



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

ناصر صادق پور اورنگ

اهر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی

nsochem@gmail.com

محمدتقی تقی زاده

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی

پریناز سیفی آقچه کهل

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی

رضا عبدالمهی

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی

چکیده

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.

کلید واژه

تخریب حرارتی، پلی پروپیلن ایزوتاکتیک، پایدارکننده، ثابت سرعت، ویسکوزیته

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

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 هیدروپروکسیدها 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 کمپلومینسانس، نشان داده شده است که واکنش آغازی در سطح مشترک فاز بی شکل و نواحی بلورین شکل می گیرد [۱۴]. با این وجود، ماهیت ریزساختاری 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 شناختی فرایند تخریب در ارتباط با روشهای بررسی مختلف تاکید دارند [۱۵ و ۱۶]. روشهای متداولی که برای این منظور استفاده می شوند شامل DSC و TGA هستند که برای مطالعه رفتار حرارتی کامپوزیت های پلیمری به کار می روند [۱۷-۱۹].

هدف اصلی این کار بررسی نقش پایدارکننده روی رفتار تخریبی پلی پروپیلن در غلظت های متفاوت از پایدارکننده و یافتن بهترین غلظت پایدارکننده برای پایداری حرارتی پلیمر می باشد. سینتیک تخریب توسط روش ویسکومتری مطالعه شده است. یک مدل سینتیک 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 کالریمتری روبشی دیفرانسیلی (DSC) و شاخص جریان مذاب (MFI) مطالعه شده است.

در یک بازه زمانی، خواص پلیمر بازیافت شده دچار ضعف شده و کارآیی اولیه خودش را از دست می دهد. 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 [۱-۵].

امروزه تخریب اکسایشی - حرارتی پلی اولفین ها به یک موضوع رایج تبدیل شده است. دلیل این امر وجود اهمیت در هر دو دیدگاه بنیادی و کاربردی این فرایند است اکثر کارهای انجام گرفته اختصاص به درک مکانیسم در گیر 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 برای برآزش کمی عملیات ساختی اکسیژن [۷-۱۰] و تحول نشر کمپلومینسانس در طول مدت فرایند، انجام گرفته است ولی متاسفانه با موفقیت همراه نبوده است [۱۱ و ۱۲]. این تلاشها با استفاده از مدل های سینتیک ناهمگن که برای پیش بینی خواص مورفولوژیکی ساختار شبه بلوری مواد بویژه پلی اتیلن و پلی پروپیلن به کار گرفته شده است. در میان روشهای موجود، مدل سلینا (Celina) قادر به توصیف رفتار سینتیک کمپلومینسانس 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 سینتیک می تواند ارتباط داشته باشد. از طرف دیگر آنالیز طیفی به کار گرفته می شود تا گونه های اصلی نشرکننده در هر مرحله از تخریب شناسایی شوند. اگرچه متاسفانه شدت کم نشر کمپلومینسانس 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

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 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 پایدار کننده استفاده شده است که حاوی Irganox 1010 به عنوان آنتی اکسیدان اول و Irgaphos 168 به عنوان آنتی اکسیدان دوم و با نسبت ۱ 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 ۲۰۰۰ppm) 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- روش های آنالیز

۲-۳-۱- تخریب حرارتی

آزمایشات تخریب از طریق قرار دادن پودر پلی پروپیلن خالص و پلی پروپیلن حاوی پایدار کننده در یک کوره با دمای ثابت (۱۴۰ درجه سانتی گراد)، و در دو اتمسفر هوا و نیتروژن بطور مقایسه ای انجام شد و در فواصل زمانی معین نمونه برداری انجام گرفت. در تمام موارد ۱۰ گرم بر لیتر از نمونه ها در حلال دکالین حل شد و سپس نمونه های حاصل آنالیز شد [۲۰].

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:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (1)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (2)$$

به طوریکه t و t_0 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 [۲۱].

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

در این رابطه c عبارت از غلظت محلول پلیمر بر حسب گرم بر دسی لیتر، η_{sp}/c ویسکوزیته کاهش یافته و k ، ثابت هاگینز می باشد. $[\eta]$ همان ویسکوزیته ذاتی است که از روی η_{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 مارک-هوونیک به ویسکوزیته ذاتی ارتباط دارد [۲۱]:

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

به طوری که α و k ثابتهای مارک - هوونیک در دمای ۱۳۵°C هستند [۲۲] $[22] \text{ ml/g} = 10 \times 10^{-3} \text{ and } \alpha = 0.8$. مقدار تخریب پلیمر را می توان با استفاده از رابطه زیر نشان داد:

$$(\%) = \frac{[\eta_{or} - \eta_r]}{[\eta_{or}]} \times 100$$

به طوری که η_{or} ویسکوزیته نسبی اولیه می باشد.

