



بررسی اثر فیزیکی و شیمیایی نانوذرات اکسید روی بر زیست تخریب پذیری فیلمهای پلی پروپیلن

پردیس احمدی (کارشناسی ارشد مهندسی شیمی)^۱، دکتر هادی سبحانی (دکتری تخصصی پلیمر)^۲

^۱آ دانشگاه صنعتی همدان

^۲دانشگاه صنعتی همدان

چکیده

نقش پلیمرها به ویژه پلی الفین ها به دلیل خواص ویژه و قیمت و دسترسی مناسب به منابع آن ها در توسعه اقتصادی کشور امری انکارناپذیر است، اما از سوی دیگر با افزایش مصرف و گستره کاربردی، مشکلات زیست محیطی بسیاری را نیز به همراه دارند. ترکیب پلی پروپیلن ها با مواد افزودنی اکسید زیست تخریب پذیر و نانواکسید های فلزی را می توان بعنوان یک روش مناسب و موثر در رفع این مشکل دانست. در تحقیق حاضر نانوذرات اکسید روی در نسبت های ۰,۰۰۶٪، ۰,۰۱۲٪ و ۰,۰۳٪ وزنی، در آمیزه های پلی پروپیلن جهت تولید فیلم مورد مصرف قرار گرفتند. همچنین از دو مستر بیج تجاری اکسازست تخریب پذیر بر پایه اکسید آهن با مقادیر ۰,۴۵ و ۰,۹۱۶ درصد در نسبت ۱ درصد وزنی در تولید فیلم های پلی پروپیلن (به روش فیلم ورقه ای) جهت مقایسه میزان تخریب استفاده گردید. آزمون تخریب با قرار دادن نمونه فیلمها به مدت ۲ و ۳ ماه در شرایط جوی جنوب کشور و همچنین قرار دادن نمونه ها به مدت ۱۶۸ ساعت در زیر نور UV انجام شد. نتایج آزمون های مکانیکی و طیف سنجی مادون قرمز فیلم های پلی پروپیلن حاوی نانو ذرات اکسید روی، بیانگر تخریب این فیلمها بود. بطوریکه تخریب در این فیلم ها با افزایش غلظت نانو ذرات، از شدت بالاتری برخوردار بود. این تخریب به صورت تغییر رنگ ظاهری، افت خواص مکانیکی (از دیاد طول در نقطه پارگی) و تغییر رفتار کششی و همچنین حضور گروه های کربونیل در عدد موجی های 1800 تا 1650 cm^{-1} و همچنین در محدوده های $1300-1700$ مشاهده شد. مقایسه نتایج تخریب نمونه های حاوی اکسید روی با فیلمهای حاوی مستر بیجهای تجاری بیانگر نزدیک بودن میزان تخریب در این فیلمها نسبت به نمونه های تجاریست. نمونه فیلمی هم ترکیبی از اکسید آهن و اکسید روی تهیه شد که بررسی میزان تخریب در این نمونه ها بیانگر وجود اثر هم افزایی در تخریب با دو نوع اکسید فلزی (روی و آهن) بود.

کلید واژگان: اکسازست تخریب پذیر، نانوذرات اکسید روی، پلی الفین ها، تخریب زیستی، مستر بیج.

۱- مقدمه

گسترش روزافزون و رو به رشد نقش پلیمرها و کامپوزیت های پلیمری در توسعه اقتصادی کشور امری انکارناپذیر است. انعطاف پذیری بالا، فرآیند پذیری آسان، گستردگی انتخاب مواد جهت طراحی محصول نهایی از بعد خواص فیزیکی، مکانیکی، شیمیایی، پایداری ابعادی و خصوصاً از بعد اقتصادی، جایگاه ویژه و رو به رشدی را به پلیمرها در طیف وسیعی از صنایع و استفاده های روزمره اختصاص داده اند، به طوریکه در صنایع اعم از بسته بندی، تجهیزات پزشکی، حمل و نقل و خودروسازی، تولید انواع لیاف، سازه های ساختمانی، قطعات الکترونیکی و ... ظرفیت بالایی را به خود اختصاص داده اند. اهمیت استفاده از مواد پلیمری و خصوصاً پلی



