



Photodegradation of Crosslinked Polyethylene

Ayako Torikai, Sachiko Asada and Kenji Fueki

التحلل الضوئي للبولي إيثيلين المتشابك

الخلاصة

تم دراسة التحلل الضوئي للبولي إيثيلين المتشابك بواسطة تقنيات الطيف بالأشعة فوق البنفسجية (UV) وتحويل فورير الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وبواسطة قياسات الجل والكثافة. تم ملاحظة تكون مركب من نوع diene والجل في البولي إيثيلين المتعرض للإشعاع γ . تم تقدير كفاءة التحلل الضوئي من خلال الزيادة في الأكسجين (oxygenated) وتكون مجموعة الفينيل (vinyl)، والتغير في جزء الجل. يمكن بدأ عملية التحلل الضوئي في البولي إيثيلين المتشابك بواسطة امتصاص فوتون بواسطة مركبات النوع diene المتكونة بالتشعيع γ . معدل الأكسدة الضوئية وانشقاق السلسلة اسرع في البولي إيثيلين المتشابك من البوليمر الغير متشابك. عملية التحلل الضوئية للبولي إيثيلين المتشابك بعملية التشعيع γ افترضت على إنها الأساس للنتائج العملية.

يعتبر البولي إيثيلين (PE) Polyethylene واحد من أهم البوليمرات التجارية ويستخدم بشكل موسع في العديد من المجالات الصناعية. عند تعريض البولي إيثيلين لأشعة γ في غياب الأكسجين، يحدث تشابك في الجزء الامورفس [1-3]. البولي إيثيلين المتشابك يمتلك خواص كيميائية ممتازة مثل الاستقرار الحراري ومقاومة المواد المذيبة [4]. لقد أفادت الأبحاث العلمية ان تأثير التشابك على الخواص الميكانيكية هو زيادة معامل الإجهاد وتقليل الليونة [5].

أشرطة العزل والمواد المستعملة كغطاء واقى للأسلاك الكهربائية والأفلام المنكمشة بالحرارة المستخدمة للتغليف استخدمت البولي إيثيلين المتشابك. هذه المنتجات التجارية غالبا ما تستخدم تحت شروط التعرض لضوء الشمس. بالرغم من هذه التطبيقات إلا ان السلوك الكيميائي الضوئي للبولي إيثيلين المتشابك، لم يحظى بالكثير من الاهتمام.

لان البولي إيثيلين المتشابك له الكثير من الخواص الميكانيكية والكيميائية الممتازة، فانه من المهم ان نوضح آلية تحلله الضوئية كأساس لتحسين استقرار البوليمر في الضوء.

التجربة العملية

كريات من البولي إيثيلين ذات كثافة منخفضة وكثافة عالية بدون أي إضافات تم الحصول عليها من Ardrich Chemicals Co. Ltd. كما تم الحصول على ethanol و n-hexane و p-xylene من Nakarai Chemicals Ltd طوكيو اليابان) وقد استخدمت بدون أي تعديل عليها. تم تحضير أفلام بولي إيثيلين بواسطة الضغط العلي بمقدار 10 kg/cm^2 لمدة 10 min عند $(T_m + 10^\circ\text{C})$ ، حيث T_m هي درجة حرارة الانصهار للبولي إيثيلين. نقعت أفلام البولي إيثيلين في n-hexane طوال الليل ومن ثم جففت في الهواء. سمك الأفلام للتجارب كان 0.1 mm والأفلام المستخدمة في القياسات كان 0.03-0.04 mm. تم تشيع الأفلام في الهواء وفي الفراغ باستخدام مصباح زئبق ذو ضغط متوسط (Toshiba H-400P) عند موضع ثابت حيث كانت شدة الإشعاع $1050 \text{ J/m}^2\text{s}$. إشعاع γ من مصدر ^{60}Co تم في الفراغ وفي الهواء عند درجة حرارة الغرفة، بمعدل $3.0 \times 10^5 \text{ rad/h}$ وبجرعات $0.1 \times 10^8 \text{ rad}$. طيف الامتصاص UV و ESR للعينات المشععة ضوئيا تم تسجيله على مقياس الطيف JEOL JES-3BX و ESR و Hitachi type 323 spectrophotometer، على التوالي. طيف الأشعة تحت الحمراء تم

