



بررسی تاثیر عوامل فیزیکی روی پارامترهای میزان عبوردهی و نفوذپذیری و حلالیت فیلم پلی اتیلن سبک

مرتضی قلی زاده

گروه مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

Email: m.gholizadeh@tabrizu.ac.ir

چکیده

در این پژوهش تاثیر عوامل مختلفی که روی میزان نفوذپذیری گازهای CO_2 و O_2 از پلی اتیلن سبک می‌تواند تاثیر داشته باشد بررسی شده است. عواملی همچون دما و فشار گاز، ضخامت پلیمر تاثیرگذار روی میزان نفوذپذیری گازها می‌باشند. در اندازه‌گیری‌ها از مدل‌های گوناگونی همچون مدل DSC و... و از یک دستگاه با استاندارد ASTM و روش بارومتریک استفاده شده است. نتایج حاصله از مدل‌های مذکور نشان می‌دهد که با افزایش دما ضرایب عبوردهی و نفوذ و حلالیت افزایش می‌یابد. همچنین افزایش فشار باعث می‌شود ضریب عبوردهی تا یک میزان حدی کاهش یابد. منتها بعد از یک مقدار حدی، افزایش فشار تاثیری ایجاد نمی‌کند. افزایش فشار هیچگونه تاثیری نیز روی ضریب نفوذپذیری ندارد. در مورد ضریب حلالیت نیز افزایش تا یک محدوده فشار باعث کاهش این ضریب شده، سپس به مقدار ثابت می‌رسد.

کلیدواژه: عبوردهی، نفوذپذیری، حلالیت، فیلم پلی اتیلن سبک.

مقدمه

با توجه به اینکه ماندگاری مواد غذایی طی دوره انبارداری و فروش از حساس‌ترین نکات صنایع غذایی در صنعت غذا می‌باشد بنابراین دانستن نوع ماده مناسب بسته‌بندی و میزان عبوردهی این ماده در برابر گازهایی که برای افزایش طول عمر مواد غذایی به بسته اضافه می‌شوند، نقش مهمی را در طول عمر غذا ایفا می‌کند.

از آنجایی که پلی اتیلن سبک بیش‌ترین مصرف را بعنوان ماده بسته‌بندی داراست بنابراین در آزمایشات از فیلم پلی اتیلنی استفاده می‌شود.

در بسته های مواد غذایی معمولاً از گازهایی همچون CO_2 و N_2 برای افزایش طول عمر استفاده می‌شود بنابراین میزان عبوردهی مواد بسته‌بندی نسبت به این گازها نیازمند مطالعه می‌باشد.

بطور کلی عواملی که می‌توانند موثر بر پدیده نفوذ باشند شامل طبیعت گاز، طبیعت پلیمر، تغییرات و اصلاحات انجام شده روی پلیمر از قبیل کریستالینیتی، میزان شبکه‌ای شدن، میزان و نوع پرکننده و نرم کننده، ضخامت پلیمر، دمای گاز و فشار گاز می‌باشد.

نتایجی که از تحقیقات حاصل از مدل‌های گوناگون بدست آمده نشانگر این است که هر چه جرم مولکولی گاز بالاتر رود ضریب پخش کم‌تر می‌شود. قطبی بودن گاز تاثیرگذار در این زمینه می‌باشد. گازهای قطبی در پلیمرهای قطبی بیش‌تر حل می‌شوند.

طبق تئوری حفره در نفوذ، تعداد و توزیع اندازه منافذ اولیه به درجه کریستالینیتی شدن زنجیره و به حجم آزاد و دانسیته پلیمر بستگی دارد و چگونگی آسان بودن تشکیل منفذ یا حفره به تحرک یا جابجایی قطعات زنجیر از قبیل سختی زنجیر و جاذبه بین مولکولی پلیمرها دارد [۲-۳].

