

The Effect of Natural Stabilizer on Melt Processing of polyethylene: A Review

Azar zare, Nasrin Etesami, Rouhollah Bagheri

Chemical Engineering Department, Polymer Group, Isfahan University of Technology
Postal code: 84156-83111, Isfahan, Iran

Abstract

Polyethylene is degraded by exposure to heat, shear rate and oxygen in the process of melting and . In order to achieve the polyethylene melt stability against thermal oxidation phenomena, the use of stabilizers is a key factor for the preservation of physical and chemical properties. In recent years, various natural stabilizers during the melting process of polyethylene have been of interest to the researchers, since during storage of food in packaging containers produced with synthetic stabilizers, this Additives can migrate to food and endanger human health. Some natural stabilizers are phenolic compounds in plant sources that have higher resistance to synthetic stabilizers at high temperatures and have higher melt stability. In this paper, the effect of several natural stabilizers on the polyethylene melt stability is investigated. stability performance is determined by measuring rheological properties, thermal oxidation stability and polymer color. The results of measuring the flow index of polyethylene containing these natural stabilizers showed that the viscosity changed less during the melt process, but the synthetic stabilizers of the change in their molten flow index continued, and during of the melt process is degraded. On the other hand, the evaluation of yellowness index showed that the natural stabilizer changed the color of polyethylene. However, despite this slight weakness of natural stabilizers, it can be used to prevent heat damage in cases where the color of the product is placed secondarily. As a result, natural stabilizers can be a good alternative to synthetic stabilizers during the melting process of polyethylene.

Key words: Natural Stabilizer, polyethylene, Melt processing, Viscosity, Thermal degradation

مروری بر تأثیر پایدارکننده‌های طبیعی در فرآیند مذاب پلی‌اتیلن

آذر زارع^{*}، نسرین اعتصامی، روح‌الله باقری

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، کد پستی ۸۳۱۱۱-۸۴۱۵۶

چکیده

پلی‌اتیلن طی فرآیندهای مذاب در معرض گرما، تنش برشی و اکسیژن دچار تخریب حرارتی می‌شوند. به منظور دستیابی به پایداری مذاب پلی‌اتیلن در مقابل پدیده‌های اکسیداسیون حرارتی، استفاده از پایدارکننده‌ها یک عامل کلیدی برای حفظ خواص فیزیکی و شیمیایی است. در سال‌های اخیر، پایدارکننده‌های طبیعی مختلفی در حین فرآیند مذاب پلی‌اتیلن‌ها مورد توجه محققان بوده است زیرا در حین نگهداری مواد غذایی در ظروف بسته‌بندی تولید شده با پایدارکننده‌های سنتزی، این افزودنی‌ها می‌توانند به مواد غذایی مهاجرت کرده و باعث به خطر انداختن سلامت انسان شوند. برخی از پایدارکننده‌های طبیعی، ترکیبات فنولی موجود در منابع گیاهی هستند که نسبت به پایدارکننده‌های سنتزی مقاومت بیشتر در دماهای بالا دارند و پایداری مذاب بالاتری نیز دارند. در این مقاله، اثر چند پایدارکننده طبیعی روی پایداری مذاب پلی‌اتیلن بررسی می‌شود. عملکرد پایدارکنندگی توسط اندازه‌گیری خواص رئولوژیکی، پایداری اکسیداسیون حرارتی و رنگ پلیمر تعیین شده‌اند. نتایج حاصل از اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب پلی‌اتیلن حاوی این پایدارکننده‌های طبیعی نشان داد که ویسکوزیته در طول فرآیند مذاب به مقدار کمتری تغییر می‌کند اما پایدارکننده‌های سنتزی تغییر در شاخص جریان مذاب آن‌ها ادامه می‌یابد و در طول فرآیند مذاب دچار تخریب می‌شوند. از سوی دیگر، بررسی شاخص زردشدگی نشان داد که پایدارکننده طبیعی باعث تغییر رنگ پلی‌اتیلن می‌شود. اما، با وجود این نقطه ضعف جزئی از پایدارکننده‌های طبیعی می‌تواند برای جلوگیری از تخریب حرارتی در مواردی که رنگ محصول در درجه دوم قرار می‌گیرد، استفاده شوند. در نتیجه پایدارکننده‌های طبیعی می‌توانند جایگزین مناسبی برای پایدارکننده‌های سنتزی در حین فرآیند مذاب پلی‌اتیلن دارند.

کلمات کلیدی: پایدارکننده طبیعی _ پلی‌اتیلن _ گراندروی_ فرآیند مذاب_ تخریب حرارتی

در میان پلی‌اولفین‌ها، پلی‌اتیلن‌ها فراوان‌ترین و پرمصرف‌ترین پلاستیک‌ها در دنیا هستند که در زمینه‌های مختلف دارای کاربردهای گسترده‌ای می‌باشد [۱]. این پلیمر دارای چگالی کم، مقاومت بالا در برابر آب، دسترسی آسان، سهولت فرآیندپذیری، مقاومت شیمیایی و مکانیکی خوب، وزن سبک و هزینه تولید کم و بی‌ضرر برای سلامت انسان است. با این وجود ساختار پلی‌اتیلن‌ها طی فرآیندهای مذاب در معرض گرما، نرخ برشی و اکسیژن قرار می‌گیرند و دچار تخریب حرارتی و اکسیداسیونی می‌شوند [۸-۲].

به طور کلی، واکنش‌های تخریب به سه دسته تقسیم می‌شوند: ۱) واکنش‌هایی که منتهی به گسست زنجیر ملکولی و در نتیجه کاهش متوسط وزن ملکولی می‌شوند؛ ۲) واکنش‌های شبکه‌ای شدن که به موجب آن وزن ملکولی افزایش می‌یابد (۳) واکنش‌های گروه‌های استخلافی که در آن، گروه‌های موجود بر روی زنجیره اصلی به گونه‌ای واکنش می‌دهند که ماهیت شیمیایی واحد تکراری تغییر می‌کند [۴]. تخریب پلی‌اتیلن در قسمت‌های ضعیف زنجیره‌های پلیمر (پیوندهای دوگانه، نقاط شاخه‌ای) شروع می‌شود، بطوریکه ماکرورادیکال تولید شده با اکسیژن واکنش می‌دهد و یک رادیکال پراکسی ایجاد می‌کند [۸]. رادیکال‌های پراکسی واکنشگر هستند و یک اتم هیدروژن را از طریق فرآیند بین ملکولی و یا درون ملکولی جذب کرده و یک گروه هیدروپراکسید و یک ماکرورادیکال دیگر ایجاد می‌کنند [۹]. هیدروپراکسیدها متعاقباً متلاشی می‌شوند و رادیکال‌های الکوکسی و هیدروکسی را به وجود می‌آورند. سپس واکنش‌های انتقال به زنجیر صورت می‌گیرند که منجر به تسریع واکنش‌های جذب اتم هیدروژن شده و اجزاء رادیکالی بیشتری را به وجود می‌آورند. چون این ترکیبات به عنوان عوامل شروع تخریب عمل می‌کنند، بنابراین فرآیند تخریب به صورت خود شتاب‌دهی می‌باشد. تخریب باعث تغییر خواص از جمله کاهش وزن مولکولی، کاهش مقاومت کششی و مقاومت به ضربه، کاهش ازدیاد طول در نقطه پاره‌گی، افت شفافیت و سائیدگی سطح، تغییر در ساختمان شیمیایی و به وجود آمدن عوامل فعالی نظیر گروه‌های سیرنشده، هیدروکسیل، کربونیل و هیدروپراکسیدها می‌شود که به عنوان عوامل شروع تخریب عمل می‌کنند [۳].