تسجيله بمطياف MX-1 FT-IR spectrophotometer الموجود في مركز بحوث الحفاظ على الطاقة والمواد الطبيعية في جامعة ناجوى. تم استخلاص البولي إيثيلين المشع ضوئياً بواسطة p-xylene لمدة 24 ساعة بواسطة مستخلص Soxhlet، مغسول بالإيثانول ومجفف في الفراغ لمدة 24 ساعة. تم تقدير جزء الجل (%) من المعادلة

$$f = (W/W_0) \times 100 \quad (1)$$

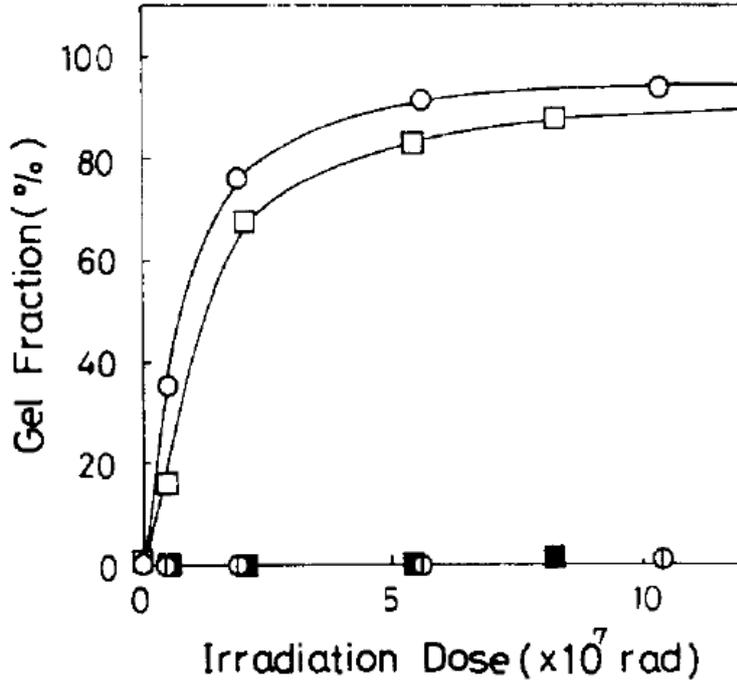
حيث W_0 هو الوزن الابتدائي للبوليمر و W هو وزن الجزء المشع ضوئياً من البوليمر الغير مذاب في p-xylene. تم قياس كثافة العينات المشعة ضوئياً في خليط من الماء والإيثانول بطريقة التعويم.

النتائج والمناقشة

تكون الجل بواسطة التشعيع بأشعة جاما γ

تم تعريض البولي إيثيلين منخفض الكثافة LDPE والمرتفع الكثافة HDPE لأشعة جاما الصادر من مصدر من الـ ^{60}Co في الهواء وفي الفراغ عند درجة حرارة الغرفة، ثم ترك على حامل في الهواء لمدة أسبوع، في تلك الفترة تركيز الراديكال المتكونة خلال التشعيع بأشعة جاما اضمحلت إلى 1/10 القيمة الأصلية، ووصل إلى الاستقرار في نهاية الفترة. جزء الجل (%) لتشعيع أفلام HDPE و LDPE بأشعة جاما في الفراغ وفي الهواء تم تحديدها من خلال المعادلة (1) النتائج موضحة في الشكل (1).

الجل لم يتكون في حالة التشعيع بأشعة جاما لـ LDPE و HDPE في الهواء. ولكن في حالة التشعيع في الفراغ فان جزء الجل يزداد مع زيادة الجرعة الإشعاعية ويصل لقيمة الاستقرار. جزء الجل اكبر في حالة LDPE من HDPE لكل فترات التشعيع. هذه النتيجة تعود إلى ان LDPE اكثر امورفس من HDPE.



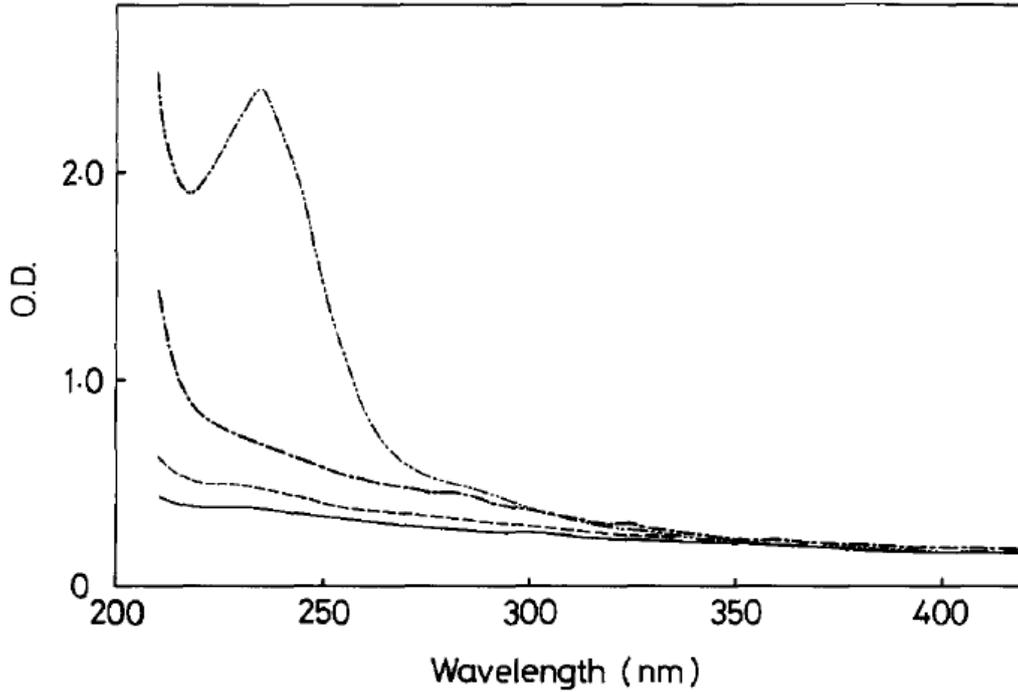
الشكل 1. التغيرات في جزء الجل لأفلام HDPE و LDPE المتعرضة لأشعة جاما في درجة حرارة الغرفة مقابل الجرعة الإشعاعية. الحلقة المفرغة لـ LDPE في الفراغ و المربع المفرغ لـ HDPE في الفراغ والدائرة المقسومة لـ LDPE في الهواء والمربع الداكن لـ HDPE في الهواء.

