

سینتیک تخریب حرارتی پلی پروپیلن ایزوتاکتیک در حضور و غیاب آنتی اکسیدان B215 (ایرگانوکس ۱۰۱۰/ ایرگافوس ۱۶۸ (۱:۲))

چکیدہ

تخریب حرارتی پلی پروپیلن ایزوتاکتیک (I-PP) در حضور و غیاب غلظتهای متفاوت از B₂₁₅ انجام گرفته است. از روش ویسکومتری برای مطالعه رفتار تخریبی پلیمر استفاده شده است و همچنین از یک مدل سینتیکی برای پیش بینی ثابتهای سرعت واکنش تخریب استفاده شده است. خواص تخریب حرارتی این پلیمر توسط روش کالریمتری روبشی دیفرانسیلی (DSC) و شاخص جریان مذاب (MFI) مطالعه شده است. نتایج تجربی نشان می دهد که حضور B215 سرعت واکنش تخریب پلی پروپیلن را به طور چشمگیری کاهش می دهد. همچنین مشاهده شده است که سرعت تخریب پلیمر در اتمسفر هوا نسبت به اتمسفر نیتروژن دارای مقدار بزرگتری است.

کليد واژه

تخريب حرارتی، پلی پروپيلن ايزوتاکتيک، پايدارکننده، ثابت سرعت، ويسکوزيته

۱ – مقدمه

تولید سپر ماشین استفاده می شود. بازیافت مکانیکی پلی پروپیلن بطور روزمره و بوسیله ذوب کردن وسایل از کار افتاده پلی پروپیلنی و فرایند اکستروژن انجام می گیرد. عیب این روش در این است که با افزایش تعداد مراحل بازیافت پلی پروپیلن (PP) از جمله پلیمرهای پر کاربرد در ساخت انواع لوازم و همچنین مورد استفاده در صنایع مهندسی به شمار می رود. از این پلیمر به طور گسترده ای در تولید ظروف بسته بندی انعطاف پذیر و در صنایع خودروسازی در

در یک بازه زمانی، خواص پلیمر بازیافت شده دچار ضعف شده و کارآیی اولیه خودش را از دست میدهد. در سالهای اخیر مقالات گوناگونی در ارتباط با تخریب حرارتی پلی اتیلن (PE) و پلی پروپیلن (PP) منتشر شده است. چرا که این دو پلیمر اجزای اصلی زباله های پلاستیکی به شمار می روند [1–4].

امروزه تخريب اكسايشي- حرارتي يلي اولفين ها به يك موضوع رايج تبديل شده است. دليل اين امر وجود اهميت در هر دو دیدگاه بنیادی و کاربردی این فرایند است اکثر کارهای انجام گرفته اختصاص به درک مکانیسم درگیر در این پدیده و همچنین شناسایی گونه های شیمیایی تولید شده از طریق این فرایند [۶] و یا پی بردن به سینتیک واکنش انجام شده دارند. به طوری که در دهه های اخیر تلاشهای فراوانی براي برازش كمّي عمليات ساختي اكسيژن [٧-١٠] و تحول نشر کمیلومینسانس در طول مدت فرایند، انجام گرفته است ولى متاسفانه با موفقيت همراه نبوده است [11 و ١٢]. اين تلاشها با استفاده از مدلهای سینتیکی ناهمگن که برای پیش بيني خواص مورفولوژيكي ساختار شبه بلوري مواد بويژه پلي اتیلن و یلی پروییلن به کار گرفه شده است. در میان روشهای موجود، مدل سلينا (Celina) قادر به توصيف رفتار سينتيكي کمیلومیاسانس ثبت شده در طول مدت فرایند تخریب حرارتی (I-PP) از همان مرحله اول تا مراحل اکسیداسیون پیشرفته می باشد.

