

# شروع تخریب در پلیمرها و پیشگیری از آن

## Initiation of Degradation in Polymers and Preventive Stabilization

سعید پورمهیدیان

مرکز تحقیقات پلیمر

واژه‌های کلیدی:

اکسیژن منفرد، تخریب، یون فلزی، قابل فرابنفش، بازدارنده

چکیده

زنجیرهای پلیمری از آهاز ستر تا مرحله کاربرد تحت تأثیر عوامل گوناگون، از جمله تابش فرابنفش، اکسیژن یکتایی و یونهای فلزی باقیمانده در پلیمر، تخریب می‌شوند. جلوگیری از این پدیده با کمک افزودنی‌هایی به نام پایدارکننده ممکن می‌شود. نوع این افزودنی‌ها بسته به مکانیسم شروع تخریب فرق می‌کند. در این مقاله، مکانیسم عمل پایدارکننده‌هایی چون تجزیه‌کننده‌های هیدروپروکسید، جاذبهای فرابنفش، جاذبهای انرژی ترازهای بالای اکسیژن و پلیمر و کم‌کننده‌های فعالیت یون فلزی به تفصیل مورد بررسی قرار گرفته است.

مقدمه

یک کالای پلیمری در طول عمر خود از ابتدای ساخت تا هنگام مصرف همواره تحت تأثیر عوامل تخریب‌کننده قرار دارد. از جمله این عوامل می‌توان تابش فرابنفش (UV)، تابش پراثری، رطوبت و آلودگی‌های جوی را نام برد.

برای حفاظت پلیمر در برابر تخریب، مواد پایدارکننده به آن اضافه می‌شود. پایدارکننده‌هایی چون ضد اکسنده‌ها با اینکه در غلظتهای کم (کمتر از یک درصد) به پلیمر اضافه می‌شوند ولی در آمیزه سازی (compounding) نقش کلیدی دارند.

واژه ضد اکسنده (در ابتدا ضد اکسیژن) توسط دو فلازومورف [1] وضع شد و برای شرح ترکیباتی به کار می‌رود که به روش کاتالیزوری مانع از اکسایش می‌شوند. در صنایع مختلف واژه‌های مترادف با ضد اکسنده کاربرد دارد. مثلاً، در صنایع لاستیک از عوامل ضد تخریب (antidegradant)، ضد خستگی (antifatigue)، ضد اوزنده (antiozonant) و در صنایع پلاستیک از عبارتهای پایدارکننده‌های مذابی، گرمایی و نوری استفاده می‌شود.

ضد اکسنده به تمام عوامل شیمیایی گفته می‌شود که از ماتریس

پلیمر در برابر حمله اکسنده‌ها محافظت می‌کنند. این مواد با توجه به روش جلوگیری از اکسایش طبقه بندی می‌شوند:

۱- ضد اکسنده‌های شکست زنجیر، CB (chain breaking): این ضد اکسنده‌ها رادیکالهای انتشار زنجیر ( $R^{\cdot}$ ،  $ROO^{\cdot}$ ) را به محصولات بی اثر و غیر فعال تبدیل می‌کنند. این دسته خود دو زیر گروه دارد: دهنده D (donor) الکترون و هیدروژن، برای کاهش اکسیژن (با علامت اختصاری CB-D)،

- پذیرنده الکترون، A (acceptor)، برای اکسایش  $R^{\cdot}$  در غیاب اکسیژن (با علامت اختصاری CB-A).

۲- ضد اکسنده‌های پیشگیری‌کننده (preventive): این مواد از شروع تخریب جلوگیری می‌کنند یا شروع آن را به تأخیر می‌اندازند. این دسته چهار زیر گروه دارد:

- تجزیه‌کننده پروکسید، PD (peroxide decomposing)،

- جاذب پرتوهای فرابنفش، UVA (UV absorber)،

- فرونشاننده، Q (quencher) و

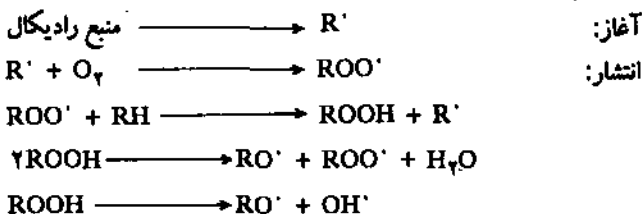
- کاهنده فعالیت یون فلزی، MD (metal ion deactivator).