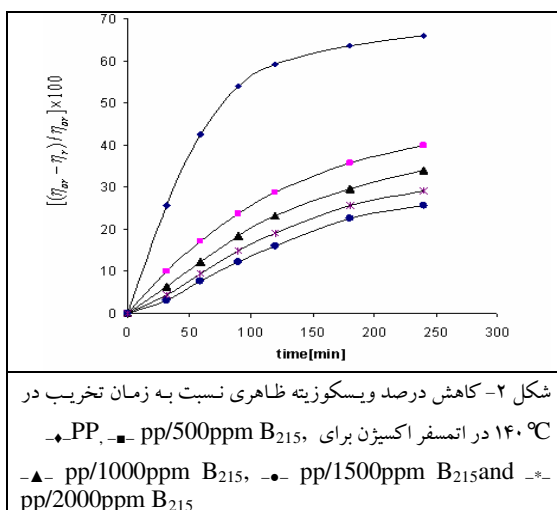
۲-۳-۳- کالریمتری روبشی دیفرانسیلی (DSC)

منحنی های DSC با استفاده از یک کالریمتر مدل Setaram DSC 92 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.

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

۳-۲- تخریب پلی پروپیلن/پایدارکننده

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



شکل ۲- کاهش درصد ویسکوزیته ظاهری نسبت به زمان تخریب در ۱۴۰ °C در اتمسفر اکسیژن برای B₂₁₅ 500ppm PP، B₂₁₅ 1000ppm PP، B₂₁₅ 1500ppm PP and B₂₁₅ 2000ppm PP

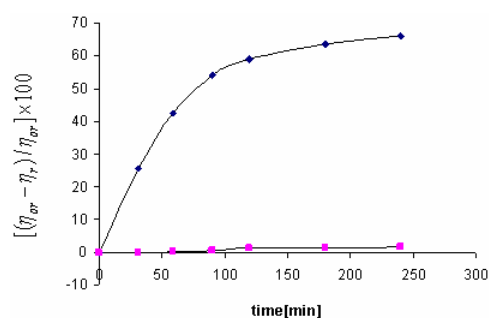
مطابق با نتیجه نشان داده شده در شکل ۲، یافته شده است که تغییرات ویسکوزیته نسبی کاسته پلی پروپیلن نسبت به پلی پروپیلن حاوی پایدارکننده بزرگتر است که نتایج متفاوتی را نشان می دهد. با توجه به این شکل، می توان مشاهده کرد که ترکیب مطالعه شده یک کارایی پایداری بزرگتری را نسبت به پلیمر خالص نشان می دهد. شکل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

۳-۳-۴- 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.



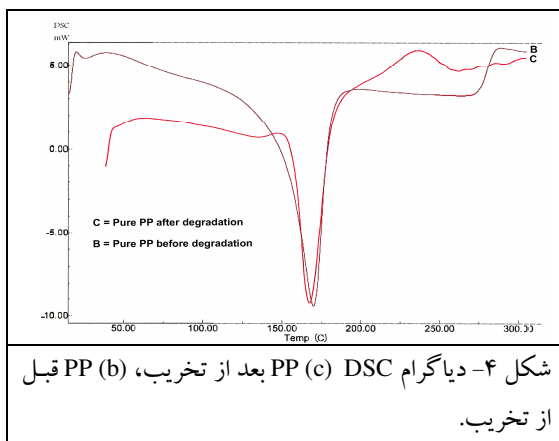
شکل ۱- کاهش درصد ویسکوزیته ظاهری PP خالص نسبت به زمان تخریب در ۱۴۰ °C در اتمسفر اکسیژن -●- و نیتروژن -■-

می توان مشاهده کرد که درصد ویسکوزیته نسبی کاسته در طول مدت مرحله آغازی به طور نمایی افزایش می یابد و سپس با یک سرعت کمتری و در یک بازه زمانی گسترده تر کاهش می یابد. این تنها نتیجه ای از این واقعیت است که پلی پروپیلن یک پلیمر شبه بلوری است و تخریب پلیمر در نواحی بی شکل انجام می گیرد، بنابراین افزایش نواحی بی شکل منجر به یک درصد ثابتی از درصد ویسکوزیته ظاهری می شود. همچنین می توان گفت که یک رقم ثابتی از گسستگی زنجیر در یک مجموعه از مولکولهای طولی، 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 می دهد که حذف اکسیژن از محیط واکنش بر سرعت واکنش تخریب تاثیر می گذارد. از طرف دیگر اکسیژن یکی

pp/1000ppm B₂₁₅*, pp/1500ppm B₂₁₅and
pp/2000ppm B₂₁₅

۴-۳- 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.

