

نورتابی شیمیایی پلی آمیدها: ۲- مکانیسم و سینتیک اکسایش

Chemiluminescence of Polyamides: 2- Mechanism and Kinetics of Oxidation

علمی چرخشی از آکادمی علوم و هنرهای عالی وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

1. École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, France

2. Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences,

Bratislava, Slovak Republic

دریافت: ۲۹/۱۸/۲۰۲۲، پذیرش: ۲۰/۱۸/۲۰۲۲

چکیده

در این مقاله مکانیسم و سینتیک مراحل مختلف اکسایش پلی آمید ۱۲ با استفاده از پدیده نورتابی شیمیایی مورد بحث قرار می‌گیرد و در هر مرحله مدلی ارائه می‌شود. در مرحله اول اکسایش، نقش پدیده گرمایکات در پیدایش قطعه ماکسیسم روی منحنی نورتابی شیمیایی مطرح می‌شود. در این مرحله محدود و نزول پس از نقطه ماکسیسم نسبتاً سریع شدت ناشی نور مربوط به واکنش دو مولکولی پایدانی رادیکالهای پروکسید است. در مرحله دوم که سبب آن است، واکنش تجزیه هیدروپروکسید تولید شده در جریان اکسایش می‌تواند از جمله واکنشهای مسئول نورتابی شیمیایی در نظر گرفته شود. در این مرحله برخلاف مرحله اول تجزیه هیدروپروکسید واکنش آغازی زنجیره اکسایش است.

واژه‌های کلیدی: نورتابی شیمیایی، پلی آمید، مدل سینتیک، اکسایش، گرمایکات

Key Words: chemiluminescence, polyamide, kinetic model, oxidation, thermocatalysis

مقدمه

از کشف پدیده نورتابی شیمیایی در جریان اکسایش پلیمرها بیش از سی سال می‌گذرد. این پدیده اساس روشی است که جهت مطالعه خواص پلیمرها به ویژه مکانیسم اکسایش آنها صورت گرفته است. این روش نخستین بار توسط اشبی [۱] به کار برده شد و پس از او شارل و روسل پژوهش در این زمینه را دنبال کردند [۲،۳]. بعدها این روش کاربرد وسیعتری در مطالعه پلیمرها پیدا کرد و مقالات متعددی در این زمینه انتشار یافت. نتایج پژوهشهای ما در زمینه نورتابی شیمیایی نمونه پلی آمید ۶ بلاگنفرش شده است [۴].

در این مقاله، نورتابی شیمیایی پلی آمید ۱۲ بررسی می‌شود و پدیده اکسایش آن در مراحل مختلف با ارائه مدل‌هایی مورد بحث قرار می‌گیرد. ابتدا مکانی در مورد واکنشهای مسئول نورتابی شیمیایی و منشأ این پدیده مطرح می‌شود.

واکنشهای مسئول نورتابی شیمیایی

دو نظریه اساسی برای نورتابی شیمیایی پلیمرها وجود دارد. طبق نظریه اول این پدیده ناشی از تجزیه هیدروپروکسیدها (ROOH) است [۵،۶]. مکانیسم پیشنهادی برای این پدیده دارای اشکالاتی است [۴] و بنابراین مکانیسم دیگری بر مبنای تقسیم مولکولی در محل پیوند کربن بتا (β) پیشنهاد شده است [۷]. در این واکنش بخشی از مولکول که دارای اکسیژن است یک مرحله گذرای دو رادیکالی را طی می‌کند. بنابر نظریه دوم، نورتابی نتیجه واکنش پایدانی رادیکالهای پروکسید (RO_۲·) بر اساس مکانیسم روسل [۸] است که مورد ستاد بسیاری از مولفان است [۹، ۱۱] و شرح آن در گزارش قبلی آمد [۴].

منشأ نورتابی شیمیایی

نورتابی شیمیایی که با اکسایش مواد آلی همراه است، نتیجه ضریب

مختلف درباره نورتابی شیمیایی پلی آمید ها گزارش شده است [۲۱-۱۸، ۱۵] می توان مکانیسم و مدل های سینتیکی مربوط به مراحل مختلف اکسایش پلی آمید ۱۲ و پلی آمید ۶ را در چهارچوبی عام برای سایر پلی آمید ها نیز در نظر گرفت.

تجزیه

بر این بخش ماده مورد استفاده، دستگاهها و روشهای به کار رفته مورد بررسی قرار می گیرد.

ماده

نمونه پلی آمید ۱۲ از شرکت الف اتوکم (ELI Atochem) تهیه شد. نمونه ها به صورت فیلم دایره ای شکل با قطر ۲ سانتی متر و ضخامت 0.25 ± 0.01 mm تهیه شدند. فرمول شیمیایی نمونه مورد آزمایش با دمای ذوب 182°C به این ترتیب است:



برای تعیین اینکه نمونه ها پیش اکسیده نیستند از طیف بینی زیر قرمز و تجزیه شیمیایی استفاده شد.

دستگاهها

برای اندازه گیری شدت تابش نور در جریان اکسایش نمونه ها از یک کوره آزمایشگاهی، فروسنل فوتونی، تقویت کننده و تنظیم کننده و ما استفاده شد [۳].

روشها

در همه آزمایشها دما ثابت و اکسایش پلیمر در اتمسفر هوا و نیتروژن مورد مطالعه قرار گرفت. ضخامت نمونه های مورد آزمایش بسیار کم بود تا اکسایش زیر کنترل پدیده نفوذ اکسیژن در نمونه قرار نگیرد. برای مطالعه پدیده نورتابی در جریان اکسایش نمونه ها، روشهای مختلف زیر به کار گرفته شد.

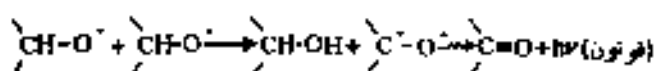
روش نیتروژن - اکسیژن (N-O)

ابتدا نمونه به مدت ۳۰ دقیقه در اتمسفر نیتروژن قرار گرفت. آن گاه، نیتروژن سرعت توسط هوا (اکسیژن) جایگزین شد. مدت زمان قرار گرفتن نمونه در اتمسفر نیتروژن تغییر داده شد و تاثیر این تغییرات روی منحنی نورتابی شیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت.