في هذه الدراسة، اخترنا LDPE المتعرضة لأشعة جاما 5×10^7 rad في الفراغ مثل عينة البولي إيثيلين المتشابكة. جزء الجل في هذه العينة هو 90% ca. الـ LDPE الغير متشابك مشار له في هذه الدراسة العلمية بالبولي إيثيلين الأصلي.

التشعيع الضوئي للبولي إيثيلين المتشابك

تم الحصول على طيف الامتصاص للتشعيع الضوئي للبولي إيثيلين المتشابك والأصلي في الفراغ، والنتائج موضحة في الشكل 2. البولي إيثيلين الغير مشعع ضوئيا لا يظهر حزم واضحة في المنطقة من الطول الموجي الأصغر من 400nm ما عدا الحزم عند أطوال موجية اقل من 210 nm وبجوار منطقة 230 nm. الكثافات الضوئية لحزم الامتصاص هذه توضح زيادة طفيفة مع زيادة زمن التشعيع الضوئي. حزم جديدة بطول موجي اكبر ما يمكن $\lambda_{max} < 210$ nm، عند طول موجي 236 nm وعند 285 nm تظهر مع التشعيع بأشعة جاما في الفراغ. الحزمة عند $\lambda_{max} = 236$ nm تختفي وحزم جديدة تمتلك λ_{max}

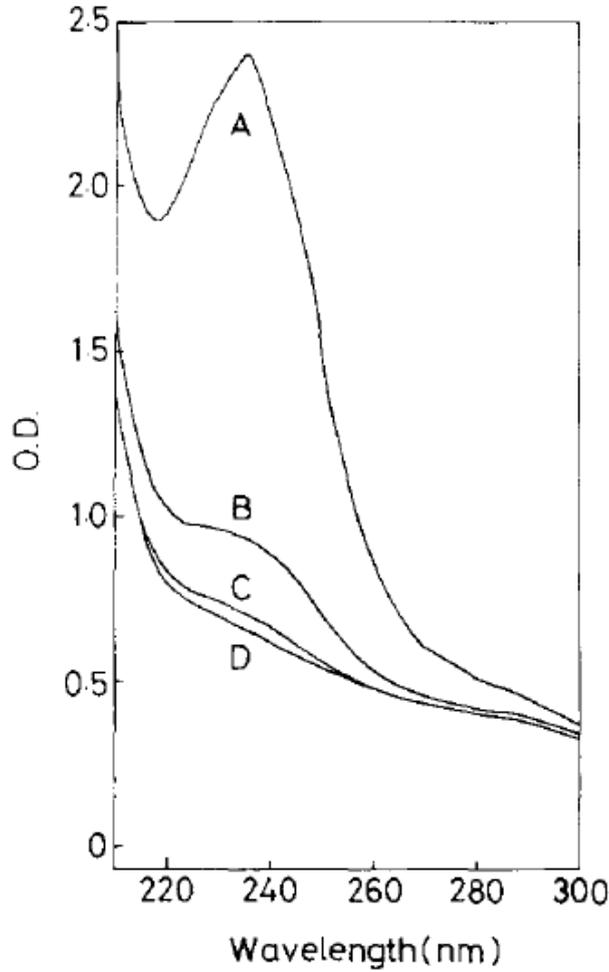
عند 323 nm و 360 nm تظهر بعد فترة طويلة من التشعيع الضوئي يتبعها تشعيع بأشعة جاما. الشدة عند الحزمة $\lambda_{max} = 236 \text{ nm}$ تتناقص بسرعة مع زيادة فترة التشعيع الضوئي كما هو موضح في الشكل 3. هذه الحزمة لم تلاحظ عند تشعيع البوليمر بأشعة جاما في الهواء. الأصناف التي لها حزمة عند $\lambda_{max} = 236 \text{ nm}$ يمكن ان تمتص الضوء الصادر عن مصباح زئبق متوسط الضغط ويمكن ان تكون مسؤولة عن بدء التفاعل الضوئي للبولي إيثيلين المتشابك.