اخیرا ما نتایج خود را با تکیه بر این مدل و با کمک آنالیز طیف سنجی نور نشری، در طول مدت فرایند اکسیداسیون I-PP تهیه کرده ایم [۱۳] که بطور همزمان با کل نور نشر شده در طول مدت حرارت دهی اندازه گیری شده است. در واقع دریافته شده است ویژگی های طیفی ویژه، به هر دوره سینتیکی می تواند ارتباط داشته باشد. از طرف دیگر آنالیز طیفی به کار گرفته می شود تا گونه های اصلی نشر کننده در هر مرحله از تخریب شناسایی شوند. اگرچه متاسفانه شدت کم نشر کمیلومینسانس در تمام مدت فرایند، و بویژه در مراحل بسیار ابتدایی اکسیداسیون حرارتی امکان دستیابی به طیفهای با کیفیت بالا را از ما سلب می کند. بنابراین

نشرکننده های نوری اولیه در این روش قابل تجزیه و تحلیل نیستند. بنابراین مطالعه ماهیت مورفولوژیکی و ریزساختاری نواحی که فرایند اکسیداسیون در آنها در همان مراحل اولیه صورت می گیرد بایستی با استفاده از روشهای دیگری بررسی شود.

با در نظر گرفتن این واقعیت که هیدرو پر کسیدها گونه های اصلی در گیر در فرایند اکسیداسیون حرارتی هستند و با بررسی های به عمل آمده از نواحی اکسید شده با استفاده از میکروسکوپ و تصویربرداری کمیلومینسانس، نشان داده شده است که واکنش آغازی در سطح مشتر ک فاز بی شکل و نواحی بلورین شکل می گیرد [۱۴]. با این وجود، ماهیت ریز ساختاری دقیق واحدهای زنجیری تخریب شده در ابتدای فرایند که عامل اصلی خصوصیت ناهمگنی در تمام طول مدت فرایند تخریب به شمار می رود هنوز به طور دقیق شناخته نشده است. مقالات اخیر بر تجزیه و تحلیل پدیده شناخته فرایند تخریب در ارتباط با روشهای بررسی مختلف تاکید دارند [۱۵ و ۱۶]. روشهای متداولی که برای این منظور استفاده می شوند شامل SC و AGT هستند که برای مطالعه رفتار حرارتی کامپوزیت های پلیمری به کار می روند [۷۲– [۱۹]

هدف اصلی این کار بررسی نقش پایدار کننده روی رفتار تخریبی پلی پروپیلن در غلظت های متفاوت از پایدار کننده و یافتن بهترین غلظت پایدار کننده برای پایداری حرارتی پلیمر می باشد. سینتیک تخریب توسط روش ویسکومتری مطالعه شده است. یک مدل سینتیکی برای تعیین ثابت سرعت تخریب به کار گرفته شده است. ضرایب و انرژی اکتیواسیون از روی ثابتهای سرعت محاسبه شده اند. رفتار تخریب حرارتی پلیمر با استفاده از روش کاریمتری روبشی دیفرانسیلی (DSC) و شاخص جریان مذاب (MFI) مطالعه شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

پلی پروپیلن ایزوتاکتیک، با گرید FI-160 و ایزوتاکتیسیته (%99) و شاخص جریان مذاب (MFI) 17.3 dg/min (MFI از شرکت پلی نار ایران خریداری شده و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفته است. پایدار کننده B215 محصول شرکت Ciba کشور سوئد به عنوان یک پایدارکننده استفاده شده است که حاوی Irganox 1010 به عنوان آنتی اکسیدان اول و Irgaphos 168 به عنوان آنتی اکسیدان دوم و با نسبت ا به ۲ می باشد. متانول و دکالین ساخت شرکت Merck آلمان به عنوان حلال استفاده شده است.

۲-۲- آماده سازی نمونه ها

برای بررسی نقش پایدار کننده روی رفتار تخریبی پلی پروپیلن، غلظتهای متفاوت از پایدار کننده (۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ تهیه شد و سپس محصولات بدست آمده در متانول حل شد و با ۲۰۰ گرم از پلی پروپیلن خالص مخلوط شد. محصول نهایی داخل یک ظرف تمیز ریخته شد و در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و در شرایط خلاء خشک شد تا برای مطالعه رفتار تخریبی آماده شود.