در شکل ۱ به طور کیفی فرایندهای تخریب اکسایشی و مکانیسمهای جلوگیری از آن ارائه شده است.

پس از این مقدمه به بحث درباره انواع تخریب در پلیمرها می‌پردازیم. بحث

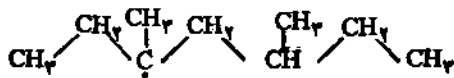
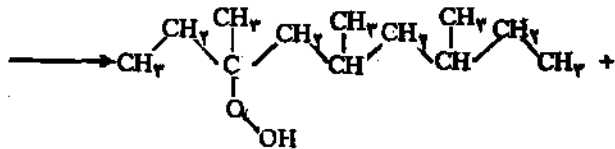
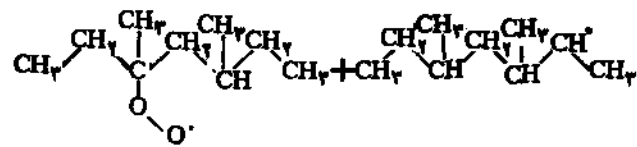
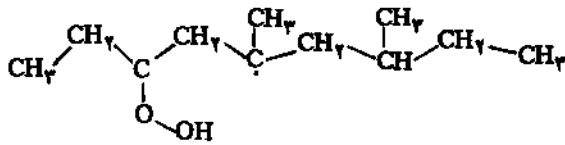
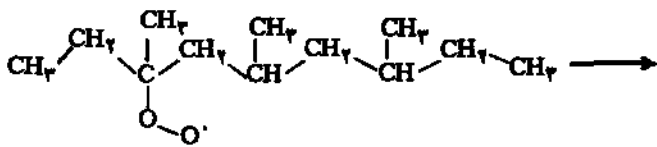
تخریب توسط هیدروپروکسیدها و جلوگیری از آن

مکانیسم جلوگیری از تخریب توسط هیدروپروکسیدها نخستین بار توسط بکشروم ارائه شد که تاکنون اعتبار خود را حفظ کرده است. این مکانیسم به شرح زیر است [4]:

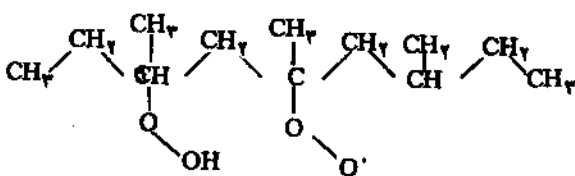
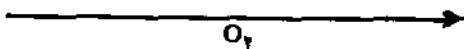
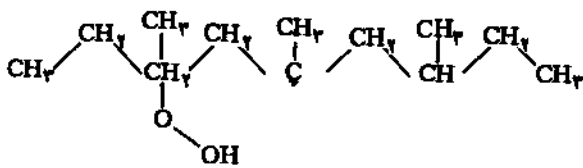


Key Words: singlet oxygen, degradation, metal ion, UV radiation, stabilizer

هیدروپروکسیدها در زیر آورده شده است:



رادیکال به وجود آمده در واکنش اول بی درنگ با اکسیژن واکنش می‌دهد و واکنشهای زیر منجر به تشکیل هیدروپروکسیدهای ۱ و ۳ مجاور یا هیدروپروکسیدهای با گروه اتصال  $\text{C}=\text{O}$  و  $\text{OH}$ - خواهد شد.

