

بررسی ریز ساختار پلی اتیلن سبک به روش طیف بینی زیر قرمز و جزء به جزء کردن شویشی دمای افزایشده

حسین مهدوی* و مجتبی عنایتی نوک

دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران

چکیده: پلی اتیلن سبک (LDPE)^۱ یکی از ترموپلاستیک های خانواده پلی اتیلن است که کاربردهای گسترده ای به ویژه در تهیه فیلم های بسته بندی دارد. برخلاف ظاهر شیمیایی بسیار ساده، پلی اتیلن سبک ساختار مولکولی بسیار پیچیده ای دارد. در این پروژه مهم ترین جنبه ریزساختار یک گرید داخلی پلی اتیلن سبک یعنی انواع شاخه های جانبی کوتاه و تعداد آن ها به کمک فن های طیف بینی زیر قرمز و گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)^۲ و همینطور یک روش جدید به نام جزء به جزء کردن شویشی دمای افزایشده (TREF)^۳ که برای تجزیه پلیمرهای بلوری و نیم بلوری توسعه یافته است، بررسی شده است.

واژه های کلیدی: پلی اتیلن، ریز ساختار؛ شاخه های جانبی؛ جزء به جزء کردن؛ طیف بینی زیر قرمز

مقدمه

منظور تولید فراورده ای با ویژگی های دلخواه و مطلوب استفاده شده است.

یکی از مهم ترین جنبه های ریز ساختار پلی اتیلن، نوع و تعداد شاخه های جانبی کوتاه (SCB)^۴ موجود بر روی زنجیرهای پلیمر است که اثری بسیار شدید بر ویژگی های فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی رزین دارد. در واقع تجزیه شاخه های جانبی کوتاه در پلی اتیلن و ابداع روش هایی برای برآورد آن، از بدو کشف وجود شاخه های جانبی در پلی اتیلن تاکنون، موضوعی بسیار مهم و مورد توجه بوده است.

از جمله روش هایی که به منظور برآورد نوع و تعداد شاخه

پلی اتیلن یکی از مهم ترین ترموپلاستیک های کالایی است که در حجم بسیار بالایی تولید می شود. از تولید اولیه در دهه ۱۹۳۰ میلادی تاکنون تغییرهای شگرفی در فرایندهای تولید، کاتالیزورهای مورد استفاده و دیگر شرایط فرایندی پلیمریزاسیون اتیلن به منظور تولید گریدهای متفاوتی از پلی اتیلن صورت گرفته است. به موازات این تغییرهای اساسی در فرایندها، تغییرهای ریز ساختاری به وجود آمده در پلی اتیلن نیز به دقت بررسی شده و ارتباط عمیق و دقیقی بین ساختار و ویژگی های آن برقرار شده است و در اصل از این ارتباط برای بهبود و اصلاح فرایندها به

سبک به وسیله فرایند پلیمریزاسیون رادیکالی در دمای بالا و فشار بسیار زیاد تولید می شود، شاخه های جانبی متنوع تر و بیشتری از دیگر گریدهای پلی اتیلن در آن وجود دارد و به همین دلیل بحث ریز ساختار آن پیچیده تر است. در واقع ثابت شده است که انواع شاخه های جانبی شامل متیل (یک کربن)، اتیل (دو کربن)، پروپیل (سه کربن)، بوتیل (چهار کربن)، پنتیل (پنج کربن) و هگزیل (شش کربن) در پلی اتیلن سبک وجود دارند که توزیع آن ها به طور کامل تصادفی و آماری است [۱۰].

در این پروژه نوع و تعداد شاخه های جانبی کوتاه پلی اتیلن سبک گرید LF۰۲۰۰ فراورده پتروشیمی بندر امام (ره) به کمک فن های طیف بینی زیر قرمز و TREF مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش ها

پلی اتیلن سبک گرید LF۰۲۰۰، مورد استفاده در این پروژه به فرم گرانول از پتروشیمی بندر امام (ره) تهیه شد. پلی اتیلن سنگین گرید M۸۰۰۶۴ فراورده سایبک (Sabic) عربستان و پلی اتیلن سبک خطی گرید AA۰۲۰۹ فراورده پتروشیمی اراک نیز به منظور مقایسه طیفی مورد استفاده قرار گرفتند. حلال های مورد استفاده در این پروژه شامل زایلن و متانول گرید سنتز از کمپانی مرک آلمان بوده اند.