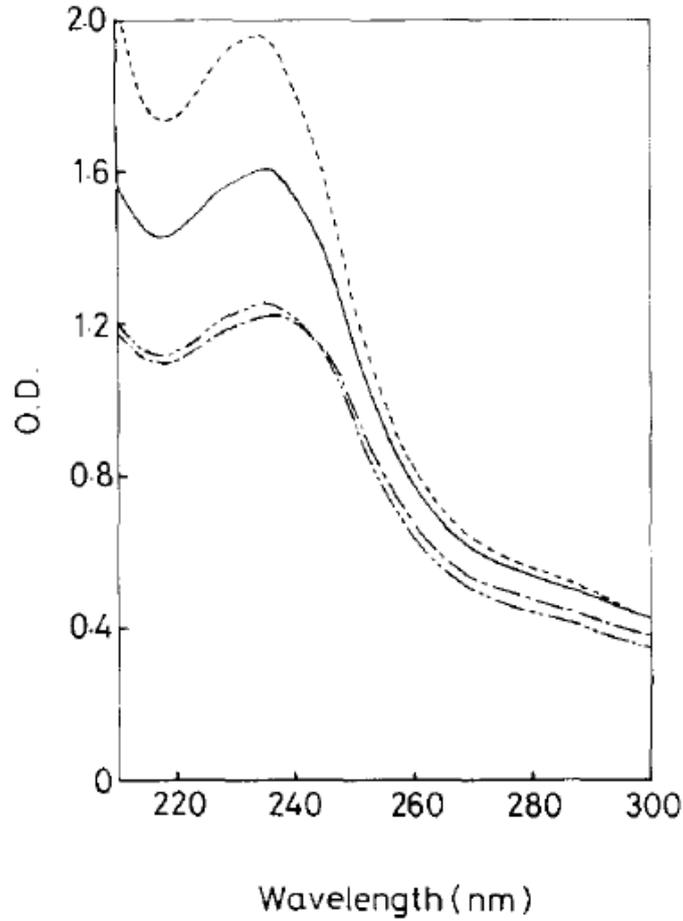
الشكل 2. طيف الامتصاص للتشعيع الضوئي والتشعيع بأشعة جاما لـ LDPE، _____، والغير مشع ---
 ---- والتشعيع الضوئي لمدة 240 دقيقة _____ والتشعيع بأشعة جاما بمقدار $4.95 \times 10^7 \text{ rad}$ ،
 ___ والتشعيع الضوئي لمدة 240 دقيقة بعد تعرضها لأشعة جاما بمقدار $4.95 \times 10^7 \text{ rad}$ في الفراغ.

حدد Partridge حزمة تمتلك λ_{max} عند 238 nm لمركبات راديكالية allyl والنوع [6] diene. اعتبرنا نحن ان هذه الحزمة هي بالأساس تخص مركب نوع diene المتكون بالتشعيع بأشعة جاما وذلك للسبب التالي. اذا هذه الحزمة تخص رديكالات allyl، فان بعض التغيرات تحدث بالمعالجة الحرارية، على سبيل المثال تكون البولين (polyene) والبوركسيد (peroxide) في غيار ووجود O_2 على التوالي. أفلام البولي إيثيلين المتشابك تم معالجتها حراريا في الهواء وفي الفراغ عند درجة حرارة 86°C لمدة 10 دقائق. النتائج موضحة في الشكل 4. شدة الحزمة لم تتناقص بالمعالجة الحرارية سواء في الهواء

أو في الفراغ. هذا يعني ان الحزمة التي لها λ_{max} عند 236 nm لا يمكن ان تكون خاصة برديكالات allyl، والتي لها λ_{max} أيضا عند نفس منطقة الطول الموجي. مركب نوع diene المتكون في البولي إيثيلين المتشابك يتناقص تركيزه بالتشعيع الضوئي، كما هو موضح في الشكل 3.



الشكل 3. طيف الامتصاص لـ LDPE المشع ضوئيا وبعد تعريضه لاشعة جاما بجرعة مقدارها 4.95×10^7 rad في الفراغ. A غير مشع، B-D مشع ضوئيا، لـ (B) لمدة 30 دقيقة و (C) لمدة 60 دقيقة و (D) لمدة 240 دقيقة.



الشكل 4. التغيرات في طيف الامتصاص لـ LDPE بالمعالجة الحرارية بعد تعريضه لأشعة جاما بجرعة مقدارها 4.95×10^7 rad في الفراغ. ___ بدون معالجة حرارية، ___ معالجة حرارية عند 86°C لمدة 10 دقائق في الفراغ، و ___ معالجة حرارية عند 86°C لمدة 10 دقائق في الهواء، ___ بدون معالجة حرارية في الهواء.

