندهای C-H متعلق به گروه‌های متیل، متیلن و متیل، در بازه‌ی 2951 تا 2839 cm^{-1} ، ارتعاش خمشی پیوندهای C-H در 1458 و 1375 cm^{-1} ، ارتعاش خمشی گروه ایزوپروپیل در 1167 cm^{-1} و ارتعاش‌های خمشی خارج از صفحه‌ی پیوندهای C-H در گروه‌های استخلافی گوناگون وینیل در انتهای زنجیره در عددهای موجی 997 ، 972 ، 899 ، 840 و 808 cm^{-1} دیده می‌شوند [۱۹، ۲۰]. افزون بر این، طیف‌های نمایش داده شده در شکل ۳ تغییری در پیک جذبی گروه‌های کربونیل طی مدت قرار گرفتن نمونه در آون نشان نمی‌دهند که بیانگر به وقوع نپیوستن اکسایش گرمایی در نمونه‌ی ۰-۳۰، طی مدت یادشده می‌باشد. از سوی دیگر، طیف‌های ارایه شده در شکل ۴ رشد بسیار پیک جذبی یادشده را طی مدت قرار گرفتن نمونه در آون نشان می‌دهد که بیانگر شدت بالای تخریب گرمایی-اکسایشی در نمونه‌ی ۱۰-۳۵ می‌باشد. شایان ذکر است که جذب اولیه‌ی مربوط به گروه‌های کربونیل در طیف FT-IR این دو نمونه متعلق به گروه‌های کربونیل حاضر در ماده‌ی ضدآکسنده‌ی موجود در توده‌ی پلیمر می‌باشد. به منظور ارزیابی کمی سرعت تخریب نمونه‌های تهیه شده، میزان تغییر در شاخص کربونیل نمونه‌های مذکور از روی طیف FT-IR آن‌ها در زمان‌های گوناگون قرارگیری در آون محاسبه شد که نمودار مربوطه در شکل ۵ نشان داده شده است.

در پژوهش‌های بسیاری دیده شده است که شاخص کربونیل پلی‌پروپیلن در آزمون کهنه شدن در آون، نخست در یک دوره‌ی القا^(۱)، ثابت می‌ماند و سپس، به صورت نمایی افزایش می‌یابد که مقدار افزایش نمایانگر شدت واکنش اکسایش خود به خودی^(۲) در این پلیمر می‌باشد [۱۷، ۵]. در شکل ۵، برای نمونه‌ی ۱۰-۳۰، از نخستین قرارگیری نمونه در آون، رشد شاخص کربونیل دیده می‌شود که بیانگر نبود پایداری این نمونه در برابر اکسایش گرمایی در شرایط آزمایش می‌باشد. این رفتار را می‌توان به نسبت بالاتر غلظت ماده‌ی مشوق اکسایش به غلظت ضدآکسنده در این نمونه، نسبت به سایر نمونه‌ها، نسبت داد. در واقع، همان‌گونه که در شکل ۱ نشان داده شده

نیز دوباره چنین روندی دیده می‌شود. تأثیر منفی ماده‌ی مشوق اکسایش بر پایداری گرمایی-اکسایشی پلیمر در مورد پلی‌اتیلن پرچگال نیز گزارش شده است [۱۲]. در پژوهش یادشده‌افزودن تنها ۰/۰۵ درصد وزنی از مشوق اکسایش آهن (II) استتارات به پلی‌اتیلن پرچگال، OOT پلیمر را به میزان ۴۵ درجه‌ی سلسیوس کاهش داد. همچنین، با افزودن ۰/۰۵ درصد وزنی ماده‌ی مشوق اکسایش یادشده به نمونه‌ی پلیمر دارای ۰/۱ درصد وزنی ضدآکسنده‌ی فنلی ۱۰۱۰، مقدار OIT پلیمر نیز از ۴۵ دقیقه به ۲۳ دقیقه کاهش یافت. البته، با مقایسه‌ی این نتیجه‌ها و نتیجه‌های به دست آمده در این پژوهش می‌توان استنتاج نمود که تأثیر مخرب منگنز استتارات بر پایداری گرمایی پلی‌پروپیلن نسبت به تأثیر آهن استتارات بر پلی‌اتیلن پرچگال بسیار شدیدتر است. این تفاوت چشمگیر می‌تواند دو دلیل داشته باشد. اول این که پلی‌پروپیلن، به دلیل داشتن یک اتم هیدروژن نوع سوم در هر واحد تکرارشونده‌ی خود، نسبت به پلی‌اتیلن پایداری کم‌تری دارد و در نتیجه، در حضور یک ماده‌ی افزودنی مشوق اکسایش ناپایدارتر عمل می‌کند و دوم، همان‌گونه که در مراجع گوناگون گزارش شده است، تأثیر نمک‌های آلی منگنز بر پایداری گرمایی-اکسایشی پلیمر نسبت به نمک‌های آلی آهن بسیار شدیدتر می‌باشند [۱۳].