دستگاه مورد استفاده برای انجام طیف بینی زیر قرمز، دستگاه طیف بین زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)^۴ از شرکت بروکر^۵ آلمان مدل Equinox ۵۵ بوده است که مجهز به دستگاه بازتاب کلی تجمع یافته (ATR)^۶ و آشکارساز DTGS است. پلیمرها در یک پرس حرارتی مناسب به شکل فیلم درآمده و سپس طیف زیر قرمز آن ها در حالت عبوری^۷ تهیه گردید. طیف زیر قرمز اجزاء پلیمری به دست آمده از TREF با فن ATR تهیه شد که نیازی به آماده سازی نمونه ندارد.

ترموگرام های DSC پلیمر و اجزاء آن به وسیله دستگاه گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC) شرکت ترمال آنالیز (TA) مدل Q۱۰۰ V۹۰۰ گرفته شده است. در هر بار تجزیه DSC حدود ۲ تا ۵ میلیگرم از پلیمر در ظرف ویژه آلومینیمی نمونه قرار داده شده و پس از پرس شدن در محفظه نمونه دستگاه

های جانبی در پلی اتیلن مورد استفاده قرار گرفته است، می توان به فن های طیف بینی زیرقرمز [۱ و ۲]، طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) پروتون و کربن [۳ و ۴]، پیرولیز-گاز کروماتوگرافی [۵] و روش های نوین مبتنی بر جزء به جزء کردن پلیمر نظیر جزء به جزء کردن شویشی دمای افزاینده (TREF) [۶] و جزء به جزء کردن بر اساس تجزیه بلورینه شدن (CRYSTAF) [۷]، اشاره کرد. از میان روش های ذکر شده، روش طیف بینی زیرقرمز به دلیل در دسترس بودن، ارزان بودن و سهولت انجام بسیار مورد توجه است. از نظر تاریخی نیز در سال ۱۹۴۰، پس از مشاهده جذب گروه متیل (-CH₃) در طیف زیرقرمز پلی اتیلن، که بیش از مقدار قابل انتظار تنها برای دو گروه متیل پایانی بود، شاخه دار بودن پلی اتیلن اثبات شد [۸] زیرا هر شاخه جانبی نیز در انتهای خود به گروه متیل ختم می شود.

همینطور روش TREF که برای جزء به جزء کردن پلیمرهای بلوری و نیم بلوری بر اساس قابلیت بلورینه شدن اجزاء مورد استفاده قرار می گیرد، برای مطالعه ریز ساختار پلی اولفین ها در سال های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است زیرا مشخص شده است (و خواهیم دید) که شاخه های جانبی در پلی اتیلن اثری مستقیم (و منفی) بر قابلیت بلورینه شدن مولکول دارند [۹]. در روش TREF، در مرحله اول محلولی داغ از پلیمر نیم بلوری، بر روی سطح یک پر کننده بی اثر قرار داده می شود و طی یک برنامه زمانی با آرامی سرد می شود تا لایه به لایه بر روی آن رسوب کند. سپس در مرحله دوم ستون به ترتیب از دماهای پایین در چند دمای انتخاب شده مورد شستشو با حلال قرار می گیرد. بدین ترتیب اجزایی که در انتهای مرحله اول بر روی پر کننده بی اثر رسوب کرده اند (لایه های بیرونی)، در ابتدای مرحله دوم شسته می شوند.

تمام گریدهای پلی اتیلن اعم از پلی اتیلن سنگین (HDPE)^۲ پلی اتیلن سبک خطی (LLDPE)^۳ و پلی اتیلن سبک (LDPE) دارای شاخه های جانبی کوتاه هستند ولی مقدارها و نوع آن ها در هر گرید (و حتی در نمونه های تولیدی متفاوت از یک گرید خاص) متفاوت است. به هر حال از آنجا که پلی اتیلن

بررسی ها و آنالیز طیف بینی زیر قرمز

تفاوت اصلی در طیف زیر قرمز گریدهای متفاوت پلی اتیلن مربوط به همان نوار جذبی متیل ($-\text{CH}_3$) است که از این واقعیت ناشی می شود که این گریدها میزان متفاوتی شاخه جانبی کوتاه دارند. این نوار جذبی در طول موج حدود 1378 cm^{-1} قرار دارد و در شکل ۱ برای پلی اتیلن سبک گرید LF۰۲۰۰ با HDPE و LLDPE مقایسه شده است که این تفاوت را به خوبی نشان می دهد.