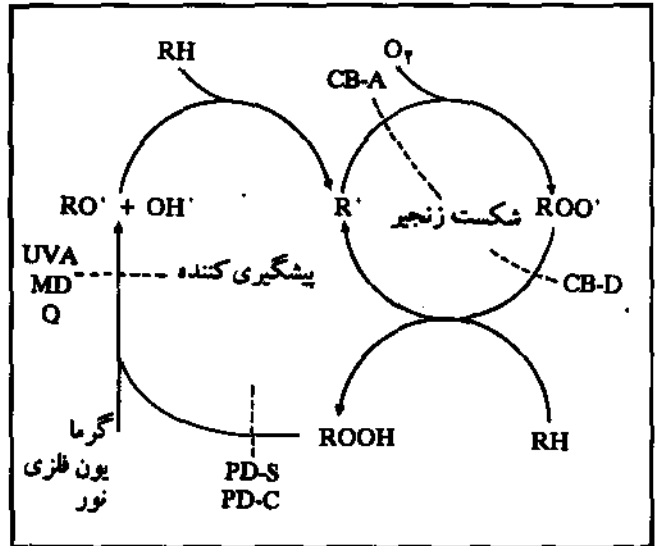


محصولات بی اثر  $\text{YROO}' \longrightarrow$

$\text{ROO}' + \text{R}' \longrightarrow \text{ROOR}$

$\text{YR}' \longrightarrow \text{R} \cdot \text{R}$

با ROOH فرایندهای غیر رادیکالی نظیر کاهش دوالکترونی یا آمینها یا فسفیتها و کاتالیزورهای گوگردار جدا می‌شود. با انجام کارهای اولیه توسط واترز و رابرتسون [5] تجزیه کاتالیزوری ROOH به وسیله اکسایش و کاهش یونهای فلزی بنیاد نهاده شد. روشن است که ساختار هیدروپروکسید روی تخریب پلیمر اثر دارد. بنابراین، کلید فهم خود اکسایش (autooxidation) در مطالعه ساختار و واکنشهای هیدروپروکسید پلیمر نهفته است.

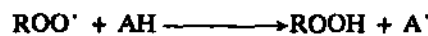


شکل ۱ - فرایندهای تخریب اکسایشی و مکانیسمهای جلوگیری از آن [2]

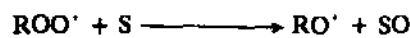
هیدروپروکسیدهای پلیمری که در حین خود اکسایش تشکیل می‌شوند، ترکیبهای ساده‌ای نیستند، بلکه بیشتر دارای گروههای جانبی با عاملهای  $\text{OOH}$ ،  $\text{C}=\text{O}$  و  $\text{OH}$ - می‌باشند.

پایدار کردن پلیمر در برابر اکسایش شامل مراحل زیر است:

- جلوگیری از واکنش انتشار  $\text{ROO}'$
- ممانعت از تشکیل دوباره  $\text{ROOH}$
- خارج کردن  $\text{ROOH}$  توسط فرایندهای غیر رادیکالی
- با جذب رادیکالهای  $\text{ROO}'$  توسط ضد اکسندهای AH اولیه، مانند فنولها و آمینها:



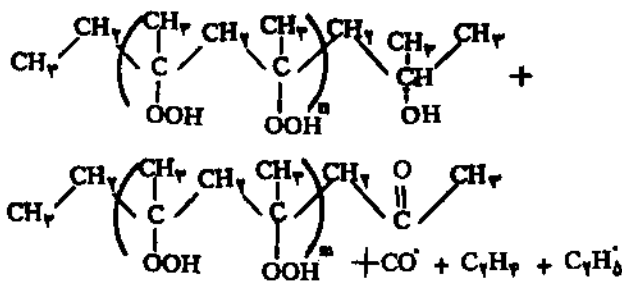
ROOH تولید می‌شود که تولید آن با استفاده از تشدید کننده‌ها S، (synergists)، که  $\text{ROO}'$  را به  $\text{RO}'$  کاهش می‌دهند، متوقف می‌شود.



واکنشهای مربوط به تخریب پلی پروپیلن و تشکیل انواع مختلف

واکتهای بعدی منجر به تشکیل هیدروپروکسیدهای ۱ و ۳ مجاور یا هیدروپروکسیدهای با گروه اتصالی -C(=O)- و -OH خواهد شد.

واکتهای انتشار:

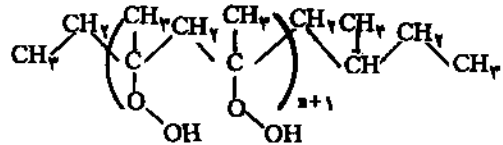
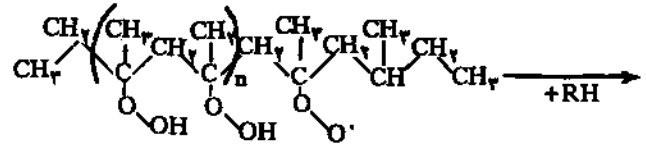
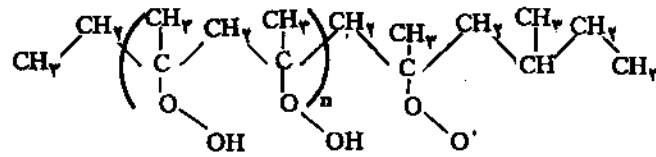
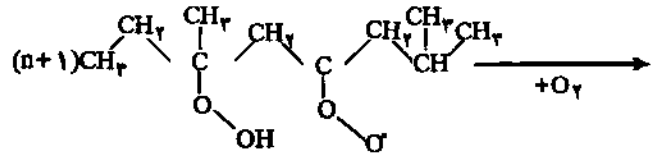