با توجه به معیارهای تعریف شده برای دستیابی به ایمنی فرایندی دلخواه براساس OOT و OIT، دیده می‌شود که به جز نمونه‌ی ۱۰-۳۰، تمام نمونه‌ها پایداری مورد نیاز را در شرایط فرایند مذاب پلیمر دارا می‌باشند. علت پایداری پایین‌تر نمونه‌ی یادشده نسبت به سایر نمونه‌ها این است که این نمونه بالاترین نسبت غلظت مشوق اکسایش به غلظت ضدآکسنده را در میان همه نمونه‌ها دارد.

پایداری گرمایی-اکسایشی نمونه‌ها در حالت جامد

فرآورده‌های اکسایش پلی‌پروپیلن دارای انواع گروه‌های کربونیل می‌باشند که حضور آن‌ها را می‌توان به سادگی با پیدایش نوار جذبی این گروه شیمیایی در بازه‌ی عدد موجی $1650-1840$ cm^{-1} در طیف FT-IR این پلیمر تشخیص داد [۲۳، ۲۲، ۱۷]. بنابراین، در این پژوهش سرعت پیشرفت اکسایش گرمایی فیلم‌های پلی‌پروپیلن در آزمون کهنه شدن در آون با استفاده از فناوری FT-IR مورد مطالعه قرار گرفت. به عنوان نمونه، طیف‌های FT-IR گرفته شده از دو نمونه

(۱) Induction period

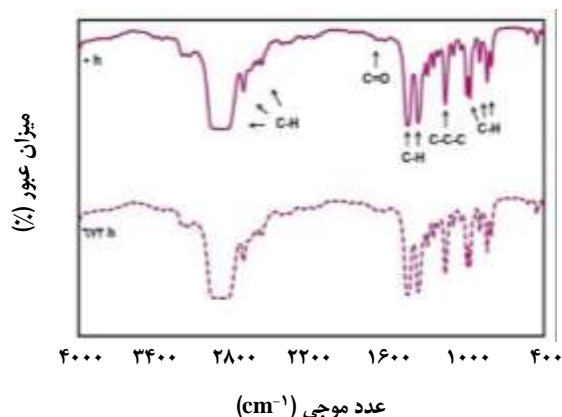
(۲) Auto-oxidation

است، بر اثر تغییر درجه‌ی اکسایش یک یون مگنز و برگشت آن

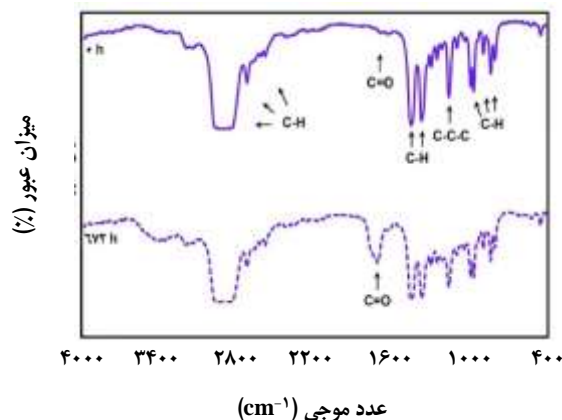
شکل ۵- تغییرهای شاخص کربونیل فیلم‌های پلی پروپیلنی به ازای مدت زمان قرار گرفتن در آون با دمای 90°C .

به حالت نخستین، دو مولکول هایدروپراکساید (ROOH) تجزیه می‌شوند و در توده‌ی پلیمر دو رادیکال آزاد پراکسی (ROO \cdot) و آلکوکسی (RO \cdot) تولید می‌شوند. رادیکال‌های تولید شده هر کدام به عنوان سرچشمه یک رشته واکنش تخریبی عمل می‌کنند و به این ترتیب، زنجیره‌های پلیمری بسیار بیش‌تری درگیر واکنش اکسایش می‌شوند. تأثیر عمیق حضور ماده‌ی مشوق اکسایش بر پایداری گرمایی-اکسایشی پلیمر در حالت جامد، در مورد پلی‌اتیلن پرچگال نیز گزارش شده است [۱۲]. در پژوهش یادشده با افزودن تنها ۰/۰۵ درصد وزنی از ماده‌ی مشوق اکسایش استنارات آهن (II) به پلیمر مذکور، رفتار اکسایشی پلیمر در آزمون کهنه شدن در آون در دمای 90°C ، به طور چشمگیری تغییر نمود، به طوری که نمونه‌ی دارای مشوق اکسایش، زمان القایی در این آزمون نشان نداد در حالی که نمونه‌ی بدون مشوق اکسایش زمان القایی برابر با ۱۶۸ ساعت نشان داده بود.

