

پایدارسازی پلی اولفینهای مصرفی در بسته‌بندی با پایدارکننده‌های آلی فسفیتی

Stabilization of Polyolefin Packaging Materials with Organophosphite Stabilizers

By: J.P. Rescoe and P.S. Gardner | TAPPI Journal, Vol. 73, No. 9, Sep 1990

ترجمه: سعید درودپانی

مرکز تحقیقات و توسعه علوم و تکنولوژی مواد پلیمری

خواروبار.

گسترش سریع فرایند کواکستروژن (coextrusion) و ساخت سیستمهای پیچیده برای بسته‌بندی و وجود نیاز ثابت به فیلمهای نازکتر، لزوم عملکرد بهتر پلی اولفینهای مورد استفاده را نسبت به گذشته ایجاب می‌کند. امروزه دماهای فرایند و سرعتهای اکستروژن افزایش پیدا کرده، فیلمهای تولیدی نازکتر شده و سرعتهای بازبایی آنها نیز زیادتر شده است. این نیازها فقط در صورت بهبود خواص فیزیکی و رئولوژیکی پلیمر برای تحمل شرایط فراروش شدیدتر دست یافتنی است.

برای تحمل شرایط سخت توسط بسته‌بندیهای اولفینی، انتخاب سیستم پایدارکننده مناسب اهمیت بسزایی دارد. معمولاً تولیدکننده‌های مواد پلیمری از یک پایدارکننده (stabilizer) پایه استفاده می‌کنند. در بعضی مواقع ممکن است از یک ضدآکسنده اضافی برای مصرف خاص استفاده شود. یک نمونه افزودن یک ضدآکسنده برای بازفراروش ضایعات فیلم در طی عملیات دانه‌سازی برای دست‌بایی به فیلم با خواص مفید می‌باشد. (عموماً ضایعات فیلم قبل از اختلاط با رزین نو به دانه تبدیل می‌شوند).

برای درک نیازهای پلی اولفین از نظر پایدارکننده وجود شناخت بنیادی از فرایندهای شیمیایی در ارتباط با تخریب و درک اساسی مفاهیم پایدارسازی ضرورت دارد. بحث این مقاله روی زمینه‌های زیر در ارتباط با تخریب اکسایشی حرارتی و پایدارسازی پلی اولفینها متمرکز است:

۱ - تعریف تخریب پلیمر

۲ - محلهای احتمالی تخریب در پلی اولفین در طول عمر آن

۳ - مکانیسمهای شیمیایی مربوط به فرایند تخریب

۴ - چگونگی پایدارسازی پلی اولفینها

واژه‌های کلیدی:

پلی اولفینها، پایدارسازی، تخریب مولکولی، ضدآکسنده. (م)

چکیده

دماهای بالاتر فراروش، افزایش سرعتهای اکستروژن، ساخت فیلمهای نازکتر و نیاز به بازبایی ضایعات در صنایع بسته‌بندی، پایداری خواص فیزیکی و رئولوژیکی را ضروری ساخته است. در این مقاله مسائل اساسی در پایدارسازی پلی اولفینهای مصرفی در بسته‌بندی بررسی شده‌اند. تخریب مولکولی پلی اولفینها توسط یک رشته واکنشهای شیمیایی به وقوع می‌پیوندد. بعضی از این واکنشها آغازگر و برخی نیز مروج تغییرات مولکولی هستند. این واکنشها که بر روی زنجیر اصلی و یا شاخه‌های جانبی پلیمر عمل می‌کنند تقض تعیین کننده‌ای در بیات رنگ، سهالیت مذاب و پایداری خواص فیزیکی پلیمر دارند نکته اساسی در پایدارسازی، فنکستن توانی واکنشهای تخریبی به وسیله ضد آکسنده‌های اولیه و ثانویه است. ضد آکسنده‌های اولیه (معمولاً ترکیبات فنولی) در واکنشهای انتشار تخریب مداخله می‌کنند، در حالی که ضد آکسنده‌های ثانویه (معمولاً فسفیتها) در واکنشهای آغازی دخالت دارند. در بسیاری از بخشهای صنایع بسته‌بندی پلیمرهای با پایه اولفینی جانشین شیشه، فلز و کاغذ شده‌اند. یک پایدارکننده مناسب ضمن کاهش هزینه، عملکرد پلی اولفین را بهبود می‌بخشد (م).