روش نیتروژن - اکسیژن - نیتروژن (N-O-N)

پس از جایگزینی نیتروژن توسط هوا، نمونه چند دقیقه در دمای ثابت

موتکول یا بخشی از آن است. مؤلفان مختلف [۱۶، ۱۷، ۱۸] معمولاً گروه کربونیل موجود در زنجیر پلیمر (با به صورت منفرد) را مستعد شرکت در چنین فرایندی می دانند. مثلا کربونیلی که از کربوکسیل زدایی دو رادیکال آلکوکسی (RO^\cdot) تولید می شود، می تواند موجب نورتابی شیمیایی شود:



بر اساس پژوهشهایی که در این زمینه انجام دادیم [۱۷-۱۶، ۱۴] معلوم شده است که مکانیسم نورتابی شیمیایی در پلیمرهای مختلف یکسان نیست و در نتیجه منحنیهای به دست آمده شکل واحدی ندارند. با وجود این دو بخش ابتدایی منحنیهای نورتابی پلیمرهای مختلف دو شکل کاملاً متفاوت را می توان تشخیص داد:

الف - در برخی پلیمرها پس از مدت کوتاهی که نمونه در ابتدای آزمایش در اتمسفر نیتروژن قرار می گیرد و اکسیژن سرعت جایگزین نیتروژن می شود، منحنی نورتابی شیمیایی سرعتی اوج می گیرد و در فاصله های بسیار کوتاه به یک نقطه ماکسیم می رسد. از این نقطه به بعد منحنی تقریباً با همان سرعت سیر نزولی پیدا می کند. از میان پلیمرهای مختلف منحنی نورتابی شیمیایی پلی اکریل (۱۴، ۱۳) و برخی پلی آمید ها مانند پلی آمید ۶۶ (۱۸) و ABS (آکریلونیتریل - بوتادیئن - استیرن) [۱۲] چنین شکلی دارند.

ب - در مورد پلیمرهای دیگر مانند پلی پروپیلن شکل منحنی متفاوت است. در این حالت پس از جای به جای نیتروژن به وسیله اکسیژن، منحنی نورتابی شیمیایی با اصلاً صعود نمی کند و مدت زمان مشخصی در سطح صفر باقی می ماند که دلالت بر یک دوره القا دارد، با اینکه به کندی صعود می کند و به نقطه ای می رسد که از آن مرحله به بعد تقریباً ثابت بوده یا از تغییرات بسیار کمی برخوردار است. به عبارت دیگر، شدت نورتابی پس از افزایش کند اولیه به حالت ایستای خود می رسد. در این حالت نقطه ماکسیم وجود ندارد که پس از آن منحنی سیر نزولی پیدا کند.

بدین ترتیب در دو حالت الف و ب منحنیهای نورتابی شیمیایی از دو شکل کاملاً متفاوتی برخوردارند. بدیهی است که مکانیسم پدیده نورتابی در دو حالت یکسان نیست. از این رو، برای پی بردن به علتهای وجود دو شکل متفاوت منحنیهای یاد شده لازم است که مکانیسم نورتابی در هر حالت و در مراحل مختلف اکسایش پلیمر بررسی شود. در این پژوهش نمونه ای از پلی آمید ۱۲ مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج به دست آمده از این آزمایشها در کل با اطلاعاتی که از مطالعه نورتابی شیمیایی پلی آمید ۶ کسب شده بود، مطابقت داشت. با در نظر گرفتن مجموعه ایس نتایج و اطلاعاتی که توسط پژوهشگران

نگه داشته شد. آن گاه، نیتروژن با سرعت جابجایی هوا شد. در این حالت شکل نزولی منحنی نورتایی شیمیایی در اتمسفر نیتروژن مورد مطالعه قرار گرفت.

روش نیتروژن-اکسیژن-نیترژن-اکسیژن (N-O-N-O)

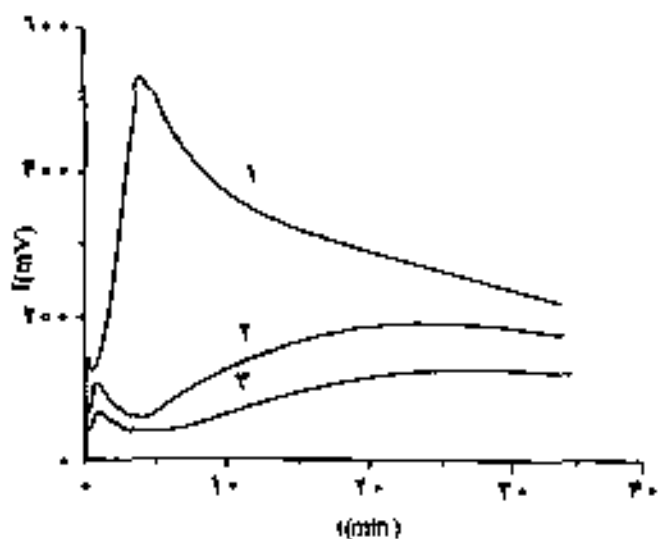
در انتهای دوش قبلی (N-O-N)، نمونه در مدت زمانی متغیر در اتمسفر نیتروژن قرار گرفت. آن گاه، نیتروژن دوباره و سرعت به وسیله هوا تعویض شد. در این روش، همچون روش N-O، اثر تغییر مدت زمان قرار گرفتن نمونه در اتمسفر نیتروژن روی نقطه ماکسیم منحنی نورتایی شیمیایی درست پس از این جا به جایی اتمسفر بررسی شد.

نتایج

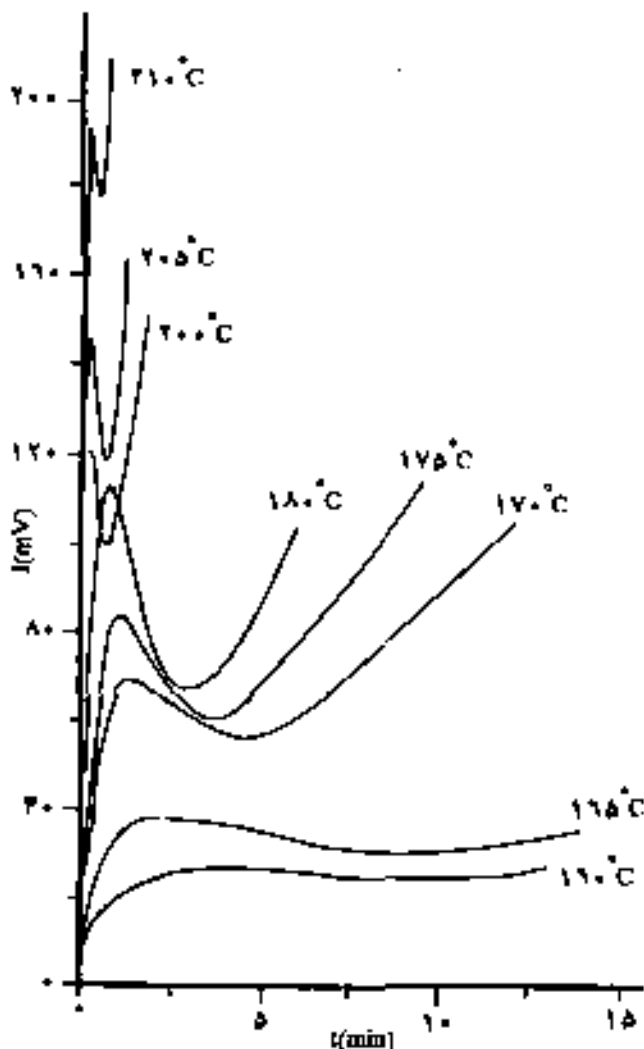
در این بخش نتایج حاصل از آزمایشهای انجام شده مورد بحث قرار می گیرد.