۲-۳-۲ اندازه گیری ویسکوزیته ذاتی به منظور مقایسه تغییرات وزن مولکولی در طول مدت تخریب این کمیت با استفاده از یک ویسکومتر (Setavic)

Kinematic) اندازه گیری شد. در این روش نمونه های تخریب شده در زمانهای متفاوت، استفاده شد تا محلولهای ۱۰ گرو بر لیتری تهیه شود. ویسکوزیته های نسبی و ویژه (η_{sp}, η_r) با استفاده از روابط زیر محاسبه شد:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$
(1)
$$\eta_{sp} = \eta_r - 1$$
(2)

به طوریکه t و to به ترتیب زمان عبور محلول پلیمری و حلال خالص می باشند. ویسکوزیته ذاتی از روی اندازه گیری شیب و با استفاده از رابطه هاگینز (Huggins) تعیین می شود [11].

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c \tag{3}$$

در این رابطه c عبارت از غلظت محلول پلیمر بر حسب گرم بر دسی لیتر، p_{sp}/c ویسکوزیته کاهش یافته و k، ثابت هاگینز می باشد.[ŋ] همان ویسکوزیته ذاتی است که از روی p_{sp}/c وقتی که c به سمت بینهایت میل می کند اندازه گیری می شود. همچنین وزن مولکولی متوسط ویسکوزیته، M_v از طریق رابطه مار ک–هووینک به ویسکوزیته ذاتی ارتباط دارد [۲۱]:

$$M = \left(\frac{[\eta]}{k}\right)^{\frac{1}{\alpha}} \tag{4}$$

به طوری که α و k ثابتهای مارک – هووینک در دمای aeo.8 and $k=10 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$. مقىدار mto°C هستند[۲۲]. مقىدار تخريب پليمر را می توان با استفاده از رابطه زير نشان داد: تخريب پليمر $(\eta_{or} - \eta_{r})/\eta_{or}] = (\%)$ ويسکوزيته نسبی کاهش يافته به طوری که η_{or} ويسکوزيته نسبی اوليه می باشد.

۲-۳-۳ کالریمتری روبشی دیفرانسیلی (DSC) منحنی های DSC با استفاده از یک کالریمتر مدل Setaram 29 DSC مجهز به یک وسیله خنک کننده ثبت شده است. نمونه ها به اندازه های کوچک برش داده شد و در ظرف الومینیومی قرار داده شد. سپس ظرف حاوی نمونه در ۱۴۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد.

۲-۳-۴ شاخص جریان مذاب (MFI) آزمایشات MFI با استفاده از یک ابزار سنجش جریان مذاب ساخت شرکت Chest انجام شد.

۳- نتایج و بحث

تخریب پلی پروپیلن در ۱۴۰ درجه سانتی گراد با استفاده از روش ویسکومتری بررسی شده است. در شکل ۱ درصد ویسکوزیته نسبی کاسته برای پلی پروپیلن خالص در اتمسفر هوا به صورت تابعی از زمان تخریب رسم شده است.



شکل ۱– کاهش درصد ویسکوزیته ظاهری PP خالص نسبت بـه زمـان تخریب در ℃۱۴۰ در اتمسفر اکسیژن ــهـ و نیتروژن ــ∎ـ

می توان مشاهده کرد که درصد ویسکوزیته نسبی کاسته در طول مدت مرحله آغازي به طور نمايي افزايش مي يابد و سیس با یک سرعت کمتری و در یک بازه زمانی گسترده تر کاهش می یابد. این تنها نتیجه ای از این واقعیت است که یلی پروییلن یک یلیمر شبه بلوری است و تخریب یلیمر در نواحي بي شكل انجام مي گيرد، بنابراين افزايش نـواحي بـي شكل منجر به يك درصد ثابتي از درضد ويسكوزيته ظاهري مي شود. همچنين مي توان گفت كه يك رقم ثابتي از گسستگی زنجیر در یک مجموعه از مولکولهای طویل، منجر به یک کاهش نسبی در ویسکوزیته می شود که نسبت به مقدار به دست آمده برای مجموعه مشابه برای زنجیرهای کوتاه دارای مقدار بزرگتری است [۲۰]. در مطالعه تجربی اثر اکسیژن روی تخریب، همچنین آزمایشات در اتمسفر نیتروژن انجام شد. نتایج در شکل ۱ آورده شده است که نشان میدهد که حذف اکسیژن از محیط واکنش بر سرعت واکنش تخریب تاثیر می گذارد. از طرف دیگر اکسیژن یکی

از عوامل اصلی تشکیل هیدروپرکسیدها به شمار می رود که موجب تخریب پلیمر می شوند. در غیاب اکسیژن، زنجیر پلیمر قادر به تشکیل حلقه های هیدروپرکسید نبوده و در نتیجه زنجیر پلیمر گسسته نمی شود.

