

تخریب نوری کنترل شده فیلم نازک LDPE

Controlled Ultraviolet Photodegradation of LDPE as Thin Film
K. Sobhanmanesh

واژه‌های کلیدی:

پلی اتیلن سبک، تخریب نوری ماورای بنفش، فیلمهای پوشاننده گیاهی، سیستم دوجزئی ضدآکسنده - فعالساز، دوره القایی

کاکلم سبحان منش

مجمع عالی بیرجند - دانشکده علوم - گروه شیمی

چکیده

مطالعات نشان داده‌اند که عمر کاری پلی اتیلن را می‌توان با افزایش کمپلکسهای فلزات واسطه، کوبلیم شدن با مونومرهای دارای کربونیل مانند متیل وینیل کتون و متیل ایزوپروپیل کتون، افزودنیهای کربونیل‌دار چون بنزوفنون و مشتقات آن و مشتقات فروسن نظیر α - هیدروکسی اتیل فروسن کنترل کرد. در این مقاله، اثر دو فعالساز فرایند تخریب نوری: فریک استنارات و دی متیل دی تئوکاربامات به‌طور جداگانه و با هم، در چند غلظت متفاوت بررسی شده است. برای تعقیب میزان پیشرفت تخریب، تشکیل گروههای کربونیل و وینیل (شاخص کربونیل و وینیل) و از بین رفتن گروه وینیلین (شاخص وینیلین) اندازه‌گیری شده‌اند. همچنین برای ارائه یک شاهد تجربی آسانتر، آزمایش شکندگی برای فیلمهای دارای مقادیر مختلف افزودنی صورت گرفته است و نتایج حاصل گزارش شده‌اند. دو افزودنی پدیدارنده در غلظت سهمینی در پلی استیلن سبک اثر تشدید کننده دارند.

فیلمها را کمتر از کود نمی‌دانند. به‌عنوان مثال، در سال ۱۹۷۴ بیش از ۱۲۰۰۰۰ هکتار زمین به کمک این فیلم برای تولید محصولات گوناگون در دنیا زیرکشت رفت. آمار مصرف در همین سال در ایالات متحده ۸۰۰۰۰ و در فرانسه حدود ۳۰۰۰۰ هکتار بوده است. در سال ۱۹۷۵ میزان مصرف در ژاپن، برای نخستین بار به ۱۲۵۰۰۰ هکتار رسید. در سال ۱۹۷۶، کارخانه پلاستپول (plastipol) در فلسطین اشغالی و با کمک و حمایت انگلیسیها برای تولید این فیلمها تأسیس شد و میزان مصرف پس از شروع کار این کارخانه ۱۲ Kg فیلم به‌ازای هر هکتار زمین زیرکشت بود. میزان مصرف در همین سال در کشور ژاپن ۵۰۰ Kg به‌ازای هر هکتار از کل زمینهای زیرکشت بود. متأسفانه آمارهای دقیق و قابل اعتمادی برای سالهای اخیر در دست نیست ولی تصور می‌شود که حجم مصرف بده برابر آمار سال ۱۹۷۴ رسیده باشد.

تاکنون از فیلمهای این پلیمر به ضخامت ۰/۰۳ تا ۰/۱ mm برای افزایش رشد محصولات نظیر سیب‌زمینی، فلفل سبز، گوجه‌فرنگی، توت‌فرنگی، خیار، بادمجان، موز، بامیه، هندوانه، انواع مرکبات، انواع سبزیها و برخی محصولات صنعتی مانند پنبه، استفاده شده است. فیلمهای پلیمری یاد شده می‌توانند نقشهای زیر را به‌عهده بگیرند:

- ۱ - جلوگیری از هز رفتن آب اطراف گیاه
- ۲ - کاهش رشد علفهای هرز
- ۳ - تنظیم میزان تعریق و تعرق
- ۴ - پوشش گلخانه‌ای
- ۵ - جلوگیری از خسارت حشرات مضر و حیوانات موزی
- ۶ - مبارزه با امراض و آفات نباتی
- ۷ - گسترش فصل مفید رشد به‌ویژه در اواخر زمستان و اوایل

تابستان

مقدمه

زمانی که برای نخستین بار فیلمهای نازک پلی اتیلنی برای مصرف در صنایع بسته‌بندی مصرف شدند، به‌دلیل شیوه‌های ناموفق ساخت و تولید غیرتناژی، بسیار گران و غیر قابل استفاده بودند. به تدریج با توسعه روشهای ساخت و امکان تولید تناژ و همچنین بسرطرف شدن مشکلات در کار قالبگیری و لغزش پلی اتیلن و تهیه فیلم نازک از آن، این پلیمر به‌طور عمده نوع سبک آن به‌عنوان ارزاترین ماده شفاف نه تنها در صنایع بسته‌بندی، بلکه در زمینه‌های جدید دیگری کاربرد پیدا کرد.

یکی از این زمینه‌های جدید رو به توسعه، استفاده از فیلمهای نازک پلی اتیلن به‌عنوان فیلمهای پوشاننده گیاهی (mulching) در کشاورزی است که به‌دلیل حجم مصرف بسال در دو دهه اخیر، واژه اختصاصی پلاستیکشاورزی (plasticulture) برای آن برگزیده شده است و امروزه، اهمیت آن تا به‌آن حد رسیده است که متخصصین کشاورزی، نقش این نوع

Key Words: LDPE, U.V. photodegradation, mulching films, APA system, induction period

علاوه بر این، به نظر می‌رسد که در آینده بتوان برای انبار کردن محصولات رسیده به مدت طولانی از نوع خاصی از این فیلمها استفاده کرد. آمار افزایش رشد برخی از محصولات به کمک این فیلمها به صورت زیر بوده است:

۱ - گوجه‌فرنگی	۱۵۰٪
۲ - سیب‌زمینی	۸۰٪
۳ - بادمجان	۷۰ - ۶۷٪
۴ - فلفل سبز	۶۵٪

که در مقایسه در زیر کشتهای مساوی همراه با فیلم و بدون آن صورت گرفته است.