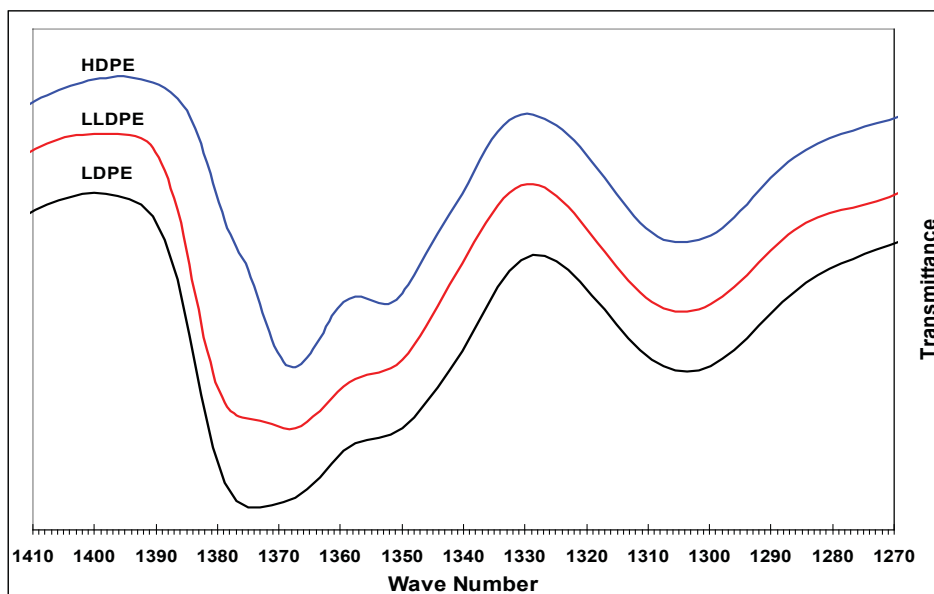
برای تعیین تعداد کلی شاخه ها در پلی اتیلن به روش طیف بینی زیر قرمز، انجمن آمریکایی آزمون ها و مواد (ASTM)، روشی را تدوین شده است که با عنوان ASTM D۲۲۳۸-۹۲ در دسترس است [۱۱]. در این پروژه امکان اجرا کردن این استاندارد برای LDPE فراهم شد اما از آنجا که شرح این استاندارد خارج از حوصله این مقاله است تنها به شرح خلاصه ای اشاره می شود.

در این استاندارد با استفاده از یک سری فیلم های HDPE (که شاخه های جانبی کمی دارد) و مقایسه آن با یک فیلم به طور کامل بلورینه شده، ضریب جذب ویژه گروه متیل محاسبه می شود. سپس با استفاده از یک استاندارد داخلی برای مثال

قرار داده شده است. سرعت گرما دهی نمونه برای اخذ ترموگرام، $5^\circ\text{C}/\text{min}$ بوده است.

برای بررسی پلیمر با روش TREF، از یک ستون شیشه ای به طول ۴۰ سانتیمتر و قطر $1/6$ سانتیمتر که با کره های شیشه ای به قطر حدود ۱ mm پر شده بود، استفاده شد. پلیمر در مقدار مناسبی زایلن در دمای 120°C حل شد به طوری که غلظت محلول 0.15 g/ml بود. این محلول داغ پلیمری به ستون، که آن هم از قبل تا دمای 120°C گرم شده بود، منتقل شد و پس از حدود نیم ساعت دمای ستون با نرخ ثابت $2^\circ\text{C}/\text{h}$ تا دمای 25°C سرد شد. حال ستون به وسیله ۱۰۰ ml زایلن هم دما شده با ستون در دماهای 40°C ، 50°C ، 60°C ، 65°C ، 70°C ، 75°C و 80°C مورد شویش قرار گرفت. در هر بار شویش، حلال و ستون به مدت ۳۰ دقیقه در دمای شویش نگاه داشته می شدند تا از هم دمایی آن ها اطمینان حاصل شود. ابتدا محلول حاصل از هر بار شویش، با پراندن حلال غلیظ شد و سپس جزء حل شده در آن با افزودن متانول (به عنوان غیر حلال) رسوب داده شد. این رسوب پس از صاف شدن، در آون خلاء خشک و وزن شد.