۳-۲- تخریب پلی پروپیلن/پایدار کننده

تستکیل کامپوزیتهای بر پایه پلی پروپیلن و پایدار کننده (B215) به منظور تقویت پایداری پلی پروپیلن بسیار نتیجه بخش است. برای بررسی نقش غلظت پایدار کننده روی رفتار تخریبی PP/ B₂₁₅ در غلظتهای متفاوت از پایدار کننده با استفاده از روش ویسکومتری بررسی شده است. در شکل ۲ درصد ویسکوزیته نسبی کاسته پلی پروپیلن و پلی پروپیلن/پایدار کننده در اتمسفر اکسیژن و برحسب زمان تخریب دردمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد رسم شده است.



مطابق با نتیجه نشان داده شده در شکل ۲، یافته شده است که تغییرات ویسکوزیته نسبی کاسته پلی پروپیلن نسبت به پلی پروپیلن حاوی پایدارکننده بزرگتر است که نتایج متفاوتی را نشان می دهد. با توجه به این شکل، می توان مشاهده کرد که ترکیب مطالعه شده یک کارایی پایداری بزرگتری را نسبت به پلیمر خالص نشان می دهد. شکل ۲ نشان می دهد که تغییرات ویسکوزیته نسبی کاسته همزمان با افزایش غلظت پایدارکننده از ۵۰۰ppm به ۲۰۰۰pکاهش می یابد اما تغییرات ویسکوزیته نسبی کاسته پلی پروپیلن حاوی

۲۰۰۰ppm از پایدار کننده نسبت به کامپوزیت حاوی ۱۵۰۰ppm از آن کمتر است. این نتایج نشان می دهد که B215 دارای یک اثر بازدارندگی روی فرایند اکسایش حرارتی پلیمر دارد و پلی پروپیلن دارای پایداری حرارتی کمتری نسبت به PP/B215 می باشد. در میان نمونه های که مورد بررسی قرار گرفته است، کامپوزیتهای حاوی ۱۵۰۰ppm از پایدار کننده دارای بیشترین مقدار پایداری حرارتی هستند.

MFI - مطالعه پدیده تخریب بوسیله نتایج

ما از نتایج MFI برای نشان دادن رفت ار تخریبی PP و PP/B215 استفاده کردیم. حدود سیالیت دارای یک ارتباط متقابل با جرم مولکولی پلیمر است. از طرف دیگر با کاهش جرم مولکولی پلیمر، حد سیالیت پلیمر افزایش می یابد. داده های MFI برای PP خالص در اتمسفر نیتروژن و PP خالص، PP/B215 ر اتمسقر هوا و در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد در شکل ۳ نشان داده شده است. می توان از این شکل مشاهده کرد که در اتمسفر نیتروژن، حد سیالیت PP خالص مشاهده کرد که در اتمسفر نیتروژن، حد سیالیت PP خالص این کمیت از 17.4 به 17.5 افزایش می یابد در حالیکه در هوا، بنابراین، پلیمر در اتمسفر نیتروژن پایدارتر است. نتایج شکل ۳ نشان می دهد که حد سیالیت PP/B215 کمتر از PP خالص است، بنابراین پایداری PP/B215 نسبت به PP خالص جالص است. بنابراین پایداری PP/B215 نسبت به PP خالص