۱- منحنیهای نورتایی شیمیایی در دماهای ۱۸۰، ۱۷۰ و ۲۰۰°C در شکل ۱ نشان داده شده اند. این منحنیها حاکی از وجود حداقل دو مرحله متفاوت در جریان اکسایش پلیمرند. هر یک از این دو مرحله روی منحنی نورتایی شیمیایی به وسیله یک نقطه ماکسیم مشخص می شود. برای مطالعه عمیقتر مرحله اول، آزمایشهای بیشتری در دماهای مختلف انجام شد که نتایج این آزمایشها را می توان در شکل ۲ مشاهده کرد. از بررسی منحنیهای شکلهای ۱ و ۲ می توان چنین نتیجه گرفت:

الف- مرحله اول بسیار کوتاه است و در محدوده دمای آزمایشها از ۵ دقیقه تجاوز نمی کند. در این مرحله شدت تابش با سرعت افزایش



شکل ۱- منحنی نورتایی شیمیایی پلی آمید ۱۲ در دماهای ۲۰۰°C (۱)، ۱۸۰°C (۲) و ۱۷۰°C (۳).



شکل ۲- تغییرات نقطه ماکسیم مرحله اول نورتایی شیمیایی نسبت به دما.

می یابد و پس از رسیدن به نقطه ماکسیم تقریباً با همان سرعت سیر نزولی پیدا می کند. البته باید توجه داشت که برای دماهای بالاتر از ۲۲۰°C و پایینتر از ۱۶۰°C، ظاهراً از این مرحله (و در نتیجه نقطه ماکسیم مربوط به آن) خبری نیست. به عبارت دیگر، در محدوده دماهای یاد شده منحنی مربوط به مرحله اول توسط منحنی مرحله دوم پوشانده می شود.

ب- مرحله دوم را به دو قسمت می توان تقسیم کرد. بخش اول آن به صورت خودشتاب یافته و بخش دوم به صورت خودکند شده است. در انتهای بخش دوم شدت تابش به سمت مقداری نسبتاً ایستا برابر با میل می کند. به طوری که I/I_0 (شدت تابش ماکسیم مربوط به مرحله دوم است) تابعی نزولی نسبت به دماست.

جدول ۱- انرژی فعالسازی ظاهری (E_a) مربوط به نقاط ماکسیمم مراحل اول و دوم اکسایش، T_f نقطه ذوب پلیمر و برابر 182°C است.

شدت تابش	E_a (kJ/mol)	R^2
اولین ماکسیمم	۱۱۰	$T < T_f$
	۵۲	$T > T_f$
دومین ماکسیمم	۲۰۶	$T < T_f$
	۱۰۴	$T > T_f$

شدت تقریباً به سطح صفر می‌رسد حدود ۵ دقیقه است. در این حالت اطمینان داریم که این کاهش شدت نور عمدتاً به سینتیک ناپدید شدن عناصر نشر کننده (emissive) مربوط می‌شود و نتیجه کم شدن فشار جزئی اکسیژن نیست.

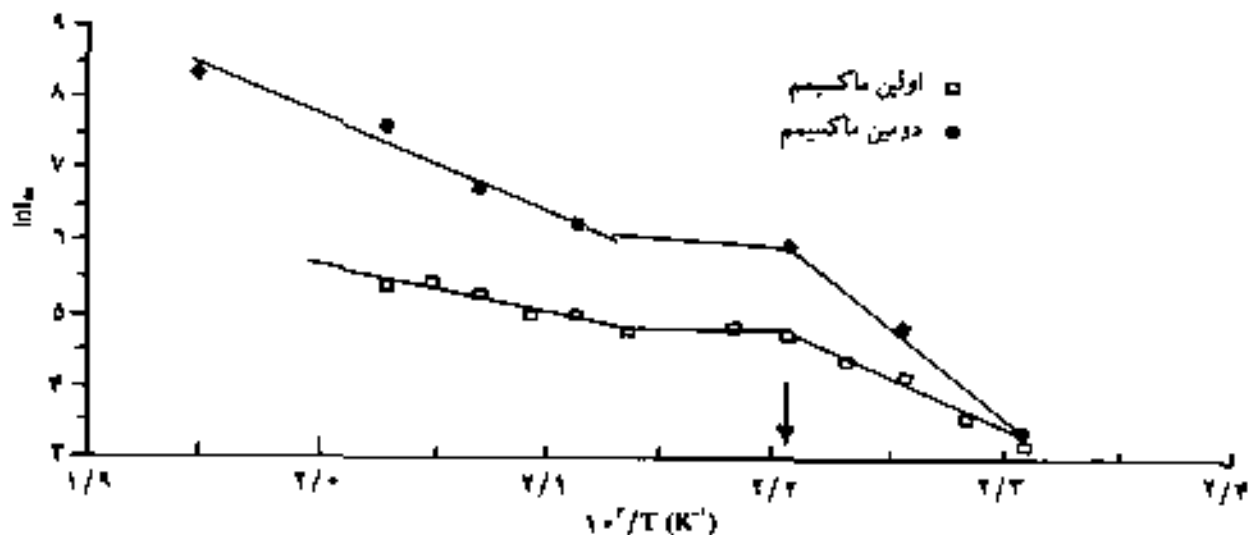
ب- سینتیک کاهش شدت تابش نور شامل دو مرحله است. مرحله اول بسیار سریع و با نزول تقریباً عمودی شدت تابش در منحنی نورتایی شیبایی همراه است. مرحله دوم بسیار کندتر است و چند دقیقه به طول می‌انجامد. وجود این دو مرحله کاملاً مختلف در جریان کاهش شدت نورتایی شیبایی نمونه در اتمسفر نیتروژن می‌تواند نتیجه دو مکانیسم کاملاً متفاوت باشد، مکانیسمی که احتمالاً به واکنش سریع دی‌نولکولی (پایانی) رادیکالهای پروکسی مربوط است و مکانیسمی که

۲- منحنی آرنیوس دو نقطه ماکسیمم شدت تابش، I_{max1} و I_{max2} مربوط به مرحله اول و مرحله دوم، در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به این منحنیها می‌توان انرژی فعالسازی ظاهری را برای دو مرحله حساب کرد (جدول ۱). همان‌طور که مشاهده می‌شود، انرژی فعالسازی ظاهری به‌طور قابل ملاحظه‌ای در نزدیکی دمای 180°C ، یعنی دمای ذوب پلیمر، در هر دو حالت تغییر می‌کند. در هر دو حالت انرژی فعالساز ظاهری ضمن تبدیل نمونه از حالت جامد به مایع کم می‌شود.