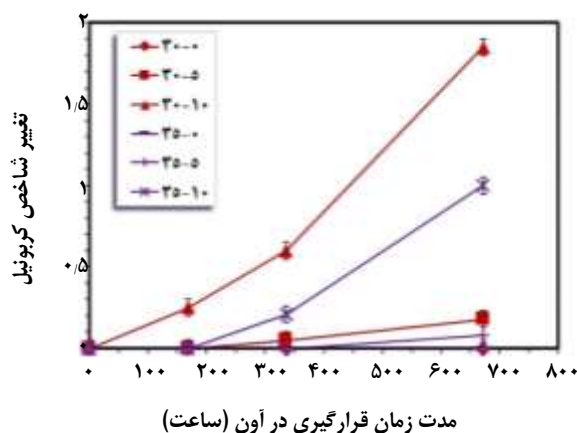
با توجه به این که در مقاله‌های گوناگونی، طول دوره‌ی القا در آزمون کهنه شدن در آون، به عنوان یک تخمین برای طول عمر مفید پلیمر در دمای آزمون منظور می‌شود، می‌توان انتظار داشت که نمونه‌ی ۱۰-۳۰ در شرایط واقعی مصرف نیز طول عمر بسیار کوتاهی داشته باشد و در نتیجه، نمی‌تواند مورد استفاده‌ی عملی قرار گیرد [۲۴، ۲۵]. در این جا شایان ذکر است که برای تعمیم نتیجه‌های آزمون‌های تخریب تسریع شده به شرایط واقعی مصرف فرآورده‌های پلیمری، کارهای پژوهشی زیادی در دنیا انجام شده است [۲۴-۲۶]. لیکن، پژوهش‌های یادشده، به دلیل متغیر و غیرقابل پیش‌بینی بودن شرایط واقعی مصرف پلیمرها، در عمل به یک پاسخ مشخص نرسیده‌اند و نتیجه‌های آن‌ها تنها به عنوان یک تخمین غیردقیق برای پیش‌بینی طول عمر مفید پلیمر می‌تواند مورد استفاده قرار بگیرد. از سوی دیگر، در آزمون‌های OIT و OOT دیده شد که نمونه‌ی ۱۰-۳۰، بدون کم‌ترین پایداری لازم برای فراوری مذاب نیز می‌باشد. در برابر، نمونه‌های ۰-۳۰ و ۰-۳۵ پس از یک ماه قرارگیری در آون، هیچ افزایشی در شاخص کربونیل نشان نمی‌دهند که بیانگر پایداری بسیار بالای این دو نمونه در برابر اکسایش در شرایط آزمایش و در نتیجه، طول عمر مفید بسیار بالای آن‌ها در شرایط



شکل ۳- طیف‌های FT-IR نمونه‌ی ۰-۳۰ پیش (طیف بالا) و پس (طیف پایین) از قرارگیری در آون با دمای 90°C به مدت ۶۷۲ ساعت.

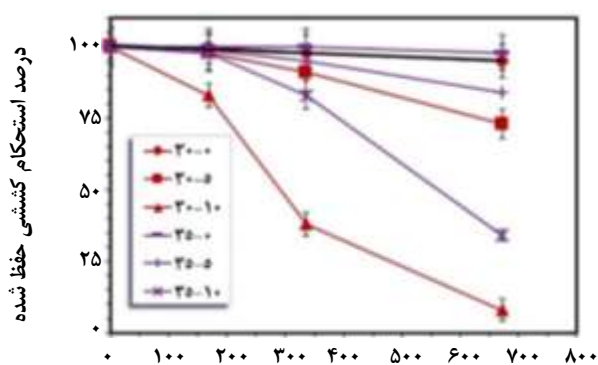


شکل ۴- طیف‌های FT-IR نمونه‌ی ۱۰-۳۵ پیش (طیف بالا) و پس (طیف پایین) از قرارگیری در آون با دمای 90°C به مدت ۶۷۲ ساعت.



مشوق اکسایش در این نمونه‌ها می‌باشد. در شکل ۵ دیده می‌شود که سه نمونه‌ی دیگر، یعنی، نمونه‌های ۳۰-۵، ۳۵-۱۰ و ۳۵-۱۰

از آن، دچار افت استحکام کششی می‌شوند. عمل ضدآکسند در پایداری پلیمر موجب ثابت ماندن استحکام کششی می‌شود و افت استحکام کششی نیز به دلیل وقوع واکنش گسست



شکل ۶- درصد استحکام کششی حفظ شده فیلم‌های پلی پروپیلن

به ازای مدت زمان قرار گرفتن در آون با دمای 90°C .