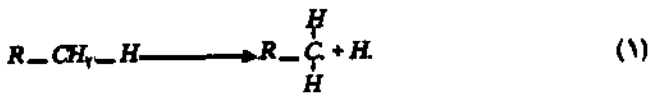
عملکرد مواد بسته‌بندی پلی اولفینی فقط با پایدار کردن پلی اولفین که نیازهای شرایط سخت فراروش متمرکز امروزی را برآورده سازد، بهبود می‌یابد.

در بسیاری از زمینه‌های گوناگون صنعت بسته‌بندی، پلیمرهای با پایه اولفینی به علت خواص فیزیکی عالی، توان بالقوه برای کاهش هزینه و گاهی نیز به دلیل وجود امکان بازبایی (recycling) پس از مصرف، جایگزین مواد سنتی (نظیر شیشه، فلزات و کاغذ) می‌شوند.

نمونه‌های ویژه در این زمینه عبارت‌اند از: کاربرد پلی اتیلن سنگین (HDPE) برای ساختن بطری شیر با روش قالبگیری دمش (blow molding)، استفاده از پلی اتیلن و پلی پروپیلن (PP) برای ظروف بسته‌بندی و کاربرد پلی اتیلن سبک خطی (LDPE) و پلی اتیلن سنگین با وزن مولکولی زیاد (HMW-HDPE) برای کیسه زباله و بسته‌بندی

Key Words:

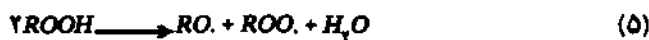
Polyolefins, Stabilization, Degradation, Antioxidant. (T)



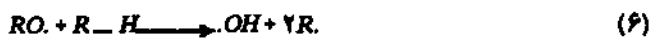
رادیکالهای آزاد به علت تنشهای اعمال شده روی پلیمر طی ساخت، شکل دهی و کاربرد محصول بوجود می آیند. این تنشها ناشی از فلزهای کاتالیزوری باقیمانده، گرما، نور، نیروهای برشی و پروکسیدهای اضافی می باشند. رادیکالهای آزاد آلوکسی و پروکسی در حضور اکسیژن ایجاد می شوند.



واکنشهای (۲) و (۳) نمونههایی از مرحله انتشار واکنشها هستند. هیدروپروکسیدهای حاصل از واکنش (۳) می توانند در واکنشهای (۴) و (۵) نیز شرکت کنند (مرحله آغازی).



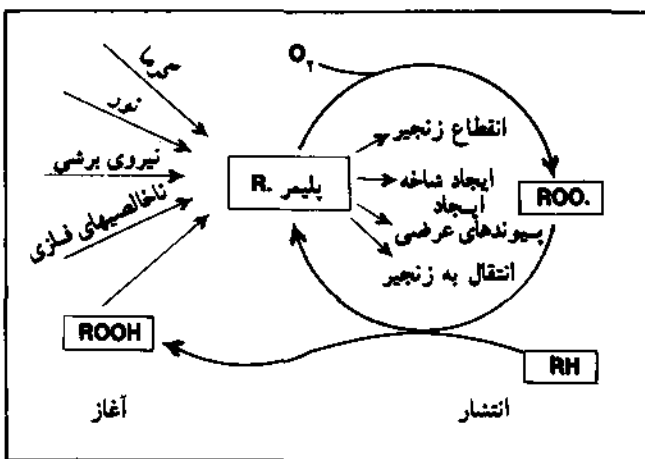
اجزای رادیکالی حاصل از واکنشهای (۴) و (۵) می توانند در یک واکنش انتشار دیگر نیز شرکت کنند.