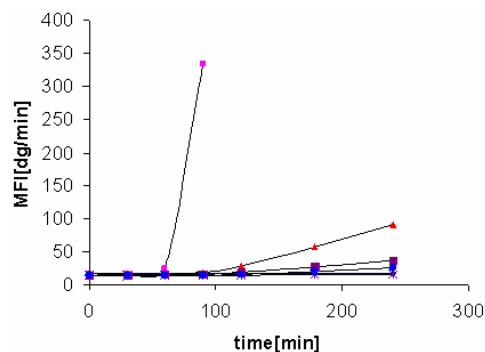


برای بررسی های بیشتر، منحنی های DSC نمونه PP خالص و PP/B215 با غلظت های متفاوت از پایدارکننده در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد و بعد از ۳۶۰ دقیقه در شکل های ۵ و ۶ نشان داده شده است. از روی ترموگرافها می توان محاسبه کرد که دماهای ذوب PP با افزایش مقدار افزودنی، به سمت دماهای بالاتر جابه جا می شود.

۲۰۰۰ppm از پایدارکننده 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 پایدارکننده دارای بیشترین مقدار پایداری حرارتی هستند.

۳-۳- مطالعه پدیده تخریب بوسیله نتایج MFI

ما از نتایج MFI برای نشان دادن رفتار 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 و اتمسفر 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 از ۱۷.۴ به ۱۷.۷ dg/min می یابد در حالیکه در هوا، این کمیت از ۱۷.۴ به ۳۳۴.۵ dg/min افزایش می یابد. 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 بزرگتر است.



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

●- اتمسفر اکسیژن و برای B₂₁₅ ۵۰۰ppm -▲- ، -■-

سرعت کل تخریب را می توان با استفاده از یک مدل سینتیکی ساده بیان کرد:

$$-\frac{dM_{\eta}}{dt} = kM_{\eta}^P \quad (5)$$

که M_{η} وزن مولکولی متوسط ویسکوزیته پلیمر، t زمان، P مرتبه کلی واکنش و k ثابت سرعت واکنش است. حل دیفرانسیلی معادله ۵ به صورت زیر است.

$$\frac{1}{M_{\eta}^{P-1}} = X_{\eta} = \frac{1}{M_{0\eta}^{P-1}} + (P-1)kt \quad (6)$$

که $M_{0\eta}$ وزن مولکولی متوسط ویسکوزیته اولیه است. M_{η} از طریق رابطه ۴ به ویسکوزیته ذاتی ارتباط دارد. بنابراین رابطه ۶ رابطه بنیادی برای تعیین کمیت‌های سینتیکی بر مبنای داده های ویسکومتری است. در موردی که از پایدارکننده استفاده شده است، سرعت تخریب حرارتی به غلظت پایدارکننده و پلیمر بستگی دارد که به صورت زیر است:

$$R = K|PP|^{\alpha}|S|^{\beta} \quad (7)$$

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

$$R = K|S|^{\beta} \quad (8)$$

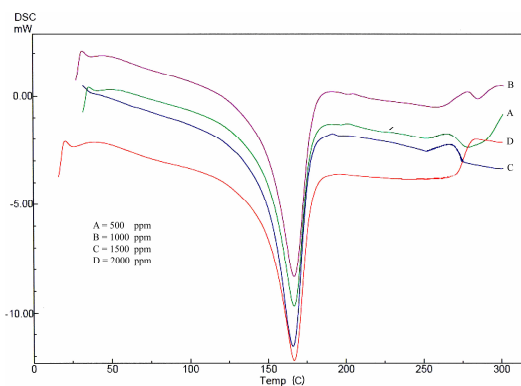
$$K' = K|S|^{\beta} \quad \text{که}$$

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

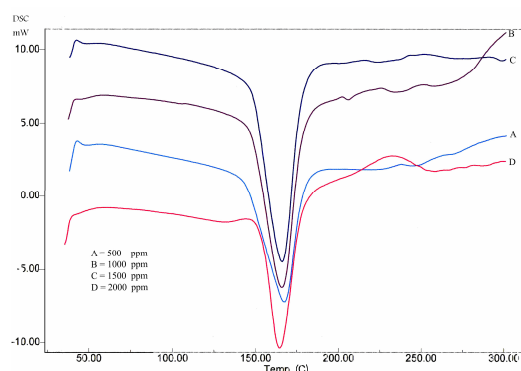
$$\frac{1}{M_{\eta}^{P-1}} = X_{\eta} = \frac{1}{M_{0\eta}^{P-1}} + (P-1)k't \quad (9)$$

۳-۶- سرعت تخریب

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 $1/M_{\eta}^{P-1}$ بر حسب زمان باید خطی باشد. با در نظر گرفتن مرتبه واکنش، داده های ما با معادله ۶ سازگاری دارد. بهترین مقدار p بدست آمده از منحنی خطی برابر با ۱,۳۵ می باشد.



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



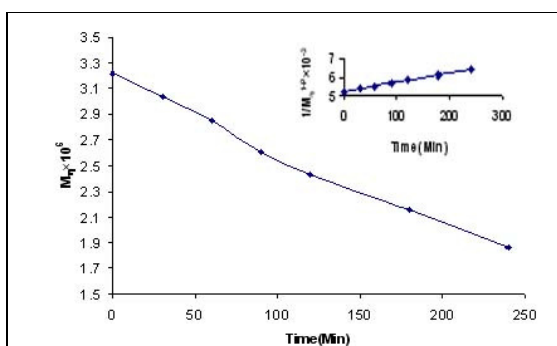
شکل ۶- دیاگرام DSC بعد از تخریب برای (A) pp/500ppm B₂₁₅, (B) pp/1000ppm B₂₁₅, (C) pp/1500ppm B₂₁₅, (D) pp/2000ppm B₂₁₅

بنابراین، بواسطه تاثیر پایدارکنندگی B₂₁₅ روی پلیمر، پایداری PP/B₂₁₅ نسبت به PP خالص بزرگتر است. در میان نمونه های بررسی شده، PP/B₂₁₅ با مقدار پایدارکننده ۱۵۰۰ ppm 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 می کنیم. باید در نظر داشت که با شکستن یک زنجیر پلیمر، دو زنجیر پلیمر با جرم مولکولی پایین ایجاد می شود. 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

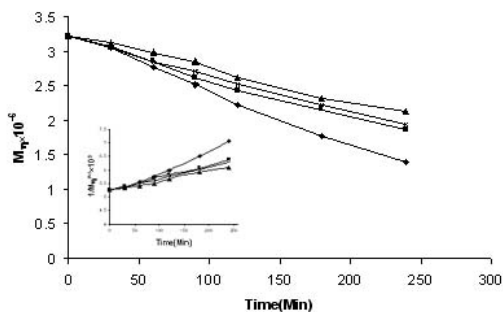
گراد در حضور B215 پایداری حدود ۱۸ مرتبه بیشتر از پلیمر خالص است.



شکل ۸- تغییر وزن مولکولی متوسط ویسکوزیته با گذشت زمان در ۱۴۰ درجه سانتی گراد برای تخریب حرارتی PP/100ppm B215)
 منحنی $X\eta = \frac{1}{M_\eta^{0.35}}$ نسبت به زمان)

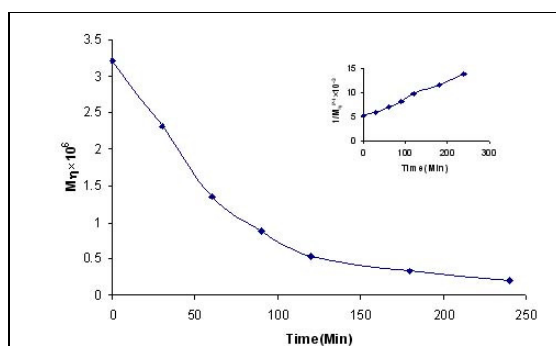
۳-۷- اثر غلظت پایدارکننده روی سرعت تخریب حرارتی

داده های تخریب پلیمر پایدارشده بوسیله B215 در غلظت های متفاوت (۲۰۰۰-۵۰۰ ppm) 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 تأیید می کند.