زنجیره‌های مولکولی پلیمر و در نتیجه، کاهش جرم مولکولی آن می‌باشد [۲۹]. افزون بر این، دیده می‌شود که نمونه‌های ۳۰-۵، ۳۰-۵، ۳۵-۱۰ و ۳۵-۱۰ طی ۱۶۸ ساعت (یک هفته‌ی) اولیه‌ی قرارگیری در آون استحکام کششی خود را حفظ نموده‌اند و پس از آن با سرعت‌های گوناگون، استحکام کششی خود را از دست داده‌اند. سرعت افت استحکام کششی، برای نمونه‌ی ۳۵-۱۰ بسیار بارزتر از سه نمونه‌ی دیگر است و این به معنای آن است که این نمونه، پس از یک دوره‌ی معین عمر مفید که در آن ویژگی‌های مکانیکی خود را حفظ می‌کند، می‌تواند به سرعت دچار تخریب گرمایی-اکسایشی شود. سرعت بالاتر اکسایش در این نمونه به دلیل نسبت بالاتر غلظت مشوق اکسایش به غلظت ضدآکسند در این نمونه، نسبت به سه نمونه‌ی دیگر است. از سوی دیگر، نمونه‌ی ۳۵-۱۰ یک افت بسیار جزئی تنها در آخرین بازه زمانی قرارگیری در آون نشان می‌دهد که این میزان پایداری، چنان که پیش‌تر بیان شد، به دلیل غلظت بالای ضدآکسند و عدم وجود ماده‌ی مشوق اکسایش در آن می‌باشد.

همچنین، با مقایسه‌ی روند تغییرهای استحکام کششی نمونه‌های ۳۵-۱۰ و ۳۰-۱۰، تأثیر منفی مگنزا استنارات بر پایداری گرمایی-

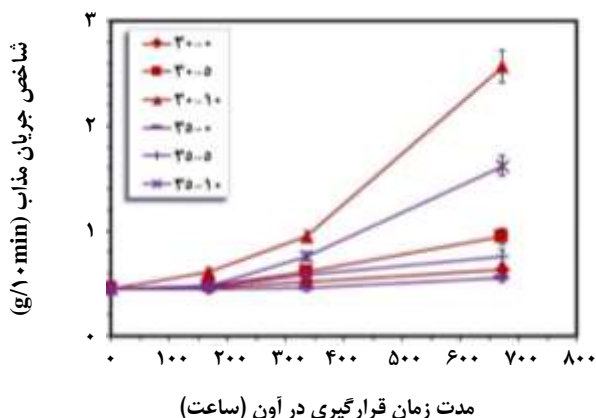
واقعی مصرف باشد. این پایداری گرمایی بالا که موجب می‌شود پلیمر بدون توانایی اکسایش گرمایی دلخواه برای استفاده به عنوان یک فراورده‌ی اکسایش تخریب پذیر باشد، به دلیل نبود ماده‌ی از الگوی مورد انتظار برای پلی پروپیلن پیروی کرده‌اند و پس از یک دوره‌ی القا که در آن پایدار مانده‌اند، دچار اکسایش شده‌اند. لیکن، از میان این سه نمونه، تنها در مورد نمونه‌ی ۳۵-۱۰ سرعت اکسایش چشمگیر می‌باشد که به دلیل نسبت بالاتر غلظت مشوق اکسایش به غلظت ضدآکسند در این نمونه، نسبت به دو نمونه‌ی دیگر است. این اکسایش سریع، چنان که پیش‌تر اشاره شد، می‌تواند منجر به افت سریع جرم مولکولی پلیمر و تشکیل گروه‌های آبدوست در سطح آن شود و به این ترتیب، دو شرط لازم برای تخریب زیستی پلیمر فراهم می‌شود.

با مقایسه‌ی رفتار متفاوت نمونه‌های ۳۰-۱۰ و ۳۵-۱۰ در آزمون کهنه شدن در آون، تأثیر عمیق ماده‌ی مشوق اکسایش بر پایداری گرمایی-اکسایشی پلیمر بیش‌تر نمایان می‌شود. در شکل ۵ دیده می‌شود که اختلاف میان غلظت‌های دو افزودنی ضدآکسند و مشوق اکسایش در نمونه‌ی ۳۰-۱۰ تنها به میزان ۰/۰۵ درصد وزنی نسبت به نمونه‌ی ۳۵-۱۰ کم‌تر است. همین میزان اضافه از ماده‌ی مشوق اکسایش در نمونه‌ی ۳۰-۱۰ موجب پایداری بسیار کم‌تر این نمونه نسبت به نمونه‌ی ۳۵-۱۰ شده است. در مورد پلی اتیلن پرچگال نیز تأثیر همانندی از ماده‌ی مشوق اکسایش گزارش شده است که پیش‌تر بدان اشاره شد [۱۲].