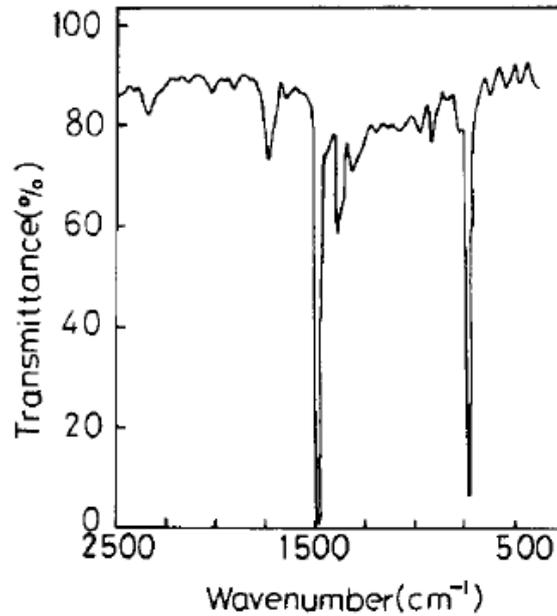
هذا يشير إلى ان المركب نوع diene يمكن ان يمتص الضوء من مصباح الزئبق ذو الضغط المتوسط ويبدأ تفاعل كيميائي ضوئي للبولى إيثيلين المتشابك. تكون أصناف جديدة في البولى إيثيلين بالتشعيع بأشعة جاما سوف يكون مسؤولا عن الحساسية الضوئية للبولى إيثيلين المتشابك. هذا سوف نناقشه لاحقا.

الحزم التي لها λ_{max} عند 285 nm و 323 nm و 360 nm يمكن ان تعود لرديكالات dienyl و trienyl و tetraenyl على التوالي [7].

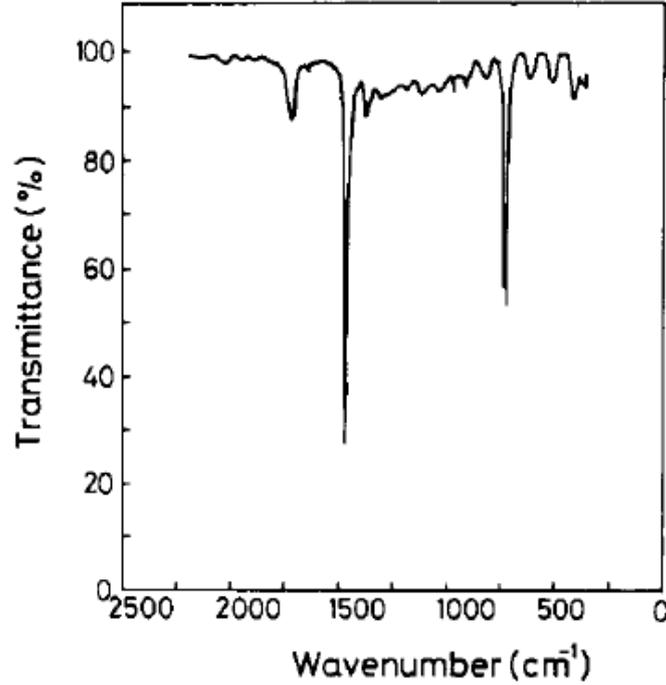
التغيرات الكيميائية في البولي إيثيلين المتشابك بواسطة التشعيع الضوئي

معلومات أكثر أهمية تم الحصول عليها من تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء للبولي إيثيلين المشعع ضوئياً. طريقة FF-IR أداة قوية للكشف وتحليل التغيرات الصغيرة الناتجة في عينات البولي إيثيلين بواسطة التشعيع الضوئي. طيف الأشعة تحت الحمراء لبولي إيثيلين المتشابك المشعع ضوئياً في الهواء موضح في الشكل 5. تم ملاحظة طيف أشعة تحت حمراء مشابهة في البولي إيثيلين الأصلي المشعع ضوئياً.

التغيرات في الشدة مع التشعيع الضوئي عند 1720 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) [8]، 909 cm^{-1} ($\nu_{\text{CH=CH}_2}$)، 720 cm^{-1} (منطقة الامورفس + منطقة التبلور) و 730 cm^{-1} (منطقة التبلور) [9,10] اكبر في البولي إيثيلين المتشابك من البولي إيثيلين الأصلي. هذه الفروقات تبين من خلال الفرق في الطيف بين التشعيع الضوئي للبولي إيثيلين المتشابك والأصلي، والموضح في الشكل 6.



الشكل 5. طيف الأشعة تحت الحمراء للبولي إيثيلين المتشابك المشعع ضوئياً لمدة 180 دقيقة في الهواء وعلى مسافة 10 cm من مصدر الضوء.