الفین‌ها به ویژه در صنایع مربوط به بسته‌بندی شامل بسته‌بندی انواع مواد غذایی، دارویی و ... به اندازه‌ای است که به یقین نمی‌توان جایگزینی برای آنها پیدا کرد. اما از سوی دیگر با افزایش مصرف و گستره کاربردی، مشکلات زیست محیطی بسیاری را نیز به همراه دارند که ناشی از بالا بودن وزن (جرم) مولکولی پلیمرها بوده که به عدم زیست تخریب‌پذیری و عدم تجزیه آنها در محیط زیست منجر می‌شود. پیشتر برای حل این مسئله از فرآیند بازیافت و دفن و یا سوزاندن مواد پلیمری رها شده در محیط بهره می‌گرفتند اما این روش مستلزم وجود تجهیزات و منابع انسانی و نیز صرف وقت و هزینه بسیار است که در نهایت نیز گازهای آلاینده ناشی از سوختن آنها در محیط زیست منجر به مشکلات عدیده برای اکوسیستم و نیز زندگی بشر می‌گردد. در سالهای اخیر پلیمرها و آمیزه‌های پلیمری زیست تخریب پذیر توجه بسیاری از محققان دانشگاه و صنعت را به خود اختصاص داده‌اند. تکنولوژی تولید این پلیمرها به گونه‌ای است که پس از سپری شدن طول عمر مفید آنها، تحت شرایط جوی مانند اشعه ماورابنفش^۱، UV، رطوبت و باران‌های اسیدی، تنش‌های مکانیکی و حرارتی و ... شروع به تجزیه و تخریب کرده و به موادی جهت تخریب توسط انواع میکروارگانیسم‌ها تبدیل می‌شوند. پلیمرهای زیست تخریب پذیر شامل انواع پلیمرهای طبیعی مانند نشاسته و پروتئین‌ها و پلیمرهای سنتزی مثل پلی لاکتیک اسید هستند که بعلاوه دارا بودن محدودیت‌هایی هم چون قیمت بالا، محدودیت‌های انبارداری و نگهداری و نیز ضعف در برخی خواص مانند شکننده بودن، قابلیت کاربرد گسترده در همه بخش‌ها را ندارند. آمیزه‌های پلیمری زیست تخریب پذیر عموماً شامل مواد شیمیایی هم چون انواع فلزات واسطه و استئارات‌های آنها هستند که از طریق واکنش‌های اکسایش و کاهش روند تخریب زنجیره‌های پلیمری را در حضور اکسیژن و نور خورشید و شرایط محیطی شدید کرده و با کاهش تدریجی وزن مولکولی پلیمر آن را به محصولات قابل تجزیه توسط میکروارگانیسم‌ها تبدیل می‌کنند. [۱۵]

گرچه هم‌چنان چالش‌های بسیاری بر نحوه عملکرد و کاربرد افزودنی‌های زیست تخریب پذیر به پلیمرها و نیز احتمال سمیت آنها وجود دارد، اما به نظر می‌رسد با کنترل مقدار مصرف و انتخاب مناسب نوع افزودنی می‌توان محصولات زیست تخریب پذیری تولید کرد که در طی فرآیند تولید پلیمر و نیز طول عمر مفید مصرف‌شان کارایی قابل قبولی داشته و پس از سپری شدن زمان معینی شروع به تجزیه و تخریب کنند و در عین حال اثر سوء در محیط زیست از خود باقی نگذارند. [۷]

هدف اصلی از اجرای پژوهش حاضر، تهیه آمیزه‌های پلی الفینی زیست تخریب پذیر بر پایه پلی پروپیلن در حضور نانو ذرات اکسید روی و بررسی اثر زیست تخریب پذیری این ماده بر روی فیلم‌های پلی پروپیلنی حاوی آن است. هم‌چنین کارایی این ماده نسبت به دو افزودنی تجاری زیست تخریب پذیر در درصد‌های (دوز مصرف) مختلف بررسی و مقایسه شده و تغییرات فیزیکی و مکانیکی آنها در بازه‌های زمانی مختلف به طور کامل تحت بحث و بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- بخش تجربی

در این پژوهش برای تهیه فیلم‌های زیست تخریب پذیر از دو نمونه ی تجاری مستترچ افزودنی زیست تخریب پذیر بر پایه ی فلزات واسطه و اکسیدهای فلزی شامل نانو ذرات اکسید روی، اکسید آهن، اکسید منگنز، اکسید منیزیم، اکسید کلسیم، ترکیبات استئارات و کربنات کلسیم استفاده گردید.