برای ممانعت از تخریب پلی اتیلن تنها دو راهکار وجود دارد: ۱. افزودن موادی به پلیمر که مانع از تولید رادیکال‌های آزاد شود و یا سرعت تولید آن‌ها را کاهش دهد ۲. به دام انداختن و یا خنثی‌سازی رادیکال‌های تولید شده ضمن فرآیند. از آنجا که جلوگیری از واکنشی که منجر به تولید رادیکال‌های آزاد پراکسی می‌شود به طور کامل امکان‌پذیر نیست، از پایدارکننده‌ها استفاده می‌شود. در حالت کلی استفاده از پایدارکننده‌ها در مقابل پدیده‌های اکسیداسیون حرارتی یک عامل کلیدی برای حفظ خواص فیزیکی و شیمیایی است [۳]. ترکیب فنول‌های ممانعت‌کننده و پایدارکننده‌های فسفری معمولاً به عنوان پایدارکننده فرآیندی استفاده می‌شود [۱۰]. پایدارکننده فنولی (نوع اولیه) با دادن یک اتم هیدروژن به ماکرورادیکال، رادیکال روی زنجیر را خنثی کرده و زنجیر را پایدار می‌کند. در مقابل، خود پایدارکننده به یک رادیکال پایدار تبدیل می‌شود که ممکن است فقط با رادیکال‌های موجود در زنجیره‌های ماکرورادیکالی واکنش دهد و آن‌ها را شدیداً پایدار کند؛ اما تمایلی به جذب هیدروژن زنجیره‌های پلیمری و تبدیل آن‌ها به ماکرورادیکال ندارد [۴].

کارایی پایدارکننده‌های فنولیک به تعداد گروه‌های هیدروکسیل بستگی دارد. پایدارکننده‌های فسفری (نوع ثانویه) متلاشی‌کننده‌های پراکسیدها می‌باشند؛ چون واکنش رشد اکسایش خود به خودی باعث تولید هیدروپروکساید می‌گردد که ماده‌ای نسبتاً ناپایدار است و باید توسط پایدارکننده به شکل الکلی پایدارتر درآید [۲]. استفاده هم‌زمان از پایدارکننده‌های اولیه و ثانویه باعث حالت هم‌افزایی شده و تا حدی منجر به کاهش مصرف هر نوع پایدارکننده در حین فرآیند مذاب پلی اتیلن می‌گردد [۱۰]. با وجود استفاده گسترده از این پایدارکننده‌ها چندین سوال مطرح می‌شود؛ به عنوان مثال آیا این پایدارکننده‌ها می‌توانند کارایی پایدارکنندگی فوق‌العاده‌ای تحت شرایط فرآیند مذاب پلی اتیلن داشته باشند و آیا می‌توانند بدون ایجاد خطر برای سلامت انسان از تخریب پلی اتیلن در طول فرآیند مذاب جلوگیری کنند؟ [۱۱]. در سال‌های اخیر تحقیقات گسترده‌ای در زمینه استفاده از پایدارکننده‌های طبیعی انجام شده است. نتایج به دست آمده از این تحقیقات نشان می‌دهد پایدارکننده‌های طبیعی می‌توانند جایگزین مناسبی برای پایدارکننده‌های سنتزی باشند [۱۷-۱۲]. برخی از پایدارکننده‌های طبیعی، ترکیبات فنولی موجود در منابع گیاهی (مانند سبزیجات، میوه‌جات، برگ‌ها و دانه‌ها) هستند که نسبت به

پایدارکننده‌های سنتزی فراریت کمتر و مقاومت بیشتر در دماهای بالا دارند و از پایداری مذاب بالاتری نیز برخوردارند [۱۲]. به‌طور کلی می‌توان پایدارکننده‌های طبیعی را در قالب گروه‌های عمده کاروتنوئیدها، فلاونوئیدها، کورکومینوئیدها، اسیدهای آمینه، پروتئین‌ها، محصولات حاصل از هیدرولیز پروتئینی، فسفولیپیدها و استرول‌ها تقسیم‌بندی نمود. در این مقاله، به بررسی عملکرد پایدارکننده‌های طبیعی در حین فرآیند مذاب پلی‌اتیلن پرداخته می‌شود.

۲- پایدارکننده‌های طبیعی بکار رفته در فرآیند مذاب پلی‌اتیلن

در سال‌های اخیر، پایدارکننده‌های طبیعی مختلفی در حین فرآیند مذاب پلی‌اتیلن‌ها توسط محققان مورد استفاده قرار گرفته است که در زیر به شرح آن‌ها پرداخته می‌شود.

۱-۲- کوئرستین

کوئرستین یک پایدارکننده طبیعی از نوع فلاونوئیدی است. فلاونوئیدها ترکیبات پلی‌فنولی هستند که به‌طور عمده در گیاهان یافت می‌شوند و به‌عنوان ترکیبات آنتی‌اکسیدان و ضد رادیکال قوی ظاهر می‌شوند، قدرت پایدارکنندگی این ترکیبات وابسته به موقعیت گروه‌های هیدروکسیل فنلی در مهار رادیکال آزاد است که بسیار مهم‌تر از تعداد گروه‌های هیدروکسیل فنولی می‌باشد. مهم‌ترین مکانیسم پایدارکنندگی فلاونوئیدها در مهار کردن رادیکال آزاد می‌باشد [۱۸].

پژوهشگران متعددی از کوئرستین برای پایدار کردن پلی‌اولفین‌ها استفاده کردند. به‌عنوان مثال، تاترالجی^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۴ تأثیر کوئرستین در محدوده وسیعی از غلظت بر پایداری مذاب پلی‌اتیلن را مورد بررسی قرار داده و کارایی آن را با ایرگانوکس ۱۰۱۰ در حضور و عدم حضور پایدارکننده ثانویه فسفونیتی مقایسه کردند. آن‌ها از ۱۰۰۰ ppm کوئرستین و مخلوطی از ۱۰۰۰ ppm کوئرستین و ۲۰۰۰ ppm سندوستاب P-EPQ برای بررسی اثر پایدارکنندگی بر پلی‌اتیلن استفاده کردند. به‌منظور مقایسه، ایرگانوکس ۱۰۱۰ با همان غلظت و شرایط فرآیندی یکسان (به‌عنوان پایدارکننده مرجع) در

¹ Tátraaljai

ترکیب با پلی اتیلن نیز به کار بردند. در این پژوهش، همه نمونه‌ها با استفاده اکسترودر تک ماریچچه و با انجام ۶ مرحله اکستروژن تهیه شدند.

نتایج حاصل از اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب^۱ پلی اتیلن حاوی این پایدارکننده‌ها، به صورت تابعی از تعداد مراحل اکستروژن نشان داد که شاخص جریان مذاب پلی اتیلن در حضور ایرگانوکس ۱۰۱۰ و با افزایش تعداد مراحل اکستروژن کاهش می‌یابد. در حالی که، در حضور کوئرتستین شاخص جریان مذاب افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده‌ی این است که با افزایش تعداد مراحل اکستروژن شاخه‌ای شدن زنجیر کمتر تشکیل می‌شود (شکل ۱). کوئرتستین نسبت به ایرگانوکس ۱۰۱۰ دمای ذوب بالاتری دارد و قطبی تر است؛ در نتیجه در پلی اتیلن کمتر حل می‌شود و به صورت قطرات کوچک، ذرات و بلورهایی در پلیمر پراکنده می‌شوند. با این وجود، با افزایش تعداد مراحل اکستروژن، کوئرتستین همگن‌تر می‌شود. در حضور پایدارکننده ثانویه فسفیتی، شاخص جریان مذاب هر دو پایدارکننده یکسان است. از سوی دیگر، آنالیز اکسیداسیون زمان القایی^۲ نشان داد که پایداری اکسیداسیون حرارتی پلی اتیلن حاوی کوئرتستین نسبت به ایرگانوکس ۱۰۱۰ بیشتر است و میزان این پایدارکنندگی با حضور پایدارکننده ثانویه فسفیتی خیلی بیشتر است (شکل ۲). مشخص است که با افزایش تعداد مراحل اکستروژن، کاهش در پایداری سیستم به وجود می‌آید؛ با این وجود تاثرالچی و همکاران نتیجه‌گیری کردند که به دلیل همگن‌تر شدن پایدارکننده با افزایش تعداد مراحل اکستروژن، پایداری بهبود می‌یابد و از تشکیل زنجیر با شاخه‌های طولانی، اکسیداسیون و فرآیندهای تخریب جلوگیری می‌شود.