در نتیجه سه واکنش آغازی (معادلههای ۱، ۴، ۵) و سه واکنش انتشار (معادلههای ۲، ۳، ۶) فرایند تخریب اساساً روندی نمایی (exponential) پیدا می کند. به طوری که گفته شد این گونههای اکسیژن دار اثری جدی بر خواص فیزیکی پلیمر برجا می گذارند. چنانچه این گونهها با سرعتی حدود یک اتم اکسیژن به ازای هر یک صد واحد تکرار شونده پلیمر وجود داشته باشند، توزیع وزن مولکولی کل پلیمر می تواند از ضریب ۲ به ۳ تغییر کند [1]. شکل ۱، نمایی عمومی از تخریب پلیمر را نشان می دهد.

پایدارسازی

اساس کار در پایدارسازی پلی اولفین، شکستن توالی واکنشهای



شکل ۱ - مراحل آغاز و انتشار تخریب گرمایی اکسایشی پلیمر.

۵ - نحوه عملکرد ضد اکسند های اولیه و ثانویه در پایدارسازی پلی اولفین

۶ - تفسیر مکانیسمهای پایدارسازی ضد اکسند ها به منظور بهبود عملکرد محصول

تخریب پلی اولفین

تخریب پلی اولفین در شرایط جوی عادی فرایند پیوسته ای است و شامل تغییراتی در زنجیر اصلی و (یا) گروههای جانبی زنجیر پلیمر می باشد. بر اثر واکنشهای شیمیایی پیوندهای والانس اولیه شکسته می شوند که ممکن است به انقطاع زنجیر (chain scission) در مورد پلی پرویلن یا ایجاد پیوندهای عرضی (crosslinking) در مورد پلی اتیلن خطی منجر شود.

فرایند تخریب در سه زمینه اصلی به وسیله تنشهای ناشی از تهاجمات اکسایشی تشدید می شود که عبارت اند از:

۱ - تخریب مذاب در دمای زیاد طی فرآوردش و معمولاً در داخل تجهیزاتی که تماس هوا با پلیمر داغ محدود است.

۲ - اکسایش گرمایی هنگام تماس پلیمر جامد با هوای کافی در ماهای بالا (مثلاً در ناحیه تغذیه اکسترودر یا قطعات مصرفی در زیر کاپوت اتومبیل).

۳ - تخریب نوری که هنگام قرار گرفتن پلیمر در معرض اکسیژن و آفتاب، به ویژه بخش ماورای بنفش نزدیک (near UV) آن انجام می شود. بیشتر این فرایندها باعث رنگ پریدگی و شکنندگی پلیمر می گردد که بر اثر تماس قبلی با اکسیژن تشدید می شوند.

تخریب در طول عمر پلی اولفین

در طول عمر عادی یک پلی اولفین معمولاً چندین مرحله زیر وجود دارد که در آنها ممکن است تخریب اتفاق بی افتد:

۱ - در اکسترودر دانه سازی کارخانه سازنده پلی اولفین

۲ - در طول مدت نگهداری و حمل رزین

۳ - در طی عملیات شکل دهی (اکستروژن دمشی فیلم، اکستروژن ریخته گری فیلم قالبگیری دمشی، قالبگیری تزریقی، قالبگیری چرخشی یا ذوب رسی).