تشکیل هیدروپروکسیدهای مجزا دو شرط دارد:

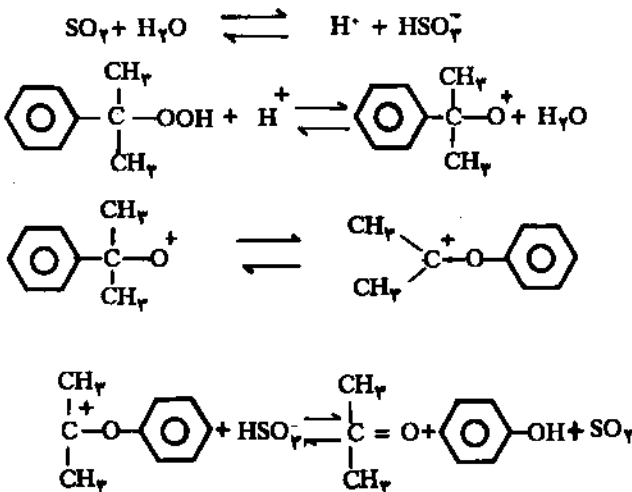
- وجود هیدروژن فعال روی محلی که برای واکنش درون مولکولی مناسب نیست، در این صورت جذب درون مولکولی حکمفرما خواهد شد.

- انجام خود اکسایش انتقال زنجیر به حلال، که در این صورت تعداد هیدروپروکسیدهای مجزا افزایش خواهد یافت.

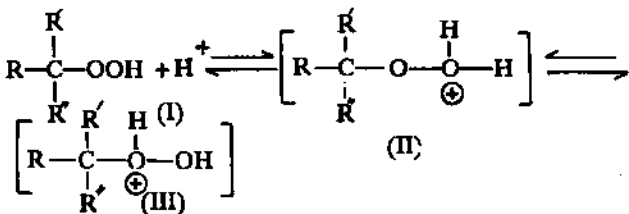
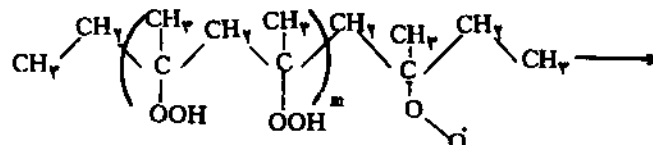
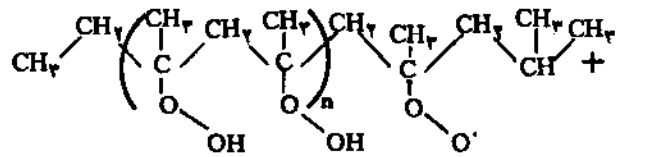
هیدروپروکسیدهای مجزا و هیدروپروکسیدهای مجاور خواص متمایزی دارند. با استفاده از طیف بینی زیر قرمز (IR) و نیز تجزیه گرمایی می توان این دو نوع هیدروپروکسید را از هم تشخیص داد [8, 9, 10]. استفاده از ترکیبهای گوگردار به عنوان ضد اکسندهای تشدید کننده: مکانیسم عمل ترکیبهای گوگردار را می توان به صورت زیر نشان داد:



واکنش پایان:

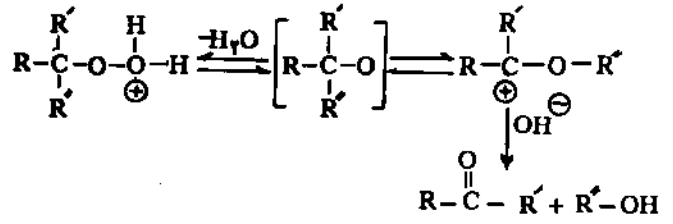
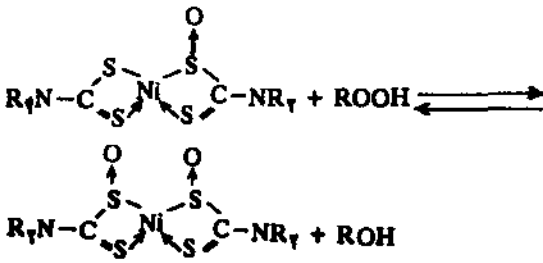


در این مکانیسم ترکیبات گوگردار SO<sub>4</sub> تولید کرده که به عنوان کاتالیزور اسیدی ROOH را به الکل و کتون تبدیل می کند. مکانیسم دیگری نیز توسط مارشال ارائه شده است. در این مکانیسم نیز اسید نقش دارد [14, 15].