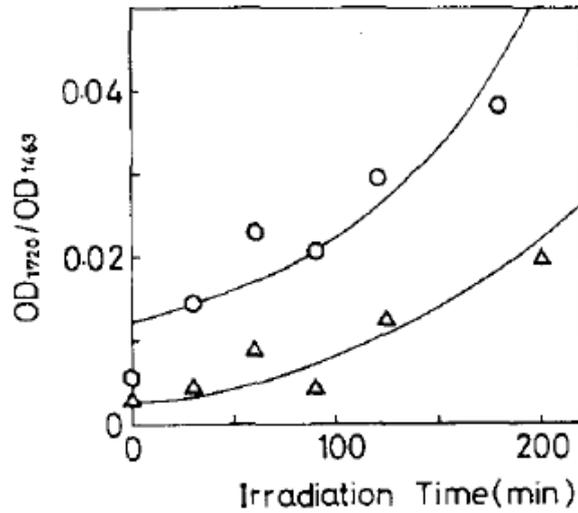
الشكل 6. طيف أشعة تحت حمراء مختلف للبولي إيثيلين المتشابك والأصلي. زمن التشعيع الضوئي 180 دقيقة وطول موجي 1643 cm^{-1} .

التغيرات في الشدة لمجموعة $\text{C}=\text{O}$ مع زمن التشعيع موضح في الشكل 7. الشدة عند $\lambda_{\text{max}}=1720$ cm^{-1} معطى على أنه $\text{OD}_{1720}/\text{OD}_{1463}$ للتخلص من تأثير سمك الفيلم، حيث OD_{1720} و OD_{1463} هي الامتصاص عند 1720 cm^{-1} على التوالي. تزداد النسبة $\text{OD}_{1720}/\text{OD}_{1463}$ في كلا الحالتين مع الزيادة في زمن التشعيع، مما يشير إلى زيادة تكون مجموعة الكربونيل (carbonyl) بالتشعيع بأشعة جاما للبولي إيثيلين.

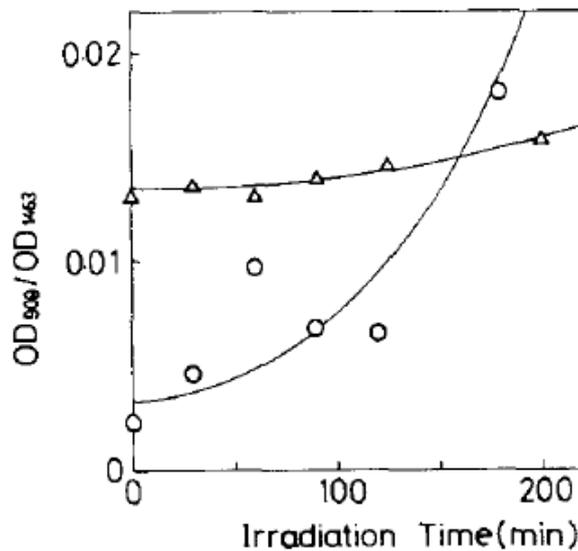
كان لمجموعة vinyl أكبر امتصاص عند 909 cm^{-1} . يزداد تركيز مجموعات vinyl قليلا مع زيادة زمن التشعيع الضوئي في البولي إيثيلين الأصلي. ويزداد تركيز مجموعات vinyl كثيرا بزيادة التشعيع الضوئي لأفلام البولي إيثيلين المتشابك وهذا التركيز اعلى في البولي إيثيلين المتشابك بعد فترة تشعيع طويلة. هذا السلوك يوضح ان التأكسد الضوئي (تكون مجموعات الكربونيل) وانشقاق السلسلة (الزيادة في مجموعات vinyl) تتسارع بالتشعيع بأشعة جاما للبولي إيثيلين.

تم قياس جزء الجل للبولي إيثيلين المتشابك المشع ضوئيا كدالة في زمن التشعيع (الشكل 9). هذه النتيجة تشير أيضا إلى ان انشقاق السلسلة بواسطة التشعيع الضوئي يحدث في هذه الحالة.

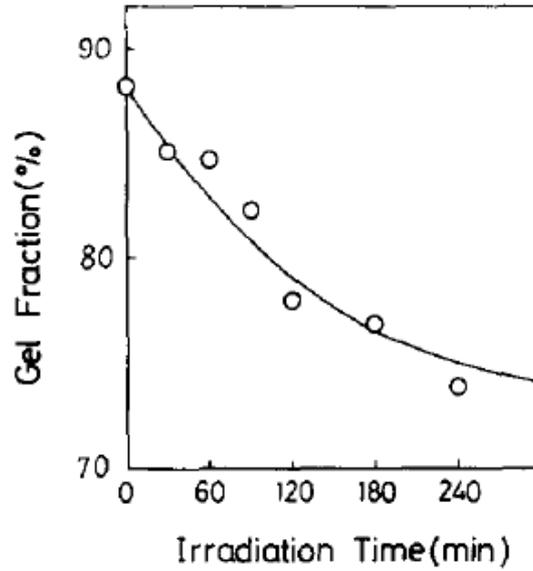
كما ذكر سابقا النسبة بين الكثافة الضوئية عند 730 cm^{-1} إلى 720 cm^{-1} ، OD_{730}/OD_{720} ، يمكن ان يستخدم في قياس درجة التبلور [10]. التغيرات في هذه القيم مع زمن التشعيع موضحة في الشكل 10. تميل النسبة OD_{730}/OD_{720} إلى الزيادة مع زيادة زمن التشعيع.