بالا بودن برهمکنش بین زنجیری (جاذبه ای) باعث افزایش انرژی فعال‌سازی آزاد و در نتیجه کاهش قابلیت عبور گاز می‌شود. همچنین اگر دمای شیشه (Tg) پلیمری کم‌تر از

دمای موجود باشد، پلیمر در حالت شبه پلاستیک می‌باشد و نفوذ گاز نسبت به حالتی که (Tg) پلیمر بیش‌تر از دمای موجود باشد، بیش‌تر است. کریستالینیتی و شبکه‌ای شدن خوب نیز باعث کاهش نفوذ می‌شود [۱-۴].

افزایش عامل نرم کننده باعث کاهش نیروی چسبندگی بین زنجیره‌ها می‌شود و در نتیجه فاصله بین زنجیره‌ها و نیز تحرکشان بیش‌تر شده، پس انرژی فعال سازی کاهش یافته و سرعت نفوذ افزایش می‌یابد [۱-۳].

اما اثر مواد پرکننده برقابلیت عبور گاز در پلیمرهای پر شده بسیار پیچیده است. بطور مثال ضریب قابلیت عبور گاز با افزایش مواد پرکننده پودری بین (۵-۱۰)٪، بسیار کاهش می‌یابد.

وقتی مقدار ماده پرکننده افزایش می‌یابد و به (۲۰-۳۰)٪ حجمی می‌رسد، مقدار ضریب قابلیت عبور گاز با شدت کم‌تر کاهش می‌یابد. وقتی ماده پرکننده زیاد باشد یعنی حدود (۴۰-۵۰)٪ حجمی، قابلیت عبور گاز شدیداً زیاد می‌شود.

در نتیجه یک پلیمر دارای ماده پرکننده زیادی است، موئینه‌های بازی تشکیل می‌شود که عبور گاز از طریق آن‌ها صورت می‌گیرد و جریان مولکولی یا لامینار گاز جانشین نفوذپذیری پخشی می‌شود [۱-۳].

مواد و روش‌ها**- تجربی**

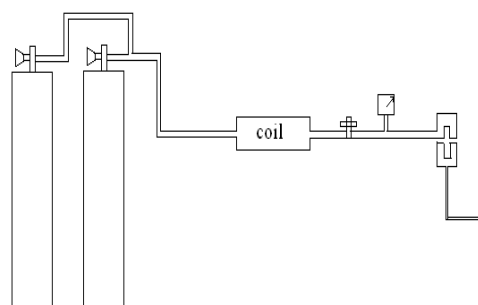
در آزمایشات از فیلم پلی اتیلن سبک که مواد اولیه آن توسط پتروشیمی بندر امام تولید می‌شود استفاده شده است.

- دستگاه‌ها

جهت تست غشاهای ساخته شده نیاز به ماژول نفوذپذیری می‌باشد. در اینجا از ماژولی به شکل زیر استفاده شده است [۷].

پرداخته و به کمک آن‌ها مقادیر ضرایب عبوردهی را محاسبه می‌کند.
برخی از مشخصه‌های دستگاه استفاده شده در جدول زیر آمده است:

سطح مقطع غشا (cm ²)	سطح مقطع مانومتر (cm ²)
۳۰/۹۷	۲۳۷/۰



شکل ۱: شکل دستگاه

نتایج و بحث

روش‌های گوناگونی برای مطالعه‌ها غشاها ارائه شده است که به قرار زیر به بررسی چند مورد پرداخته می‌شود.
۱- روش DSC
در این روش روابط زیر برای اندازه‌گیری ضرایب عبوردهی و نفوذ و حلالیت مورد استفاده شده است [۵].