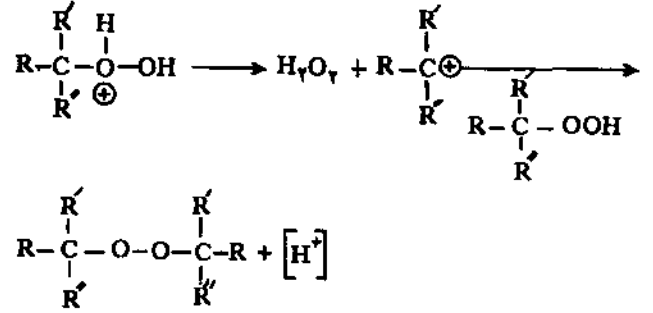


برای انجام این واکنشها دو روش وجود دارد:

- تخریب O-O در (II) [15]

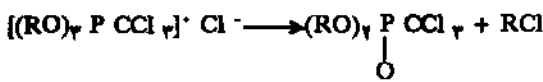
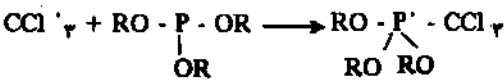
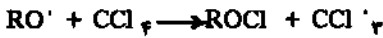
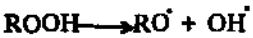


- تخریب C=O در (III) [15]

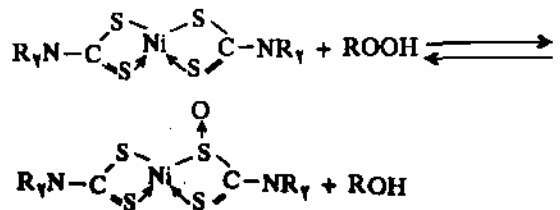
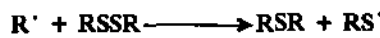
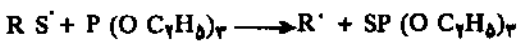
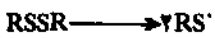


استفاده از ترکیبهای فسفر به عنوان ضد اکسنده‌های تشدید کننده: ترکیبهای فسفر به شکل فسفیتها و تیوفسیتها در صنایع پلاستیک برای بهبود پایداری رنگ و افزایش پایداری در برابر عوامل خارجی مورد استفاده قرار می‌گیرند. شرایط خارجی، دمای محیط و آفتاب است. برای محافظت در برابر گرما و آفتاب ترکیبات گوگرد به تنهایی کافی نیستند. چون در دماهای بالا، مکانهای فعال، یعنی SO<sub>2</sub>، به وجود می‌آید. به علاوه، پیوند S-S تمایل به نورکافت (فتولیز) دارد و در حضور اکسیژن جذب انتقال بار نشان می‌دهد [16].

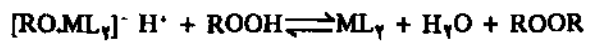
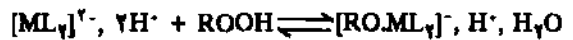
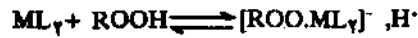
مکانیسم زیر توسط آریوزف و میکائیلیس [3] برای تجزیه ROOH در حلال CCl<sub>4</sub> پیشنهاد شده است:



پایداری رنگ که به وسیله فسفیتها انجام می‌گیرد را می‌توان با کاهش دی سولفیدها و پلی سولفیدها انجام داد.



کمپلکسهای فلزی گوگرددار با مکانیسم دیگری عمل می‌کنند. در این مسیر کمپلکسهای یونی و خشی، که یک زوج اکسایش و کاهش را تشکیل می‌دهند، هر دو از تجزیه کنندگان فعال هیدروپروکسید می‌باشند. واکنشهای زیر در به حساب آوردن فعالیت کاتالیزوری ML<sub>2</sub>، مکانیسم قابل قبولی است. در این واکنشها L لیگاند را نشان می‌دهد [16].



نیکل (N- بوتیل دی تیوکاربامات) با مکانیسم متفاوتی ROOH را تجزیه می‌کند.

