



نقش پایدارکننده‌ها در کنترل میزان تخریب پلی پروپیلن در برابر تابش گاما

فرح خویلو*

پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۳۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

چکیده: نقش دو آنتی اکسیدانت فنولی (Irganox 1010, Irganox 1076) و دو پایدارکننده نوری از نوع آمین ممانعت شده، HALS، (Tinuvin 622, Tinuvin 770) در پایدارسازی پرتویی پلی پروپیلن تولید شده در مجتمع پتروشیمی بندر امام مورد بررسی قرار گرفته است. تأثیر پایدارکننده‌ها با غلظت ۰/۲ درصد بر نمونه‌های پرتو دهی شده به وسیله پرتو گاما به میزان ۲۵ کیلوگری و نگاهداری شده در محیط آزمایشگاه به مدت ۶ ماه مطالعه شده است. بررسی نتایج FTIR تغییرات ایجاد شده در ساختار شیمیایی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. ایجاد گروه‌های کربنیل، تغییرات مقاومت خمشی و افزایش MFI برای نمونه‌های حاوی Tinuvin 622 و Irganox 1076 نشان‌دهنده روند شکننده شدن این نمونه‌ها در مدت نگهداری پس از پرتو دهی می‌باشد. تغییرات ناچیز MFI در این مدت برای نمونه‌های پایدار شده توسط Irganox 1010 و Tinuvin 770، نمایانگر مؤثر بودن این دو پایدارکننده است.

واژه‌های کلیدی: پایدارسازی، پلی پروپیلن، پرتوگاما، آنتی اکسیدانت فنولی، آمین ممانعت شده، اندیس کربنیل، مقاومت خمشی، شاخص جریان مذاب

The Effect of Stabilizers in Controlling of Degradation in γ -Irradiated Polypropylene

F. Khoylou*

Radiation Application Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O. Box: 11365-3486, Tehran-Iran

Abstract: The radiation stability of polypropylene produced in Bandar Emam Petrochemical Co. and stabilized with two phenolic antioxidants (Irganox 1010, Irganox 1076) and two hindered amine light stabilizers, HALS, (Tinuvin 622, Tinuvin 770) have been investigated. The effectiveness of the stabilizers at 0.2% concentration on the polypropylene samples irradiated at 25 kGy has been followed for 6 months after irradiation. The buildup of carbonyl group and trends of the change in bend strength and MFI for the stabilized samples with Irganox 1076 and Tinuvin 622 show the post-irradiation embrittlement of these samples. The negligible change in carbonyl group, bend strength and MFI for the samples stabilized with Irganox 1010 and Tinuvin 770 indicated the better effectiveness of these two stabilizers.

Keywords: Stabilization, Polypropylene, Gamma Radiation, Phenolic Antioxidant, Hindered Amine Light Stabilizer (HALS), Carbonyl Index, Flexural Resistance, Modular Flow Index (MFI)

*email: fkhoylou@aeoi.org.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۸۶/۷/۱۷ تاریخ پذیرش مقاله: ۸۷/۴/۱۵



۱- مقدمه

در این تحقیق، برای پایدارسازی پلی‌پروپیلن تولید شده در مجتمع پتروشیمی بندر امام در برابر پرتو گاما، از دو نوع آنتی‌اکسیدانت فنولی و دو نوع پایدارکننده HALS (یا جرم مولکولی کم و نوع پلیمری) استفاده شده است. با بررسی نتایج FTIR، MFI و مقاومت خمشی، به مقایسه نحوه عملکرد آنها پس از پرتودهی به میزان ۲۵ کیلوگری و نگاهداری در شرایط محیطی به مدت ۶ ماه پرداخته می‌شود.

۲- تجربی

۲-۱ مواد

پلی‌پروپیلن مورد استفاده در این پژوهش محصول پتروشیمی بندر امام، از نوع ایزوتاکتیک پودری و بدون مواد پایدارکننده با نقطه ذوب 180°C و $9/25$ MFI و $9/25$ گرم در 10 دقیقه می‌باشد. پنتااریتریل تتراکیس [متیلن (۳و۵-دی-ترشیاری بوتیل-۴-هیدروکسی فنیل) پروپیونات (Irganox 1010)، اکتادسیل-۳ (۳ و ۵-دی ترشیاری بوتیل-۴-هیدروکسی فنیل) پروپیونات (Irganox 1076)، پلی‌استرسوکسونیک اسید با N-هیدروکسی اتیل-۶،۲،۲ و ۶-تترامیل-۴-هیدروکسی پایرنیدین (Tinuvin 622) و بیس (۶،۲،۲ و ۶-تترامیل-۴-پایرنیدینیل) سباست (Tinuvin 770) ساخت شرکت سیبا-گایگی به عنوان مواد پایدارکننده مورد استفاده قرار گرفته‌اند و ساختار شیمیایی آنها در جدول ۱ نشان داده شده است.