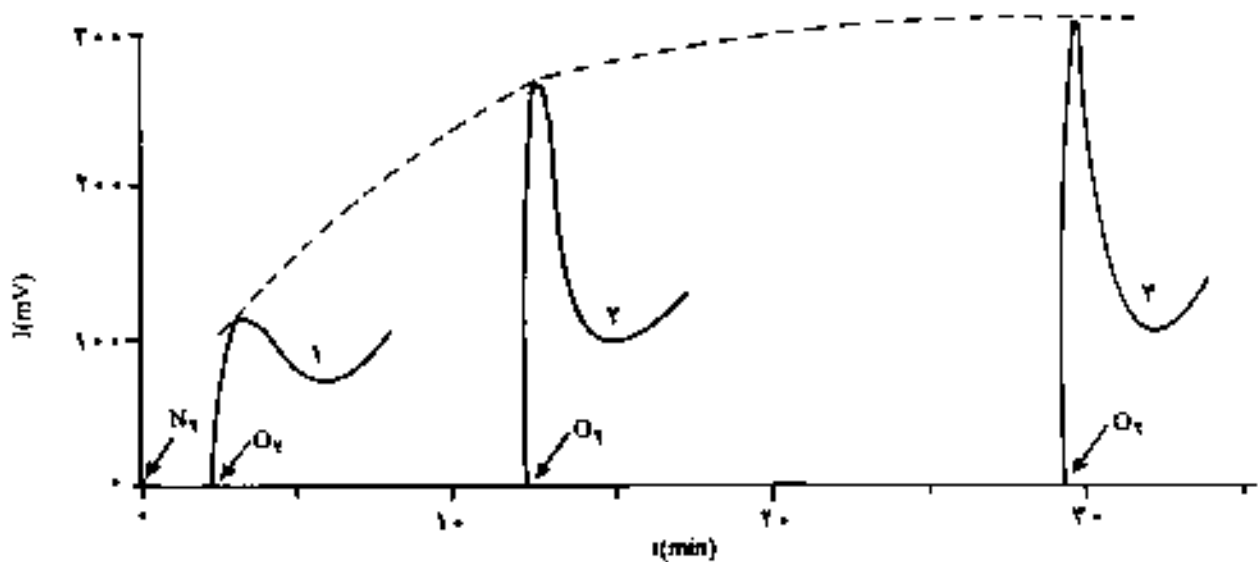
۳- شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب نتایج دو دسته آزمایش انجام شده طبق روشهای N-O-N-O و N-O نشان می‌دهند. در این آزمایشها اثر مدت زمان گرم کردن نمونه در اتمسفر نیتروژن روی منحنی نورتایی شیبایی مورد بررسی قرار گرفته است. این نتایج نشان می‌دهند که نقطه ماکسیمم (مربوط به مرحله اول) تابع مستقیم زمان است. به عبارت دیگر، هرچه مدت زمان گرم کردن نمونه در اتمسفر نیتروژن زیادتر شود، نقطه ماکسیمم بالاتر می‌رود. این پدیده قبلاً نیز در ارتباط با پلی‌آکریل [۱۴] و پلی‌ایوکسی [۱۳، ۱۶] مشاهده شده بود.

۴- در آزمایشهای بعدی، روش N-O-N جهت بررسی سینتیک سیر نزولی منحنی نورتایی شیبایی در اتمسفر نیتروژن به کار گرفته شد. نتیجه این آزمایش در شکل ۶ نشان داده شده است که با توجه به آن و منحنیهای مربوط به شکل ۵ می‌توان نکات زیر را نتیجه‌گیری کرد:

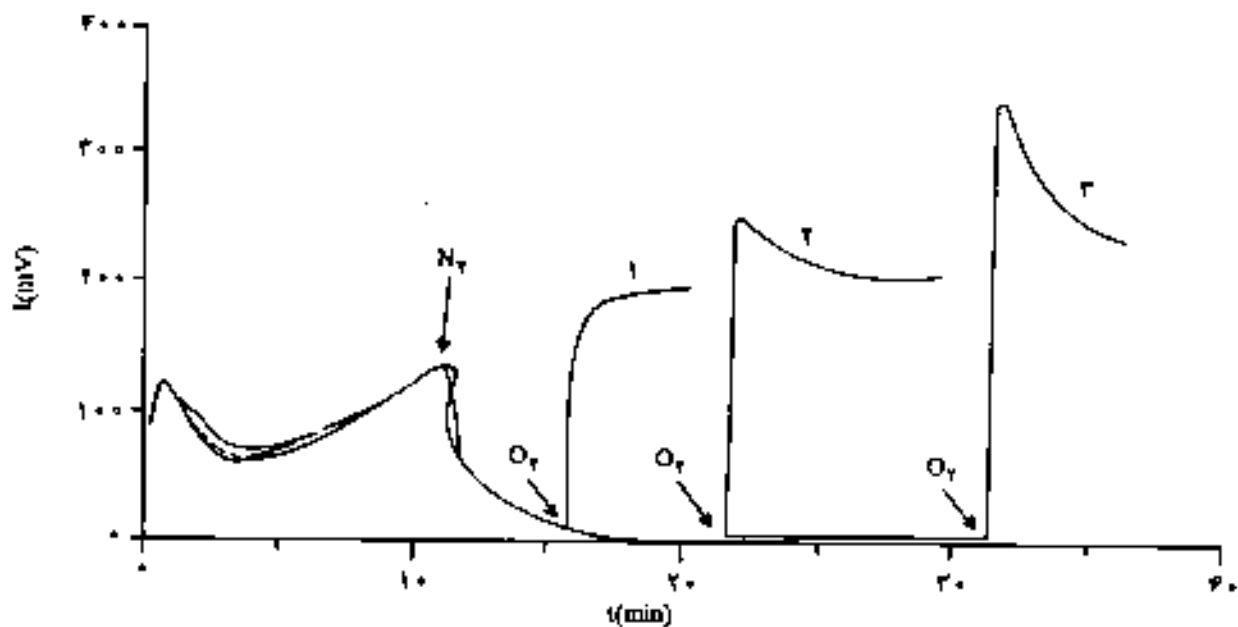
الف- بر خلاف آنچه که در مورد پلیسرایه‌ها چون پلی‌ایوکسی [۱۳، ۱۴] دیده شد، کاهش شدت نورتایی شیبایی پس از جا بگریزی اکسیژن توسط نیتروژن نسبتاً کند صورت می‌گیرد و مدت زمانی که این



شکل ۳- منحنی آرنیوس برای نقاط ماکسیمم شدت تابش مربوط به مراحل اول و دوم اکسایش.



شکل ۴- اثر مدت زمان گرم کردن (اولیه) نمونه در آنسفر نیتروژن روی منحنیهای نورتابی شیمیایی، آزمایشها در دمای 180°C روی سه نمونه مختلف انجام گرفته است: ۲ دقیقه (۱)، ۱۲ دقیقه (۲) و ۲۸ دقیقه در آنسفر نیتروژن (۳).