علاوه بر این، آن‌ها تأثیر غلظت کوئرتستین بر پایداری حرارتی پلی اتیلن را مورد بررسی قرار دادند. در غلظت‌های پایین کوئرتستین (۲۰-۵ ppm) ایجاد گروه‌های وینیلی با شدت بیشتری کاهش می‌یابد؛ اما هر چه غلظت کوئرتستین بیشتر باشد تشکیل گروه‌های وینیلی با شیب خیلی کمتری کاهش می‌یابند. نتایج آن‌ها نشان داد که در غلظت‌های بالاتر از ۵۰ ppm از کوئرتستین، با افزایش تعداد مراحل اکستروژن شاخص جریان مذاب کاهش نمی‌یابد؛ اما زمان اکسیداسیون القایی به

¹ Melt flow index

² Oxidation induction time

صورت خطی افزایش می‌یابد. در غلظت‌های کمتر از ۵۰ ppm، شاخص زردشدگی^۱ کاهش پیدا می‌کند، در ۵۰۰ ppm ثابت است و در ۱۰۰۰ ppm افزایش می‌یابد. بنابراین بر طبق نتایج گزارش شده توسط آن‌ها، کوئورستین یک پایدارکننده مفید است که در غلظت ۵۰ ppm از تشکیل زنجیر با شاخه‌های طولانی جلوگیری می‌کند و در غلظت‌های ۲۵۰ ppm یک پایداری طولانی مدت را برای پلیمر ارائه کرد. به طور کلی، عملکرد پایدارکنندگی این پایدارکننده، در حضور پایدارکننده فسفیتی افزایش یافته است [۱۲].

۲-۲-دی‌هیدرومیریستین

دی‌هیدرومیریستین نیز نوعی فلاونوئید است، که از ساقه و برگ‌های گیاهان زیتنی^۲ استخراج می‌شود. این پایدارکننده عملکردهای دارویی بسیاری بر روی ارگانسیم انسان دارد مانند تسکین سرفه، از بین بردن خلط، مهار فشارخون بالا، محافظت از کبد، جذب اشعه ماوراءبنفش، آنتی‌اکسیدانت در مواد غذایی و خواص ضد باکتریایی. به دلیل فعالیت پایدارکنندگی بالای دی‌هیدرومیریستین در بدن انسان، محققان به مطالعه فعالیت پایدارکنندگی احتمالی آن در پلیمرها پرداختند. کریشونگ^۳ و همکاران در سال ۲۰۱۶ عملکرد پایدارکننده دی‌هیدرومیریستین در پلی‌اتیلن را مورد بررسی قرار داده و اثرات پایدارکنندگی دو نوع پایدارکننده طبیعی فلاونوئیدی، دی‌هیدرومیریستین و کوئورستین را با یکدیگر مقایسه کردند. همان‌طور که کریشونگ و همکاران در پژوهش قبلی (مطالعه کوئورستین در پلی‌اتیلن) بیان کردند، علیرغم کارایی بالای کوئورستین به عنوان پایدارکننده مذاب، دارای معایبی از جمله دمای ذوب بسیار بالا، حلالیت محدود در پلی‌اتیلن و رنگ زرد قوی نیز می‌باشد، که در اینجا سعی کردند این معایب را با استفاده از یک نوع پایدارکننده طبیعی، دی‌هیدرومیریستین بهبود بدهند. دی‌هیدرومیریستین بسیار شبیه به کوئورستین است، اما بی‌رنگ است و دمای ذوب پایین‌تری دارد. کریشونگ و همکاران در این مطالعه غلظت افزودنی‌ها را بین ۵۰۰-۰ ppm در چندین مرحله در نظر گرفته و ۱۰۰۰ ppm پایدارکننده ثانویه به هر ترکیب اضافه کردند.

¹ Yellow index

² *Ampelopsis grossedentaata*

³ Kirschweg

در پژوهش آن‌ها، نتایج حاصل از اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب پلی‌اتیلن حاوی دی‌هیدروماریستین و کتورستین در مقادیر مختلف در برابر تعداد اکستروژن‌ها نشان داد که نمونه پلی‌اتیلن خالص شاخص جریان مذاب آن به سرعت با افزایش تعداد اکستروژن‌ها کاهش می‌یابد. افزایش ویسکوزیته (کاهش شاخص جریان مذاب) با تشکیل زنجیری با شاخه‌های طولانی همراه است، که هر دو پایدارکننده به طور مؤثر از این واکنش‌ها در غلظت‌های بسیار کوچک جلوگیری می‌کنند. ۵۰ ppm پایدارکننده، از پلیمر به طور کامل محافظت می‌کند، بالاتر از ۱۰۰ ppm پایدارکننده، شاخص جریان مذاب تغییری نمی‌کند (شکل ۳). با توجه به نتایج به نظر می‌رسد دی‌هیدروماریستین نسبت به کتورستین پایدارکننده مذاب کارآمدتری می‌باشد و از پایدارکننده ثانویه در طول فرآیند مذاب بهتر محافظت می‌کند. آن‌ها برای نشان دادن اثر مقدار افزونی، سرعت شاخص جریان مذاب را در برابر مقدار پایدارکننده‌ها رسم کردند (شکل ۴). اثر دو پایدارکننده در اولین اکستروژن مشابه است اما دی‌هیدروماریستین نسبت به کتورستین در تعداد مراحل اکستروژن‌های بیشتر کارآمدتر است. نتایج حاصل از اندازه‌گیری طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری^۱ نشان داد که با افزایش غلظت پایدارکننده تعداد گروه‌های وینیل افزایش می‌یابد، این نتیجه بیانگر این است که گروه‌های وینیل کوچکتری به واکنش‌های گسترش زنجیر^۱ در طول فرآیند وارد می‌شود. از طرف دیگر آنالیز شاخص زرد شدگی نمونه‌ها در برابر غلظت پایدارکننده نشان داد که تغییر رنگ کتورستین بسیار شدید است، بطوریکه شاخص زردشدگی در غلظت‌های بالا از کتورستین به بیش از ۹۰ می‌رسد. دی‌هیدروماریستین در اصل یک پودر سفید رنگ است و تغییر رنگ شدیدی از خود نشان می‌دهد و شاخص زردی آن در محدوده‌ی ۵۰ اندازه‌گیری شده است. بنابراین کریشونگ و همکاران نتیجه‌گیری کردند که ظاهراً محصولات حاصل از واکنش پایدارکننده دی‌هیدروماریستین بی‌رنگ نیستند و با وجود این نقطه ضعف جزئی، هر دو پایدارکننده طبیعی می‌تواند به طور مؤثری در پایداری پلیمر در مواردی که رنگ در درجه دوم قرار می‌گیرد، استفاده شوند [۱۳].

¹ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

¹ Chain extension

کورکومین پلی فنول موجود در ریشه گیاه زردچوبه است. کورکومین که در دسته کورکومینوئیدها قرار می گیرد دارای خواص زیادی است که از میان آن‌ها می توان به ضد سرطان بودن، آنتی اکسیدانته (بازدارنده رادیکال آزاد و پراکساید)، آنتی باکتریایی و درمان دیابت و... اشاره کرد. هنگامی که کورکومین در ترکیب با اسکوربیک اسید استفاده می شود، فعالیت پایدارکنندگی و ضد قارچی آن افزایش می یابد. مکانیزم بازدارندگی رادیکال آزاد کورکومین هنوز به طور کامل مشخص نشده است. برخی از محققان ادعا کردند که گروه OH در دو حلقه فنیل در واکنش شرکت می کند و دیگر محققان به این نتیجه رسیدند که قسمت β - دایکتون مسئول فعالیت پایدارکنندگی می باشد، درحالی که تحقیقات دیگر نشان می دهد که فعالیت پایدارکنندگی شدید کورکومین به طور عمده از گروه OH فنولی سرچشمه می گیرد.