۲-۲ روش کار

با استفاده از اکسترودر آزمایشگاهی، یک پیچه ساخت کارخانه axon ab سوئد، هر یک از پایدارکننده‌ها به میزان $0/2$ درصد وزنی با پودر پلی‌پروپیلن مخلوط شده سپس به وسیله آسیاب بصورت پودری درآمدند. جهت آزمون MFI از پودرهای بدست آمده استفاده شد. همچنین از پودرهای بدست آمده فیلم‌هایی با ضخامت $0/05$ میلی‌متر برای اسپکتروسکوپی IR و صفحاتی با ضخامت $1/5$ میلی‌متر جهت تست خمش به وسیله دستگاه پرس تهیه گردید. نمونه‌ها در یک محفظه Co-60 (گاماسل-۲۲۰) با نرخ دز $1/64\text{Gy/sec}$ و به میزان ۲۵ کیلوگری پرتودهی شدند. نمونه‌های پرتودیده در شرایط اتاق نگهداری شده و در فواصل زمانی معین تا ۶ ماه مورد آزمایش‌های مختلف قرار گرفتند.

بدنبال شناخت اثرهای سمی و سرطان‌زای مخلوط گاز اتیلن‌اکساید-کلروفلوئوروکربن که در سترون‌سازی محصولات پزشکی-بهداشتی یکبار مصرف پلاستیکی بکار می‌رفت، استفاده از روش پرتودهی در جهان رشد رو به افزایشی یافت [۱].

موفقیت این روش در مقایسه با روش سترون‌سازی با گاز اتیلن‌اکساید، ارزش‌های فنی و تکنیکی بالای آن از جمله سادگی روش، نفوذ بالا، نداشتن باقیمانده‌های سمی و سرطان‌زا و پایین بودن دما می‌باشد که برای قطعات پلاستیکی بکار رفته در محصولات پزشکی-بهداشتی یکبار مصرف کاملاً مناسب است.

تابش پرتوهای یون‌ساز بر روی برخی از قطعات پلاستیکی از جمله پلی‌پروپیلن، منجر به تخریب ساختمان آن می‌گردد [۲]. تخریب ایجاد شده در پلیمر که از طریق پاره شدن زنجیره‌ها اتفاق می‌افتد باعث افت خواص فیزیکی-مکانیکی پلی‌پروپیلن گشته و پلیمر بصورت خشک و شکننده درمی‌آید یا تغییر رنگ داده و زرد می‌شود. هر یک از تغییرات ایجاد شده در پلیمر ممکن است کارایی قطعه پلاستیکی را تحت تأثیر قرار دهد. با افزودن مواد پایدارکننده می‌توان پلی‌پروپیلن را در برابر واکنش‌های اکسیداسیونی که از طریق رادیکال‌های تولید شده در حین پرتودهی انجام می‌گیرد، محافظت کرد.

امروزه پایدارکننده‌های زیادی در بازار تجاری موجودند که نحوه عملکرد آنها با یکدیگر متفاوت است [۳]. با وجود اینکه تحقیقات بسیاری در مورد آنتی‌اکسیدانت‌ها و پایدارکننده‌های نوری از نوع آمین‌ها ممانعت شده (HALS) انجام شده است، ولی عمدتاً بر اساس تخریب حرارتی و تخریب در برابر نور UV می‌باشند [۴ و ۵]. تحقیقات محدودی برای بررسی تأثیر این پایدارکننده‌ها در برابر پرتو گاما موجود است [۶، ۷ و ۸]. ساختار پایدارکننده و مکانیزم عمل آن نقش اساسی در پایدارسازی پلیمر دارد. آنتی‌اکسیدانت‌ها ترکیبات شیمیایی هستند که از طریق مصرف رادیکال‌های پلیمری تولید شده و تجزیه گروه‌های هیدروپراکسی، پلیمر را در برابر تخریب حرارتی یا نوری محافظت می‌نمایند [۹]. پایدارکننده‌های نوری از نوع آمین ممانعت شده (HALS) با ایجاد رادیکال‌های نیتروکسی و واکنش آنها با رادیکال‌های ایجاد شده بر روی پلیمر مانع تشکیل هیدروپراکسیدها می‌گردند [۱۰، ۱۱ و ۱۲].