در هر حال، در جوار مزایای متعدد و کاربردهای متنوع، پلی اتیلن در زمینه کشاورزی نیز نظیر سایر کاربردهایش در ساخت نوازم خانگی، صنایع بسته‌بندی، کالاهای یکبار مصرف و غیره، مشکلات محیط زیستی فراوانی را در سالهای اخیر به‌ارمغان آورده است. در این زمینه به‌ویژه می‌توان به پراکنده شدن و در معرض قرار گرفتن حجمهای زیادی از قطعات خرد شده فیلم مصرف شده، در اطراف و اکناف زمینهای کشاورزی نزدیک شهرها اشاره کرد. رها شدن مقادیر قابل توجهی از بقایای فیلم مصرف شده بعد از برداشت محصولات که در هر سال بالغ بر چندین هزار تن می‌شود، باعث نگرانی مسئولین بهداشت محیط زیست شده است. به‌علاوه، عدم توانایی در جمع‌آوری تکه‌های فیلم به‌دلیل صرف وقت و هزینه زیاد، مانعی در برابر شخم و کاشت نوبت بعدی است و رشد محصول را مختل می‌کند به‌عنوان مثال، هرگاه تکه‌های فیلم باقیمانده در خاک با جوانمهای ظریف نوبت بعدی برخورد کنند، رشد آن را مختل می‌سازد. همین خرده‌های فیلم در بسیاری از موارد آن قدر بزرگ‌اند که در کار ماشین‌آلات مزرعه اشکال ایجاد می‌کنند. متأسفانه، جرم مولکولی قطعات خرد شده به‌اندازه کافی پایین نیست که این قطعات قابل هضم و جذب توسط میکروارگانیسمهای موجود در خاک باشند.

روشن است که برای کاربرد صحیح و مطمئن این فیلمها، باید به‌صورتی از شرایط مزاحمت بقایای فیلم حاصل در یک نوبت برای نوبت بعدی رهایی یافت. با توسعه و تولید فیلمهای نور تخریب پذیر در دو دهه اخیر، مشکل یاد شده تا اندازه‌ای رفع شده است. اساس کار این است که با کاربرد یک سیستم ضد اکسنده - فعالساز، به‌همراه پلی اتیلن سبک، LDPE، در مرحله فراورش، این امکان ایجاد می‌شود که فیلم نازک پهن شده روی گیاه نقش مفید خود را به‌هنگام کاربرد به‌خوبی اجرا کند و پس از اتمام این دوره که بسته به نوع گیاه قابل کنترل و پیش‌بینی است، به‌سرعت پوسیده و ترد شود. یعنی، جرم مولکولی آن به‌حدی کاهش یابد (در حدود ۱۵۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰) که با سرعتی، دستکم برابر سرعت تخریب مواد بسته‌بندی سنتی نظیر کاغذ و سلفون، جزئی از خاک شود.

یکی از شرایط اساسی برای کاربرد مؤثر فیلم آن است که فرایند تخریب نباید در دوره القایی (induction period)، یعنی دوره‌ای که عمر مفید

پلیمر در معرض محیط است، فرا برسد. این کار را می‌توان با کنترل دقیق دوره القایی توسط افزایش مخلوط ضد اکسنده و اکسنده‌های نسوری مناسب با غلظت معینی که معمولاً به‌طور تجربی به‌دست می‌آیند، انجام داد [1,2]. بعد از پایان دوره القاء، نوبت عمل جزء فعالساز نوری می‌رسد که با تخریب سریع پلیمر در حضور نور ماورای بنفش خورشید، جرم مولکولی آن را، به قدری پایین می‌آورد که قابل جذب توسط ارگانیسمهای حیاتی خاک شود و بدین صورت وارد چرخه طبیعی عناصر گردد. این موضوع به‌نوبه خود باعث می‌شود تا عناصری که بدین صورت وارد چرخه شده‌اند، در نوبت بعدی کاشت نه تنها مشکل آفرین نباشند، بلکه کمکی در جهت افزایش محصول باشند. شیوه پوشاندن گیاه به‌وسیله فیلمهای نور تخریب‌پذیر و روشهای مربوط تشریح شده است [10].

تجربی

مواد مورد نیاز

— پلی اتیلن سبک با چگالی 0.921 gr/cm^3 ، به‌شکل دانه و عاری از هر گونه ضد اکسنده با مشخصه پلیمر آلکاتن ۴۲ - WJC و MFI برابر با ۱/۸ ساخت کارخانه ICI مورد استفاده قرار گرفت (جدول ۱).

— فریک دی متیل دی تیوکاربامات: برای تهیه این افزودنی از روش تخریب مضاعف استفاده شد، بدین صورت که محلول ۱۰٪ نمک سدیم مربوط به یک محلول نمک اشیاع کلرید فلز واسطه (فریک کلرید هگزاهیدرید) اضافه گردید. رسوب سیاه حاصل با آب گرم شسته شد و تبلور مجدد آن از حلال بنزن صورت گرفت.

— فریک استارات: با پراکنده کردن ذرات کلسیم استارات در آب و افزایش فریک کلرید آن در 150°C تهیه شد.

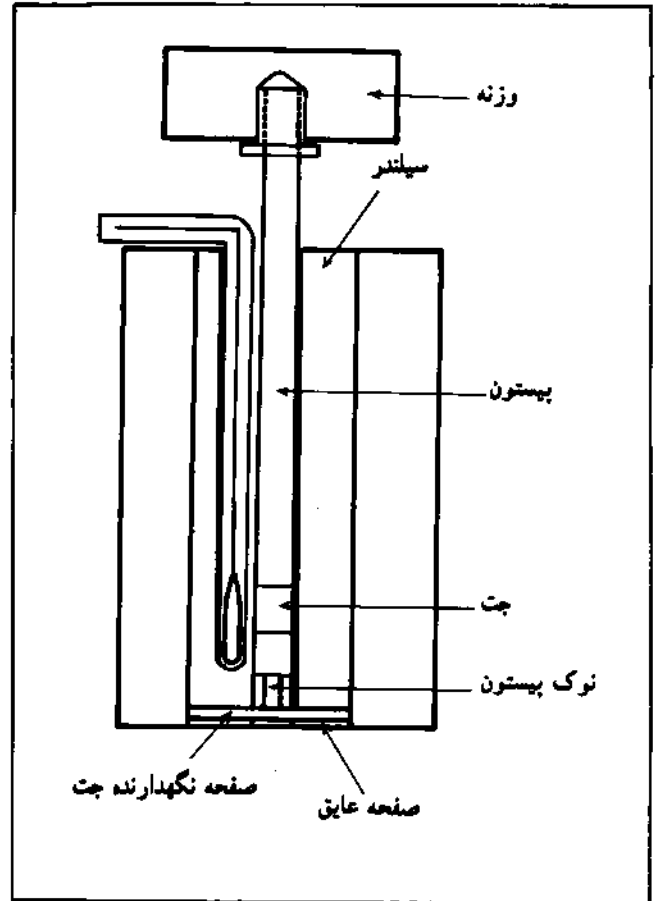
جدول ۱ - برخی از خواص فیزیکی مواد افزودنی.