تاترالچی و همکاران در سال ۲۰۱۳ تأثیر کورکومین بر پایداری مذاب پلی اتیلن در حضور و عدم حضور پایدارکننده فسفونیت، مورد بررسی قرار داده و با پایدارکننده فنولی ایرگانوکس ۱۰۱۰ مقایسه کردند. آن‌ها از ۱۰۰۰ ppm کورکومین و با مخلوطی از ۱۰۰۰ ppm کورکومین و ۲۰۰۰ ppm سندوستاب P-EPQ برای بررسی اثر پایدارکنندگی پلی اتیلن استفاده کردند. به منظور مقایسه، از ایرگانوکس ۱۰۱۰ با همان غلظت و شرایط فرآیندی یکسان به عنوان پایدارکننده سنتزی (مرجع) در ترکیب با پلی اتیلن نیز بکار بردند. همه نمونه‌ها با استفاده از اکسترودر تک ماریچچه و با انجام ۶ مرحله اکستروژن تهیه شدند. نتایج حاصل از اندازه گیری طیف UV-VIS نشان داد که کورکومین به عنوان یک جامد بلوری در دمای محیط پایدار است. وقتی در انواع مختلفی از محلول‌ها ذخیره شود و در تاریکی قرار گیرد پایداری خودش را حفظ می کند، اما در نور تجزیه می شود. نرخ تجزیه به حلال مورد استفاده بستگی دارد. از طرف دیگر، آنالیز گرماسنجی پویشی تفاضلی^۱ از نمونه‌ها نشان داد که کورکومین تا ۱۹۰ °C پایداری حرارتی خوبی دارد اما برهمکنش با پایدارکننده فسفونیت منجر به مقداری کاهش در دمای شروع تجزیه حرارتی می شود.

در پژوهش این محققان، نتایج حاصل از اندازه گیری طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نشان داد که در مورد پلی اتیلن

¹ Differential scanning calorimetry

حاوی کورکومین در حضور و عدم حضور سندوستاپ P-EPQ گروه‌های کربونیل تشکیل نمی‌شود. اما نمونه‌هایی که حاوی ایرگانوکس ۱۰۱۰ هستند با افزایش تعداد مراحل اکستروژن، غلظت گروه‌های کربونیل آن‌ها افزایش یافته است. از طرف دیگر، شاخص جریان مذاب همه‌ی نمونه‌ها به طور قابل توجهی در اولین مرحله عبور از اکستروژن، کاهش می‌یابد درحالی‌که پایدارکننده فسفونیت کارایی پایداری ذوب از هر دو پایدارکننده‌های طبیعی و سنتزی را افزایش می‌دهد. با افزایش تعداد مراحل اکستروژن شاخص جریان مذاب در حضور کورکومین کمتر تغییر می‌کند، ولی در حضور ایرگانوکس ۱۰۱۰ کاهش در شاخص جریان مذاب ادامه می‌یابد (شکل ۵). تاترالجی و همکاران با اندازه‌گیری ویسکوزیته خزشی^۱ مشاهده کردند که در حضور ایرگانوکس ۱۰۱۰ با افزایش تعداد مراحل اکستروژن، ویسکوزیته خزشی افزایش می‌یابد ولی در حضور کورکومین ویسکوزیته خزشی به مقدار کمتری افزایش می‌یابد. کورکومین در پلی‌اتیلن پایداری اکسیداسیون حرارتی و ذوب آن، نسبت به پایدارکننده سنتزی مورد استفاده به عنوان مرجع، کارآمدتر است که با افزودن پایدارکننده فسفونیت ثانویه کارایی آن بیشتر می‌شود. شاخص زردشدگی نیز با افزایش تعداد اکستروژن کاهش می‌یابد. نتایج این محققان نشان می‌دهد که مکانیزم پایدارکنندگی پایدارکننده‌های طبیعی و سنتزی با یکدیگر فرق می‌کند و علاوه بر گروه‌های OH فنولی و همچنین پیوندهای خطی بین دو حلقه‌ی متوکسی فیل از کورکومین در واکنش‌های پایداری شرکت می‌کنند [۱۴].

کریشونگک^۲ و همکاران در سال ۲۰۱۵ در پژوهش دیگر تأثیر کورکومین در محدوده وسیعی از غلظت (۰-۱۰۰۰ppm) بر پایداری مذاب پلی‌اتیلن در حضور پایدارکننده فسفونیت (۱۰۰۰ppm و ۲۰۰۰ppm) را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها پلی‌اتیلن و افزودنی‌ها را در یک مخلوط‌کن با سرعت بالا ترکیب کردند و همه نمونه‌ها را با استفاده از اکسترودر تک ماریچچه و با انجام ۶ مرحله اکستروژن تهیه نمودند.

در پژوهش آن‌ها، نتایج حاصل از اندازه‌گیری طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه پلی‌اتیلن حاوی غلظت‌های مختلف

¹ creep viscosity

² Kirschweg

کورکومین، به صورت تابعی از تعداد مراحل اکستروژن نشان داد که غلظت گروه‌های وینیلی در اولین مرحله از اکستروژن به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. با افزایش مقدار پایدارکننده فسفونیتی از ۱۰۰۰ ppm به ۲۰۰۰ ppm فرآیندپذیری تحت تأثیر قرار نمی‌گیرد درحالی‌که با افزایش غلظت کورکومین تا حدودی کاهش گروه‌های وینیل با افزایش تعداد مراحل اکستروژن، با سرعت کمتری اتفاق می‌افتد. از طرف دیگر، با افزایش غلظت پایدارکننده طبیعی مقدار گروه‌های کربونیل تشکیل شده، کاهش می‌یابد. کورکومین در غلظت ۵ ppm از پلی‌اتیلن در برابر اکسیداسیون محافظت می‌کند و افزایش غلظت کورکومین منجر به کاهش در میزان مصرف پایدارکننده فسفونیت می‌شود.

علاوه بر این، آن‌ها شاخص جریان مذاب پلی‌اتیلن را نیز مورد بررسی قرار دادند. در حضور ۱۰۰۰ ppm سندوستاپ با افزایش تعداد مراحل اکستروژن، شاخص جریان مذاب کاهش می‌یابد. در غیاب کورکومین شاخص جریان مذاب کاهش بیشتری از خود نشان می‌دهد. پایداری پلی‌اتیلن در ۵ ppm از کورکومین، افزایش یافته است. در ۱۰۰۰ ppm کورکومین شاخص جریان مذاب در طول مراحل اکستروژن به مقدار کمی افزایش یافته است. شاخص جریان مذاب با افزایش تعداد مراحل اکستروژن در غلظت‌های بالاتر از ۲۵۰ ppm کورکومین، افزایش می‌یابد (شکل ۶).

از طرف دیگر، آنالیز اکسیداسیون زمان القایی نشان داد که با افزایش غلظت‌های کورکومین و سندوستاپ، اکسیداسیون زمان القایی افزایش می‌یابد. کورکومین حتی در غلظت‌های پایین باعث تغییر رنگ پلی‌اتیلن می‌شود. شاخص زردی با افزایش تعداد مراحل اکستروژن کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده شرکت کردن قسمت خطی غیراشباعی کورکومین در واکنش‌های شیمیایی در طول فرآیند پلی‌اتیلن می‌باشد [۱۵].