شکل ۵- منحنیهای نورتابی شیمیایی نمونه در 180°C طبق روش N-O-N-O : ۵ دقیقه (۱)، ۱۰ دقیقه (۲) و ۲۰ دقیقه در آنسفر نیتروژن (۳).

همان طور که اشاره شد اکسایش پلی آمید ۱۲ در دو مرحله انجام می شود

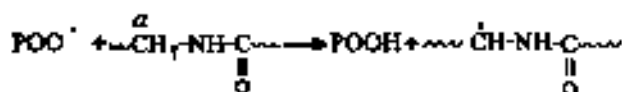
بحث

احتمالا با تجزیه کند هیدروپروکسیدها ارتباط دارد. در مورد این مکایسها در بخش بعد به طور مفصل بحث خواهد شد.

که در این بخش به ترتیب مورد بحث قرار می‌گیرند.

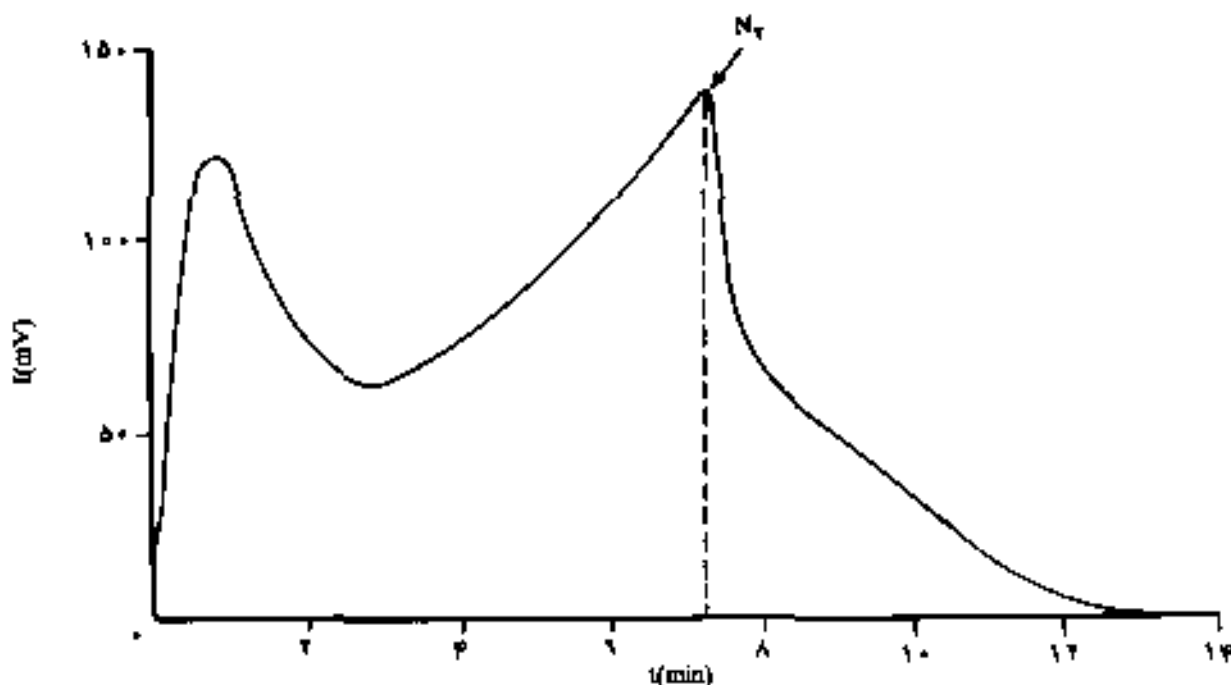
مرحله اول اکسایش پلی‌آمیدها

همچنان که در مورد پلی‌اپوکسی مشاهده شد [۱۲، ۱۳] پس از اینکه نمونه پلی‌آمید ۱۲ به مدت چند دقیقه در اتمسفر نیتروژن قرار گرفت و اکسیژن بسرعت جایگزین نیتروژن شد، روند اکسایش از حالت عادی خود خارج می‌شود و برای بازگشت آن به حالت عادی مدتی زمان لازم است. این پدیده روی منحنی نورتایی شیمیایی با یک اوجگیری سریع، رسیدن به یک نقطه ماکسیمم و نزول سریع بعدی آن مشخص می‌شود. خروج شدن روند اکسایش از حالت عادی را می‌توان چنین توضیح داد: وقتی نمونه (که پیش اکسیده نیست) در ابتدای آزمایش در اتمسفر نیتروژن قرار می‌گیرد، پدیده گرماکانت سبب پاره شدن پیوند کربن - کربن (یا کربن - نیتروژن در حالت پلی‌آمید) و تولید رادیکال R^{\cdot} می‌شود. در حالی که پدیده اکسایش، رادیکال P^{\cdot} را که عمدتاً ناشی از کندن شدن هیدروژن متصل به کربن است به وجود می‌آورد. البته باید توجه داشت که در پلی‌آمیدها، متبلن متصل به کربن به از لحاظ شیمیایی بسیار واکنش‌پذیر است و می‌تواند به راحتی سبب تولید رادیکال P^{\cdot} در مرحله انتشار اکسایش شود:



سیتیک، مرحله اول

همان‌طور که اشاره شد، مرحله اول را می‌توان به نقش ویژه‌ای که



شکل ۶ - سیتیک میر نزولی منحنی نورتایی شیمیایی در اتمسفر نیتروژن (آزمایش در دمای $180^{\circ}C$ و طبق روش N.O.N انجام گرفته است).

از حل این معادله دیفرانسیلی می توان غلظت P^* را به صورت تابعی از زمان محاسبه کرد:

$$[P^*] = \left(\frac{I_0}{K_2}\right)^{1/2} \left[\frac{\exp(kt) - 1}{\exp(kt) + 1} \right] ; \quad \alpha = 2\phi_0(K_2)^{1/2} \quad (7)$$

معادله ۷ نشان می دهد که $[P^*]$ با زمان رابطه ای مستقیم دارد، ولی چگونگی این رابطه به مقادیر ϕ_0 و K_2 بستگی دارد.

در شکل ۷ تابع ϕ_0 در دو حالت: اول مقدار بزرگ K_2 و دوم برای مقدار کوچک این ضریب رسم شده است (مقدار ϕ_0 برای هر دو حالت یکسان در نظر گرفته شده است). از مقایسه دو منحنی مربوط به شکل ۷ می توان دو مبتم کاملاً متفاوت زیر را از یکدیگر تشخیص داد:

الف- برای مقادیر بزرگ K_2 ، یک حالت گذرای بسیار کوتاه مدت و سریع برای تولید P^* وجود دارد که طی آن غلظت این رادیکال به مقدار کم و ثابت می رسد (منحنی الف شکل ۷). در مورد چنین پلیمرهایی پس از جایگزینی (یا جایگزینی دوباره) نیتروژن با اکسیژن، منحنی نورتابی شیمیایی در مرحله اول یا اصلاً نقطه ماکسیمم ندارد یا اینکه ارتفاع این نقطه (در صورت موجود بودن) بسیار کوچک است. در این گروه از پلیمرها می توان از پلی پروپیلن [۱۸] و DGEBA/MTHFA (دی گلیسرید اتر بیسی فنول A و منیل تترآ هیدروفتالیک ایدرید) [۱۳] نام برد.