شکل ۳- منحنی MFI در ۱۴۰ درجه سانتی گراد برای PP در اتمسفر نیتروژن

_ اتمسفر اکسیژن ___ و برای pp/500ppm B_{215 ____ ___}

pp/1000ppm $B_{215,-*-}$ pp/1500ppm B_{215} and _---.pp/2000ppm B_{215}

DSC مطالعه تخریب پلیمر بوسیله نتایج DSC منحنی های DSC مربوط به PP خالص قبل و بعد از ۳۶۰ دقیقه تخریب در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد در شکل ۴ نشان داده شده است. تخریب پلیمر منجر به کاهش نقطه ذوب PP می شود و این به دلیل کاهش وزن مولکولی پلیمر است. PP دو پیک اندوترمیک را در ۱۳۰ و ۱۶۵ درجه سانتی گراد را نشان می دهد که به ترتیب مربوط به تشکیل ترکیبات جدید و تخریب پلیمر است.



برای بررسی های بیشتر، منحنی های DSC نمونه PP خالص و PP/B215 با غلظت های متفاوت از پایدار کننده در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد و بعد از ۳۶۰ دقیقه در شکلهای ۵ و ۶ نشان داده شده است. از روی ترموگرافها می توان محاسبه کرد که دماهای ذوب PP با افزایش مقدار افزودنی، به سمت دماهای بالاتر جابه جا می شود.

www.SID.ir



در غلظت ثابت از پایدارکننده رابطه ۷ به صورت زیر در می آید:

$$R = K |S|^{\beta}$$

$$(8)$$

$$. K' = K |S|^{\beta} \quad (5)$$

ثابتهای سرعت ظاهری، 'k، در رابطه ۹ تعریف شده است که از روی شیب منحنی _۲۸ برحسب زمان در دماهای متفاوت تخمین زده می شود.

$$\frac{1}{M_{\eta}^{P-1}} = X_{\eta} = \frac{1}{M_{0\eta}^{P-1}} + (P-1)k't \quad (9)$$

۳-۶-۱- اثر تخریب حرارتی روی پلیمر با گذشت زمان در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد مطالعه شده است. تغییرات در جرم مولی در شکل ۷ نشان داده شده است. میزان کاهش در وزن مولکولی در ۹۰ دقیقه اول سریع است و به تدریج به یک مقدار حدی می رسد. معادله ۶ نشان می دهد که منحنی یک مقدار حدی می رسد. معادله ۶ نشان می دهد که منحنی مرتبه واکنش، داده های ما با معادله ۶ سازگاری دارد. بهترین مقدار p بدست آمده از منحنی خطی برابر با ۱٫۳۵ می باشد.



(A) pp/500ppm شکل ۵-دیاگرام DSC قبل از تخریب برای B215, (B) pp/1000ppm B215, (C) pp/1500ppm B215, (D) pp/2000ppm B215



(A) pp/500ppm شکل ۶- دیاگرام DSC بعد از تخریب برای B215, (B) pp/1000ppm B215, (C) pp/1500ppm B215, (D) pp/2000ppm B215

بنابراین، بواسطه تاثیر پایدار کنندگی B215 روی پلیمر، پایداری PP/B215 نسبت به PP خالص بزرگتر است. در میان نمونه های بررسی شده، PP/B215 با مقدار پایدار کننده ۱۵۰۰ppm بواسطه پایداری حرارتی پلیمر، دارای بزرگترین مقدار نقطه ذوب است.

۳-۴- مدل سینتیکی

سرعت تخریب را به صورت تعداد مولهای شکسته در یک لیتر و در واحد زمان تعریف میکنیم. باید در نظر داشت که با شکستن یک زنجیر پلیمر، دو زنجیر پلیمر با جرم مولکولی پایین ایجاد میشود. اگرچه فرایند گسستگی پلیمر یک فرایند پیچیده است و اغلب مدل سینتیکی برای تفسیر داده های تخریب حرارتی استفاده می شود فرض بر این است که

نمودار کرانه شکل ۷ نشان می دهد که منحنی خطی است و اعتبار معادله ۶ را تائید می کند.



همان طور که در نمودار کرانه شکل ۷ مشاهده می شود، داده های تجربی در این دماها یک تغییر خطی از X_Mη با زمان را نشان می دهد. ثابتهای سرعت تخریب را می توان به طور مستقیم از شیب خطوط بدست آورد که در جدول ۱ آورده شده اند.