۲-۴- بتاکاروتن

بتاکاروتن یکی از کارتنوئیدهای مفید با خواص آنتی‌اکسیدانسی است که در بسیاری از گیاهان و میوه‌ها مانند هویج وجود دارد. کاروتن پیش‌ساز ویتامین A است و به طور گسترده‌ای به عنوان رنگ در مواد غذایی و نوشیدنی استفاده می‌شود. بتاکاروتن یک ترکیب هیدروکربن چربی دوست مزدوج و بسیار غیر قطبی است. پیوند دوگانه $C=C$ ، مسئول جذب نور و

رنگ بتاکاروتن است. نقطه ذوب بتاکاروتن بالاتر از 180°C می‌باشد. بتاکاروتن در مقابل حرارت مقاومت بیشتری از خود نشان می‌دهد تا در مقابل اکسیژن. پایدارکننده فنولیک مانند BHT و آلفا توکوفرول از اکسیداسیون بتاکاروتن جلوگیری می‌کند.

تاترالجی و همکارانش در سال ۲۰۱۴ اثر بتاکاروتن بر رفتار پلی‌اتیلن پایدارشده با آلفاتوکوفرول و پایدارکننده ثانویه فسفونیت تحت شرایط فرآیندی و نگهداری در تاریکی و نور را مطالعه کردند. آن‌ها از ۵۰۰ ppm آلفا توکوفرول، ۲۰۰۰ ppm پایدارکننده فسفونیت (سندوستاپ P-EPQ) و مقادیر مختلفی از بتاکاروتن (بین ۲۰۰۰ - ۰) استفاده کردند. در این پژوهش، آن‌ها آلفاتوکوفرول را در استون حل کرده و همراه با پایدارکننده فسفونیتی در یک مخلوط‌کن با سرعت بالا به تدریج به پودر پلیمر اضافه کردند، سپس آمیزه حاصل را در دمای محیط خشک کردند و بعد از تبخیر استون، بتاکاروتن را به آن اضافه نمودند. در پایان همه‌ی نمونه‌ها را با استفاده از اکسترودر تک ماریچه تهیه کردند. در پژوهش آن‌ها، غلظت فسفونیت باقی‌مانده و گروه‌های وینیلی و کربونیلی در پلی‌اتیلن فرآیند شده از طریق طیف جذبی فیلم‌های به‌دست‌آمده از قالب‌گیری فشاری تعیین شده است. نتایج آن‌ها نشان داد که با افزودن بتاکاروتن به پکیج پایدارکننده، غلظت گروه وینیلی به آرامی کاهش پیدا می‌کند. همچنین غلظت پایدارکننده فسفونیت باقی‌مانده با افزایش بتاکاروتن کاهش پیدا می‌کند. علاوه بر این، شاخص جریان مذاب پودر پلیمر در حال تشکیل ($0.32 \text{ g} / 10 \text{ min}$) به $0.13-0.14 \text{ g} / 10 \text{ min}$ کاهش پیدا می‌کند که از مقدار بتاکاروتن پس از فرآیند مستقل است. مستقل بودن شاخص جریان ذوب از غلظت بتاکاروتن نشان می‌دهد که واکنش گروه‌های وینیلی همواره منجر به ازدیاد طول زنجیره‌ی پلیمر نمی‌شود، اگرچه این مشخصه‌ای برای تخریب پلی‌اتیلن‌های نوع فیلیپس است (شکل ۷). بتاکاروتن از پلیمر در برابر اکسیداسیون در طول فرآیند محافظت می‌کند. در غیاب بتاکاروتن پلیمر به آرامی اکسید می‌شود اما گروه کربونیلی شکل نمی‌گیرند. بتاکاروتن به سرعت با اکسیژن ملکولی واکنش می‌دهد که در غلظت‌های پایین در اکسترودر حضور دارد و از تشکیل ماکرورادیکال‌های پروکسی جلوگیری می‌کند. واکنش‌پذیری بتاکاروتن با اکسیژن منجر به تأثیری متضادی در غلظت‌های بالای اکسیژن می‌شود. زمان اکسیداسیون القایی

اندازه‌گیری شده در 200°C در اتمسفر حاوی اکسیژن خالص، با افزایش غلظت بتاکاروتن واکنش نداده، کاهش پیدا می‌کند که بیانگر این است که بتاکاروتن خاصیت پایدارکنندگی خود را از دست می‌دهد و یک تأثیر پراکسیدانتهی در غلظت‌های بالای اکسیژن دارد. بتاکاروتن باعث تغییر رنگ پلیمر، حتی در غلظت‌های پایین بتاکاروتن بر اثر یازده پیوند دوگانه کربن-کربن، می‌شود. 250 ppm بتاکاروتن شاخص زردی را از $2/5$ به 135 تغییر می‌دهد. با افزودن مقدار بیشتری بتاکاروتن، غلظت رنگ به تدریج بیشتر می‌شود و رنگ آن از نارنجی به قرمز تغییر می‌کند که نشان دهنده‌ی این است غلظت‌های بالای بتاکاروتن انحلال‌پذیری محدودی را ایجاد می‌کند. بنابراین، برای افزایش قابلیت انحلال باید زیر 200 ppm بتاکاروتن به کار برده شود. با قرار دادن نمونه‌ها در تاریکی ساختار ملکولی پلیمر به شکل محسوسی تغییر نکرده است، در حالی که واکنش‌های بتاکاروتن منجر به افزایش شاخص زردشدگی شده است. با قرار دادن نمونه‌ها زیر نور، مشخصات ملکولی پلی‌اتیلن متحمل تغییرات محسوسی شامل شاخه‌ای شدن طولیل شده است. بنابراین تاترالجی و همکارانش به این نتیجه رسیدند که بتاکاروتن با اکسیژن، چه در دمای بالا و چه در دمای محیط واکنش می‌دهد. بتاکاروتن از اکسیداسیون پلی‌اتیلن به صورت کامل در شرایط واکنش و به کار بردن پکیج پایدارکننده فنول / فسفونیت جلوگیری می‌کند [۱۶].

۲-۵- روزماری

روزماری یک گیاه بومی حوزه مدیترانه است، اما در حال حاضر با موفقیت در بریتانیا و سراسر جهان رشد می‌کند و حاوی انواع ترکیبات آنتی‌اکسیدانت پلی‌فنولیک مانند کارنوسیک اسید، کارنوسول و روزمارینیک اسید می‌باشد. دودین^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۶ عملکرد پایدارکنندگی آنتی‌اکسیدانت‌های روزماری در پلی‌اولفین‌ها، نقش پایدارکننده از مشتقات استر از روزمارینیک اسید در پلی‌اولفین‌ها تحت فرآیند مذاب و شرایط اکسیداسیون حرارتی طولانی‌مدت را بررسی کردند. آن‌ها ابتدا تعداد جدیدی از مشتقات استر (روزمارینیت) از روزمارینیک اسید را سنتز کردند و سپس کارایی پایدارکننده روزمارینیت سنتز شده در پلی‌اتیلن ($LDPE$ ، $LLDPE$) و پلی‌پروپیلن (PP) را بررسی کردند و با پایدارکننده‌های فنولی