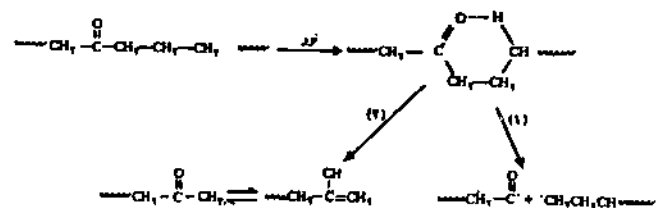
نقش تابش UV در شروع تخریب پلیمر و پایداری در برابر آن

بیشتر پلیمرها نمی‌توانند طول موجهای کوتاهتر نور و کمتر از ۲۸۵nm را جذب کنند. با وجود این حضور ناخالصیهای جاذب نور و مقادیر ناچیز فلزات و محصولات فرایندهای تجاری، نور اکسایش (photooxidation) پلیمرهایی چون پلی اتیلن و پلی پروپیلن توسط طول موجهای کوتاه را سبب می‌شوند. در جدول ۱ مهمترین آغازگرهای نور تخریب پلی الکنها، ارائه شده است.

جدول ۱ - مهمترین آغازگرهای نور اکسایش پلی الکنها [19]

| مرحله               | آغازگرهای نور اکسایش   |
|---------------------|--|
| تولید پلیمر         | سیر نشدگی - یون فلزات واسطه موجود به صورت باقیمانده‌های کاتالیزور - ترکیبهای کربونیل و هیدروپروکسیدهای تشکیل شده به وسیله اکسایش عارضی (adventitious oxidation)  |
| فراورش و ساخت محصول | ترکیبهای کربونیل و هیدروپروکسیدهای تشکیل شده در اکسایش فرادما - یونهای فلزی رابطه حاصل از ماشینکاری و اجزای آمیزه  |
| عوامل محیطی         | ترکیبهای آروماتیک چند هسته‌ای حاصل از آلودگیهای جوی - ترکیبهای کربونیل به دست آمده از نورکافت هیدروپروکسیدها - سیرنشدگی توسط نورکافت کنونها - اکسیژن یکتایی (singlet) و هیدروپروکسیدهای به دست آمده توسط گرفتن انرژی ترازهای بالای کربونیل‌های سه تایی (triplet) به وسیله اکسیژن موجود در اتمسفر |

تخریب پلیمرهایی که در معرض نور قرار دارند، توسط مکانیسمهای نوریش (Norris) صورت می‌گیرد. در این مکانیسمها تنها نوع ۱ است که رادیکال آزاد می‌دهد و می‌تواند فرایند اکسایش را شروع کند [20, 21].



شرایط انتخاب پایدارکننده‌ها در برابر پرتوهای فرابنفش و ضد اکسندهای نوری به ترتیب زیر است:

الف - پایداری پایدارکننده‌ها و محصولات آنها در برابر نور: ویژگی اصلی یک پایدارکننده مؤثر آن است که خود و محصولات تبدیلی آن در حین فراورش به دست می‌آید و نیز محصولات نهایی که در معرض پرتوهای فرابنفش قرار می‌گیرند، تخریب نشده و به محصولات حساس کننده (sensitizer) تبدیل نشوند.

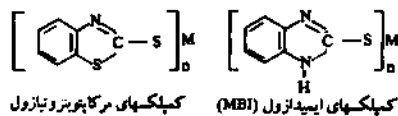
ب - ثابت بودن وزن پایدار کننده در طول عمر پلیمر: سیستم پایدارکننده باید قابلیت آن را داشته باشد که بدون کاهش وزن در اثر عوامل فیزیکی در طول عمر پلیمر درون آن باقی بماند. کاهش وزن پایدار کننده در طول عمر پلیمر، به ویژه در فیلمهای نازک و پلیمرهای مصرفی در بسته بندی، که در مجاورت روغن، آب و مواد غذایی قرار دارند، اهمیت پیدا می‌کند. کاهش مقدار پایدار کننده در ماتریس پلیمر را می‌توان با توجه به عوامل مختلفی چون توزیع، سازگاری، فراریت و سهولت مهاجرت پایدار کننده تخمین زد.

این پدیده عمدتاً به وسیله نفوذ کنترل می‌شود [22, 23].