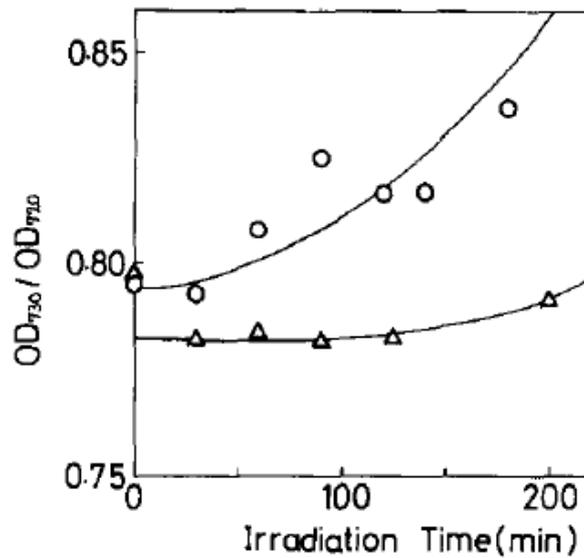
الشكل 7. تغيرات OD_{1720}/OD_{1463} في مع زمن التشعيع الضوئي. الحلقات تشير للبولي إيثيلين المتشابك والمثلث تشير للبولي إيثيلين الأصلي.



الشكل 8. تغيرات OD_{909}/OD_{1463} مقابل زمن التشعيع. الحلقات تشير للبولي إيثيلين المتشابك والمثلث تشير للبولي إيثيلين الأصلي.



الشكل 9. تغيرات جزء الجل للبولي إيثلين المتشابك مقابل زمن التشعيع.



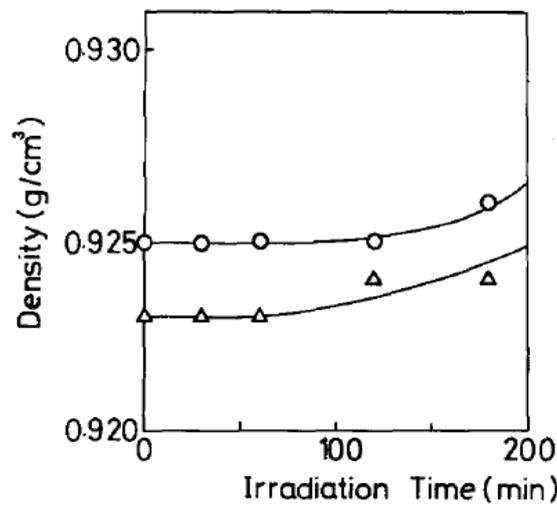
الشكل 10. تغيرات OD_{730}/OD_{720} مقابل زمن التشعيع. الحلقات تشير للبولي إيثلين المتشابك والمثلث يشير للبولي إيثلين الأصلي.

هذا يشير إلى أن درجة التبلور للبولي إيثلين يزداد خلال فترة التشعيع. هذا التغير لـ OD_{730}/OD_{720} مع زمن التشعيع أكبر منه في البولي إيثلين المتشابك من البولي إيثلين الأصلي.

هذه النتائج العملية دعمت بقياسات الكثافة للبولي إيثيلين المشع ضوئياً، والموضحة في الشكل 11. تزداد كثافة البولي إيثيلين المشع ضوئياً قليلاً مع زمن التشعيع في كلا الحالتين. الزيادة في الكثافة تقابل الزيادة في كثافة ترتيب جزئيات البولي إيثيلين، أي زيادة درجة التبلور.

يمكن تلخيص النتائج السابقة على النحو التالي:

(1) درجة التبلور للبولي إيثيلين المتشابك يزداد مع زيادة زمن التشعيع.