نتیجه ها و بحث



شکل ۱ مقایسه طیف زیر قرمز گریدهای متفاوت پلی اتیلن در ناحیه باند تغییر شکل متیل

اتهای فعال را به آن کربن انتقال می دهد [۱۲]. از آن جا که فرایند گاز گرفتن از پشت، به طور کامل تحت کنترل آماری است، طبیعی است که توزیع ثابتی از نوع شاخه ها ایجاد می کند.

جدول ۱ نتیجه های مربوط به مطالعات NMR بر روی چهار گرید متفاوت از LDPE را نشان می دهد [۱۰]. در این جدول به خوبی مشخص است که صرف نظر از تعداد کل شاخه ها در LDPE، درصد وقوع آن ها یکسان است.

بر اساس این جدول به راحتی می توان درصد انواع شاخه ها را در LF۰۲۰۰ نیز تعیین کرد که نتیجه آن در جدول ۲ مشاهده می شود.

جزء به جزء کردن پلیمر با فن TREF

چنانکه گفته شد از ستون TREF برای جزء به جزء کردن پلیمر در دماهای ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۶۵، ۷۰، ۷۵، ۸۰ و ۱۰۰ °C استفاده شد. در جزء آخر که در دمای ۱۰۰ °C از ستون خارج شده بود، هیچ جزئی مشاهده نشد. اجزاء خارج شده به ترتیب ۱ Fr تا ۷ Fr نامیده شدند. این اجزاء پس از بازیابی از محلول، مورد بررسی طیف بینی زیر قرمز و گرماسنجی روبشی تفاضلی قرار

یک پارافین خطی که تنها دو گروه متیل در دو انتهای مولکول دارد، فاکتور تبدیل محاسبه می شود. حال با در دست داشتن این فاکتور تبدیل و محاسبه جذب اصلاح شده گروه متیل برای LDPE، امکان محاسبه تعداد شاخه های جانبی کوتاه (با واحد گروه متیل به ازای هر ۱۰۰ اتم کربن) فراهم می شود.

در مورد پلی اتیلن سبک گرید LF۰۲۰۰ تعداد شاخه های جانبی کوتاه به ازای هر ۱۰۰ اتم کربن ۴/۷۵ به دست آمد. به عبارت بهتر به ازای هر هزار اتم کربن در زنجیر مولکولی LF۰۲۰۰، ۴۷/۵ شاخه آویز وجود دارد که مقدار بالایی است.

از طرفی بر اساس مطالعه های مبتنی بر طیف بینی NMR مشخص شده که توزیع شاخه ها (از نظر طول شاخه ها) در پلی اتیلن های سبک تجاری به نسبت ثابت است [۱۰]. دلیل این امر به مکانیسم ایجاد شاخه های کوتاه در LDPE یعنی "گاز گرفتن از پشت" مربوط می شود. این فرایند در اصل نوعی فرایند درون مولکولی است که طی آن انتهای رادیکالی در حال رشد از یک زنجیر فعال، بر روی خود خم شده و طی گذر از یک حد واسطه حلقوی، یک هیدروژن از چند کربن عقب تر از خود دریافت کرده و

جدول ۱ درصد توزیع نوع شاخه ها در چند نمونه LDPE تجاری [۱۰]

نمونه	تعداد کل شاخه ها (CH _۳ /۱۰۰۰C)	شاخه های متیل	شاخه های اتیل	شاخه های پروپیل	شاخه های بوتیل	شاخه های پنتیل	شاخه های بلند تر
LDPE A	۱۹,۹	۲	۳۲	۲	۳۷	۱۳	۱۴
LDPE B	۲۴,۹	۲	۳۷	۲	۳۴	۱۱	۱۴
LDPE C	۱۷,۳	۳	۳۱	۲	۳۷	۱۳	۱۴
LDPE D	۶,۷	۲	۳۴	۳	۳۵	۱۱	۱۵
میانگین	-	۲,۲۵	۳۳,۵	۲,۲۵	۳۵,۷۵	۱۲	۱۴,۲۵