ویژگی‌های مکانیکی نهایی یک پلیمر به شدت وابسته به وجود نقطه‌های ضعف در توده‌ی پلیمر، مانند شکستگی زنجیره‌های مولکولی، می‌باشد و در نتیجه، پژوهشگران گوناگون از میزان تغییر این ویژگی‌ها، به عنوان معیار مناسبی برای ارزیابی وسعت تخریب در پلیمر، به ویژه در مرحله‌های اولیه‌ی تخریب، بهره برده‌اند [۲۷، ۲۸]. در این پژوهش، به منظور ارزیابی وسعت تخریب گرمایی-اکسایشی رخ داده در نمونه‌ها طی مدت قرارگیری آن‌ها در آون، بر روی آن‌ها آزمون کشش برای تعیین استحکام کششی، به عنوان یک ویژگی مکانیکی نهایی، انجام گرفت. در شکل ۶ نتیجه‌های آزمون‌های انجام شده، به صورت درصد استحکام کششی حفظ شده (S_r) برحسب زمان قرارگیری نمونه‌ها در آون، ارائه شده‌اند. همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود، غیر از نمونه‌ی ۳۰-۱۰ که از همان نخستین قرارگیری در آون، دچار کاهش چشمگیر استحکام کششی شده است، سایر نمونه‌ها برای یک دوره‌ی زمانی استحکام کششی خود را حفظ می‌کنند و پس

و مشوق اکسایش در نمونه‌ی ۱۰-۳۰ نسبت به نمونه‌ی ۱۰-۳۵ و به عبارت دیگر نسبت بالاتر غلظت مشوق اکسایش به غلظت ضد اکسنده در نمونه‌ی ۱۰-۳۰ می‌باشد.

و سرانجام تبلور بیش تر پلیمر می‌شود، روی زنجیره‌های این پلیمر گروه‌های دارای اکسیژن تشکیل می‌شوند. افزایش بلورینگی، به دلیل بالاتر بودن چگالی فاز بلورین نسبت به فاز بی‌شکل



شکل ۷ - شاخص جریان مذاب فیلم‌های پلی پروپیلنی برحسب مدت زمان قرار گرفتن در آون با دمای ۹۰ °C.

و نیز تشکیل گروه‌های اکسیژن دار روی زنجیره‌های مولکولی مولکولی، به دلیل جرم اتمی بالاتر اکسیژن نسبت به اتم‌های سازنده‌ی زنجیره‌های پلی پروپیلن، موجب افزایش چگالی پلیمر می‌شوند [۳۳، ۳۲، ۲۹]. از این رو، می‌توان مقدار تغییر چگالی نمونه‌ها را به میزان این تغییرهای ساختاری پلیمر حین تخریب گرمایی-اکسایشی مرتبط ساخت. در شکل ۸ نتیجه‌های اندازه‌گیری‌های چگالی نمونه‌ها طی مدت قرارگیری آن‌ها در آون نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که در شکل ۸ دیده می‌شود، روند تغییرهای چگالی همه نمونه‌ها، به غیر از نمونه‌ی ۱۰-۳۰، همانند هم و شامل یک مرحله‌ی وقفه‌ی اولیه و یک مرحله افزایش تدریجی می‌باشد. مرحله‌ی وقفه برای نمونه‌ی ۱۰-۳۰ دیده نمی‌شود و این نمونه از همان دوره‌ی اولیه‌ی قرارگیری در آون دچار افزایش چگالی و در واقع، متحمل تغییرهای ساختاری ذکر شده در بالا شده است. این مشاهده دوباره پایداری ضعیف این نمونه را برای استفاده‌ی عملی منعکس می‌نماید. نمونه‌ی ۱۰-۳۵، پس از طی دوره‌ی وقفه‌ی اولیه، میزان افزایش چگالی چشمگیرتری نسبت به سایر نمونه‌ها نشان می‌دهد. به این