جدول ۱- لیست نام و فرمول شیمیایی مواد پایدارکننده بکار رفته.

نام اختصاری	فرمول شیمیایی	نوع پایدارکننده	نام پایدارکننده
1010		آنتی اکسیدانت فنولی	Irganox1010
1076		آنتی اکسیدانت فنولی	Irganox1076
770		HALS با جرم مولکولی پایین	Tinuvin 770
622		HALS پلیمری	Tinuvin 622

۳- دستگاهها

۳-۱ اسپکتروسکوپی FTIR

خمشی اولیه در نمونه‌ها کم است، لذا پارامتر مناسبی برای نشان‌دادن تخریب ایجاد شده در اثر پرتودهی نمی‌باشد. بهترین پارامتر برای ارزیابی این تغییرات سطح زیر منحنی گشتاور نیرو-زاویه می‌باشد [۱۳]. این مقدار نشان‌دهنده کار انجام شده برای خم کردن نمونه است.

تغییرات ایجاد شده در ساختار شیمیایی نمونه‌ها و تشکیل گروه‌های اکسیژن‌دار پس از پرتودهی، در فواصل زمانی معین به وسیله طیف سنج زیر قرمز با دستگاه FTIR مدل IFS 45 ساخت کمپانی Bruker آلمان، اندازه‌گیری شدند. تغییرات کربنیل با بررسی تغییرات جذب در ناحیه 1716cm^{-1} مطالعه شد. برای کاهش خطای ناشی از ضخامت نمونه، پیک 1163cm^{-1} مربوط به باند C-O کششی به عنوان پیک مرجع انتخاب شد و مقدار اندیس گروه کربنیل با تقسیم آن گروه به عدد 1163cm^{-1} معین گردید.

۳-۲ دستگاه اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب (MFI)

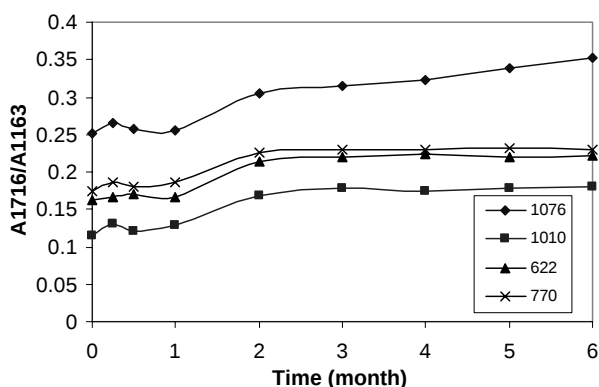
برای تعیین اندیس سیالیت که یکی از شاخصه‌های پلی‌الفین‌ها می‌باشد، از دستگاه Modular flow index (MFI) ساخت کمپانی CEAST ایتالیا استفاده شده است. پودرهای تهیه شده در درون سیلندر 230°C ریخته شده و بعد از چند دقیقه پیش گرم، با گذاشتن وزنه $2/16$ کیلوگرم- نیرو مواد مذاب از نازل زیر سیلندر خارج می‌گردند. با نمونه‌برداری در فواصل زمانی معین و وزن کردن آنها اندیس MFI برحسب $\text{g}/10\text{min}$ بدست می‌آید.

۳-۲ دستگاه اندازه‌گیری مقاومت خمشی

برای اندازه‌گیری مقاومت خمشی نمونه‌ها از دستگاه خمش ساخت کمپانی CEAST ایتالیا استفاده شده است. بر اساس استاندارد ASTM D747 نمونه‌هایی با ابعاد 40×25 میلی‌متر از صفحات تهیه شده به ضخامت $1/5$ میلی‌متر بریده شده‌اند. یک سر نمونه در فک ثابت دستگاه قرار گرفته و سر دیگر آن بطور آزاد بر روی صفحه‌ای که با سرعت ثابت می‌چرخد و نمونه را تا 80° درجه خم می‌کند قرار می‌گیرد. از آنجاییکه تغییرات مدول