جدول ۲ درصد توزیع نوع شاخه ها در LDPE گرید LF۰۲۰۰

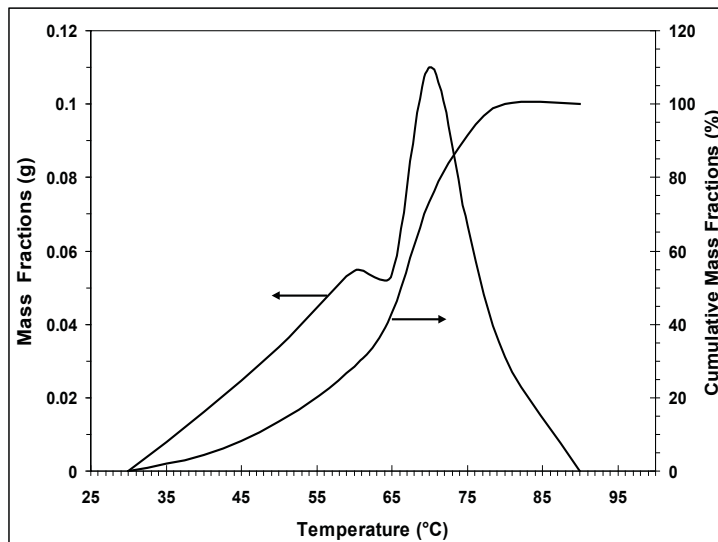
نمونه	تعداد کل شاخه ها (CH _۳ /۱۰۰۰C)	شاخه های متیل	شاخه های اتیل	شاخه های پروپیل	شاخه های بوتیل	شاخه های پنتیل	شاخه های بلند تر
LF۰۲۰۰	۴۷,۵	۱,۰۷	۱۵,۹۰	۱,۰۷	۱۶,۹۷	۵,۷۰	۶,۷۶

بررسی ریز ساختار پلی اتیلن سبک...

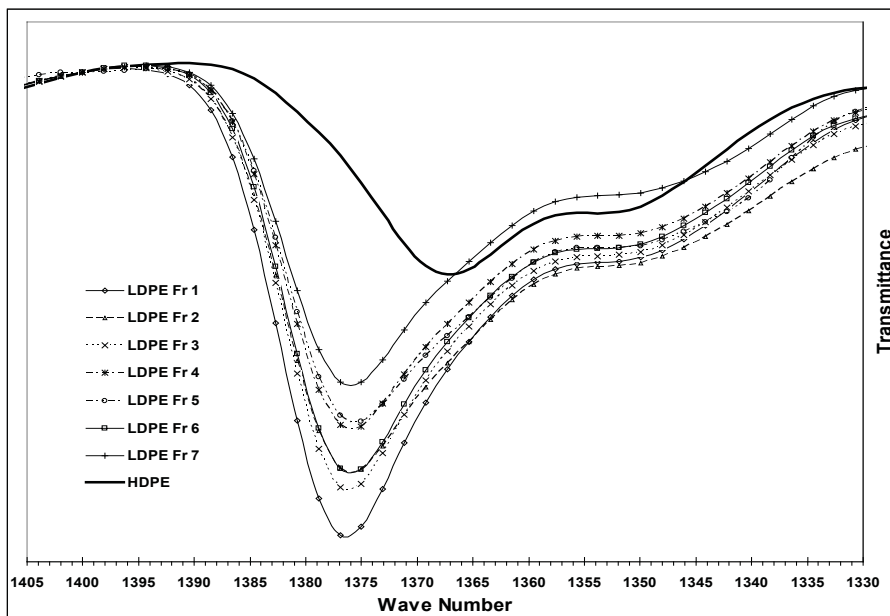
در این شکل برای مقایسه، طیف زیر قرمز HDPE نیز آورده شده است که چنانکه به خوبی معلوم است جذب بسیار اندکی در 1378 cm^{-1} دارد. در این شکل ملاحظه می شود که اجزایی که در دماهای پایبتری شسته شده اند، جذب بیشتری در 1378 cm^{-1} دارند و به عبارت دیگر پر شاخه ترند.

گرفتند.

نمودار توزیع وزنی اجزاء در شکل ۲ آورده شده است که بسیار شبیه به نمودار توزیع وزنی اجزاء برای پلیاتیلن در تجزیه TREF است [۶]. همین طور طیف های زیر قرمز اجزاء به دست آمده از LF-۲۰۰ در ناحیه نوار جذبی متیل، در شکل ۳ آورده شده است.



شکل ۲ نمودار توزیع وزنی اجزاء به دست آمده از روش TREF (محور سمت راست درصد جمعی وزن در هر شویش است)



شکل ۳ مقایسه طیف زیر قرمز اجزاء به دست آمده از LF-۲۰۰ در ناحیه باند تغییر شکل متیل

تر باشد، امکان نزدیک تر شدن و به حداکثر رساندن نیروهای بین مولکولی در ساختار افزایش یافته و پلیمر درصد بلورینگی بالاتری خواهد داشت.