اکسایشی پلیمر قابل درک است. اختلاف رفتار دو نمونه‌ی یادشده که در شکل ۵، در نحوه‌ی تغییرهای شاخص کربونیل نیز مشاهده شد، به دلیل اختلاف کم‌تر میان غلظت‌های دو افزودنی ضد اکسنده شاخص جریان مذاب (MFI) که با واحد $g/10 \text{ min}$ بیان می‌شود به صورت مقدار ماده مذابی تعریف می‌شود که در مدت زمان ۱۰ دقیقه، تحت یک بار معین، در دمای مشخص، از یک سیلندر با اندازه‌های مشخص خارج می‌شود [۳۰]. این شاخص وابسته به گرانشی پلیمر است و در صورتی که ساختار شیمیایی، معماری مولکولی، ریزساختار و توزیع جرم مولکولی یک پلیمر ثابت بماند، MFI تنها تابعی از جرم مولکولی آن می‌باشد. در واقع، برای یک نوع پلیمر مشخص، MFI بالاتر، به معنای گرانشی کم‌تر و متناظر با جرم مولکولی پایین‌تر می‌باشد [۳۱]. در این پژوهش به منظور ارزیابی شدت کاهش جرم مولکولی ناشی از اکسایش گرمایی، MFI نمونه‌ها طی مدت قرارگیری آن‌ها در آون اندازه‌گیری شد. در شکل ۷ نتیجه‌های این اندازه‌گیری‌ها، به صورت MFI برحسب زمان قرارگیری در آون ترسیم شده‌اند. در این شکل دیده می‌شود که MFI تمام نمونه‌ها به غیر از نمونه‌ی ۱۰-۳۰، پس از قرارگیری در آون، نخست برای یک دوره‌ی زمانی ثابت می‌ماند و سپس رشد می‌کند. لیکن، نمونه‌ی ۱۰-۳۰ از همان دوره‌ی اولیه قرارگیری در آون، افزایش MFI را تجربه کرده است. مطابق با توضیح‌های بالا، در اینجا افزایش MFI، ناشی از کاهش گرانشی است که به نوبه‌ی خود، به دلیل افت جرم مولکولی پلیمر رخ داده است. به این ترتیب، روند شکست زنجیره‌های پلیمری در نمونه‌ی ۱۰-۳۰ در همان دوره‌ی اول قرارگیری این نمونه در آون آغاز شده است. لیکن، در سایر نمونه‌ها، این پدیده پس از یک دوره‌ی وقفه رخ داده است. در نتیجه، نتیجه‌های آزمایش‌های اخیر نیز موید این واقعیت است که نمونه‌ی ۱۰-۳۰، به دلیل نسبت بیش از حد غلظت مشوق اکسایش به غلظت ضد اکسنده، فاقد پایداری لازم برای استفاده‌ی عملی می‌باشد. در میان سایر نمونه‌ها، سرعت افزایش MFI پس از دوره‌ی اولیه‌ی وقفه، در نمونه‌ی ۱۰-۳۵ بارزتر از سایرین می‌باشد که نشان می‌دهد این نمونه می‌تواند پس از طی یک دوره‌ی عمر مفید، با سرعت چشمگیری متحمل واکنش‌های شکست زنجیره‌ای و کاهش جرم مولکولی شود که یکی از پیش شرط‌های تخریب زیستی می‌باشد.

بر اثر اکسایش گرمایی پلی پروپیلن، همزمان با گسست زنجیره‌های مولکولی در فاز بی‌شکل این پلیمر که موجب افزایش تحرک آن‌ها

شده است. به عبارت دیگر، نمونه‌ی ۱۰-۳۵، پس از سپری شدن عمر مفیدش، با سرعت بیش‌تری نسبت به سایر نمونه‌ها برای تخریب زیستی مهیا می‌شود.

میزان این تأثیر با افزایش نسبت غلظت‌های ماده‌ی مشوق اکسایش به ضداکسنده در پلیمر تشدید می‌شود.

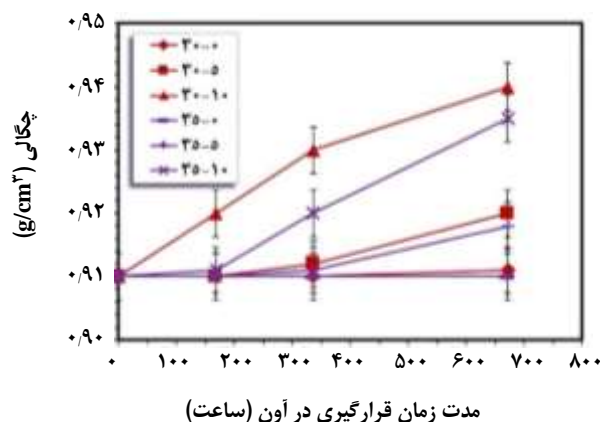
سرانجام، فرمولاسیونی بهینه برای تهیه‌ی یک فراورده‌ی اکسازیسیت تخریب پذیر، دارای ۰/۳۵ درصد وزنی از ضداکسنده و ۰/۱ درصد وزنی از ماده‌ی مشوق اکسایش در پلیمر به دست آمد. انتظار می‌رود که فراورده‌ی یادشده افزون بر برخورداری از پایداری در زمان فراوری مذاب و در طول دوره‌ی عمر مفید خود، بتواند پس از دور ریخته شدن به سرعت دچار اکسایش گرمایی شده، برای تخریب زیستی نهایی آماده شود.