ب- بر عکس چنانچه مقدار K_2 کوچک باشد، رادیکال P^* برای رسیدن به حالت ایستا یک مرحله گذار نسبتاً طولانی را طی می کند. در این حالت غلظت P^* در انتهای مرحله گذار زیاد خواهد بود. از این رو، منحنی نورتابی شیمیایی در مرحله نخست، اولاً ماکسیممی با ارتفاع نسبتاً زیاد دارد و ثانیاً ارتفاع این ماکسیمم با مدت زمان گرما دیدن نمونه در اتسفر نیتروژن نسبت مستقیم دارد (اشکلهای ۴ و ۵) که هرچه این مدت زمان بیشتر باشد ارتفاع ماکسیمم بیشتر خواهد بود.

۲- طرح مکانیسم واکنشها در شرایطی که اکسیژن سرعت جایگزینی نیتروژن می شود و پدیده اکسایش در حالت عدم تعادل به سر می برد:

الف- ابتدا برای ساده شدن مسله فرض می کنیم که گرما کافت پلیمر در غیاب اکسیژن قبل از پایان دوره زمانی گرما دادن به نمونه در اتسفر نیتروژن به حالت ایستای خود رسیده باشد. در آن صورت خواهیم داشت:

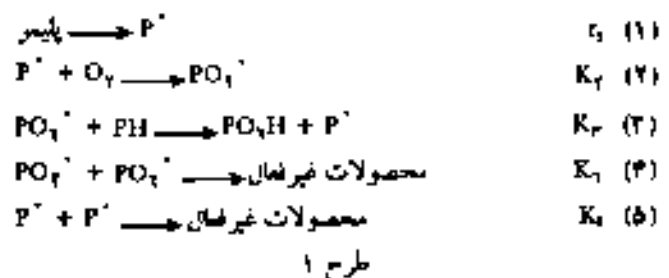
$$[P^*]_0 = \left(\frac{I_0}{K_2}\right)^{1/2} \quad (8)$$

رادیکالهای آلکیل (ناشته شده در مدت زمان قرار گرفتن نمونه در اتسفر نیتروژن) دارند مربوط دانست. این رادیکالها (با فرض اینکه بین R^* و P^* تفاوت مهمی وجود ندارد) به هنگام جایگزینی سریع نیتروژن توسط اکسیژن با سرعت زیاد به رادیکالهای پروکسی تبدیل می شوند و همین رادیکالهای اخیرند که بر مبنای مکانیسم روسل [۸] سؤال اصلی تابش نور می باشند. این فرض منطقی است که مقدار حداکثر غلظت PO_2^* (مربوط به نقطه ماکسیمم منحنی نورتابی شیمیایی یعنی $[PO_2^*]_{max}$) معادل غلظت رادیکالهای آلکیل $[P^*]_0$ درست در لحظه جابه جایی نیتروژن با اکسیژن است، به طوری که می توان نوشت:

$$[P^*]_0 = [PO_2^*]_{max}$$

از این نقطه ماکسیمم به بعد منحنی مربوط به شدت تابش نور سرعت سیر نزولی پیدا می کند. برای توضیح پدیده اخیر می توان نتیجه گرفت که $[PO_2^*]$ از مقدار $[PO_2^*]_{max}$ یعنی غلظت PO_2^* در حالت ایستای زنجیر اکسایش، بیشتر است. بنابراین برای رسیدن به حالت تعادل، غلظت PO_2^* (در جریان واکنش پایانی مربوط به این رادیکالها) سرعت کم می شود تا به میزان $[PO_2^*]_{max}$ برسد.

مکانیسم عمومی (در حین حال ساده) مجموعه واکنشهای یاد شده را می توان به صورت طرح ۱ نشان داد:



طرح مکانیسم واکنشها

۱- در شرایطی که نمونه در اتسفر نیتروژن قرار دارد، به شرط آنکه بیش اکسیده نباشد، از میان واکنشهای طرح بالا تنها امکان انجام واکنشهای ۱ و ۵ وجود دارد.

بر مبنای این طرح بدون آنکه فرضیه حالت ایستا برای رادیکالهای آلکیل به کار گرفته شود، می توان غلظت P^* را به صورت زیر محاسبه کرد:

$$\frac{d[P^*]}{dt} = I_0 - K_2[P^*]^2 \quad (6)$$

که در نتیجه رابطه زیر را می توان نوشت:

$$[PO_4^{3-}]_m = [P^{3-}]_0 \times [PO_4^{3-}]_m \quad (12)$$

مرحله دوم اکسایش پلی آمیدها

این مرحله تقریباً از جایی آغاز می شود که پدیده اکسایش پس از جایجایی نیتروژن با اکسیژن به مرحله ایستای خود رسیده است. در این مرحله منحنی نورتابی شیبیاری دارای یک ماکسیمم (شکل ۱)، دومین ماکسیمم است و از این نقطه به بعد منحنی سیر نزولی دارد. از این رو، طرح استاندارد اکسایش زنجیری، که در آن سرعت واکنش آغازی ثابت است، نمی تواند بیانگر پدیده های باشد که با آن سروکار داریم. باید توجه داشت که در طرح استاندارد اکسایش زنجیری سرعت تولید هیدروپروکسیدها ثابت است یا چنانچه کاهش یابد، سیر نزولی آن که با مصرف مراکز فعال همراه است به کندی صورت می گیرد:

$$\frac{d[POOH]}{dt} = K_7 (i_0/K_8)^{1/2} [PH] \quad (13)$$

که در آن K_7 و K_8 به ترتیب ضرایب ثابت سرعت واکنشهای انتشار و پایانی هستند و i_0 سرعت واکنش آغازی است.