^۱ Ultra Violet



جدول ۱. انواع مستریج های افزودنی مورد استفاده در تولید فیلم های پلی پروپیلنی زیست تخریب پذیر

کد مستریج	ADD ۱	ADD ۲	ADD ۳	ADD ۴	ADD ۵
نوع افزودنی	افزودنی زیست تخریب پذیر d'w	افزودنی زیست تخریب پذیر EPI	مستریج حاوی نانواکسیدروی	مستریج حاوی نانواکسیدروی	مستریج حاوی نانواکسیدروی
			۶۰۰۰ppm	۱۲۰۰۰ppm	۳۰۰۰۰ppm

- مستریج های افزودنی دارای کد ۱^۲ ADD و ۲^۲ ADD دو نمونه افزودنی زیست تخریب پذیر تجاری حاوی مقادیر اکسید آهن با درصدهای ۰,۴۵ و ۰,۹۱۶ هستند و مستریج های افزودنی با کد های ۳^۲ ADD و ۴^۲ ADD و ۵^۲ ADD توسط اختلاط مذاب پلی پروپیلن با مقادیر مختلف از نانو ذرات اکسید روی با استفاده از اکسترودر دو پیچه تولید شده و همانند سایر مستریج های افزودنی زیست تخریب پذیر در تولید فیلم های پلی پروپیلنی مورد استفاده قرار گرفتند، همچنین برای تهیه فیلم ها از هموپلیمر پلی پروپیلن (H-PPi) با نام تجاری PP ۵۵۰z تولید شده در شرکت پتروشیمی جم استفاده گردید. مستریج های افزودنی زیست تخریب پذیر تهیه شده به همراه پلی پروپیلن جهت تولید فیلم های زیست تخریب پذیر مورد استفاده قرار گرفتند. مخلوط حاصل (پلی پروپیلن به همراه افزودنی های زیست تخریب پذیر) پس از اختلاط، توسط دستگاه تولید فیلم ورقه ای با ضخامت متوسط ۵۰ میکرون تولید شدند. ابتدا گرانول های پلی پروپیلن به صورت جداگانه با مستریج های افزودنی زیست تخریب پذیر در نسبت های وزنی مختلف به صورت خشک مخلوط گردید و سپس وارد اکسترودرها شدند. فیلم های تولید شده با ضخامت متوسط ۵۰ میکرومتر به مدت دو و سه ماه در معرض نور خورشید و تحت شرایط محیطی و تحت تاثیر UV قرار گرفتند و سپس در بازه های زمانی دو و سه ماهه آزمون های خواص مکانیکی، بررسی تغییرات فیزیکی و طیف سنجی مادون قرمز روی نمونه ها انجام گردید. نمونه های فیلم تولید شده از پلی پروپیلن همچنین به مدت ۱۶۸ ساعت تحت تابش مستقیم اشعه ماورابنفش قرار گرفته و آزمون های نامبرده شده روی نمونه ها انجام گردید.