نام ترکیب	فرمول	جرم مولکولی تجربی (MW)	نقطه ذوب (°C)	شکل	رنگ
فریک استارات Fe(st)_2	$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{FeO}_6$	۹۰۶/۵	۸۷۵	بودر	زرد
فریک دی متیل دی تیوکاربامات Fe (DMC)_2	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2\text{Fe}$	۲۱۶/۵	بالای ۳۰۰	بودر	سیاه

فراورش نمونه‌ها

قبل از فراورش اصلی، مواد افزودنی در دمای اتاق به کمک آسیاب دو غلطکی به پلیمر اضافه شدند و سپس فراورش اصلی به وسیله رتومتر نوع اولیه گشتاور راپرا (Rapra torque) به مدت ۱۰ دقیقه در 160°C انجام گرفت و برای جلوگیری از اکسایش گرمایی بیش از حد، محصول بلافاصله وارد آب سرد گردید. سرعت زیر و رو شدن پلیمر و مواد افزودنی در خلال فراورش، برابر ۶۰ بار در دقیقه بود.

ضریب گرانروی مذاب، *MFI* (melt flow index) به عنوان مقدار پلیمر اکستروژن شده بر حسب گرم در ۱۰ دقیقه تعریف می‌شود. این شاخص برای پلیمر پس از فراورش و دارای مواد افزودنی به وسیله دستگاهی به نام گریدر پلی اتیلن داونپورت (*Davenport Polyethylene Grader*) صورت گرفت (شکل ۱) که معیاری از گرانروی پلیمر و در نتیجه نماینده جرم مولکولی آن می‌باشد. *MFI* برای یک نمونه معین با کاهش جرم مولکولی افزایش می‌یابد.



شکل ۱ - دستگاه اندازه گیری *MFI*.

تهیه فیلم

فیلم پلی اتیلن با ضخامت حدود ۰/۱mm به کمک روش قالبگیری فشاری با استفاده از صفحات فولاد ضدزنگ و کاملاً صیقلی به ابعاد ۱۵cm تهیه شد. در هر نوبت دقیقاً ۱/۲g مخلوط پلیمر و افزودنی بین صفحات صیقلی قرار گرفت و در 160°C فشاری معادل ۱۰ تن بر مترمربع به مدت ۱/۵ دقیقه بر آن اعمال گردید. البته، این روش صرفاً آزمایشگاهی است و در عمل می‌توان از روشهای مرسوم شکل‌دهی پلی اتیلن نظیر اکستروژن و بادی استفاده کرد.

تابش‌دهی فیلم

فیلمهای تهیه شده به روش یاد شده، در یک اتاقک ماورای بنفش مصنوعی در معرض تابش لامپهای خورشیدی فلئورسان و سیاه (هر کدام ۱۲ عدد) قرار گرفتند که به طور متناوب در دیواره داخلی اتاقک تعبیه شده بودند. این اتاقک زیر عنوان هواسنج (*Weatherometer*) از نوع Czech و مدل *VUPGT* می‌باشد. چرخش نمونه‌های 2×2 cm بریده شده از قطعه اصلی این امکان را به وجود می‌آورد که هر یک میزان معین و برابری از تابش را دریافت کنند. تعداد مساوی و ترتیب متناوب لامپهای خورشیدی و سیاه ایجاد دسته پرتویی با طول موج 210nm می‌کند که شباهت بسیار نزدیک با تابش دارای شدت ماکسیمم خورشید دارد. با وجود این در نواحی طول موج بلند، لامپهای خورشیدی فلئورسان شدت کمتری نسبت به نور خورشید دارند. این نقص را با کاربرد لامپ سیاه که در طول موج نزدیک به 250nm دارای شدت ماکسیمم است، جبران کردیم.

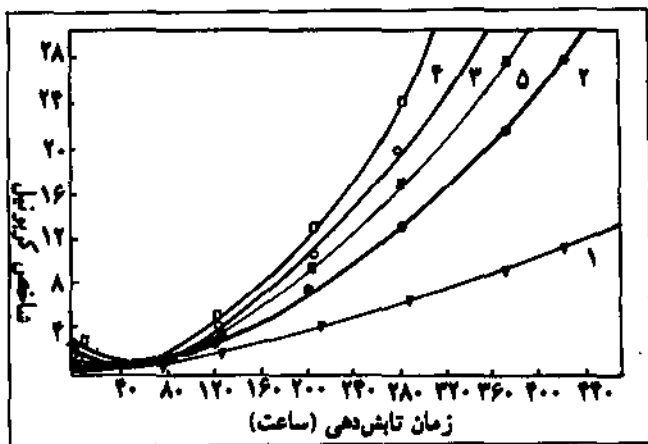
آزمایش شکنندگی

بعد از تابش‌دهی فیلمهای نمونه و یک فیلم کنترل شاهد (بدون افزودنی) در فواصل زمانی معین و مساوی، آزمایش شکنندگی (*embrittlement*) انجام شد. زمان لازم برای شکنندگی شدن با تازدن 180° درجه‌ای فیلمها به کمک انگشتان دست زیر فشار تقریباً یکسان تعیین شد. به علت نابرابری احتمالی فشار، زمان شکنندگی با تقریب ± 20 ساعت گزارش شد.

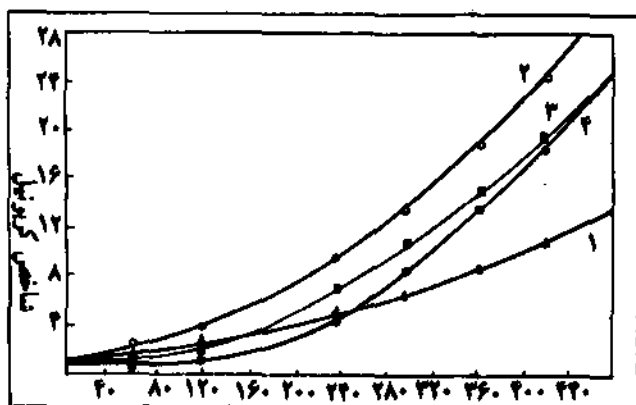
ارزیابی تخریب نوری به وسیله طیف سنجی زیر قرمز

طیف‌سنجی جذبی زیر قرمز با طیف نورسنج برکین - المر مدل ۲۳۷ انجام شد. از این روش برای تعیین ماهیت محصولات اکسایش و سرعت تشکیل آنها در پلی اتیلنها در اثر اکسایش گرمایی و نوری استفاده زیادی می‌شود. چون تخریب نوری پلی اتیلنها منجر به محصولات اکسایش مختلف از قبیل گروه کربونیل، هیدروکسیل و کربوکسیل می‌گردد، افزایش غلظت این گروهها با پیشرفت زمان تابش‌دهی را می‌توان با ملاحظه تغییر پیکهای جذبی ویژه آنها در طول موجهای معین دنبال کرد. به دلایل کمی، طیفها روی کاغذ ترانسپارانتس به جای مقیاس