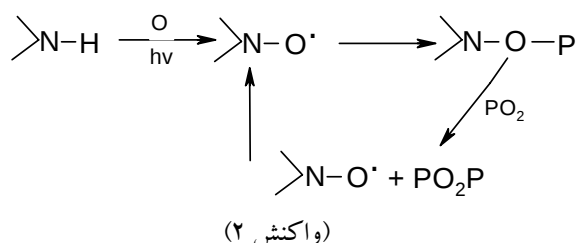
۴- نتایج و بحث

در شکل ۱ مقایسه طیف‌های FTIR پلی‌پروپیلن در دو حالت قبل و بعد از پرتودهی نشان‌دهنده تشکیل گروه‌های کربنیل ($\text{C}=\text{O}$) و هیدروکسیل (OH -) به ترتیب در نواحی 1716cm^{-1} و 3340cm^{-1} می‌باشد. بدلیل پیشرفت تخریب در پلی‌پروپیلن



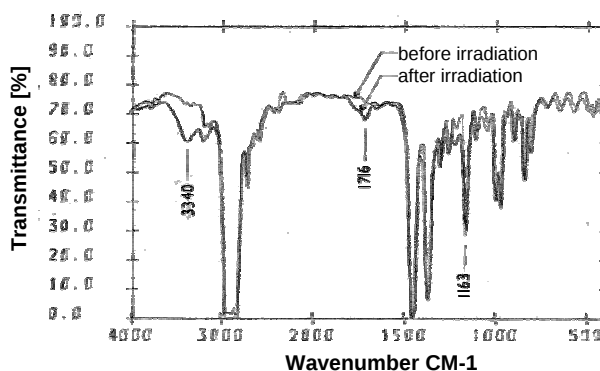
شکل ۲- تغییرات گروه کربنیل با زمان برای نمونه‌های پایدار شده و پرتودیده.

بطور کلی پایدارکننده‌های HALS از طریق ایجاد رادیکال نیتروکسی و توسط یک مکانیزم دوره‌ای با مصرف رادیکال‌های تولید شده مانع پیشرفت تخریب در پلی‌پروپیلن می‌شوند [۱۱] و [۱۲]. بر طبق این مکانیزم در مرحله اول الکیل رادیکال توسط رادیکال نیتروکسی مصرف شده و الکیل اکسی آمین تشکیل می‌گردد. سپس در مرحله دوم الکیل اکسی آمین با رادیکال پراکسی وارد واکنش شده و مجدداً یک رادیکال نیتروکسی بوجود می‌آید. این مکانیزم بصورت دوره‌ای تکرار می‌شود (واکنش ۲).



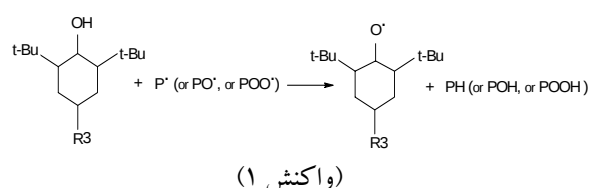
در مقایسه با پایدارکننده‌های HALS باید توجه داشت که ۶۲۲ یک HALS پلیمری و ۷۷۰ از نوع جرم مولکولی پایین می‌باشد. از آنجایی که HALS پلیمری در مقایسه با HALS کم جرم مولکولی، تحرک کمتری درون پلیمر می‌تواند داشته باشد، لذا پایدارسازی ۶۲۲ کمتر از ۷۷۰ بوده و در نتیجه پس از پرتودهی فقط تا حدودی توانسته مانع تشکیل گروه‌های کربنیل شود.

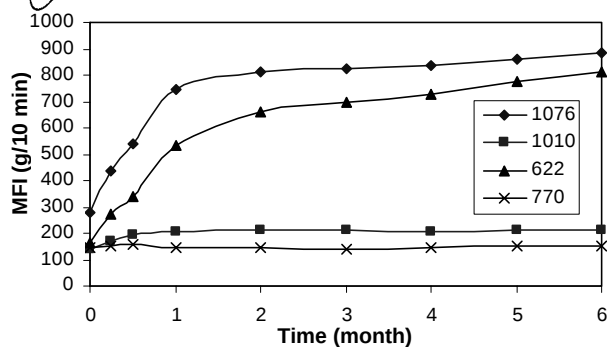
شکل ۳ تغییرات کار انجام شده برای خم کردن نمونه‌ها را پس از پرتودهی در مدت نگهداری نشان می‌دهد. بطوری که مشاهده می‌شود، مقدار کار برای نمونه‌های حاوی پایدارکننده‌های ۱۰۱۰ و ۷۷۰ در مدت نگهداری پس از