¹ Doudin

تجاری، که به طور معمول برای پایدارکنندگی پلی‌اولفین‌ها استفاده می‌شود مانند ایرگانوکس ۱۰۷۶، ایرگانوکس ۱۰۱۰ و ویتامین E مقایسه نمودند. در پژوهش آن‌ها، فرآیند مذاب LLDPE و PP همراه با مقدار متفاوتی از پایدارکننده‌ها در یک مخلوط‌کن داخلی بسته انجام شد و فرآیند مذاب LDPE با استفاده از اکسترودر دو مارپیچه در حضور ۱۰۰۰ ppm از پایدارکننده‌ها و طی ۵ مرحله اکستروژن انجام گرفت. روزمارینیت در دمای فرآیندی پلی‌اولفین‌ها (240°C – 180°C) پایدار هستند. مشتق استریل، پایداری بالایی را تحت هوا و همچنین نیتروژن از خود نشان می‌دهد و دمای تجزیه آن 335°C می‌باشد. این محققان میزان مهاجرت پایدارکننده در پلیمرها، حلالیت و ضریب انتشار روزمارینیت استریل (RA-Str) در LDPE را اندازه‌گیری کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که ضریب انتشار آن در همه دماهای اندازه‌گیری شده کمتر از ایرگانوکس ۱۰۷۶ می‌باشد که علت آن می‌تواند ناشی از ساختار سخت، به دلیل حضور دو حلقه بنزن، در مقایسه با ساختار انعطاف‌پذیر ایرگانوکس ۱۰۷۶ باشد. به طور کلی دودین و همکاران به این نتیجه رسیدند که پایدارکننده‌های روزمارینیک اسید به خوبی می‌توانند در پلیمر ذخیره شوند. آن‌ها فعالیت مهارکنندگی رادیکال آزاد پایدارکننده‌های روزمارینیت را با استفاده از آزمون DPPH بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که فعالیت مهارکنندگی DPPH از روزمارینیت سنتز شده به طور قابل توجهی بالاتر از ایرگانوکس ۱۰۷۶ می‌باشد. علاوه بر این، فعالیت پایداری مذاب از پایدارکننده‌های روزمارینیت در پلی‌اولفین‌ها را با استفاده از آزمون شاخص جریان مذاب انجام دادند (شکل ۸). نتایج حاصل از اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب نمونه‌های LLDPE حاوی پایدارکننده‌ها کارایی پایدارکنندگی عالی در همه غلظت‌ها از خود نشان داده است. عملکرد برتر روزمارینیت در مقایسه با ایرگانوکس ۱۰۱۰ و ایرگافوس ۱۰۷۶ در LDPE و PP به وضوح بر اساس تغییر کم در ویسکوزیته نسبی با زمان فرآیند قابل تشخیص است. این مسئله نیز نشان می‌دهد که روزمارینیت در پلی‌اولفین‌ها تحت شرایط فرآیند مذاب، دمای و نرخ برش بالا پایداری اکسیداسیونی بالایی دارد. در پژوهش آن‌ها، ارزیابی اثر پایدارکننده‌های روزماری بر پایداری حرارتی طولانی مدت با استفاده از اندازه‌گیری زمان شکنندگی EMT روی فیلم‌های LLDPE نشان داد که روزمارینیت استریل بهتر از پایدارکننده‌های دیگر عمل می‌کند. آزمون زمان اکسیداسیون القایی برای نمونه‌های حاوی پایدارکننده نیز نشان داد که در LLDPE و LDPE این بار نیز RA-Str پایداری بهتری در مقایسه

با پایدارکننده‌های دیگر از خود نشان می‌دهد (شکل ۹). افزودن RA-Str به PP پایداری اکسیداسیونی پایین‌تری نسبت به دیگر مشتقات استر از خود نشان داد اما همچنان زمان اکسیداسیون القایی بالاتری نسبت به ایرگانوکس ۱۰۱۰ و ایرگانوس ۱۰۷۶ مشاهده شد [۱۷].

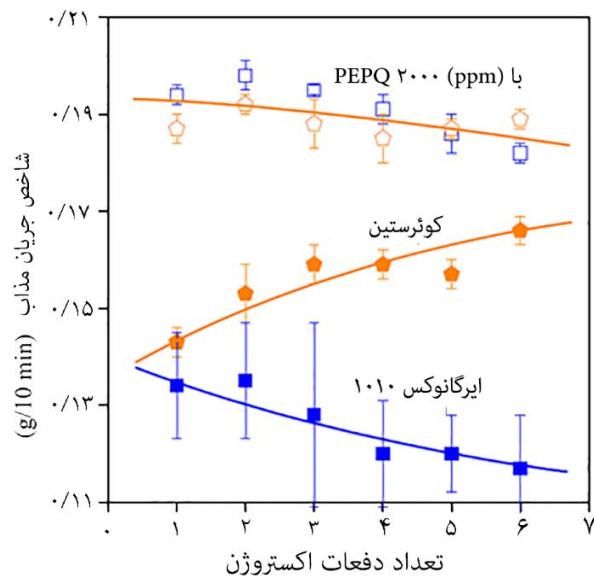
۳- نتیجه‌گیری

مطالعه اثر پایدارکنندگی مذاب از پایدارکننده‌های طبیعی نشان می‌دهد که پایدارکننده‌های طبیعی نسبت به سنتزی برای پلی-اتیلن بسیار کارآمدتر است و از تشکیل زنجیر با شاخه‌های طولانی و گروه‌های کربونیل جلوگیری می‌کند، در حالی که پایدارکننده‌های سنتزی نمی‌توانند مانع از واکنش‌هایی گردند که منجر به تشکیل زنجیر با شاخه‌های طولانی می‌شوند. تفاوت در عملکرد پایدارکنندگی مواد طبیعی می‌تواند ناشی از تعداد متفاوت از گروه‌های OH- فعال و موقعیتشان روی پایدارکننده باشد. بررسی شاخص زردشدگی توسط بسیاری از گروه‌های تحقیقاتی نشان داد که پایدارکننده طبیعی باعث تغییر رنگ پلی‌اتیلن می‌شود. اما، با وجود این نقطه ضعف جزئی از پایدارکننده‌های طبیعی می‌تواند برای جلوگیری از تخریب اکسیداسیونی و حرارتی در مواردی که رنگ محصول در درجه دوم قرار می‌گیرد، استفاده شوند. از سوی دیگر، نتایج حاصل از اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب پلی‌اتیلن حاوی این پایدارکننده‌های طبیعی نشان داد که شاخص جریان مذاب و اسکوزیته در طول فرآیند مذاب به مقدار کمتری تغییر می‌کند اما پایدارکننده‌های سنتزی تغییر در شاخص جریان مذاب آن‌ها ادامه می‌یابد و بیشتر در طول فرآیند مذاب دچار تخریب می‌شوند. با اندازه‌گیری زمان اکسیداسیون القایی همگی محققان به این نتیجه رسیدند که پایدارکننده‌های طبیعی نسبت به پایدارکننده‌های سنتزی پایداری اکسیداسیونی بالایی داشته و زمان شروع تخریب بیشتر است.

1. Jinliang Q., Meifang G., Liangshi W., Dongbing L., Xiaofan Z., Luqiang Y., Wenbo S., and Yiqun L., Recent Advances in Polyolefin Technology, *Polym. Chem.*, **2**, 1611, 2011
2. Allen N.S., Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization, *J. Appl. Polym. Sci.*, 100-108, 1992
3. Al-malaika S. and Peng X., Metallocene Ethylene-1-octene Copolymers: Effect of Extrusion Conditions on Thermal Oxidation of Polymers With Different Comonomer Content, *Polym. Degrad. Stabil.*, **92**, 2136-2149, 2007
4. Hoang E.M., Allen N.S., Liauw C.M., Fonta'n E., and Lafuente P., The Thermo-Oxidative Degradation of Metallocene Polyethylenes: Part2: Thermal Oxidation in The Melt State, *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 1363-1372, 2006
5. Hinsken H., Moss S., Pauquet J.R., and Zweifel H., Degradation of Polyolefins During Melt Processing, *Polym. Degrad. Stabil.*, **34**, 279-293, 1991
6. Clough R.L., Billingham N.C., and Kenneth T.G., Polymer Durability: Degradation, Stabilization, and Lifetime Prediction, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **43**, 1996
7. Foster G.N., Wassennan S.H., and Yacka D.J., Oxidation Behavior and Stabilization of Metallocene and Other Polyolefins, *Angew. Makromol. Chem.*, **252**, 11-32, 1997
8. Osawa Z., Role of Metals and Metal-Deactivators in Polymer Degradation, *Polym. Degrad. Stabil.*, **20**, 203-236, 1998
9. Hussein I.A., Ho K., Goyal S.K., Karbasheski E., Williams M.C., and Karbasheski E., Thermomechanical Degradation in the Preparation of Polyethylene Blends, *Polym. Degrad. Stabil.*, **68**, 68-381, 2000
10. Malik J., Stoll K.H., Cabaton D., and Thürmer A., Processing Stabilization of HDPE: A Complex Study of an Additive Package, *Polym. Degrad. Stab.*, **50**, 329-336, 1995
11. Xin M., Ma Y., and Xu K., Dihydromyricetin: An Effective Non-Hindered Phenol Antioxidant for Linear Low-Density Polyethylene Stabilisation, *Therm. Anal. Calorim.*, 2013
12. Tátraaljai D., Földes F., and Pukánszky B., Efficient Melt Stabilization of Polyethylene With Quercetin, a Flavonoid Type Natural Antioxidant, *Polym. Degrad. Stabil.*, **102**, 41-48, 2014
13. Kirschweg B., Bencze K., Sárkozi M., Hégely B., Samu G.y., Hári J., Tátraaljai T., Földes E., Kállay M., and Pukánszky B., Melt Stabilization of Polyethylene with Dihydromyricetin, A Natural Antioxidant, *Polym. Degrad. Stabil.*, **133**, 192-200, 2016