لگاریتمی بررسی شدند، زیرا در این صورت هرگونه کاهش شدت مربوط به بازتاب سطوح بیرونی و درونی نمونه حذف یا به حداقل می‌رسد. ارزیابی تخریب نوری به روش زیر قرمز با تعقیب میزان افزایش شدت پیکهای جذبی گروه وینیل و کربونیل در 910cm^{-1} و 1715cm^{-1} و مقدار کاهش شدت پیک گروه وینیلیدن در 890cm^{-1} صورت گرفت. پیک مربوط به خود پلیمر در 1895cm^{-1} که مربوط به مد تغییر شکل C-H است، به عنوان پیک مرجع یا استاندارد درونی به کار گرفته شد تا خطای ناشی از ضخامت غیریکواخت فیلم و خود دستگاه به حداقل برسد. اندیس کربونیل، *CI*، عبارت است از نسبت جذب در 1715cm^{-1} به 1895cm^{-1} و به همین ترتیب اندیس وینیل، *VI*، برابر با $\frac{A_{890\text{cm}^{-1}}}{A_{1815\text{cm}^{-1}}}$ می‌باشد. و در نهایت اندیس وینیلیدن، *VDI*، مساوی با $\frac{A_{890\text{cm}^{-1}}}{A_{1815\text{cm}^{-1}}}$ می‌باشد.



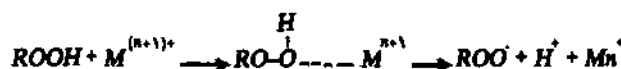
شکل ۱ - اثر $Fe(st)_p$ (بر حسب مول بر ۱۰۰ گرم پلیمر) بر اکسایش نوری LDPE: ۱ - شاهد - ۲ - $1/1 \times 10^{-2}$ - ۳ - $2/3 \times 10^{-2}$ - ۴ - $3/5 \times 10^{-2}$ - ۵ - $7/7 \times 10^{-2}$ و



شکل ۲ - اثر $Fe(DMC)_p$ (بر حسب مول بر ۱۰۰ گرم پلیمر) بر اکسایش نوری LDPE: ۱ - شاهد - ۲ - $2/6 \times 10^{-2}$ - ۳ - $1/2 \times 10^{-2}$ و ۴ - $7/3 \times 10^{-2}$

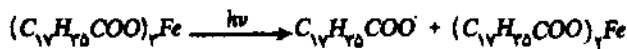
با مقایسه شکل‌های ۲ و ۳ مشخص می‌شود که پایداری LDPE دارای $Fe(DMC)_p$ به مراتب بیشتر از نمونه‌های آغشته به $Fe(st)_p$ است. هیدروپروکسیدها، در اصل به کمک کمپلکس‌های دی‌آلکیل دی‌تیبو کاربامات به محصولات غیر رادیکالی تجزیه می‌شوند [4]. هرچه غلظت $Fe(DMC)_p$ بیشتر باشد دوره‌ی القایی قبل از شروع اکسایش طولانی‌تر است، زیرا تشکیل بیشتر اسید لوویس (احتمالاً SO_2) پلیمر را برای مدت طولانی‌تری پایدار می‌کند. لذا، می‌توان چنین نتیجه گرفت که افزایش $Fe(DMC)_p$ به LDPE منجر به پایداری بیشتر آن می‌شود و به تنهایی برای طراحی فیلم‌های قابل مصرف در کشاورزی مساعد نیست، زیرا به جز در مراحل فراورش و نخستین ساعات تابش دهی، در سایر مراحل رفتار مشابهی با فیلم‌های دارای $Fe(st)_p$ دارد. فرایند اولیه در هر دو حالت، ممکن است پیرولیز ترکیب فلز و ایجاد شکل اکسایشی - کاهش فلز و

الف - نقش حساس کنندگی نوری فریک استنارات و دی‌متیل دی‌تیبو کاربامات. شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب اثر فریک استنارات و دی‌متیل دی‌تیبو کاربامات را بر اکسایش نوری پلی‌اتیلن سبک در غلظت‌های مختلف نشان می‌دهند. همان‌طور که اشاره شد، فراورش تمام نمونه‌ها در یک مخلوط کن بسته در $160^\circ C$ برای ۱۰ دقیقه صورت گرفت. معلوم می‌شود که مهمترین گروه رنگساز موجود در پلیمرها، هیدروپروکسیدها و محصولات حاصل از تجزیه آنها، نظیر ترکیبات کربونیل به عنوان عمده‌ترین گروه می‌باشد. طیف IR نمونه‌های دارای مقادیر متفاوت $Fe(st)_p$ قبل از تابش دهی، دارای مقادیر بیشتری کربونیل در مقایسه با نمونه شاهد بود. به علاوه، کاهش در مقدار گرانیوی ملاحظه شد که این موضوع با اندازه‌گیری MFT نمونه‌ها تأیید شد. بررسی بصری یا مشاهده عینی فیلم‌های دارای $Fe(st)_p$ در غلظت‌های متفاوت، نشان داد که رنگ اولیه ماده افزودنی بعد از فراورش گرمایی، تقریباً از بین می‌رود و ماده به مقدار جزئی در خلال اثر اعمال گرما تجزیه می‌شود و یون فلزی آزاد شده باعث تخریب هیدروپروکسید مطابق با واکنش کاتالیزوری اکسایشی کاهش می‌گردد



رفتار $Fe(DMC)_p$ در همان شرایط کاملاً متفاوت با $Fe(st)_p$ بود. نمونه‌های دارای این ماده رنگ تیره خود را برای مدت طولانی‌تری حفظ کردند و مقادیر کربوکسیل اولیه آنها تقریباً معادل با نمونه شاهد بود. این ملاحظات به نوبه خود روشن می‌کند که LDPE دارای $Fe(DMC)_p$ پایداری گرمایی دارد (جدول‌های ۲ و ۳).

LDPE دارای $Fe(st)_p$ در اثر تابش دهی ماورای بنفش ابتدا با کاهش گروه کربونیل مواجه بود که با افزایش زمان تابش دهی، مقدار آن افزایش یافت. این افزایش مقدار گروه کربونیل مورد انتظار بود، زیرا یون فلز آزاد شده در خلال فرایند گرمایی، واکنش اکسایش نوری را حساس می‌کند [3]. در ضمن، عمل فعالسازی نوری نمک فریک ممکن است به دلیل تشکیل رادیکال طی واکنش زیر باشد:



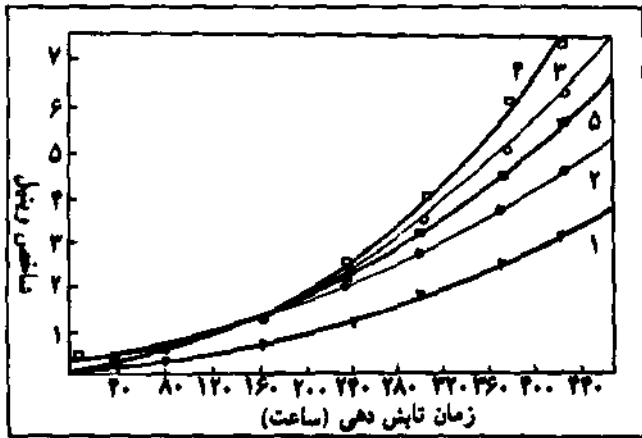
جدول ۲ - شاخص کربونیل اولیه و زمان القای تشکیل کربونیل در اکسایش نوری LDPE شامل افزودنیها.