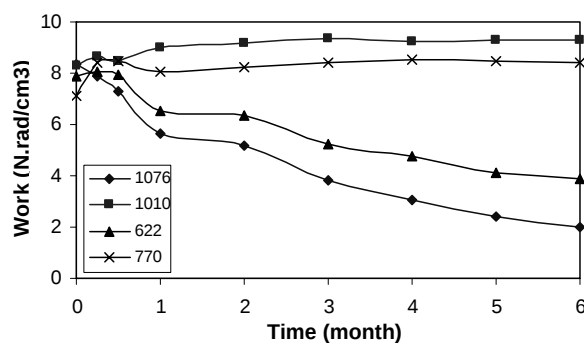
شکل ۱- نمونه طیف FTIR برای پلی‌پروپیلن پایدار شده با Irganox 1076، قبل و پس از پرتودهی.

پرتودیده با پیگیری تغییرات هر یک از این گروه‌ها در طی زمان پس از پرتودهی می‌توان به اثر بخشی پایدارکننده‌ها پی برد. شکل ۲ تغییرات گروه کربنیل را در مدت نگهداری پس از پرتودهی نشان می‌دهد. در نمونه‌های حاوی پایدارکننده‌های ۱۰۱۰ و ۷۷۰ میزان کربنیل کمتری نسبت به ۶۲۲ و ۱۰۷۶ تشکیل شده است. مقایسه دو آنتی اکسیدانت فنولی ۱۰۱۰ و ۱۰۷۶ نشان می‌دهد که ۱۰۱۰ به مراتب بهتر از ۱۰۷۶ از ایجاد تخریب در پلی‌پروپیلن پرتودیده ممانعت می‌کند. علت این امر وجود ساختار شیمیایی این آنتی اکسیدانت می‌باشد. بطوریکه در جدول ۱ نشان داده شده است، هر مولکول ۱۰۱۰ دارای چهار عامل دی-ترشیاری بوتیل می‌باشد. در حالی که ۱۰۷۶ فقط یک عامل دی-ترشیاری بوتیل دارد. لذا مولکول ۱۰۱۰ بهتر می‌تواند رادیکال‌های آزاد تولید شده در پلی‌پروپیلن پرتودیده را مصرف کند و مانع تشکیل محصولات اکسیداسیونی گردد. واکنش ۱ نشان‌دهنده عملکرد یک عامل دی-ترشیاری بوتیل می‌باشد. در اثر جذب هیدروژن آنتی اکسیدانت توسط رادیکال‌های پلیمری ($P^\bullet$, $PO^\bullet$, $POO^\bullet$) رادیکال فنوکسی ایجاد می‌شود که می‌تواند رادیکال‌های موجود را مصرف کند و مانع پیشرفت تخریب شود [۱۴]. پایدارکننده ۱۰۱۰ با داشتن چهار عامل دی-ترشیاری بوتیل بهتر از ۱۰۷۶ عمل کرده و رادیکال‌ها را به مصرف می‌رساند. در نتیجه، بطوری که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، در این نمونه گروه کربنیل کمتری تشکیل می‌شود.





شکل ۴- تغییرات MFI با زمان برای نمونه‌های پایدارشده و پرتودیده.



شکل ۳- تغییرات کار با زمان برای نمونه‌های پایدار شده و پرتودیده.

در بین پایدارکننده‌های HALS نوع کم جرم مولکولی ۷۷۰ بعلاوه تحرک بیشتر، پایداری بهتری در مقایسه با نوع پلیمری ۶۲۲، ایجاد می‌کند. اما بالا بودن مقدار اولیه MFI حتی در نمونه‌های حاوی پایدارکننده‌های ۱۰۱۰ و ۷۷۰ نشاندهنده این است که هر یک از این پایدارکننده‌ها به تنهایی نمی‌توانند پایداری کاملی در پلی پروپیلن پرتودیده بوجود آورد. لذا در نظر است که در ادامه کار از مخلوط آنتی اکسیدانت فنولی و HALS کم جرم مولکولی استفاده شود.

پرتودهی ثابت می‌ماند، در حالی که نمونه‌های حاوی ۶۲۲ و ۱۰۷۶ کاهش نشان می‌دهند. میزان کاهش برای نمونه‌های حاوی پایدارکننده‌های ۶۲۲ و ۱۰۷۶ در حدی است که این نمونه‌ها کاملاً شکننده می‌شوند. این نتیجه با تشکیل کربونیل بیشتر در این نمونه‌ها کاملاً مطابقت دارد.