$$P = k_2 \cdot q \cdot l$$

$$D = \frac{l^2}{6t_1}$$

$$S = k_3 \frac{q \cdot t_1}{l}$$

$$P: \left(\frac{ml}{cm \cdot s \cdot bar} \right) \text{ ضریب عبوردهی}$$

$$k_1 = 9.89 \cdot 10^8$$

$$V: \text{حجم اندازه‌گیری شده (ml)}$$

$$T: \text{دما (کلوین)}$$

$$k_2 = 1.16 \cdot 10^{-9}$$

$$k_3 = 6.94 \cdot 10^{-9}$$

$$S: \left(\frac{ml}{cm^3 \cdot bar} \right) \text{ ضریب حلالیت}$$

$$D: \left(\frac{cm^2}{s} \right) \text{ ضریب نفوذ}$$

$$N: \text{شیب منحنی S بر حسب زمان}$$

$$t_i: \text{افت زمان برای حلالیت گاز در پلیمر}$$

$$l: \text{ضخامت پلیمر}$$

این ماژول متشکل از دو قطعه از جنس استیل ضد زنگ بوده که هر یک از آن‌ها یک حفره استوانه‌ای شکل موجود می‌باشد. نمونه پلیمری بین دو قطعه، ما بین یک جفت اورینگ قرار می‌گیرد و بوسیله چهار پیچ و مهره بصورت متقارن، محکم بسته می‌شود.

برای اینکه غشا در اثر فشار اعمالی از سوی گاز پاره نشود قطعه‌ای استوانه‌ای شکل از جنس تفلون که یک طرف آن مشبک بوده و دارای سوراخ‌های ریزی می‌باشد ساخته شده است تا بعنوان نگهدارنده غشا عمل کند. این قطعه طوری در حفره قطعه پایینی ماژول قرار می‌گیرد که لبه بالایی آن مماس با لبه ماژول باشد و طرف مشبک آن بطرف بالا باشد. جهت آب‌بندی کامل قسمت‌های مختلف از گریس سلیکون استفاده شده است.

قطعه بالایی ماژول دارای یک شیر ورودی گاز و یک شیر خروجی گاز می‌باشد و قطعه پایینی ماژول هم دارای یک خروجی در سمت پایین حفره می‌باشد.

روش بکار رفته برای عبوردهی غشاهای ساخته شده برگرفته از استاندارد ASTM می‌باشد (ASTM D1434) [۷].

در این روش تغییرات ارتفاع و در نتیجه حجم آب داخل مانومتری که از یک شیلنگ سلیکونی که یک طرف آن به خروجی زیر ماژول نصب شده است اندازه‌گیری شده است. سپس به کمک روابطی که در مراجع آمده است به محاسبه عبوردهی هر یک از گازهای اکسیژن و دی‌اکسیدکربن

تغییر فشار در قسمت بالای نمونه (قسمت پایین نمونه خلا می‌باشد) به صورت Δp در مخرج ظاهر می‌شود. همچنین روی H (شیب نمودار تغییر ارتفاع بر حسب t) نیز تاثیر می‌گذارد. بنابراین دقیقاً نمی‌توان پیش‌بینی کرد که افزایش یا کاهش فشار این ضرایب می‌شود. البته ضریب نفوذ مستثنی از این بحث است و مستقل از فشار می‌باشد. I ضخامت نمونه بر حسب cm و P ضریب عبوردهی بر حسب

$$\frac{cm^3(STP) \cdot cm}{s \cdot cm^2 \cdot cm \cdot cmHg}$$

۴) مدل اندازه‌گیری ضرایب نفوذ و حلالیت برای محاسبه ضریب نفوذپذیری اگر نمودار $\ln[1 - \frac{p(t)}{p(b)}]$ را بر حسب t رسم کنیم شیب نمودار در حالت پایا برابر خواهد بود با $\frac{\Pi^2 \cdot D}{2.303 \cdot l^2}$ که از این رابطه D قابل محاسبه است.

فشار در لحظات مختلف: $p(t)$
فشار در آخرین زمان در نظر گرفته شده برای آزمایشات: $p(b)$
ضریب حلالیت نیز طبق رابطه $P=D \cdot S$ قابل محاسبه است.