بدین ترتیب همانگونه که در شکل ۵ مشخص است، اجزایی که در دماهای پایین از ستون TREF خارج شده اند، اجزایی با نقطه ذوب پایین و بلورینگی کم (که متناسب با سطح زیر پیک ذوب است) هستند در حالی که اجزاء شسته شده در دماهای بالا، اجزایی با نقطه ذوب بالا (و پیک ذوب تیز) با درصد بلورینگی زیاد هستند.

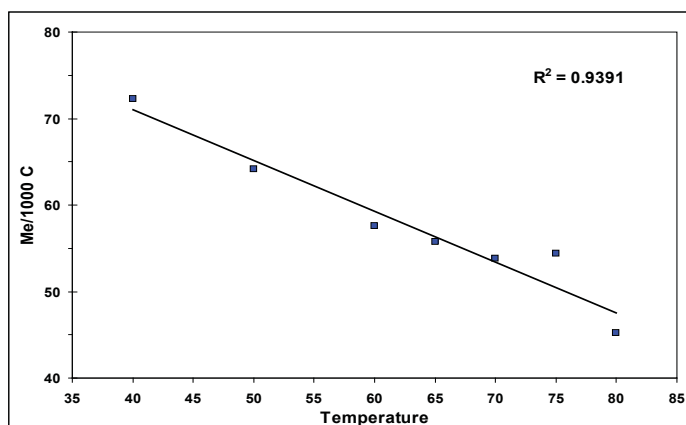
نتیجه گیری

بر اساس آنالیز زیر قرمز که یکی از ابزارهای قدرتمند برای بررسی نوع و تعداد شاخه های جانبی کوتاه در پلی اتیلن است، تعداد شاخه های جانبی در پلی اتیلن سبک گرید LF۰۲۰۰ فرآورده پتروشیمی امام خمینی (ره) معادل ۴۷/۵ شاخه به ازای هر هزار اتم کربن زنجیره تعیین شد.

از آن جا که LF۰۲۰۰ تحت فرایند دما و فشار بالا و در راکتور اتوکلاو برای رسیدن به جرم بالا سنتز می شود، تعداد شاخه های جانبی بالا در آن دور از انتظار نیست زیرا دما و فشار بالا و زمان اقامت طولانی در راکتور، فرایند "گاز گرفتن از پشت" را که منجر به تولید شاخه های جانبی کوتاه در مولکول می شود، تسریع و تحریک می کند.

به کمک طیف های زیر قرمز هر جزء و استفاده از استاندارد ASTM D۲۲۳۸-۹۲ امکان برآورد تعداد شاخه ها در هر جزء میسر شد. بایستی توجه داشت که با استفاده از این استاندارد در مورد اجزاء به دست آمده از TREF تنها می توان تعداد کلی شاخه ها را به دست آورد و دستور العمل ذکر شده برای تعیین تعداد هر نوع شاخه در مورد اجزاء صادق نخواهد بود (زیرا نمی توان این اجزاء را پلی اتیلن سبک دانست). نمودار تعداد شاخه های اجزاء بر اساس دمای شویش هر جزء در شکل ۴ آورده شده است که به خوبی نشان دهنده این واقعیت است که اجزایی که ابتدا شسته شده اند، پر شاخه تر و اجزایی که در انتها شسته شده اند، خطی ترند. نظیر چنین نمودارهایی را پس از آنالیز TREF برای هر گرید خاص از پلی اولفین ها می توان تهیه نمود.

ترموگرام های DSC اجزاء که در گستره دمایی ۳۰ تا ۱۴۰ °C به دست آمده، به خوبی تفاوت های ساختاری آن ها را نشان می دهد. این ترموگرام ها رفتار ذوب هر جزء را نشان می دهند که در ارتباط مستقیم و بسیار قوی با ساختار بلورین آن هاست. هر چه مولکول پر شاخه تر باشد و هر چه تنوع شاخه ها در آن بیشتر باشد، بلورینه شدن آن دشوار تر خواهد بود و پلیمر درصد بلورینگی کمتری خواهد داشت زیرا شاخه ها از نزدیک شدن مولکول ها به یکدیگر جلوگیری کرده و یا به عنوان نقص در شبکه بلورین عمل می کنند. از سوی دیگر هر چه مولکول خطی