نوع ماده افزودنی	غلظت ماده افزودنی		شاخص کربونیل ابتدایی	زمان القایل لز تشکیل گروه کربونیل
	مولهای ماده	گرم ماده		
بدون ماده افزودنی	-	-	۰/۳۱	۱۲۵
Fe(St) _p	$1/1 \times 10^{-2}$	۰/۱	۰/۲۲۸	۱۱۵
	$2/2 \times 10^{-2}$	۰/۳	۱/۰۸	۹۰
	$5/5 \times 10^{-2}$	۰/۵	۱/۹۵۲	۶۰
	$7/7 \times 10^{-2}$	۰/۷	۲/۳۹۳	۱۰۰
Fe(DMC) _p	$6/0 \times 10^{-2}$	۰/۰۲۵	۱/۹۷	۸۰
	$1/2 \times 10^{-1}$	۰/۰۵	۱/۹۶	۱۴۰
	$2/2 \times 10^{-1}$	۰/۱	۱/۹۳	۲۰۰

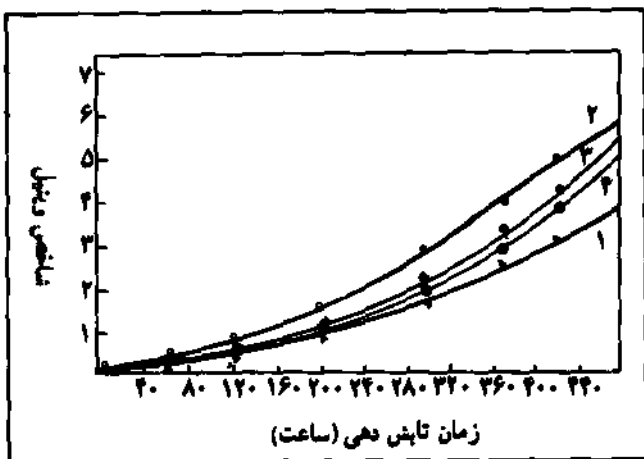
جدول ۳ - اثر $Fe(St)_p$ و $Fe(DMC)_p$ بر MFI و زمان لازم برای شکستن LDPE.

نوع ماده افزودنی	غلظت ماده افزودنی		شاخص جریان مذاب بعد از ۱۰ دقیقه فراورشی	زمان لازم برای شکستن بر اثر نوردهی ساعت ۲۰ ±
	مولهای ماده	گرم ماده		
بدون ماده افزودنی	-	-	۱/۹۸	-
Fe(St) _p	$1/1 \times 10^{-2}$	۰/۱	۲/۱۲	۱۰۹۲
	$2/2 \times 10^{-2}$	۰/۳	۲/۱۹	۸۲۵
	$5/5 \times 10^{-2}$	۰/۵	۲/۲۰	۳۹۵
	$7/7 \times 10^{-2}$	۰/۷	۲/۱۷	۸۵۰
Fe(DMC) _p	$6/0 \times 10^{-2}$	۰/۰۲۵	۱/۹۷	۱۰۶۲
	$1/2 \times 10^{-1}$	۰/۰۵	۱/۹۶	-
	$2/2 \times 10^{-1}$	۰/۱	۱/۹۳	۱۰۳۰

رادیکال فعال باشد [5, 6, 7]. همین واکنش پیرولیز نیز می تواند دلیل اصلی برای دوره القایی در تشکیل کربونیل دو فیلمهای دارای $Fe(St)_p$ باشد. تشکیل گروه وینیل و از بین رفتن گروههای غیر اشباعی و سینیلین بر اثر عمل تابش دهی ماورای بنفش به ترتیب در 910 cm^{-1} و 890 cm^{-1} ملاحظه شد. مقادیر وینیلین در مراحل آخر اکسایش نوری احتمالاً به دلیل تداخل ناشی از رشد نوار وینیل در 910 cm^{-1} ، گروه کربونیل است. با این تفاوت که سرعت کمتری دارد و در مورد $Fe(St)_p$ سریعتر از $Fe(DMC)_p$ است. این وضع غیر قابل انتظار نیست، زیرا تشکیل گروه وینیل در اساس



شکل ۲ - اثر $Fe(St)_p$ (بر حسب مول بر ۱۰۰ گرم پلیمر) بر تشکیل گروه وینیل در LDPE: ۱ - ماده ۲ - 2×10^{-1} - ۳ - 5×10^{-2} - ۴ - $2/2 \times 10^{-2}$ - ۵ - $1/1 \times 10^{-2}$.

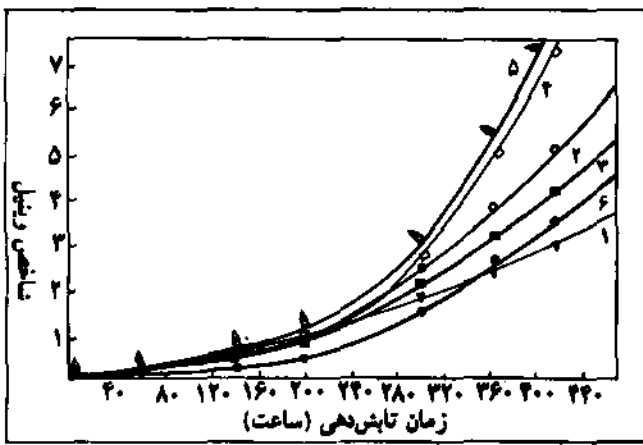


شکل ۳ - اثر $Fe(DMC)_p$ (بر حسب مول بر ۱۰۰ گرم پلیمر) بر تشکیل گروه وینیل در LDPE: ۱ - ماده ۲ - 2×10^{-1} - ۳ - 5×10^{-2} و ۴ - $1/2 \times 10^{-1}$.