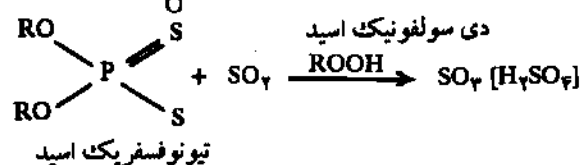
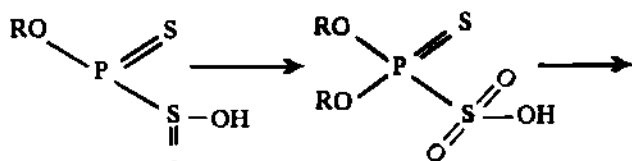
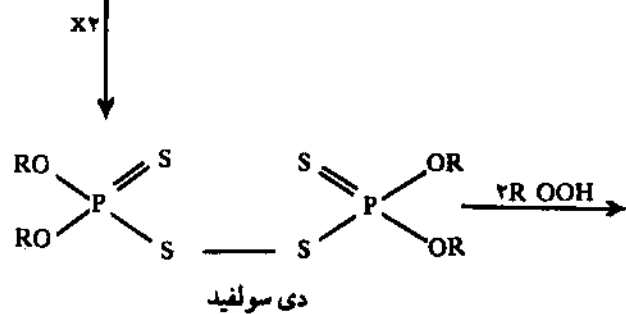
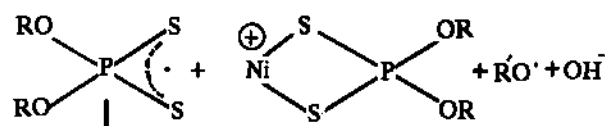
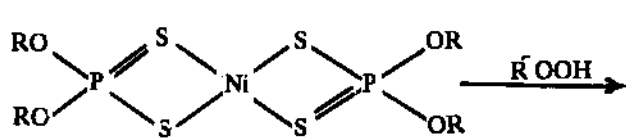
ج - گرما پایداری پایدارکننده‌ها و محصولات تبدیلی آنها: تغییرات دما در طول زمان روی کارایی نوراکسایش سیستم پایدار کننده اثر مستقیم دارد. در برخی موارد، محصولات تبدیلی بسیار فعالتر از پایدار کننده مادر افزوده شده به پلیمرند. اکسایش سریع پلیمر از نقطه‌ای شروع می‌شود که پایدار کننده مؤثر، کاملاً از آن خارج شده باشد. برخی از پایدار کننده‌هایی که کارایی آنها وابسته به محصولات تبدیلی است، عبارت‌اند از: آمینهای ممانت شده، عوامل کی‌لیت ساز (chelating agent) نیکل مانند اسیدهای دی تیوئیک، تیویس فتالاتها و هیدروکسیل بتزیل فسفوناتها و همچنین ۲ - هیدروکسی بتزوفنونهای استخلاف شده.

انواع ضد اکسندهای نوری پروکسیدی و مکانیسم عمل آنها: نابود کننده‌های پروکسید که در برابر نور مقاوم‌اند، می‌توانند پایدارکننده‌های خوبی در برابر پرتوهای فرابنفش باشند. عواملی که می‌توانند کاتالیزوری را در طی یک فرایند غیر رادیکالی، چه در هنگام فراورش و چه زیر تابش فرابنفش، تجزیه کنند، پایدارکننده‌های بالقوه‌ای در برابر فرابنفش می‌باشند. ترکیبهای گوگردار نیز از مهم‌ترین نور ضد اکسندهای پروکسیدی می‌باشند. کمپلکسهای فلزات واسطه دارای دست کم یک لیگاند گوگردار، مثل دی تیوکارباماتا، دی تیوفسفاتا و زانتاتا، مرکابتو بتزوتیازول (MBT) و کمپلکسهای ایمیدازول، در پلیمرها به مقیاس وسیعی به عنوان ضد اکسنده مصرف می‌شوند. معمولاً در مصنوعات پلیمری، در حضور این ترکیبات نمی‌توان هیدروپروکسیدهای پلیمری را تشخیص داد. این دسته از ضد اکسندها طیف مصرف وسیعی دارند. در ذوب پایداری (melt stabilization)، گرما پایداری (heat stabilization) و stabilizaton پایداری در برابر فرابنفش، اگر چه این پلیمرها مانند سایر گروه‌های پایدار کننده تجاری خاصیت تشدید کننده دارند، ولی می‌توان

آنها را به تنهایی برای پایدار کردن پلیمرها به کار برد.

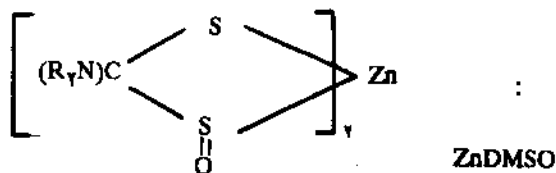


در جدول ۳ برخی از پایدارکننده‌ها در برابر پرتوهای فرابنفش و ضد اکسندهای نوری آورده شده است. مکانیسم عمل ضد اکسنده NiDRP به این ترتیب است:



واکنش دی تیولاتهای آهن با هیدروپروکسیدها بسیار شبیه واکنشهای مربوط به کمپلکسهای نیکل است. محصول تبدیلی در هر دو مورد دی سولفید است، ولی کمپلکسهای روی (Zn) رفتار کاملاً متفاوتی با یکدیگر دارند. مثلاً در روی دی تیوکاربامات (ZnDRC) هیچ گونه شاهدهی دال بر تشکیل دی سولفید وجود ندارد.