تغییرات MFI در مدت نگهداری پس از پرتودهی، معیار مناسبی برای پی بردن به میزان تخریب ایجاد شده در ساختار نمونه‌های پرتودیده است. افزایش مقدار MFI با کاهش جرم مولکولی پلیمر بطور مستقیم مرتبط است، زیرا در دمای ذوب، زنجیره‌های کوتاه‌تر آسانتر سیالیت پیدا می‌کنند. شکل ۴ نشاندهنده افزایش MFI در مدت نگهداری پس از پرتودهی برای نمونه‌های حاوی پایدارکننده‌های ۱۰۷۶ و ۶۲۲ می‌باشد، در حالی که روند تغییرات برای ۱۰۱۰ و ۷۷۰ بسیار ناچیز است. افزایش شدید MFI برای نمونه‌های حاوی ۱۰۷۶ و ۶۲۲ با نتایج آزمون‌های IR و مقاومت خمشی کاملاً هماهنگی دارد.

در شکل ۴ بالا بودن مقادیر اولیه MFI نمونه‌ها (پس از پرتودهی و قبل از نگهداری) حاکی از تخریب اولیه پلی پروپیلن در مرحله تولید و ساخت نمونه‌ها است؛ یعنی اضافه کردن مواد افزودنی برای پایداری سازی حرارتی در کلیه نمونه‌ها لازم به نظر می‌رسد.

۵- نتیجه گیری

بررسی‌های انجام شده برای پایداری سازی پرتویی پلی پروپیلن به وسیله دو نوع آنتی اکسیدانت فنولی (۱۰۱۰ و ۱۰۷۶) و دو پایدارکننده HALS (۶۲۲ و ۷۷۰) نشان داد که در بین آنتی اکسیدانت‌ها، نوع ۱۰۱۰ بعلاوه داشتن چهار عامل ترشیاری بوتیل، می‌تواند پایداری سازی بهتری داشته باشد.



References:

1. R.C. Portony, "Medical plastics, degradation resistance & failure analysis," p. 97, Plastic Design Library, USA (1998).
2. F. Khoylou, "Radiation degradation of polypropylene," *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 219-222 (1993).
3. J.F. Rabek, "Photostabilization of polymers," Elsevier applied science, p. 47 (1990).
4. F. Gugumus, "Possibilities and limits of synergism with light stabilizers in polyolefins, 1. HALS in polyolefins," *Polymer degradation and stability*, **75**, 295-308 (2002).
5. M.L. Castejon, P. Tiemblo, J.M. Gomez-Elvira, "Photo-oxidation of thick isotactic polypropylene films, I. Characterization of the heterogeneous degradation kinetics," *Polymer degradation and stability*, **70**, 357-364 (2000).
6. A.A. Katbab, A.Y. Moshirabadi, "Post-irradiation degradation of polypropylene: comparison of hindered aromatic phenol and amine as gamma stabilizer-I," *Radiat. Phys. Chem.*, **38**, 295-301 (1991).
7. A. Yousefi, A.A. Katbab, "Post-irradiation degradation of polypropylene: radiation durability of polypropylene stabilized with phenolic stabilizer-II," *Radiat. Phys. Chem.*, **44**, 645-649 (1994).
8. S. Falicki, D.J. Carlsson, "Stabilization of polypropylene against gamma initiated oxidation: stabilizer attack during radiolysis," *Polymer degradation and stability*, **38**, 265-269 (1992).
9. P. Mariani, G. Carianni, F.P. La Mantia, "The antioxidant effect in controlling thermal degradation of a low density polyethylene blown film," *Polymer degradation and stability*, **85**, 1003-1007 (2004).
10. N.S. Allen, "A comparative study of structure and polymer effects on the photo-stabilizing activity of hindered piperidine light stabilizers," *Polymer degradation and stability*, **8**, 133-144 (1984).
11. N.S. Allen, J.L. Kotecha, "Thermal antioxidant properties of hindered piperidine light stabilizers and further studies on photo-chemical oxidation," *Polymer degradation and stability*, **11**, 181-194 (1985).
12. P. Gijssman, J. Hennekens, D. Tummers, "The mechanism of action of hindered amine light stabilizers," *Polymer degradation and stability*, **39**, 225-233 (1993).
13. D.L. Allara and W.L. Hawkins, "Stabilization and degradation of polymers," American Chemical Society, P. 148, 1978.
14. J.F. Rabek, "Photostabilization of polymers," Elsevier applied science, p.81, (1990).