فهرست نمادها

OOT	دمای آغاز اکسایش گرمایی، °C
OIT	زمان القای اکسایش، min
ΔCI	میزان تغییر در شاخص کربونیل،
S _r	درصد استحکام کششی حفظ شده،

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۲۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۴/۱۰

ترتیب، می‌توان استنتاج نمود که این نمونه، پس از دوره‌ی وقفه، با سرعت بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها دچار شکست مولکولی و تشکیل گروه‌های آلدوست اکسیژن دار روی زنجیره‌هایش



شکل ۸ - چگالی فیلم‌های پلی پروپیلنی برحسب مدت زمان قرار گرفتن در آون با دمای ۹۰°C

نتیجه‌گیری

با توجه به نتیجه‌های به دست آمده می‌توان استنتاج نمود که منگنز استارات، به عنوان یک ماده‌ی مشوق اکسایش، می‌تواند کارایی ضداکسنده‌ی فنلی ۱۰۱۰ را در پایدارسازی گرمایی-اکسایشی پلی پروپیلن، در هر دو حالت مذاب و جامد، کاهش دهد. البته، این تأثیر منفی در حالت مذاب چشمگیرتر است. همچنین،

مراجع

- [1] Monji P., Jahanmardi R., Mehranpour M., Preparation of Melamine-Grafted Graphene Oxide and Evaluation of its Efficacy as a Flame Retardant Additive for Polypropylene, *Carbon Lett.*, **27(1)**: 81-89 (2018).
- [2] Shahvazian M., Ghaffari M., Azimi H., Jahanmardi R., Effects of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Flame Retardation and Thermal Stabilization Performance of Phosphorus-Containing Flame Retardants in Polypropylene, *Int. Nano Lett.*, **2**: 27 (2012).

[۳] زاهدی، رویا؛ افشار طارمی، فرامرزی؛ نکومنش حقیقی، مهدی؛ جم جاه، رقیه، مروری بر نسل‌های گوناگون

کاتالیست‌های زیگلر - ناتا و اجزای تشکیل دهنده آن‌ها برای پلیمریزاسیون پروپیلن، نشریه شیمی و مهندسی

شیمی/ایران، **۳۶(۴)**: ۱ تا ۵۸ (۱۳۹۶).

- [4] Ambrogi V., Cerruti P., Carfagna C., Malinconico M., Marturano V., Perrotti M., Persico P., [Natural Antioxidants for Polypropylene Stabilization](#), *Polym. Degrad. Stab.*, **96(12)**: 2152-2158 (2011).
- [5] Ghaemy M., Fruzandeh S., [Synergistic Effects of Some Phosphites Antioxidants Used in Polypropylene Stabilization](#), *Iran. Polym. J.*, **8(1)**: 51-59 (1999).
- [6] Bagheripour-Asl M., Jahanmardi R., Tahermansouri H., Forghani E., [Evaluation of Thymolphthalein-Grafted Graphene Oxide as an Antioxidant for Polypropylene](#), *Carbon Lett.*, **25(1)**: 60-67 (2018).
- [7] ثابت زاده، مریم؛ باقری، روح الله؛ معصومی محمود، تهیه و بررسی ویژگی‌های آمیخته‌های پلی‌اتیلن سبک-نشاسته گرمانرم؛ قسمت اول: اثر سازگارکننده PE-g-MA بر خواص مکانیکی و رفتار جریان، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۲(۴)**: ۵۹ تا ۶۹ (۱۳۹۲).
- [8] Albertsson A.C., Karlsson S., [The Three Stages in Degradation of Polymers - Polyethylene as a Model Substance](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **35(5)**: 1289-1302 (1988).
- [9] Albertsson A.C., Karlsson S., [Biodegradable Polymers and Environmental Interaction](#), *Polym. Eng. Sci.*, **38** (8): 1251-1253 (1998).
- [10] Ammala A., Bateman S., [An Overview of Degradable and Biodegradable Polyolefins](#), *Polym. Degrad. Stab.*, **36(8)**: 1015-1018 (2011).
- [11] Fontanella S., Bonhomme S., [Comparison of the Biodegradability of Various Polyethylene Films Containing Pro-Oxidant Additives](#), *Polym. Degrad. Stab.*, **95(6)**: 1011-1021 (2010).
- [12] Mohammadhosseini M., Jahanmardi R., [Investigating Effect of Ferric Stearate on Stabilization Efficiency of a Phenolic Antioxidant During Thermal Oxidation of Polyethylene](#), *Iran. Polym. J.*, **23(10)**: 801-807 (2014).
- [13] Antunes M.C., Agnelli J.A.M., Babetto A.S., Bonse B.C., Bettini S.H.P., [Abiotic Thermo-Oxidative Degradation of High Density Polyethylene: Effect of Manganese Stearate Concentration](#), *Polym. Degrad. Stab.*, **143**: 95-103 (2017).
- [14] Roy P.K., Singh P., Kumar D., Rajagopal C., [Manganese Stearate-Initiated Photo-Oxidative and Thermo-Oxidative Degradation of LDPE, LLDPE and Their Blends](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **117(1)**: 524-533 (2010).
- [15] Osawa Z., Kurisu N., Nagashima K., Nakano K., [The Effect of Transition Metal Stearates on the Photodegradation of Polyethylene](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **23(12)**: 3583-3590 (1979).
- [16] Subramaniam M., Sharma S., Gupta A. Abdullah N., [Enhanced Degradation Properties of Polypropylene Integrated with Iron and Cobalt Stearates and its Synthetic Application](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **135(12)**: 46028 (2018).
- [17] Karami N., Jahanmardi R., [Evaluation of Effects of Thymolphthalein on Thermooxidative Stability of Polypropylene](#), *Polyolefins J.*, **4(1)**: 79-86 (2017).