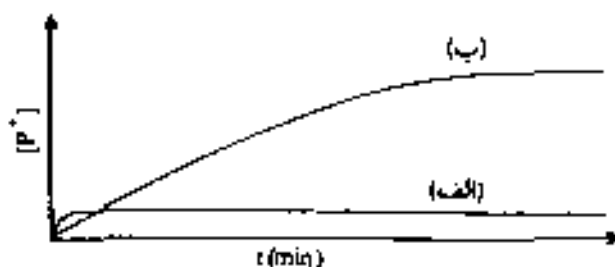
در نتیجه، طرح اکسایشی که در آن سرعت واکنش آغازی ثابت در نظر گرفته شود نمی تواند برای اکسایش نمونه مورد مطالعه، که در آن واکنش آغازی به طور همده نتیجه تجزیه هیدروپروکسیدهاست، مناسب باشد. بنابراین، در صورتی که اکسایش توسط پدیده نفوذ کنترل نشده در پی واکنش ۱۴ واکنشهای ۳ تا ۲ طرح ۱ نیز صورت می گیرد:



هر یک از واکنشهای ۳ تا ۱ می تواند مسئول نورتابی شیبیاری باشد. در مورد اینکه کدام واکنش علت این پدیده است فرضهایی ارائه می شود، ولی باید مطالعات بیشتری در این زمینه انجام شود:

۱- در مرحله نخست فرض می کنیم که نورتابی شیبیاری نتیجه تجزیه هیدروپروکسیدهاست (واکنش ۱۴)، در این صورت شدت تابش نور با فلفظ هیدروپروکسیدها رابطه مستقیم خواهد داشت. حال چنانچه فرض حالت ایستا برای رادیکالها در نظر گرفته شود، می توان سرعت تئیرات فلفظ $POOH$ را به صورت زیر نوشت:

$$\frac{d[POOH]}{dt} = K_9 [POOH] + (\alpha K_9/K_8)^{1/2} [PH][POOH]^{1/2} \quad (15)$$



شکل ۷- نمایش ترمیمی معادله ۷ برای مقادیر بزرگ (الف) و کوچک (ب) i_0 در دو حالت ثابت در نظر گرفته شده است.

زمانی که نیتروژن جای خود را به اکسیژن می دهد و پس از آنکه اکسایش به حالت ایستای خود می رسد، از میان واکنشهای طرح ۱ تنها واکنشهای ۳ تا ۱ باقی می ماند. حال اگر فرض حالت ایستا را برای مجموعه رادیکالها در نظر بگیریم، خواهیم داشت:

$$[PO_4^{3-}]_m = \left(\frac{i_0}{K_8}\right)^{1/2} \quad (9)$$

از سوی دیگر بر مبنای فرض قبلی می توان نوشت:

$$[PO_4^{3-}]_m = [P^{3-}]_0 = \left(\frac{i_0}{K_8}\right)^{1/2} \quad (10)$$

اگر $[PO_4^{3-}]_m$ یا $[P^{3-}]_m$ متفاوت باشد، در آن صورت سیستم در نقطه ماکسیمم در حالت تعادل نیست. چنانچه $[PO_4^{3-}]_m$ بزرگتر از $[P^{3-}]_m$ باشد، برای اینکه پدیده اکسایش به سمت تعادل کشیده شود شدت تابش نور، که با فلفظ PO_4^{3-} نسبت مستقیم دارد (۱۵)، کاهش می یابد.

باید توجه داشت که رابطه $[PO_4^{3-}]_m > [P^{3-}]_m$ زمانی برقرار است که K_9 بزرگتر از K_8 باشد. در ارتباط با نمونه های مورد مطالعه از مقدار واقعی این ضرایب اطلاعات دقیقی در دسترس نیست، ولی با تحلیلات انجام شده روی مدل هایی مانند ترائین رابطه $\frac{K_9}{K_8} = 2$ برای این ضرایب معین شده است که با فرض ما همخوانی دارد.

ب- همان طور که اشاره شد، نتایج آزمایشها نشان می دهد که ارتفاع ماکسیمم منحنی نورتابی شیبیاری (در مرحله اول) یا مدت زمان گرما دیدن نمونه در اتمسفر نیتروژن رابطه مستقیم دارد (شکل های ۳ و ۴). این مسئله حاکی از آن است که رادیکالهای آنکیل P^{\cdot} تولید شده طی دوره زمانی گرما دیدن نمونه ها در اتمسفر نیتروژن به حالت ایستای خود نرسیده اند، به عبارت دیگر:

$$[P^{\cdot}]_m < \left(\frac{i_0}{K_8}\right)^{1/2} \quad (11)$$

از حل این معادله دیفرانسیلی رابطه زیر نتیجه می شود:

نتیجه شدت تابش نور (I) به سمت مقدار ثابت میل می کند:

$$[POOH]_{\infty} = \frac{a}{K_V} \quad (20)$$

در حقیقت a با $[PH]$ نسبت مستقیم دارد. به عبارت دیگر، غلظت هیدروپروکسیدهای اولیه باید همراه با غلظت مراکز فعال در پلیمر به کندی کم شود.

۲- حال اگر بر مبنای فرض دوم واکنش پایانی رادیکالهای پروکسی را معقول نورتابی شیمیایی بدانیم، در آن صورت بدیهی است که بین شدت تابش فوتون و سرعت واکنش پایانی یاد شده (واکنش ۱۴)، رابطه مستقیم وجود دارد. در این حالت، فرض مربوط به حالت ایستا برای مجموعه رادیکالها به رابطه زیر می انجامد:

$$K_V [PO_2^*] = \alpha K_V [POOH] \quad (21)$$

در آن صورت از یک طرف $[POOH] = \phi \alpha K_V I$ و از طرف دیگر $I = \phi_1 K_V [PO_2^*]^2$ خواهد بود. بنابراین، مشاهده می شود شدت تابش نوری که در جریان واکنش پایانی رادیکالهای پروکسی (PO_2^*) تولید می شود به سوازیات بسختی دیگری از این تابش که از تجزیه هیدروپروکسیدها ناشی می شود تغییر می کند. البته باید توجه داشت چنانچه هر دو واکنش ۱۴ و ۴ معقول نورتابی شیمیایی باشند، در آن صورت بین شدت این تابش و غلظت هیدروپروکسیدها رابطه زیر وجود خواهد داشت:

$$I = (\phi_1 + \phi_2) \alpha K_V [POOH] \quad (22)$$

ϕ_1 و ϕ_2 راندمان مربوط به این دو مکسیم است.

نتیجه گیری

در این کار پژوهشی، مراحل مختلف اکسایش پلی آمید ۱۲ بر مبنای نورتابی شیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت و برای بررسی سینتیک هر مرحله مدلی پیشنهاد شد.