شکل ۹- تغییر وزن مولکولی متوسط ویسکوزیته با گذشت زمان در ۱۴۰ درجه سانتی گراد و غلظتهای مختلف B215، ۱۰۰۰، ۵۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ ppm. (منحنی $X\eta = \frac{1}{M_\eta^{0.35}}$ نسبت به زمان)

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



شکل ۷- تغییر وزن مولکولی ویسکومتری با زمان در ۱۴۰ درجه سانتی گراد (منحنی $X\eta = \frac{1}{M_\eta^{0.35}}$ نسبت به زمان)

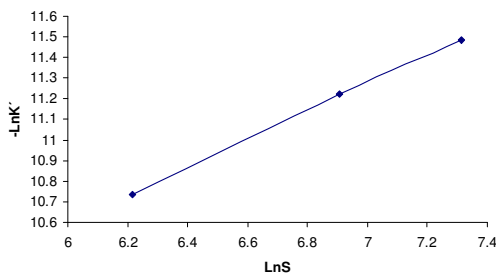
همان طور که در نمودار کرانه شکل ۷ مشاهده می شود، داده های تجربی در این دماها یک تغییر خطی از $X_{M\eta}$ با زمان را نشان می دهد. ثابتهای سرعت تخریب را می توان به طور مستقیم از شیب خطوط بدست آورد که در جدول ۱ آورده شده اند.

جدول ۱- ثابت سرعت بدست آمده از همبستگی خطی برای PP و PP/B215 حاوی ۱۰۰۰ ppm در ۱۴۰ درجه سانتی گراد.

Sample Type	$K \times 10^4 (l^{.35} g^{-.356} min^{-1})$
PP	1.073
PP/B215	0.133

۳-۶-۲- تخریب پلیمر حاوی مواد افزودنی

اثر تخریب حرارتی روی پلیمر حاوی ۱۰۰۰ ppm از B215 با زمان در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد مطالعه شده است. تغییر در جرمهای مولی با زمان تخریب در شکل ۸ نشان داده شده است. از این شکل می توان مشاهده کرد که در حضور پایدارکننده، میزان تخریب به تدریج کاهش می یابد و کارایی پایداری بزرگتری را در مقایسه با PP خالص ارائه می دهد. نمودار کرانه در شکل ۸ نشان می دهد که منحنی خطی است و اعتبار معادله ۹ را تأیید می کند. ثابتهای سرعت بدست آمده از شیب خطوط در جدول ۱ آورده شده است. در یک مقایسه کمی، در ۲۴۰ دقیقه و در ۱۴۰ درجه سانتی



شکل ۱۱- منحنی Ln k' برحسب Ln[S].

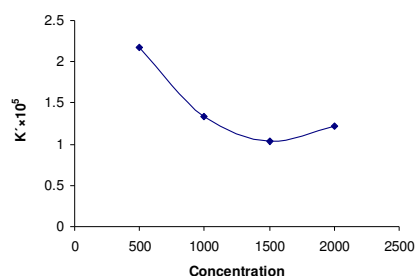
۴- نتایج

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 B215 است. میزان پایداری حرارتی نمونه ها به ترتیب زیر بدست آمده است:

$$PP < PP/500ppm B_{215} < PP/1000ppm B_{215} < PP/1500ppm B_{215} > PP/2000ppm B_{215}$$

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.

همان طور که در این شکل نشان داده شده است، داده های تجربی در همه غلظت ها تغییر خطی X_{MFI} با گذشت زمان را نشان می دهد. ثابت های سرعت بدست آمده 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 آمده در جدول ۲ گزارش شده است.



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

جدول ۲- 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

۳-۸- تعیین مرتبه واکنش نسبت به پایدارکننده

از روی معادله ۸ $LnK' = LnK + qLn[S]$ بدست آمد که k' ثابت سرعت تخریب ظاهری و k ثابت سرعت تخریب و $[S]$ غلظت پایدارکننده می باشد. نمودار Lnk' برحسب $Ln[S]$ خطی است و در شکل ۱۱ نشان داده شده است. شیب خط ۰.۶۸- است. که پیشنهاد می کند که درجه واکنش نسبت به B215 برابر ۰.۶۸- است که نشان دهنده پایداری شدن پلیمر است.

- [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. Stab* 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. Stab* 2006; 91: 417-422.
- [1] 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, Falqui L. Characterization and thermal degradation of polypropylene–montmorillonite nanocomposites. *Polym. Degrad. Stabil*. 2006; 91: 600-605.

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

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

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

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