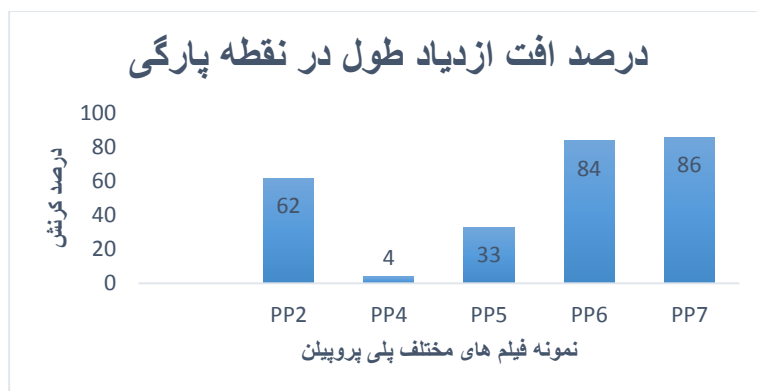
نتایج و بحث

۳- نتیجه گیری

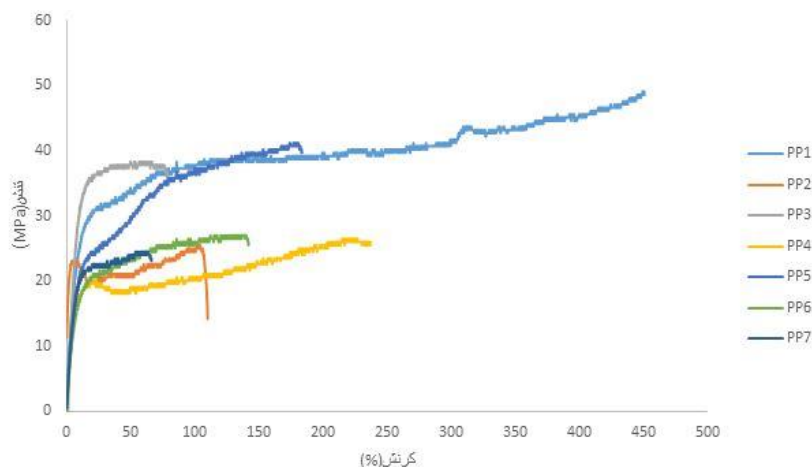
^۲ Additive



- نتایج حاصل از آزمون کشش مکانیکی روی نمونه های فیلم پلی پروپیلن حاوی افزودنی های مختلف و نیز نانو ذرات اکسید روی که به مدت دو و سه ماه تحت شرایط محیطی و اشعه مورابنفش قرار گرفتند، نشان می دهد حضور افزودنی های اکسازیسست تخریب پذیر حاوی اکسید آهن (Add^1 , Add^2) مستقیماً بر خواص اثر کرده و سبب افت مقاومت کششی و میزان ازدیاد طول تا پارگی و ظهور گروه های عاملی مانند کربونیل و استرو... و کاهش کرنش شده که ناشی از واکنش های اکسایش-کاهش در حضور نور و گرما می باشد و در نمونه Add^2 به دلیل دو برابر بودن میزان اکسید آهن و در نتیجه افزایش واکنش های اکسایش-کاهش، شدید تر است. فیلم های حاوی نانو ذرات اکسید روی نیز در بازه زمانی دو و سه ماهه اثر تخریبی شدیدی تحت تاثیر نور خورشید نشان دادند که می توان آن را ناشی از فعالیت فتوکاتالیستی اکسید روی و بالا بودن سطح ویژه و عدم تجمع نانو ذرات و وجود رادیکال های آزاد در لایه ظرفیت نانو ذرات اکسید روی دانست و این نتایج برای نمونه فیلم های مورد آزمون در مدت ۳ ماه نسبت به نمونه فیلم های مورد آزمون در مدت ۲ ماه بیشتر بود.[۹]

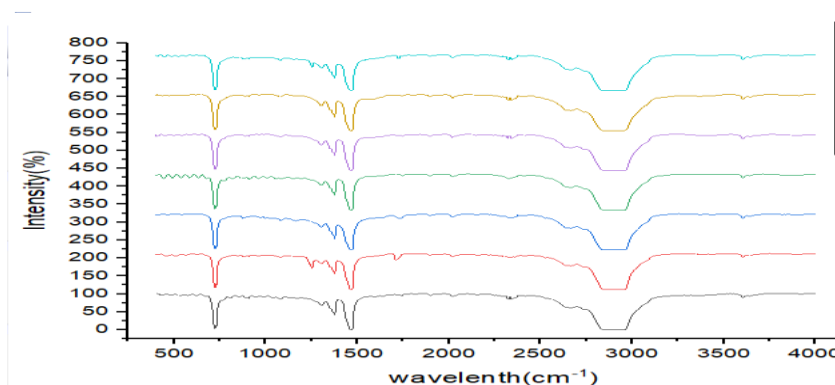


شکل ۱. درصد افت ازدیاد طول در نقطه پارگی.



شکل ۲. نمودار تنش-کرنش فیلم های پلی پروپیلنی تحت نور و اشعه ماورابنفش .

- آزمون های طیف سنجی مادون قرمز و همچنین آزمون کشش بر روی نمونه فیلم های پلی پروپیلن حاکی از تخریب پلی پروپیلن در حضور اکسید روی و همچنین اکسید آهن است به طوریکه نمونه حاوی Add^۲ در مدت زمان سه ماهه به طور کامل تخریب گردید. نمونه های حاوی نانو ذرات اکسید روی نیز بعلت ماهیت فوتوالکترونی اکسید روی و نیز حضور کربن نوع سوم در ریزساختار پلی پروپیلن دچار افت جرم مولکولی و خواص مکانیکی شده و تغییر رفتار از چقرمه به تردی^۳ (Brittle) مشاهده گردید. [۵]



شکل ۳. نمودار طیف سنجی مادون قرمز نمونه فیلم های پلی پروپیلنی تحت نور و اشعه ماورابنفش.

^۳ Brittle



- در فیلم های پلی پروپیلنی در معرض نور و اشعه ماوراء بنفش نیز حضور گروه های کربونیل در ناحیه ۱۲۰۰ و ۱۶۵۰ cm دیده شد که نشان از گروه عاملی کربونیل می باشد، و همچنین حضور گروه عاملی در محدوده ۱۳۰۰-۱۷۰۰ وجود دارد، که این موارد در مورد نمونه های Add^۱ و Add^۲ بسیار مشهود بود.
- در شکل زیر می توان نمونه ای از فیلم پلی الفینی که با افزودنی نانوذرات اکسید روی دچار تخریب شده است، مشاهده نمود.