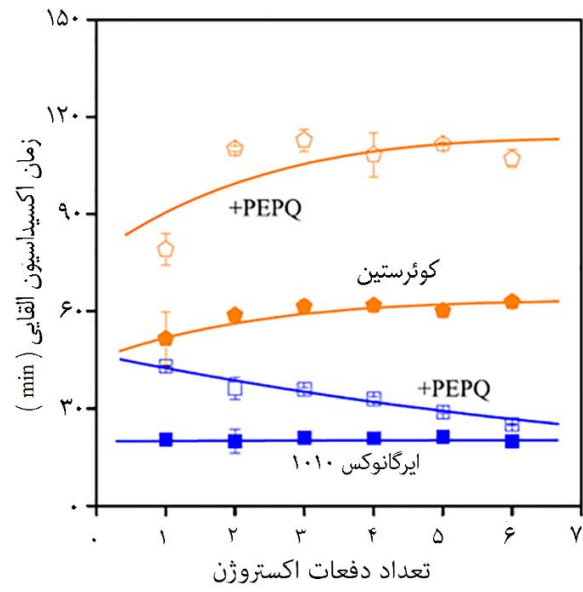
14. Tâtraaljai D., Kirschweg B., Kovács J., Foldes E., and Pukánszky B., Processing Stabilisation of PE with a Natural Antioxidant Curcumin, *Eur. Polym. J.*, **49**, 1196-1203, 2013
15. Kirschweg B., Tâtraaljai D., Foldes E., and Pukánszky B., Efficiency of Curcumin, a Natural Antioxidant, in the Processing Stabilization of PE: Concentration Effects, *Polym. Degrad. Stabil.*, **118**, 17-23, 2013
16. Tâtraaljai D., Major L., Foldes E., and Pukánszky B., Study of the Effect of Natural Antioxidants in Polyethylene: Performance of β -Carotene, *Polym. Degrad. Stabil.*, **102**, 33-43, 2014
17. Doudin k., Al-Malaika S., Sheena H.H., Tverezovskiy V., and Fowler P., New Genre of Antioxidants from Renewable Natural Resources: Synthesis and Characterisation of Rosemary Plant-Derived Antioxidants and Their Performance in Polyolefins, *Polym. Degrad. Stabil.*, **130**, 126-134, 2016
18. Catherine A., Rice-Evans., Nicholas J.M., and George P., Structure- Antioxidant Activity Relationships of Flavanoids and Phenolic Acids, *Free Radical Biol. Med.*, **20.37**, 933-656, 1996

دینا ایس نیسہ



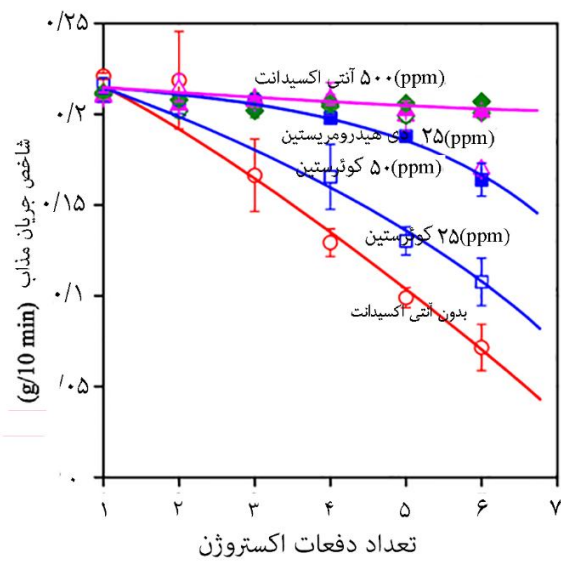
شکل ۱: مقایسه اثر ۱۰۰۰ ppm کوئرسٹین و ۱۰۰۰ ppm ایرگانوکس ۱۰۱۰ بر شاخص جریان مذاب پلی اتیلن های نوع فلیپس [۱۳].

پایان نامه



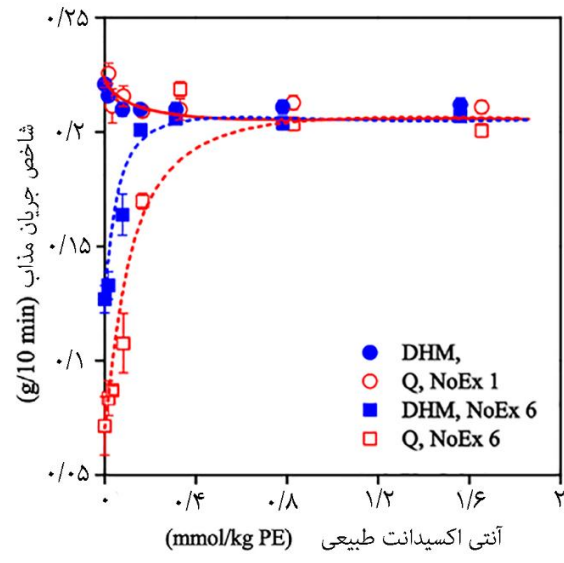
شکل ۲: اثر آنتی اکسیدانت طبیعی و ایرگانوکس ۱۰۱۰ بر پایداری پلی اتیلن در حضور و عدم حضور پایدارکننده فسفونیت. نمادها: کوئرتستین (●)، ایرگانوکس ۱۰۱۰ (■)، کوئرتستین با ۲۰۰۰ppm پایدارکننده PEPQ (□)، ایرگانوکس ۱۰۱۰ با ۲۰۰۰ppm پایدارکننده PEPQ (□) [۱۳].

دانشگاه شهید



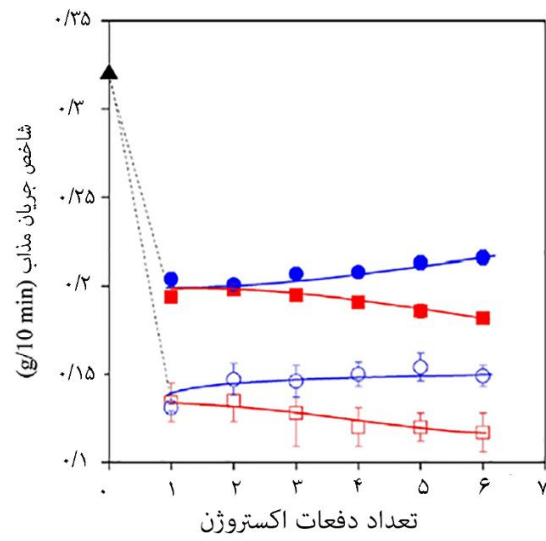
شکل ۳: اثر مقدار افزودنی و تعداد دفعات اکستروژن بر پایداری مذاب پلی اتیلن فلیس. نشان ها: بدون آنتی اکسیدانت (○)، ۲۵ (□)، ۵۰ (△)، ۵۰۰ ppm (○) کوئرتستین (◇)، ۲۵ (■)، ۵۰ (▲)، ۵۰۰ ppm دی هیدرومیرستین (◆) [۱۴].