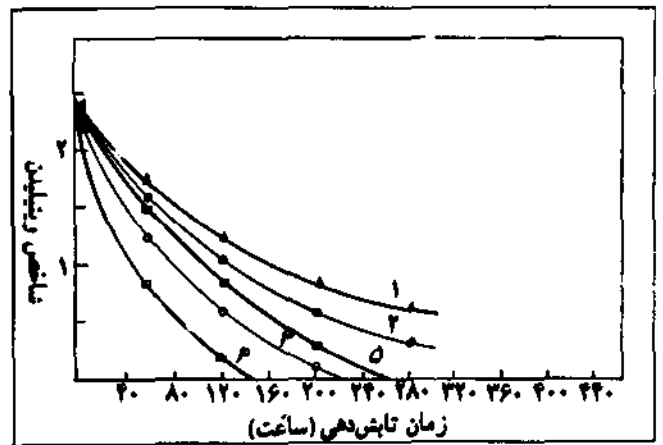
به دلیل فوتولیز نوع II نوریش (Norrish) گروه کربونیل می باشد و به موازات واکنش نوع I نوریش پیش می رود [8, 9]. از مجموعه نتایج بالا برداشت می شود که LDPE دارای $Fe(St)_p$ در اثر نور ماورای بنفش سریعتر از نمونه های دارای $Fe(DMC)_p$ تخریب می شوند. نتایج حاصل از آزمایش زمان شکستگی نیز مؤید این موضوع است (شکل های ۲، ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷).

ب - نقش حساس کنندگی نوری مخلوط دو افزودنی

اثر توأم دو ماده افزودنی در شکل های ۸، ۹ و ۱۰ و جدول های ۲ و ۳ نشان داده شده است. همان طوری که از این شکلها و جدولها پیداست، اثر توأم هر دو ماده در غلظتهای مناسب قابل ملاحظه می باشد و باعث افزایش چشمگیر سرعت تخریب نوری LDPE می شود. زمان القایی، سرعت اکسایش نوری و زمان لازم برای شکسته شدن پلیمر با تنظیم مسأله



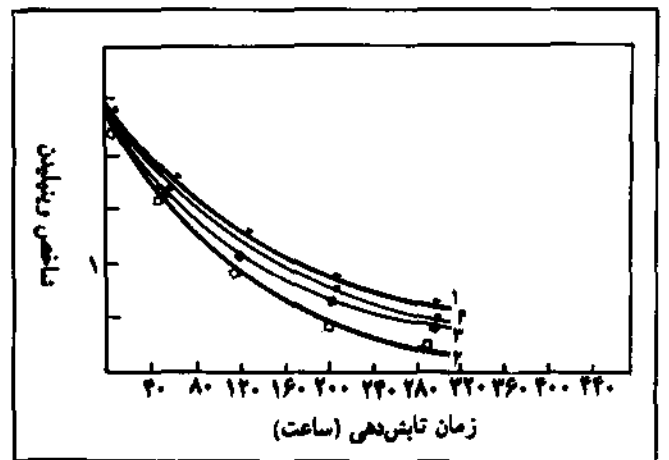
شکل ۹- اثر مخلوط $Fe(DMC)_p$ (6×10^{-5} مول بر ۱۰۰ گرم پلیمر) با $Fe(st)$ (در مقادیر زیر بر حسب مول بر ۱۰۰ گرم پلیمر) بر اکسایش نوری LDPE:
 ۱- نماد ۲- $1/1 \times 10^{-2}$ - ۳- $2/22 \times 10^{-2}$ - ۴- $5/55 \times 10^{-2}$ - ۵- $7/77 \times 10^{-2}$ - ۶- $7/77 \times 10^{-2}$ مول بر ۱۰۰ گرم (نماد) ترکیب استنرات.



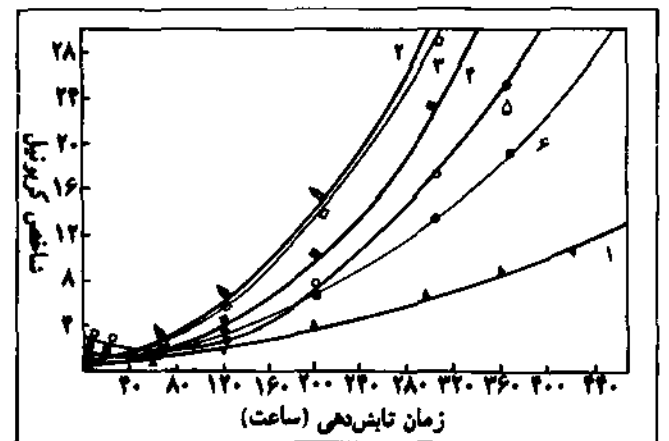
شکل ۶- اثر $Fe(st)$ (بر حسب مول بر ۱۰۰ گرم پلیمر) بر ناپدید شدن گروه وینیلین در LDPE: نماد ۱- $2/22 \times 10^{-2}$ - ۲- $3/33 \times 10^{-2}$ - ۳- $5/55 \times 10^{-2}$ - ۴- $7/77 \times 10^{-2}$ - ۵- $7/77 \times 10^{-2}$ مول بر ۱۰۰ گرم (نماد) ترکیب استنرات.

ماده افزودنی	غلظت ماده افزودنی		ضریب گرانی مذاب پس از فراورشی	زمان لازم برای شکسته شدن بر اثر نوردهی (۵۰ ساعت)
	مربای ماده افزودنی بر ۱۰۰ گرم پلیمر	تعداد گرم بر ۱۰۰ گرم		
بدون ماده افزودنی	-	-	۱/۹۸	هنوز شکسته نبوده
$Fe(st)_p$ $Fe(DMC)_p$	$1/1 \times 10^{-2}$	۰/۱	۱/۹۲	۵۰۰
	$6/6 \times 10^{-2}$	۰/۰۲۵	۱/۹۵	۷۶۰
	$2/22 \times 10^{-2}$	۰/۳	۲/۰۸	۸۰۰
	$6/6 \times 10^{-2}$	۰/۰۲۵	۲/۰۱۴	۱۰۷۰
	$5/55 \times 10^{-2}$	۰/۱۵	۱/۹۸	۱۰۶۰
	$6/6 \times 10^{-2}$	۰/۰۲۵	۱/۹۵	۱۱۰۲
	$7/77 \times 10^{-2}$	۰/۷	۱/۷۹	۹۲۶
	$6/6 \times 10^{-2}$	۰/۰۲۵	۱/۹۵	۹۸۷
	$1/1 \times 10^{-2}$	۰/۱	۱/۹۵	۹۹۶
	$1/2 \times 10^{-2}$	۰/۰۵	۱/۹۸	۹۹۶
	$2/22 \times 10^{-2}$	۰/۳	۱/۹۸	۹۹۶
	$2/22 \times 10^{-2}$	۰/۱	۱/۹۵	۹۱۱
	$5/55 \times 10^{-2}$	۰/۱۵	۱/۸۹	۸۹۰
	$7/77 \times 10^{-2}$	۰/۷		
	$7/77 \times 10^{-2}$	۰/۱		

جدول ۴- اثر مخلوط در افزودنی بر ضریب گرانی مذاب و زمان شکستگی پلی اتیلن سبک.