۴ - در طول مدت کاربرد عملی کالای نهایی ساخته شده

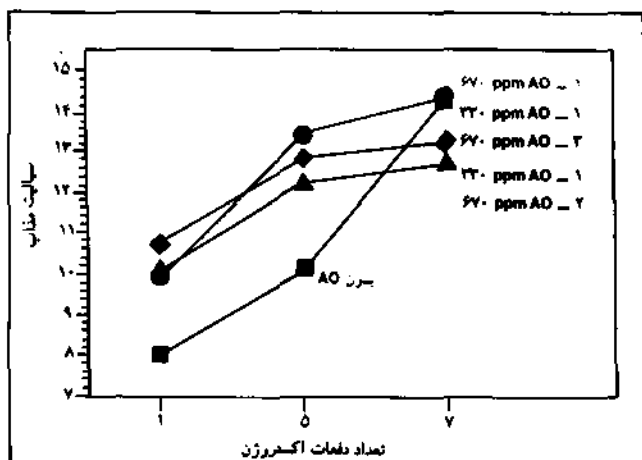
۵ - در طی فرایند بازیابی

مکانیسمهای شیمیایی همراه با تخریب گرمایی اکسایشی

تخریب گرمایی اکسایشی پلی اولفینها شامل یک رشته واکنشهای رادیکال آزاد ساده می باشد [1,2]. در واکنش (۱) مرحله آغاز (initiation) تخریب نشان داده شده است که طی آن مولکول به دو جزء رادیکالی شکسته می شود:

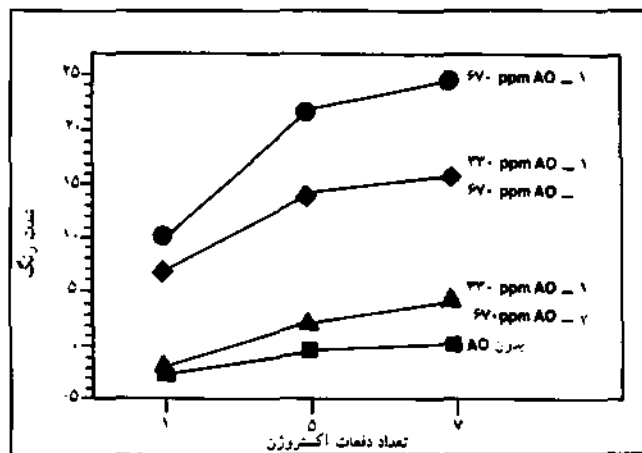
عملکرد ضد اکسندها در پلی‌اولفینها

از ضد اکسندهای اولیه (انواع فتولی) برای کاهش تغییرات وزن مولکولی طی فرآورش و بهبود پایداری گرمایی استفاده می‌شود. ضد اکسندها ممکن است بر پایداری پلیمر در برابر پرتو ماورای بنفش نیز مؤثر باشند. فسفیت‌های A، به عنوان ضد اکسندهای ثانویه، همراه با ضد اکسندهای اولیه اثر یکدیگر را تقویت کرده و تغییرات وزن مولکولی طی فرآورش و تغییر رنگ را کاهش می‌دهند و پایداری در برابر پرتو ماورای بنفش را بهبود می‌بخشند. شکل ۲ ساختار این ترکیبها را نشان می‌دهد.



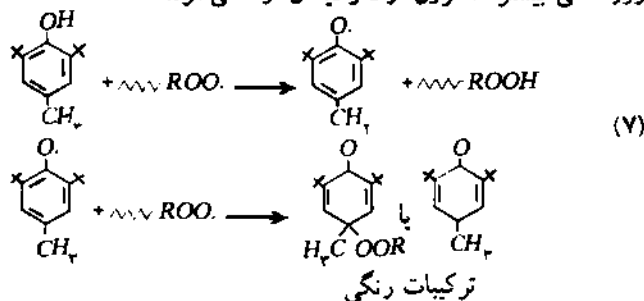
شکل ۲ - کاهش تغییر وزن مولکولی با استفاده از ضد اکسندها. شکلهای ۲ تا ۴ بعضی خواص پلی‌اتیلن سنگین با وزن مولکولی زیاد را نشان می‌دهند.

در شکل ۲ پایداری فرآورش جزئی به دست آمده با ۶۷۰ ppm از ۱ - AO (ضد اکسنده ۱) نشان داده شده است. تلفیق ضد اکسندهای ۱ - AO و ۲ - AO پایداری فرآورش را باز هم بهتر کرده و تلفیق ضد اکسندهای ۱ - AO و ۲ - AO پایداری فرآورش عالی به این پلیمر می‌دهد.