بستگی خطی برای PP و PP/B215	جدول ۱– ثابت سرعت بدست امده از هم
اد.	حاوی ۱۰۰۰ppm در ۱۴۰ درجه سانتی گر
C 1. T	$V_{1,1} 0 4 (1.35356 + .1)$

Sample Type	$K \times 10^{\circ} (l^{0.0} g^{0.00} min^{-1})$
РР	1 073
	1.075
DD/B215	0.133
11/B215	0.155

گراد در حضور B215 پایداری حدود ۱۸ مرتبه بیشتر از یلیمر خالص است.



۳-۷- اثر غلظت پایدارکننده روی سرعت تخریب حرارتی

داده های تخریب پلیمر پایدارشده بوسیله B215 در غلظت های متفاوت (۲۰۰۰ppm) در ۱۴۰ درجه سانتی گراد در شکل ۹ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل نشان داده شده است مقدار تخریب به تدریج کاهش می یابد. نمودار کرانه شکل ۹ نشان می دهد که منحنی خطی است و اعتبار معادله ۹ را تائید می کند.



شکل ۹− تغییر وزن مولکولی متوسط ویسکوزیته با گذشت زمان در ۱۴۰ درجه سانتی گراد و غلظتهای مختلف B215 ____500, ___500____ (منحنی Xη= 1 M_η^{0.35} ____(منحنی 2000pm ____

همان طور که در این شکل نشان داده شده است، داده های تجربی در همه غلظت ها تغییر خطی X_M با گذشت زمان را نشان می دهد. ثابت های سرعت بدست امده از این منحنی ها، یک کاهش در سرعت را با افزایش غلظت پایدارکننده نشان می دهد. شکل ۱۰ تغییر ثابت سرعت 'k را با غلظت پایدارکننده نشان می دهد که یک غلظت بهینه را برای تخریب حدود ۱۵۰۰ppm است. ثابت های سرعت بدست امده در جدول ۲ گزارش شده است.



شکل ۱۰– منحنی 'k در مقابل غلظت پایدارکننده برای نشان دادن بهینه غلظت برای تخریب حرارتی.

جدول۲- داده های ثابت سرعت ظاهری PP/B215 در غلظتهای مختلف B215

Concentration	$K' \times 10^5 (l^{35} g^{.35} min^{-1})$
500	2.147
1000	1.335
1500	1.028
2000	1.214

-A-r **تعیین مرتبه واکنش نسبت به پایدار کننده** از روی معادله ۸ معادله [S] LnK' = LnK + qLn[S] از روی معادله ۸ معادله ا بدست آمد که 'k ثابت سرعت تخریب ظاهری و k ثابت سرعت تخریب و [S] غلظت پایدار کننده می باشد. نمودار سرعت تخریب و [S] غلظت پایدار کننده می باشد. نمودار است. سرعت از S انشان داده نشده است. شیب خط ۵.68- است. که پیشنهاد می کند که درجه واکنش نسبت به 215 برابر 0.68- است که نشان دهنده پایدارشدن پلیمر است.



4- نتايج

سینتیک تخریب گرمایی PP خالص و PP/B215 در اتمسفر نیتروژن و هوا بوسیله ویسکومتری، DSC و MFI در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد مطالعه شده است. اثر نوع اتمسفر، غلظت پایدارکننده روی تخریب حرارتی نیز مطالعه شد که بیان می کند که تخریب حرارتی در حضور اتمسفر هوا بیشتر از اتمسفر نیتروژن است. نتایج نشان می دهد که سرعت تخریب با افزایش غلظت پایدارکننده کاهش پیدا می کند. این پدیده بخاطر اثر پایداری حرارتی 2015 است. میزان پایدار ی حرارتی نمونه ها به ترتیب زیر بدست آمده است: PP/500ppm B₂₁₅ < PP/1000ppm B₂₁₅ PP/1500ppm B₂₁₅ <

داده های آزمایش نشان می دهد که تخریب PP/B215 در غلظت ۱۵۰۰ppm بهینه است و بالاتر از این غلظت میزان پایداری کاهش می یابد.