پایان نامه



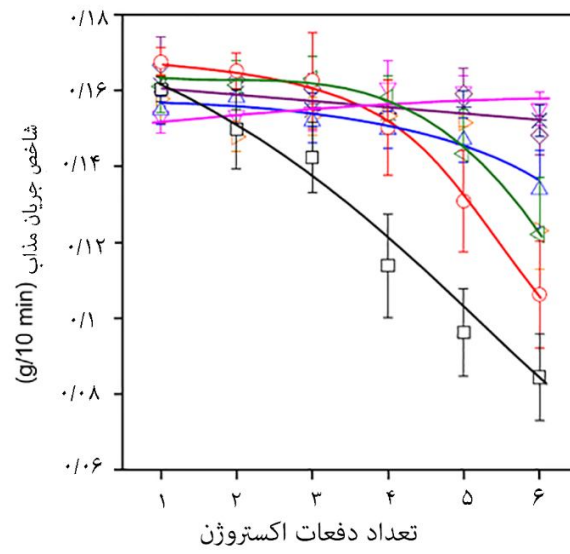
شکل ۴: تأثیر شاخص جریان مذاب پلی اتیلن بر پایدارکنندگی در تعداد مراحل اکستروژن مختلف. کنورستین ۱ بار اکستروود شده (○)، دی هیدرومیرستین ۱ بار اکستروود شده (●)، کنورستین ۶ بار اکستروود شده (□)، دی هیدرومیرستین ۶ بار اکستروود شده (■) [۱۴].

فراپس نشده



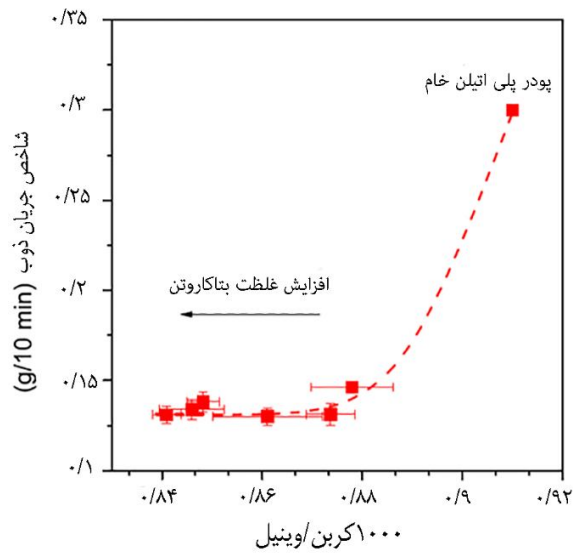
شکل ۵: اثر تعداد مراحل اکستروژن روی شاخص جریان مذاب پلی اتیلن پایدار شده با ۱۰۰۰ ppm کورکومین (○)، ۱۰۰۰ ppm کورکومین + ppm P-EPQ، (●) ۲۰۰۰ ppm کورکومین + ۱۰۰۰ ppm P-EPQ، (□) ۱۰۰۰ ppm ایرگانوکس + ۱۰۰۰ ppm P-EPQ، (■) ۲۰۰۰ ppm ایرگانوکس + ۱۰۰۰ ppm P-EPQ. [۱۵].

فراپس نشانه



شکل ۶: اثر تاریخیچه فرآیند روی شاخص جریان مذاب پایدار شده با ۰، ۵، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰ ppm و کورکومین در ترکیب با ۱۰۰۰ ppm پایدارکننده ثانویه [۱۶].

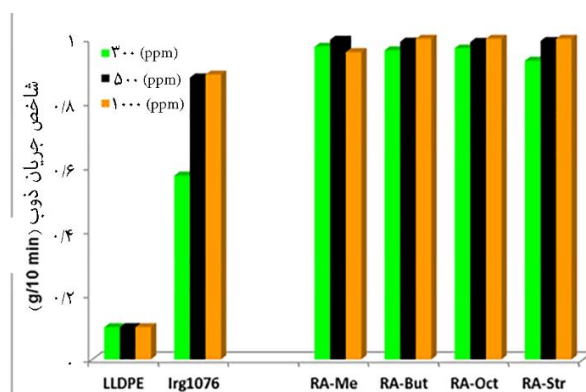
پایدارکننده ثانویه



شکل ۷: ارتباط بین غلظت گروه وینیل و شاخص جریان مذاب پلی اتیلن قبل و بعد از فرآیند با پکیج افزودنی حاوی آلفاتو کوفرول / فسفونیت و مقادیر مختلفی از

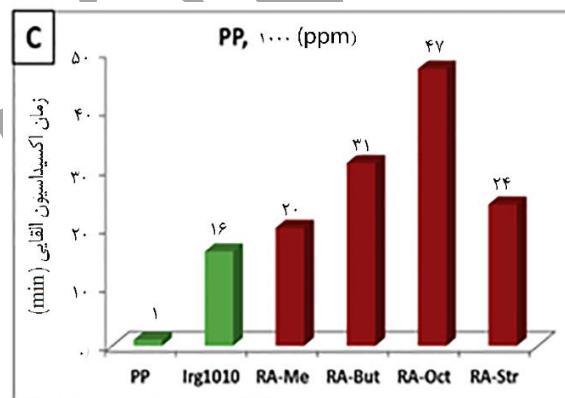
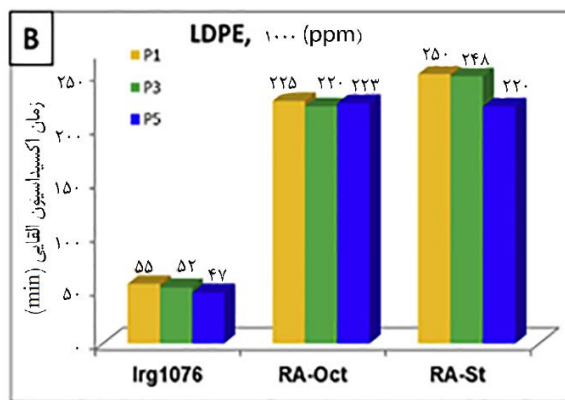
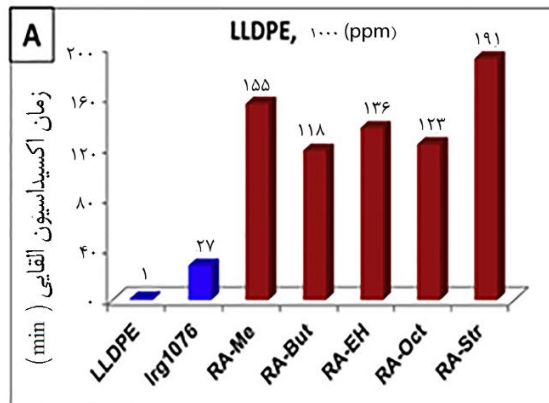
بتا کاروتن [۱۷].

رویدادها
پس نشانه



شکل ۸: شاخص جریان مذاب LLDPE در حضور و عدم حضور ۳۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm آنتی اکسیدانت: ایرگانوکس ۱۰۷۶، روزمارینیت متیل، بوتیل، اکتیل و استیریل (به ترتیب RA-Str ، RA-Oct ، RA-But ، RA-Me) [۱۸].

ویرایش نشده



شکل ۹: منحنی‌های DSC-OIT، A: پلی‌اتیلن سبک خطی، B: پلی‌اتیلن خطی، C: پلی‌پروپیلن، حاوی ۱۰۰۰ ppm آنتی‌اکسیدانت‌ها. نتایج برای LDPE برای سه مرحله اکستروژن نشان داده شده است [۱۸].