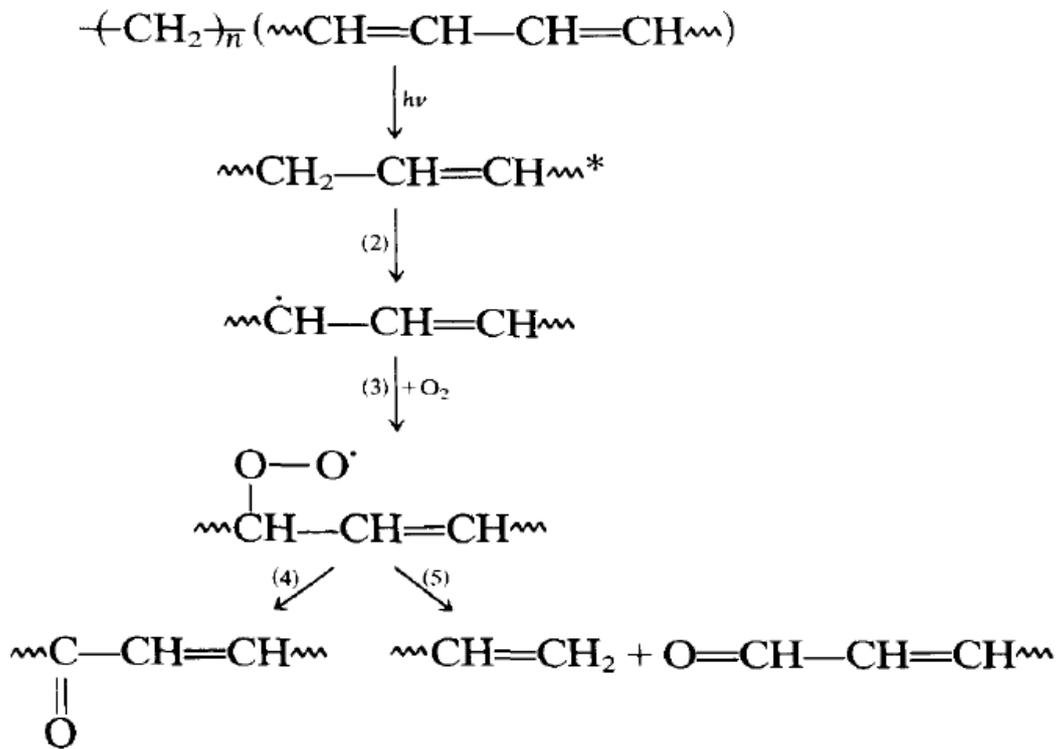
الشكل 11. تغيرات كثافة البولي إيثيلين مقابل زمن التشعيع. الحلقات تشير للبولي إيثيلين المتشابك والمثلث يشير للبولي إيثيلين الأصلي.

(2) انشقاق السلسلة للبولي إيثيلين المتشابك يحدث خلال التشعيع الضوئي، ويزداد مع زمن التشعيع.

بالرغم من استنتاجات الوهلة الأولى (1) و(2) يبدو ان هناك تناقض بينهما، ويمكن التوفيق بينهما على النحو التالي. يحدث التشابك في البولي إيثيلين فقط في المناطق الامورفس لان تشكل الراديكالات في المنطقة المتبلورة بواسطة التشعيع بأشعة جاما لا يمكن ان تتحرك بسهولة وتساهم في التشابك في ظل ظروف تجربتنا التشعيع تم في درجة حرارة الغرفة). انشقاق السلسلة في البولي إيثيلين المتشابك بواسطة التشعيع الضوئي قد يحدث أيضا في المناطق الامورفس ويساهم في النقصان في جزء الجل.

الزيادة في الكثافة تقابل تعزيز الانتظام في السلاسل الجزيئية. انشقاق السلسلة في البولي إيثلين المتشابك في مناطق الامورفس يجعل سلسلة البوليمر اكثر قابلية للحركة، لان أطوال سلسلة جزيئات البولي إيثلين تصبح اقصر. هذا يسبب درجة التبلور بان تزداد نتيجة للترتيب المتقارب للسلاسل الصغيرة. نفس التفسير قد أعطي لعملية اكسده البولي إيثلين بواسطة حمض النيتريك [11]: عندما يبدأ التفاعل فان درجة التبلور تزداد أيضا كنتيجة لكل من إزالة المواد الامورفس بواسطة الأكسدة واستمرار التبلور للسلاسل.

مخطط التفاعل التالي يمكن ان يشرح التحلل الضوئي لأفلام البولي إيثلين المتشابك. لان آلية استحداث التشابك في البولي إيثلين بأشعة جاما معروفة جيدا، وسوف لن نقوم بإعادتها هنا [12].



العمليتين (4) و(5) تم إثباتهما بواسطة قياسات FT-IR. تكون Diene تم التعرف عليه بواسطة قياسات امتصاص UV. سلوك الحساسية الضوئية للبولي إيثلين المتشابك بواسطة التشعيع بأشعة جاما يمكن ان ينتج من تكون مجموعات حساسة ضوئيا في جزيئات البولي إيثلين المتشابكة مثل diene. كما سبق ذكره في المقدمة لان البولي إيثلين المتشابك يمتلك الكثير من الخواص الكيميائية والميكانيكية الممتازة، الاستقرار الضوئي للبولي إيثلين المتشابك يعتبر اهم مشكلة. انه من المهم ان نمنع تكون المجموعات



الحساسية ضوئية في البولي إيثلين أثناء التشعيع بأشعة جاما. تكون مجموعات حساسة ضوئيا مثل diene يمكن ان يمنع من خلال التخلص من مركباتها الأساسية مثل رديكالات allyl و dieny1 . هذا يمكن ان ينجز بالمعالجة الحرارية للبولي إيثلين المشع بأشعة جاما. الاستقرار الضوئي للبولي إيثلين المتشابك سوف يتحسن بهذه الطرق. دراسات أخرى إضافية على هذه المسارات تجرى الآن في مختبراتنا.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

6-11-2011

www.trgma.com