Archive of SID

[9] Gugums F. Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state. Part 3: Heterogeneous oxidation mode. Polym. Degrad. Stab 1996; 52: 159-170.

[10] Gugumus F. Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state—4: Heterogeneous oxidation kinetics. Polym. Degrad. Stab 1996; 53: 161-187.

[11] Celina M, George G.A, Billingham N.C.Physical spreading of oxidation in solid polypropylene as studied by chemiluminescence.Polym. Degrad. Stab 1993; 42; 335-344.

[12] Verdu S, Verdu J. A New Kinetic Model for Polypropylene Thermal Oxidation at Moderate Temperatures. Macromolecules 1997; 30: 2262-2267.

[13] Tiemblo P, Gomeaz-Elvira J.M, Teyssedre G, Massines F, Laurent C. Degradative luminescent processes in atactic polypropyleneI. Chemiluminescence along the thermooxidation.
Polym. Degrad. Stab 1999; 66: 41-47.

[14] Lacey D.J, Dudler V. Chemiluminescence from polypropylene. Part 1: Imaging thermal oxidation of unstabilised film. Polym. Degrad. Stab 1996; 51: 101-108.

[15] Pospisil J, Horak Z, Pilar J, Billingham N.C, Zweifel H, Nespurek S. Influence of testing conditions on the performance and durability of polymer stabilisers in thermal oxidation. Polym. Degrad. Stabil 2003; 82: 145-162.

[16] Pospisil J, Pilar J, Billingham N.C, Marek A, Horak Z, Nespurek S. Factors affecting accelerated testing of polymer photostability. Polym. Degrad.Stabil 2006; 91: 417-422. Bockhorn H, Hornug A, Hornung U, Schawaller
 D. Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene. J. Anal. Appl. Pyrolysis 1999; 48: 93-109.

[2] Westerhout R.W.J, Waanders J, Kuipers J.A.M, van Swaaij W.P.M. Kinetics of the Low-Temperature Pyrolysis of Polyethene, Polypropene, and Polystyrene Modeling, Experimental Determination, and Comparison with Literature Models and Data. Ind. Eng. Chem. Res 1997; 36: 1955-1964.

 [3] Chan J.H, Balke S.T. The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part III. Thermogravimetric analyses. Polym. Degrad. Stab 1997; 57: 135-149.

[4] Lattimer R.P. Pyrolysis field ionization mass spectrometry of polyolefins. J. Anal. Appl. Pyrolysis 1995; 31: 203-225.

[5] Day M, Cooney J.D, MacKinnon M. Degradation of contaminated plastics: a kinetic study. Polym. Degrad. Stab 1995;48: 341-349.

[6] Iring M, Tudos F. Thermal oxidation of polyethylene and polypropylene: Effects of chemical structure and reaction conditions on the oxidation process. Prog. Polym. Sci 1990; 15: 217-262.

[7] Gugums F. Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state: Part 1. Experimental kinetics of functional group formation. Polym. Degrad. Stab 1996; 52: 131-144.

[8] Gugums F. Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state. Part 2: Homogeneous and heterogeneous aspects of thermal oxidation. Polym. Degrad. Stab 1996; 52: 145-157.

[17] Zanetti M, Bracco P, Costa L. Thermal degradation behavior of PE/clay nanocomposites.Polym. Degrad. Stabil 2004; 85: 657-665.

[18] Bertini F, Canetti M, Audisio G, Costa G, Falqul L. Characterization and thermal degradation of polypropylene–montmorillonite nanocomposites. Polym. Degrad. Stabil. 2006; 91: 600-605.

[19] Dobkowdki Z. Thermal analysis techniques for characterization of polymer materials. Polym. Degrad. Stabil 2006; 91: 488-493.

[20] Home H.K, Foros H, Pettersen H, Dornish M, Smidsrod O. Thermal depolymerization of chitosan choride. Carbohydrate polymers 2001; 46: 287-294.

[21] Gowariker V.R, Viswanathan N.V, Streedhar J.Polymer sience, New Age Internatinal (P) Limited, New Delhi, India, 2001.

[22] Moore P. Polypropylen Handbook, New york. 2004.