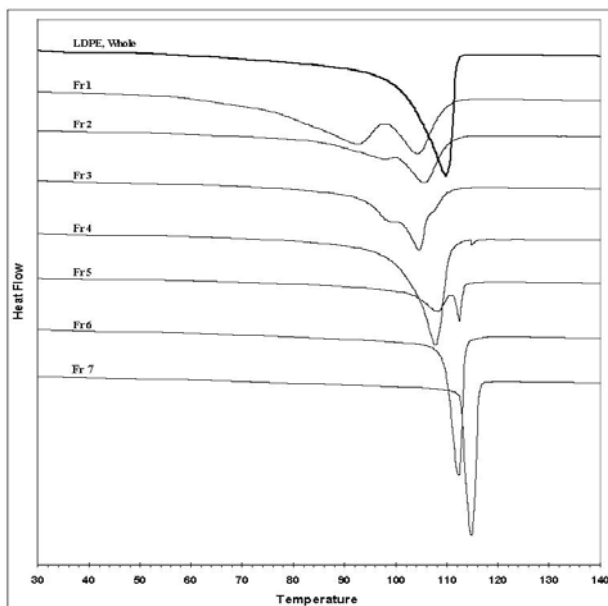


شکل ۴ نمودار تعداد شاخه ها برای هر یک از اجزاء TREF بر اساس دمای شویش

بررسی ریز ساختار پلی اتیلن سبک...

یابد. همینطور چنانکه در ترموگرام های DSC اجزاء مشخص شد، با افزایش دمای شویش ستون، نقطه ذوب اجزاء افزایش و پیک مربوط به ذوب تیز تر شده است که حاکی از قابلیت بلورینگی بیشتر این اجزاء است.

نتایج جزء به جزء کردن پلیمر بر اساس تعداد شاخه های جانبی کوتاه (و در واقع قابلیت بلورینه شدن) با استفاده از فن TREF، به خوبی نشان داد که با افزایش دمای شویش ستون، میزان شاخه های جانبی کوتاه کاهش و بلورینگی اجزاء افزایش می



شکل ۵ ترموگرام های اجزاء به دست آمده از ستون TREF و مقایسه رفتار ذوب آن ها

[8] Fox, J. J. and Martin, A. E., Proc. Royal. Soc (London) A 175, 208-***; 1940.
[9] Wild, L.; Ryle, T. R.; Knobloch, D. C.; Peat, I. R. J Polym Sci Polym Phys Ed 20, 441- ; 1982.
[10] Usami, T.; Takayama, S. Polym J 16, 731-738; 1984.
[11] ASTM D 2238-92; Standard Test Method for Absorbance of Polyethylene due to Methyl Groups at 1378 cm^{-1} ; American Society for Testing and Materials: West Conshohocken, PA, 1992.
[12] Odian, G., Principles of polymerization, John Wiley & Sons Inc, USA.

مراجع

[1] Willbourn, A. H. J Polym Sci 34, 569-597; 1959.
[2] McRae, M. A.; Maddams, W. F. Macromol Chem 177, 449-459; 1976.
[3] Bovey, F. A.; Schilling, F. C.; McCrackin, F. L.; Wagner, H. L. Macromolecules.
[4] Axelson, D. E.; Levy, G. C.; Mandelkern, L. Macromolecules.
[5] Sugimura, Y.; Usami, T.; Nagaya, T.; Tsuge, S. Macromolecules 14.
[6] Wild, L. Adv Polym Sci 45, 1-47; 1990.
[7] Monrabal, B. J Appl Polym Sci 52, 491-499; 1994.

Microstructure study of low density polyethylene by Fourier transform infrared spectroscopy and temperature rising elution fractionation

Hossein Mahdavi and Mojtaba Enayati Nook

School of Chemistry, University College of Science, University of Tehran.

Abstract: In this work, the types and amounts of short-chain branches in a commercial low-density polyethylene were investigated using Fourier transform infrared spectroscopy. Furthermore, the resin was fractionated by temperature rising elution fractionation, and the branch distribution and melting endotherm of each fraction were analyzed with attenuated total reflectance/Fourier transform infrared and differential scanning calorimetry.

Keywords: polyethylene; microstructure; chain branches; fractionation, infrared spectroscopy.