شکل ۷- اثر $Fe(DMC)_p$ (بر حسب مول بر ۱۰۰ گرم پلیمر) بر ناپدید شدن گروه وینیلین در LDPE: نماد ۱- $2/22 \times 10^{-2}$ - ۲- $3/33 \times 10^{-2}$ - ۳- $5/55 \times 10^{-2}$ - ۴- $7/77 \times 10^{-2}$ - ۵- $7/77 \times 10^{-2}$ مول بر ۱۰۰ گرم (نماد) ترکیب استنرات.



شکل ۸- اثر مخلوط $Fe(DMC)_p$ (6×10^{-5} مول بر ۱۰۰ گرم پلیمر) با $Fe(st)$ (در مقادیر زیر بر حسب مول بر ۱۰۰ گرم پلیمر) بر اکسایش نوری LDPE:
 ۱- نماد ۲- $1/1 \times 10^{-2}$ - ۳- $2/22 \times 10^{-2}$ - ۴- $5/55 \times 10^{-2}$ - ۵- $7/77 \times 10^{-2}$ - ۶- $7/77 \times 10^{-2}$ مول بر ۱۰۰ گرم (نماد) ترکیب استنرات.

دو جزء در سیستم قابل کنترل می باشد [10, 11]. افزایش سرعت تخریب نوری سیستم دو جزئی ضد اکسنده - فعالساز (APA system) در LDPE را می توان احتمالاً در اثر فعال شدن هر جزء در حضور جزء دیگر دانست. یونهای فریک حاصل از استنارات قادر به فعالسازی $Fe(DMC)_p$ برای تولید رادیکالهای دی تیوکاربوتیل می باشند و این امر به نوبه خود تخریب پلیمر را در حضور پرتوهای UV سرعت می بخشد. برای مثال، ملاحظه شد که زمان لازم برای شکننده شدن پلیمر دارای $1/1 \times 10^{-2}$ مول $Fe(st)_p$ یا 6×10^{-5} مول $Fe(DMC)_p$ به ازای هر $100g$ پلیمر هر کدام به تنهایی ۱۰۰۰ ساعت، در صورتی که فیلم دارای هر دو افزودنی با همین غلظتها دارای زمان شکنندگی ۵۰۰ ساعت می باشد. بهترین نتیجه در مورد مخلوط $1/0.25$ درصد $Fe(DMC)_p$ و $1/1$ درصد $Fe(st)_p$ حاصل شد. در این حالت زمان شکنندگی ۲۰۰ ساعت بود. لذا، در این شرایط می توان گفت که دو افزودنی در غلظتهای مناسب و معینی که معمولاً به طور تجربی معلوم می شود اثر تشدید کننده دارند.

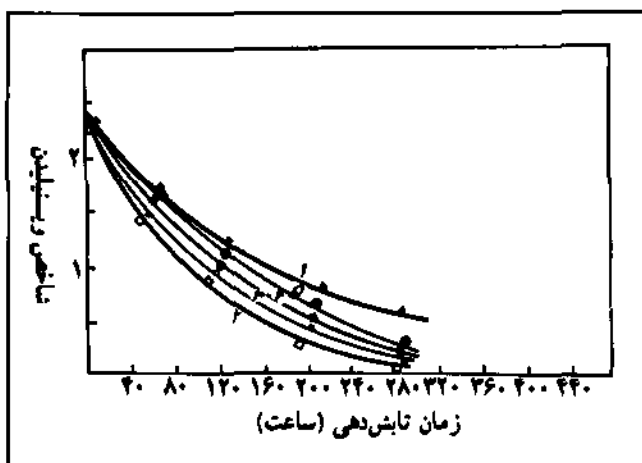
نتیجه گیری

در این مقاله نقش سیستمهای تک جزئی و دو جزئی ضد اکسنده - فعال کننده نوری در کنترل دوره القایی قبل از تخریب و سرعت تخریب بعد از عمر مفید پلی اتیلن سبک مطالعه شد. بر اساس نتایج تجربی ارائه شده در متن، فریک استنارات بدون ایجاد هرگونه دوره القایی محسوس، نقش تسریع کننده در تشکیل گروه کربنیل دارد. ولی، سرعت تخریب نوری پلیمر در حضور این ماده افزودنی در مقایسه با فیلم شاهد (بدون ماده افزودنی) قابل ملاحظه تر است. به هر حال در غلظتهای حدود $1/7$ درصد وزنی، پایداری اندکی در برابر پرتو ماورای بنفش ایجاد می شود. از طرف دیگر، فریک دی متیل دی تیوکاربامات که پایدار کننده پلیمر در حالت مذاب است، زمان القایی کوتاهی را به دست می دهد (ولی در این حالت هم تخریب نوری پلیمر دارای این ماده افزودنی در مقایسه با فیلم شاهد از سرعت بیشتری برخوردار است). از این رو، نتیجه گیری می شود که فریک دی متیل دی تیوکاربامات به دلیل پایداری گرمایی در مرحله فرایند گرمایی و مرحله مقدماتی تابش دهی ماورای بنفش، پروکسیدها را تجزیه کرده و به محصولات رادیکال آزاد تبدیل می کند.

سرانجام حضور توأم دو ماده افزودنی در غلظتهای معین که معمولاً به طور تجربی به دست می آیند، قبل از تشکیل گروه کربونیل دوره القایی مناسب و قابل کنترلی را ایجاد می کند. بعد از این دوره، اکسایش نوری با سرعتی قابل قبول انجام می گیرد به طوری که از این روش عملاً می توان در طراحی فیلمهای تخریب پذیر نوری برای مصرف در زمینه کشاورزی استفاده کرد.

ماده افزودنی	غلظت ماده افزودنی		شاخص کربونیل اولیه	زمان القایی (ساعت)
	مول ۱۰۰ گرم پلیمر	گرم ۱۰۰ گرم پلیمر		
$Fe(st)_p$ + $Fe(DMC)_p$	$1/1 \times 10^{-2}$	-/1	0.318	65
	$6/0 \times 10^{-5}$	-/0.25		
	$2/3 \times 10^{-2}$	-/3	0.761	67
	$6/0 \times 10^{-5}$	-/0.25		
	$5/5 \times 10^{-2}$	-/5	1.571	85
	$6/0 \times 10^{-5}$	-/0.25		
	$7/7 \times 10^{-2}$	-/7	2.17	99
	$6/0 \times 10^{-5}$	-/0.25		
	$1/1 \times 10^{-2}$	-/1	1.00	88
	$1/2 \times 10^{-2}$	-/0.5		
	$2/3 \times 10^{-2}$	-/3	1.659	103
	$1/2 \times 10^{-2}$	-/0.5		
	$5/5 \times 10^{-2}$	-/5	1.7	72
	$1/2 \times 10^{-2}$	-/0.5		
	$7/7 \times 10^{-2}$	-/7	2.168	70
	$1/2 \times 10^{-2}$	-/0.5		
$1/1 \times 10^{-2}$	-/1	0.58	100	
$2/3 \times 10^{-2}$	-/3			
$2/3 \times 10^{-2}$	-/3	1.60	120	
$5/5 \times 10^{-2}$	-/5	1.52	71	
$2/3 \times 10^{-2}$	-/3			
$7/7 \times 10^{-2}$	-/7	2.10	70	
$2/3 \times 10^{-2}$	-/3			

جدول ۵ - شاخص کربونیل اولیه و زمان القایی تشکیل کربونیل در LDPE دارای مخلوط $Fe(st)_p$ و $Fe(DMC)_p$.