نتیجه‌گیری

اندازه‌گیری‌های انجام شده برای اکسیژن و دی‌اکسیدکربن به شرح زیر است:

جدول ۱- جدول ضرایب برای دی‌اکسیدکربن

عرض نمونه (mm)	دما (°C)	فشار (bar)	P(barrier)	$(D * 10^8 \frac{cm^2}{min})$	$(S \frac{cm^3}{cm^3 \cdot bar})$
۰/۰۸	۲۱	۲	۹/۸۹	۲/۴۲	۰/۰۴۰۸
۰/۰۸	۳۸	۲	۲۳/۱	۲/۷	۰/۰۸۵
۰/۰۵	۲۱	۲	۳/۳۳	۱/۰۷	۰/۰۳۱۱
۰/۰۵	۲۱	۳	۲/۹۶	۱/۰۷	۰/۰۲۷۶
۰/۰۵	۲۱	۴	۲/۹۶	۱/۰۷	۰/۰۲۷۶

ضخامت پلیمر طبق روابط زیر روی هر ۳ عامل عبوردهی و ضریب نفوذپذیری و ضریب حلالیت تاثیر می‌گذارد. منتها چون در روابط time-lag نیز وارد می‌شود دقیقاً نمی‌توان گفت که نسبت افزایش یا کاهش به صورت خطی یا سهمی و... است.

۲) مدل بررسی تاثیر دما

دمای گاز نیز روابط زیر، روی هر ۳ عامل تاثیرگذار است:

$$[۳-۲]$$

$$P = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right)$$

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)$$

$$S = S_0 \cdot \exp\left(-\frac{H_s}{RT}\right)$$

P_0, D_0, S_0 : Pre-exponential factor

میزان انرژی اکتیواسیون لازم برای عبوردهی و نفوذ و

حلالیت: E_p, E_d, H_s

دما بر حسب کلونین: T

$$R: \left(\frac{j}{mol \cdot k}\right) \text{ ثابت جهانی گازها}$$

۳) مدل بررسی تاثیر فشار

فشار نیز به نوبه خود مسلماً تاثیرگذار بر ضرایب مورد بحث

می‌باشد. طبق رابطه روبرو [۷]

$$P = \frac{1.4795 * 10^{-6} * H * l}{\Delta p}$$

جدول ۲- ضرایب برای گاز اکسیژن

عرض نمونه (mm)	دما (°C)	فشار (bar)	P(barrier)	(D * 10 ⁸ cm ² / min)	(S $\frac{cm^3}{cm^3 bar}$)
۰/۰۸	۲۱	۲	۲/۶	۱/۸۷	۰/۰۱۳۹
۰/۰۸	۴۴	۲	۴/۷۳	۲/۷۴	۰/۰۱۷۲
۰/۰۵	۲۱	۲	۱/۱۱	۰/۶۷۵	۰/۰۱۶

با توجه به نتایج فوق افزایش ضخامت باعث کاهش ضریب عبوردهی و نفوذ و حلالیت پلی اتیلن سبک می شود. متنها افزایش دما باعث افزایش این ضرایب می شود. همچنین افزایش فشار نیز تا یک مقدار حدی باعث کاهش ضرایب عبوردهی و حلالیت می شود متنها از این مقدار به بعد تاثیری روی این ضرایب ندارد. بر روی ضریب نفوذ نیز افزایش فشار هیچگونه تاثیری ندارد.

منابع

- [1] Lloyd, D.R., 1985, Material science of Synthetic Membrane, American chemical society.
- [2] Yoshiharu, T., The physical chemistry of Membrane, Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Japan.
- [3] Barrier polymer & structure, American chemical society Inc, 1989.
- [4] Koros, W., Madden, W., 2003, Comments on Gas permeation through a glassy polymer membrane: chemical potential gradient or dual mobility model, Chemical Engineering Science.
- [5] Gajdos, J., Galic, K., Kurtanjek, Z., 2001, Nada Cikovic Gas permeability and DSC characteristics of polymer used in food packaging, Polymer Testing.
- [6] Morillon, V., Debeaufort, F., Blond, G., Voilley, A., 2000, Température influence on moisture transfer through synthetic film, Journal of Membrane Science.
- [7] ASTM D1434, Standard Method for Determining Gas permeability characteristics of plastic film and sheeting.