شکل ۴. تصویر فیلم پلی الفینی زیست تخریب شده.

مراجع

- [۱] Degradation, P., Polytechnic, M., Street, C., Britain, G., Consultants, C. P., Melbourn, T., ... Britain, G. (۱۹۸۵). Ideact . ivatioo I I | d = composition ۱, ۱۳, ۳۱-۷۶.
- [۲] Meulenkaamp, E. A. (۱۹۹۸). Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles. The Journal of Physical Chemistry B, ۱۰۲(۲۹), ۵۵۶۶-۵۵۷۲. <https://doi.org/10.1021/jp980730h>
- [۳] (۲۰۰۲). Degradation studies of polyolefins incorporating transparent nanoparticulate zinc oxide UV stabilizers. Journal of Nanoparticle Research, ۴(۱-۲), ۱۶۷-۱۷۴. <https://doi.org/10.1023/A:1020121700825>



[۴] Casey, P., Boskovic, S., Lawrence, K., Turney, T., Bag, L., & South, C. (۲۰۰۴). Controlling the Photoactivity of Nanoparticles Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation Division of Manufacturing and Infrastructure Technology Characterisation of Materials, ۳, ۳۷۰-۳۷۴.

[۵] Yanhong, L., Dejun, W., Qidong, Z., Min, Y., & Qinglin, Z. (۲۰۰۴). A Study of Quantum Confinement Properties of Photogenerated Charges in ZnO Nanoparticles by Surface Photovoltage Spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry B, ۱۰۸(۱۰), ۳۲۰۲-۳۲۰۶.
<https://doi.org/10.1021/jp.037201k>

[۶] Ngbiolo, E., Adz, D., Chevrot, C., & Siove, A. (۲۰۰۴). Synthesis and characterization of poly (N-butyl-۳,۶-carbazolediyl). Polymer Bulletin, ۲۴(۱), ۱۷-۲۲. <https://doi.org/10.1007/bf00298316>

[۷] Wiles, D. M., & Scott, G. (۲۰۰۶). Polyolefins with controlled environmental degradability. Polymer Degradation and Stability, ۹۱(۷), ۱۵۸۱-۱۵۹۲.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.010>

[۸] Kemp, T. J., & McIntyre, R. A. (۲۰۰۶). Influence of transition metal-doped titanium(IV) dioxide on the photodegradation of polystyrene. Polymer Degradation and Stability, ۹۱(۱۲), ۳۰۱۰-۳۰۱۹.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.08.005>

[۹] Zhao, H., & Li, R. K. Y. (۲۰۰۶). A study on the photo-degradation of zinc oxide (ZnO) filled polypropylene nanocomposites. Polymer, ۴۷(۹), ۳۲۰۷-۳۲۱۷.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.02.089>

[۱۰] Arutchelvi, J., Sudhakar, M., Arkatkar, A., Doble, M., Bhaduri, S., & Uppara, P. V. (۲۰۰۸). Biodegradation of polyethylene and polypropylene. Indian Journal of Biotechnology, ۷(۱), ۹-۲۲.

[۱۱] Reddy, M. M., Gupta, R. K., Gupta, R. K., Bhattacharya, S. N., & Parthasarathy, R. (۲۰۰۸). Abiotic oxidation studies of oxo-biodegradable polyethylene. Journal of Polymers and the Environment. <https://doi.org/10.1007/s10924-008-0081-z>

[۱۲] Mohajerani, M. S., Lak, A., & Simchi, A. (۲۰۰۹). Effect of morphology on the solar photocatalytic behavior of ZnO nanostructures. Journal of Alloys and Compounds, ۴۸۵(۱-۲), ۶۱۶-۶۲۰.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.054>

[۱۳] Kuo, C. L., Wang, C. L., Ko, H. H., Hwang, W. S., Chang, K. ming, Li, W. L., ... Wang, M. C. (۲۰۱۰). Synthesis of zinc oxide nanocrystalline powders for cosmetic applications. Ceramics International, ۳۶(۲), ۶۹۳-۶۹۸. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.10.011>



[۱۴] Ammala, A., Bateman, S., Dean, K., Petinakis, E., Sangwan, P., Wong, S., ... Leong, K. H. (۲۰۱۱). An overview of degradable and biodegradable polyolefins. Progress in Polymer Science (Oxford). <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.12.002>

[۱۵] Ammala, A., Bateman, S., Dean, K., Petinakis, E., Sangwan, P., Wong, S., ... Leong, K. H. (۲۰۱۱). An overview of degradable and biodegradable polyolefins. Progress in Polymer Science (Oxford). <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.12.002>