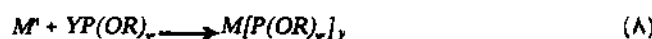
شکل ۳ - کاهش تغییر رنگ با استفاده از ضد اکسندهای اولیه.

آغازی و انتشار است. این عمل به وسیله ضد اکسندهای اولیه و ثانویه انجام می‌شود. ضد اکسندهای اولیه با دادن یک اتم هیدروژن به رادیکالهای آزاد آلکوکسی یا پروکسی در واکنشهای مرحله انتشار دخالت می‌کنند. همان طور که معادله (۷) نشان می‌دهد این واکنش باعث پایداری رزونانسی بیشتر الکترون آزاد رادیکال آزاد می‌شود.

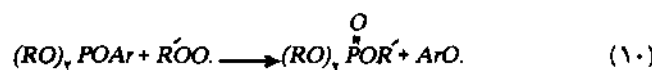
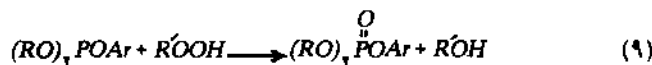


اغلب محصولات این واکنش انتشار زنجیر شکن منجر به ایجاد مواد شیمیایی به شدت رنگی می‌شود [3].

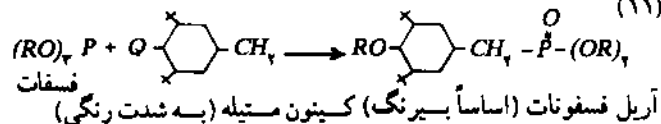
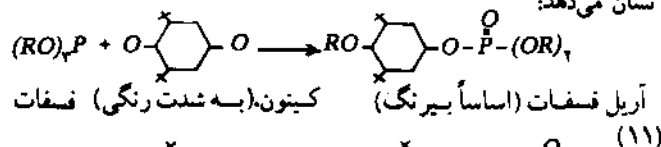
فسفیتها، که به عنوان ضد اکسندهای ثانویه یا بازدارنده شناخته شده‌اند، یا به تأخیر انداختن تشکیل رادیکالهای آزاد در مرحله آغازی واکنشها دخالت می‌کنند. فسفیتها با یونهای فلزی ترکیب می‌شوند و طبق واکنش (۸) کیلیت شدن آنها را موجب می‌شوند:



کیلیت شدن مانع عملکرد گونه‌های فلزی آزاد به عنوان کاتالیزور، طبق واکنش (۹)، می‌شود. فسفیتها همچنین با هیدروپروکسیدها ترکیب می‌شوند (واکنش (۹)) و بسته به ساختار شیمیایی ممکن است رادیکالهای آلکوکسی آزاد را نیز طبق واکنش (۱۰) به مصرف برسانند:



بعضی ترکیبات فسفیت رفتاری نظیر ضد اکسندهای اولیه دارند. از واکنشهای (۹) و (۱۰) برداشت می‌شود که برخی فسفیتها ویژگیهای هر دو نوع ضد اکسندهای اولیه و ثانویه را دارند. یک امتیاز عمده دیگر کاربرد فسفیتها، شرکت آنها در واکنشهایی است که بیرنگ شدن محصولات به شدت رنگی (نظیر کینونها) ضد اکسندهای اولیه را موجب می‌شوند (واکنش (۷)). واکنش (۱۱) نمونه‌هایی از این عملکرد فسفیتها را نشان می‌دهد:

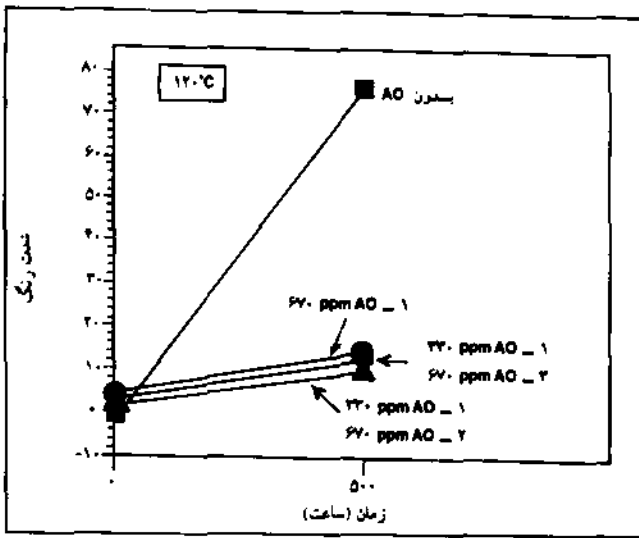


شکل ۳ تشکیل رنگ منتهی به هنگام کاربرد تنها یک ضد اکسنده اولیه (۱- AO) را نشان می‌دهد. با افزودن ۳- AO رنگ قدری بهتر می‌شود و با افزایش ۲- AO به میزان قابل توجهی بهبود می‌یابد. شکل ۴ نشان دهنده میزان ایجاد رنگ بر اثر گرما در مدت زمانهای طولانی مختلف می‌باشد. تلفیق ۱- AO و ۲- AO بهترین پایداری را در برابر این نوع تخریب به پلیمر می‌دهد. در هریک از این ارزیابیها تلفیق ۱- AO و ۲- AO بهترین نتیجه را برای پلیمر مورد بررسی (HDPE) در برداشته است. برای بهبود پایداری در برابر پرتو ماورای بنفش پایدارکننده‌های نوری آمینی مسامت شده (HALS) به پلی اولفینها افزوده می‌شوند. با جایگزینی قسمتی از HALS با ۲- AO ضمن دستیابی به عملکردی مشابه در برابر پرتو ماورای بنفش از کل هزینه سیستم پایدارکننده کاسته می‌شود. شکل ۵ این نکته را به وضوح نشان می‌دهد. ظاهراً از این نوع اثر تقویت‌کنندگی در کاربردهای بسته‌بندی تجاری که نیازمند پایداری در برابر پرتو ماورای بنفش هستند، نیز استفاده می‌شود.

بهبود عملکرد فرآورده

یک عامل مهم در طراحی سیستمهای مواد بسته‌بندی پایدارسازی پلی اولفین می‌باشد. با استفاده از اثر تقویت‌کنندگی نسبی ضد اکسنده‌های اولیه و ثانویه یا ضد اکسنده‌های ثانویه با HALS، خواص پسلی اولفین محفوظ می‌ماند. استفاده از این سیستمهای پایدارکننده منجر به ساخت مواد بسته‌بندی با پایداری خواص فیزیکی، پس از فرآورش و در طی مدت مصرف فرآورده می‌شود.

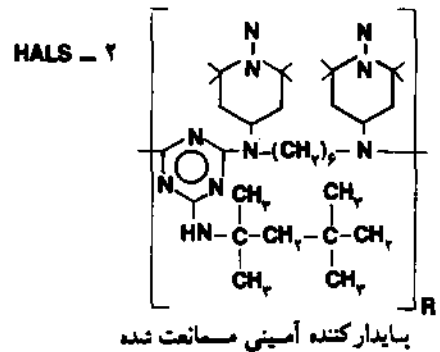
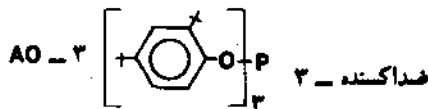
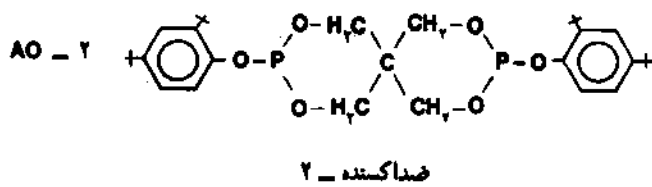
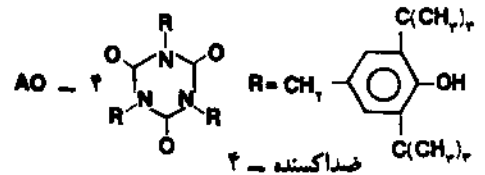
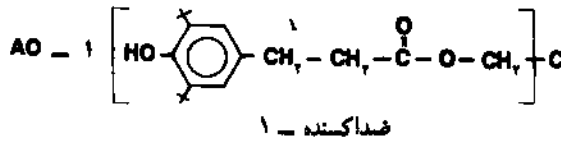
پیوست: ساختار شیمیایی ضد اکسنده‌ها و پایدارکننده آمینی مسامت شده.