- [18] Jahanmardi R., Pourattar P., Soleimani H., Shohani N., [Effects of Thymolphthalein on Thermo-Oxidative Stability of High Density Polyethylene in Melt and Solid States](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **36(2)**: 39-48 (2017).
- [19] Chavoshi N., Jahanmardi R., [Chemical Functionalization of Graphene Oxide by a Hindered Amine Stabilizer and Evaluation of the Product as a UV-Stabilizer for Polypropylene](#), *Fuller. Nanotub. Car. N.*, **27(1)**: 1-9 (2019).
- [20] Morrison R.T., Boyd R.N., "Organic Chemistry", Pearson Education Incorporation, New Jersey (1992).
- [21] Jahanmardi R., Assempour H., [Effects of Galbanic Acid on Thermal and Thermo-Oxidative Stabilities of LLDPE](#), *Iran. Polym. J.*, **17(10)**: 799-806 (2008).
- [22] Liu G., [Grafting Copolymerization of Cationic Vinyl Monomer with Quaternary Ammonium Groups onto Polypropylene](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **34(2)**: 17-23 (2015).
- [23] Li J., Yang R., Yu J., Liu Y., [Natural Photo-Aging Degradation of Polypropylene Nanocomposites](#), *Polym. Degrad. Stab.*, **93(1)**: 84-89 (2008).
- [24] Tochacek J., Vratnickova Z., [Polymer Life-Time Prediction: The Role of Temperature in UV Accelerated Ageing of Polypropylene and Its Copolymers](#), *Polym. Test.*, **36**: 82-87 (2014).
- [25] Rosales-Jasso A., Allen N.S., Sasaki, M., [Evaluation of Novel 4,4-dimethyloxazolidine Derivatives as Thermal and UV Stabilisers in Linear Low Density Polyethylene \(LLDPE\) Film](#), *Polym. Degrad. Stab.*, **64(2)**: 277-287 (1999).
- [26] Yang X., Ding X., [Prediction of Outdoor Weathering Performance of Polypropylene Filaments by Accelerated Weathering Tests](#), *Geotext Geomembranes*, **24** (2): 103-109 (2006).
- [27] Rabek J.F., "Polymer Photodegradation: Mechanisms and Experimental Methods", Chapman & Hall, London (1995).
- [28] Roy P.K., Surekha P., Rajagopal C., Chatterjee S.N., Choudhary V., [Studies on the Photo-Oxidative Degradation of LDPE Films In The Presence of Oxidised Polyethylene](#), *Polym. Degrad. Stab.*, **92(6)**: 1151-1160 (2007).
- [29] Jahanmardi R., Assempour H., [Study on the Effect of Galbanic Acid on Photo-Oxidative Degradation of Linear Low Density Polyethylene \(LLDPE\) Films](#), *e-Polymers*, **8(1)**: 156 (2008).
- [۳۰] زاهدی، رویا؛ افشار طارمی، فرامرزی؛ نکومنش حقیقی، مهدی؛ جم جاه، رقیه، [تأثیر الکترون دهنده‌های بیرونی نوین اتری و سیلانی رایج بر کاتالیست‌های نسل چهارم زیگلر-ناتا برای پلیمریزاسیون پروپیلن](#)، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۶(۳)**: ۲۱ تا ۳۹ (۱۳۹۶).
- [31] Meng X., Gong W., Xin Z., Cai Z., [Study on the Antioxidant Activities of Benzofuranones in Melt Processing of Polypropylene](#), *Polym. Degrad. Stab.*, **91(12)**: 2888-2893 (2006).
- [32] Akay G., Tincer T., Ergoz H.E., [A Study of Degradation of Low Density Polyethylene under Natural Weathering Conditions](#), *Eur. Polym. J.*, **16(7)**: 601-605 (1980).

- [33] Roy P.K., Surekha P., Rajagopal C., Chatterjee S.N., Choudhary V., [Effect of Benzil and Cobalt Stearate on the Aging of Low-Density Polyethylene Films](#), *Polym. Degrad. Stab.*, **90(3)**: 577-585 (2005).