در مرحله اول واکنش گرماکانت را می توان به عنوان واکنش آغازی اکسایش در نظر گرفت. در این مرحله پلیمرها را از نظر چگونگی و شکل منحنی نورتابی شیمیایی می توان به دو دسته تقسیم کرد:

۱- در مورد پلیمرهای دسته اول، منحنی نورتابی شیمیایی دارای پیک مکسیم است که ارتفاع آن با مدت زمان قرار گرفتن نمونه در اتمسفر نیتروژن رابطه مستقیم دارد. مشاهده شد که برای این دسته از

$$[POOH] = \frac{a}{K_V} - \frac{Ia}{K_V} \left(\frac{a}{K_V} - [POOH]_0 \right)^{1/2} \exp(-K_V t/2)$$

$$+ \left(\frac{a}{K_V} - [POOH]_0 \right)^{1/2} \exp(-K_V t) \quad (16)$$

$$a = K_V (\alpha K_V / K_1)^{1/2} [PH]$$

برای بررسی تابع ۱۶ از آن نسبت به زمان مشتق گرفته می شود:

$$\frac{d[POOH]}{dt} = a \left(\frac{a}{K_V} - [POOH]_0 \right)^{1/2} \exp(-K_V t/2) \quad (17)$$

$$- K_V \left(\frac{a}{K_V} - [POOH]_0 \right)^{1/2} \exp(-K_V t)$$

رابطه ۱۷ منحنیات نقطه مکسیم تابع ۱۶ را به دست می دهد:

$$\frac{d[POOH]}{dt} = 0$$

در نتیجه:

$$t_m = \frac{2}{K_V} \ln \left(1 - K_V / a [POOH]_0 \right)^{1/2} \quad (18)$$

بنابراین، اگر واکنش تجزیه هیدروپروکسیدها (واکنش ۱۴) را معقول واکنش آغازی بدانیم، در آن صورت وجود پیک مکسیم روی منحنی نورتابی شیمیایی دور از انتظار نیست و این نقطه (رابطه ۱۸) مربوط به زمانی است که پس از آن سرعت تشکیل هیدروپروکسیدها (واکنش ۴) نمی تواند به اندازه سرعت تجزیه آنها باشد. قابل توجه است که طرح اکسایش پیشنهادی تنها در حالتی که غلظت هیدروپروکسیدهای اولیه، $[POOH]_0$ بسیار کم است معنا پیدا می کند. به عبارت دیگر:

$$[POOH]_0 < \frac{a}{K_V} \quad (19)$$

حال پاره ای از ویژگیهای این طرح را مورد مطالعه قرار می دهیم:

الف- طبق طرح ۱ منحنی نورتابی شیمیایی در مرحله دوم باید یک مکسیم داشته باشد. مستطای که در ضمن آزمایش با آن مواجه شدیم (شکل ۱).

ب- رابطه ۱۸ نشان می دهد که مدت زمان مربوط به این مکسیم (هنگامی که K_V نسبت معکوس دارد. بنابراین با افزایش دما K_V افزایش می یابد و در نتیجه t_m کم می شود. نکته ای که در صمل مشاهده شد.

ج- پس از گذشت زمانی بسیار طولانی ($t \rightarrow \infty$)، $[POOH]_0$ و در

8 Russell G.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1047, 1965.
 9 Billingham N.C. and George G.A.; *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*; **28**; 257-265; 1990.
 10 Rychla I. and Rychly I., *Polym. Deg. Stab.*, **20**, 325-335, 1988.
 11 Mendenhall G.D., *Angew. Chem. Int. (Eng.)*, **16**, 225-232, 1977.
 12 George G.A., *Luminescence Technique in Solid State Polymer Research*, Zlatkevich L. (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 93, 1989.
 13 Tcharkhtchi A., Audouin L. and Verdu J.; *J. Polym. Sci.*, **A31**, 683-690; 1993.
 14 Tcharkhtchi A., Audouin L. and Verdu J.; *J. Biolumin. Chemilumin.*; **6**, 315-323, 1993.
 15 Tcharkhtchi A., Audouin L. and Verdu J.; *Polym. Deg. Stab.*; **44**; 335-341; 1994.
 16 Rychla M.L., Rychly I., Verdu J., Audouin L., Tcharkhtchi A. and Janigova I.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **53**; 1375-1384; 1994.
 17 Audouin L., Belleger V., Tcharkhtchi A. and Verdu J.; *ACS Advances in Chemistry Series; Ouvrage Collectif*, in Press.
 18 George G.A., *Polym. Deg. Stab.*, **1**, 217-236, 1979.
 19 O'Keefe E.S. and Billingham N.C., *Polym. Deg. Sci.*, **10**, 137-145, 1985.
 20 Zlatkevich L., *Luminescence Technique in Solid State Polymer Research*, Zlatkevich L. (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 21 135-197, 1989.
 21 Billingham N.C. and O'Keefe E.S., *Seventh Annual International Conference on Advances in Stabilization and Controlled Degradation of Polymers*, Lucerne, Switzerland, 22-24, May 1985.

پلیمرها ضریب ثابت سرعت واکنش پایانی رادیکالهای آلکیل نسبتاً کوچک است. پلی ایوکسی و پلی آمید ۱۲ در این دسته قرار دارند.
 ۲- در محلی نورتابی شیمیایی پلیمرهای دسته دوم (چنانچه پیش آکسیده نباشند) ماکسیمی وجود ندارد. پلی پروپیلن در این دسته قرار دارد. در مورد این پلیمرها، ضریب ثابت سرعت واکنش پایانی رادیکالهای آلکیل نسبتاً بزرگ است.
 در مرحله دوم، واکنش مربوط به تجزیه هیدروپروکسید هدفا نش واکنش آغازی زنجیر اکسایش را ایفا می‌کند. در این مرحله با توجه به اینکه محلی نورتابی شیمیایی ماکسیمم دوم دارد، می‌توان نتیجه گرفت که تولید هیدروپروکسیدها در جریان اکسایش کمتر از میزان تجزیه آنهاست. به عبارت دیگر، بلافاصله بعد از دومین ماکسیمم تجزیه هیدروپروکسیدها بیشتر از تولید آنهاست.
 با توجه به مطالب یاد شده می‌توان یک بار دیگر به اهمیت نقش نورتابی شیمیایی در بررسی مکانیسم و سینتیک اکسایش پلیمر پی برد. البته با توجه به پیچیدگی بسیار زیاد پدیده اکسایش و اینکه برای ارائه مدل‌های سینتیکی در هر مرحله اساس کار مکانیسمهای ساده شده‌ای هستند، این مدل‌ها را نباید غیر قابل تفسیر در نظر گرفت و برای همه شرایط به کار برد. در همین حال برای کسب اطلاعات دقیقتر به‌ویژه درباره ضرایب ثابت سرعت واکنشهای مختلف اکسایش، باید از شیوه‌های دیگر نیز استفاده کرد.

مراجع

1 Ashby G.E., *J. Polym. Sci.*, **50**, 99-106, 1961.
 2 Sobard M.P. and Russell G.A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 985-995, 1964.
 3 Schard M.P. and Russell G.A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 997-1066, 1964.
 4 Tcharkhtchi A., Audouin L. and Verdu J.; *Iran. J. Polym. Sci. Tech. (Farsi)*; **7**; 1; 2-12; May 1994.
 5 Lloyd R.A., *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 2173-2182, 1965.
 6 Reiche L. and Stival S., *J. Polym. Sci.*, **A3**, 4299, 1965.
 7 Audouin L. and Verdu J., *J. Polym. Sci.*, **A25**, 1205-1217, 1987.