شکل ۴ - بهبود پایداری گرمایی با استفاده از ضد اکسنده

نتایج

طی فرآورش، مصرف فرآورده و بازفرآورش پلیمرهای اولفینی ممکن است چندین واکنش شیمیایی رخ دهند. بسیاری از این واکنشها از لحاظ سیالیت مذاب، ثبات رنگ، یا حفظ خواص فیزیکی نقش تعیین کننده‌ای در عملکرد پلیمر دارند. با انتخاب صحیح ضد اکسنده‌ها و استفاده از آنها عملکرد بسته‌بندی بهبود زیادی پیدا می‌کند و از هزینه‌ها نیز کاسته می‌شود. در بسیاری موارد ضد اکسنده‌ها نقش اساسی در ساخت مواد با دوام تجاری ایفا می‌کنند.



مقاله ارائه شده در کنفرانس پلیمرها، لامینتها و پوششها ۱۹۹۰، TAPPI

هافمن در ۱۸۴۵، هنگامی که استاد دانشگاه بن بود، آنیلین را از بنزن به دست آورد و به این ترتیب صنعت رنگ سنتزی را بنیاد نهاد. وی همچنین مسئله استخلاف اتمهای کلر با اتمهای هیدروژن را در ترکیبهای آروماتیک حل کرد و این مطالعه مدال طلای انجمن دارویی پاریس را برای هافمن به ارمغان آورد و وی را به شهرت رساند. هافمن در سال ۱۸۴۵، به دعوت ملکه ویکتوریا برای ادامه فعالیت‌های علمی خود به لندن رفت.

هافمن در طی ۲۰ سال پژوهش و تدریس در انگلستان نسلی از شیمیدانان برجسته را تعلیم داد که عبارت‌اند از: فردریک ایبل (F. Abel)، وارن دولارو (Warren de la Rue)، نیکلسون (E. C. Nicholson)، چارلز مانسفیلد (C. Mansfield)، ویلیام پریکنز (W. H. Perkins)، سرویلیام کروکس (Sir W. Crookes) و گروهی از پیشندان صنعت شیمیایی آلمان مانند پیتر گریس (P. Griess)، جرج مرک (G. Merck)، مارتیوس (C. A. Martius) و یا کوپ ویلهارد (J. Vilhard). هافمن در ۱۸۶۵ استاد شیمی در دانشگاه برلین شد.

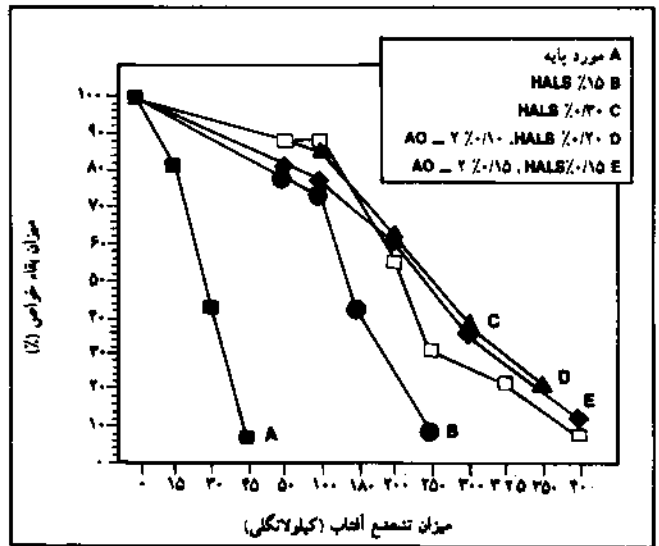
هافمن از سوی انجمن‌های علمی پیشرو اروپا تجلیل شد، و در یک آزمایشگاه تازه و وسیع که دولت برای وی ساخته بود به کار پرداخت. طی این مدت پژوهش‌های وی به طور مستقیم وابسته به رشد برق‌آسای صنعت رنگ و داروی آلمان بود که همراه با ذغال سنگ و آهن اساس برتری صنعتی آلمان ویلهلمی (Wilhelmine) را تشکیل می‌داد. رمز موفقیت در فرایندی نهفته بود که به تجزیه هافمن معروف شد و آن کاهش پی در پی طول زنجیر کربن از راه واکنش آمیدهای اسیدهای چرب با برم و قلیا بود. ایندیگو دقیقاً توسط این مراحل تولید می‌شد. یکی از دستاوردهای مهم صنعتی هافمن تولید فرمالدهید توسط عبور دادن بخارهای متیل الکل از روی پلاتین داغ بود.