شکل ۱۰ - اثر مخلوط $Fe(DMC)_p$ (6×10^{-5} مول بر ۱۰۰ گرم پلیمر) با $Fe(st)_p$ (در مقادیر زیر بر حسب مول بر ۱۰۰ گرم پلیمر) بر اکسایش نوری LDPE: ۱- نام ۲- $2.1/8 \times 10^{-2}$ - ۳- $2.3/3 \times 10^{-2}$ - ۴- $5.5/5 \times 10^{-2}$ - ۵- $7.7/7 \times 10^{-2}$.

اصلاح شد، ولی وی بیش از هر شخصیت دیگری در کسب موقعیتی برتر برای شیمی آلمان قرن نوزدهم سهم داشته است.

لیبیک در زمینه بیوشیمی نیز فعال بود و این نظریه را ارائه داد که گرمای بدن و توانایی انجام کار ماهیچه‌ها از انرژی حاصل از اکسایش مواد غذایی مانند چربیها و کربوهیدراتها ایجاد می‌شود. وی همچنین فرایند تخمیر را بررسی کرد و در این مورد به اشتباه افتاد، زیرا عقیده داشت که تخمیر از انتقالات ارتعاشی ذرات مخلوط که خیال می‌کرد در حرکت شدیدند ناشی می‌شود. در این نظریه، تخمیر مستقل از ارگانسیمهای زنده، یعنی به عنوان یک واکنش صرفاً شیمیایی، فرض می‌شود. برای مثال وی انکار می‌کرد که مخمر زنده است و در این مورد با لوئی پاستور بحث و جدل داشت که پاستور دلایل غیرقابل انکاری ارائه کرد مبنی بر اینکه تخمیر به حضور ارگانسیمهای زنده مانند سلولهای مخمر بستگی دارد.

در زمینه شیمی کشاورزی نیز لیبیک تجزیه صدها نمونه از خاکستر گیاهان را بررسی کرد و دریافت که گیاهان دارای عناصری مانند سدیم، پتاسیم، کلسیم و فسفرند که بخش معدنی گیاهان را تشکیل می‌دهند و باید از خود خاک منشأ گرفته باشند.

شاید لیبیک با نفوذترین شیمیدان آلمانی در عصر خود باشد که طی دوران زندگی اش اختراعات بسیاری کسب کرد. وی از پیشگامان در آموزش شیمی بود و کاشفی در قلمرو شیمی آلی به حساب می‌آید. وی همچنین اولین شیمیدانی است که توجهی جدی به کاربرد علم شیمی در غذا، تغذیه و کشاورزی دارد. لیبیک همچنین پژوهشهای بنیادی در زمینه بسیار پیچیده زیست شیمی انجام داد.

در مونیخ، به هنگام مرگش در ۱۸ آوریل ۱۸۷۳، یکی از دانشجویانش به نام هافمن نوشت: در زمینه آموزش، هیچ کس مانند لیبیک طی گذر قرن‌ها، چنین میراث با ارزشی برای نوع بشر به جای نگذاشته است.

Encyclopedia of World Biography (1973)

Vol:6

REFERENCES

- [1] G.Y.A Gordon, Stabilization of Synthetic High Polymers, GNP Moscow, 1963.
- [2] W. Lincoln Hawkins, Polymer Stabilization, Wiley Interscience, 1971.
- [3] G.Scott, In Plastic Forming, ED J.P.Beadle, Mac Millan Press, 161, 1971.
- [4] D.C. Meller, A.B. Moir and G.Scott, Europe Poly J. 9, 219, 1973.
- [5] Calver and Pitts, Photo chemistry, Ed. John Wiley and Sons, Chapters 3 and 4, 1966.
- [6] G. Scott, Atmospheric Oxidation and Antioxidants, Elsevier Amsterdam, 1955.
- [7] W.L. Hawkins, Oxidative Degradation of High Polymers, Elsevier, New York, 164, 1954.
- [8] B.S. Biggs, Polymer Degradation Mechanism, MBS Ciro, 528, 1961.
- [9] G.H. Hartoly and J.E. Guillet, Macromolecules, pp 1-165, 413, 1968.
- [10] Dan Gilead, A Controllable - Photo - Degradable Polyethylene Film for Agriculture, Society of Plastic Engineers, 35th Annual Technical Conference, Queen Elizabeth Hotel, Montreal, Canada, April 25-28, 1977.
- [11] P.L.W. Crawley, J.S. Elliot and P.W. Gosling, British Patent, 79, 393, 8, 3, Chem. Abstract, 52, 21051, 1958.

بقیه از صفحه ۴۰

برلین بازدید می‌کرد با هم آشنا شدند و از آنجا همکاری و دوستی آنها شکل گرفت. لیبیک و وهلر در ۱۸۳۲ رادیکال بنزویل (C_6H_5O) را کشف کردند و اهمیت این کشف در نشان دادن این مطلب بود که در مواد آلی گروههایی از اتمهای متصل به هم وجود دارند که در واکنشهای شیمیایی مانند یک عنصر عمل می‌کنند که نتیجه آن کشف رادیکال اتیل (C_2H_5)، که در ترکیباتی مانند الکل و اتر دیده می‌شود، توسط لیبیک بود. وهلر و لیبیک نتایج آزمایشهای خود را روی بوریکن اسید در ۱۸۳۸ منتشر کردند.

لیبیک در گیسن، کلروفورم و کلرال را تولید و هیپوریک اسید را کشف کرد. وی همچنین در مورد آلکالوئیدها و آمینواسیدها به مطالعه پرداخت و کار خود را در زمینه شیمی کشاورزی و شیمی حیات شروع کرد. وی از ۱۸۳۲ تا ۱۸۳۹ ویراستار مجله Annalen der Pharmacie بود که انتشار آن بعد از ۱۸۴۰ با نام Annalen der Chemie und Pharmacie ادامه پیدا کرد.

وی برای تجزیه آلی روشی را ابداع کرد که امروز نیز کاربرد دارد. با اینکه بسیاری از نظریه‌های وی با پیشرفت علم و پژوهشهای بعد