با اینکه از ۳۶۰ مقاله اصلی هافمن بیشتر آنها مربوط به مطالعات وی در مورد مشتقات قطران ذغال سنگ و سنتز ترکیب‌های آلی وابسته بود، در زمینه شیمی کادمیم، آنتیموان، فسفر و تیتان نیز مطالعاتی انجام داد. وی نمک‌های آمونیوم نوع چهارم را کشف کرد و بدین ترتیب تمام آمینها را زیر عنوان مشتقات فرمال آمونیاک طبقه‌بندی کرد و این عقیده بعدها مبنای «نظریه انواع» چارلز گرهارت را تشکیل داد.

هافمن چهار بار ازدواج کرد و یازده فرزند داشت. در ۱۸۶۸ در تأسیس انجمن شیمی آلمان کمک کرد و چهارده بار رئیس این انجمن شد. در حالی که هیچ‌گاه فریفته شهرت یا آینده روشن نشد و به درس دادن و نوشتن تاهنگام مرگ یعنی دوم مه سال ۱۸۹۲ ادامه داد.

Encyclopedia of World Biography (1973)

Vol: 5



شکل ۵ - بهبود پایداری در برابر پرتو ساورای بستنی و کاهش هزینه با جایگزینی بخشی از HALS با ضد اکسید کننده‌های ثانویه ارزانتر (لاتکلی واحد سنجش انرژی تشعشع آفتاب بر حسب گرم - کالری بر سانتیمتر مربع).



REFERENCES

- [1] Allen, N.S., Degradation and Stabilization of Polyolefins. Applied Science Publishers, Essex, England, P. 11, 1983.
- [2] Baum, B and Perun, A.L., SPE Transactions (Jul): 250 (1962).
- [3] Allea, N.S., Fatnikum, K.O., and Henman, T.J., Polymer Degradation and Stability 17:81 (1987).
- [4] Schwetlick, K., Piontek, J., Konig, T., and Habicher, W.D., Eur. Poly. J. 23:383(1987).
- [5] Minagawa, M., Polymer Degradation and Stability 25:121 (1989).

آگوست ویلهلم فون هافمن A. W. Von Hofmann

شیمیدان آلمانی آگوست ویلهلم فون هافمن (۱۸۹۲ - ۱۸۱۸) یکی از بانفوذترین شیمیدانان آلی و استادان قرن خود بود.

آگوست ویلهلم فون هافمن در ۸ آوریل ۱۸۱۸ در شهر کوچک دانشگاهی گیسن متولد شد. در ۱۸۳۶ وارد دانشگاه گیسن شد که در آنجا حقوق، فلسفه و ریاضیات را فرا گرفت. وی در سال ۱۸۴۳ به تحصیل در رشته شیمی پرداخت و دکترای خود را دریافت کرد. رساله هافمن عنوان بررسی شیمیایی بازهای آلی در قطران ذغال سنگ را داشت و این زمینه‌ای بود که وی را به شهرت جهانی رساند.