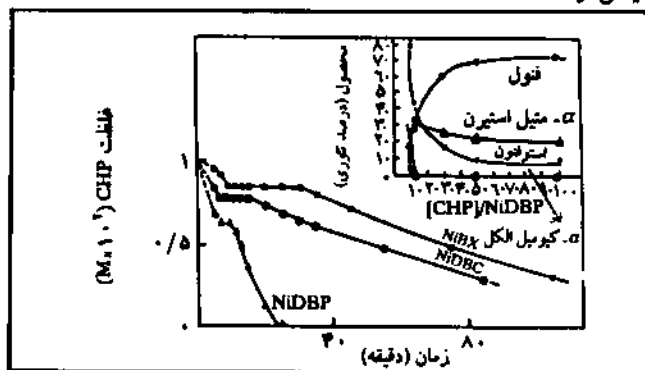
معلوم شده است که نخستین محصول اکسایش ZnDRC در واکنش با هیدروپروکسیدها، روی دی تیوپرکاربامات (ZnDMSO) به جای دی سولفید باشد [19].



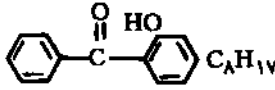
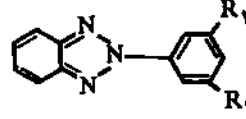
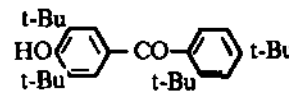
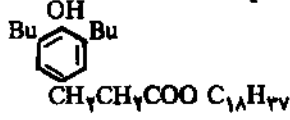
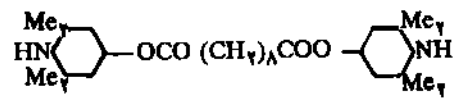
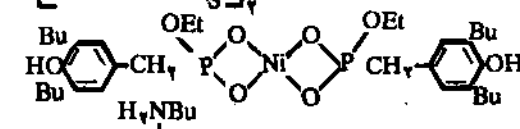
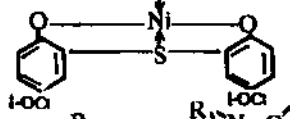
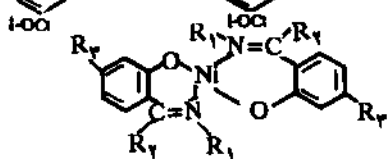
کمپلکسهای فلزی اسیدهای دی تیوئیک مثالی از نور ضد اکسندهای پروکسیدی هستند و نقش آنها به عنوان پایدارکننده پلیمرها مورد مطالعه وسیع قرار گرفته است [30-37]. یون فلزی در کارایی نهایی محصول نقش مهمی را بازی می‌کند. کمپلکسهای فلزات واسطه که نیکل، کبالت و مس دارند، در برابر فرابنفش بسیار مقاوم و نسبت به کمپلکسهای گروه II، مانند Zn، پایدارکننده‌های بهتری هستند. به علاوه، عمل پایدارکنندگی در برابر پرتوهای فرابنفش در کمپلکسهای نیکل چون NiDRC (Ni-diradicaldithio carbamate) وابستگی زیادی به غلظت دارد، پایدارکنندگی کمپلکسهای آهن نیز به غلظت وابسته است، ولی با کمپلکسهای نیکل این تفاوت را دارند که تنها در غلظتهای بالا به عنوان پایدارکننده عمل می‌کنند [25]. با وجود این، در غلظتهای کمتر، این مواد تخریب پلیمرهای حساس شده به نور را شروع می‌کنند، یعنی به جای آنکه پلیمر را در برابر تخریب محافظت کنند، به عمل تخریب کمک می‌کنند.

مکانیسم عمل دی تیولاتهای فلزی به عنوان ضد اکسندهای نوری: دی تیولاتهای فلزی نیز مشابه با سایر ترکیبهای گوگردار، هم به عنوان تخریب کننده هیدروپروکسید و هم جاذب رادیکال عمل می‌کنند. سهم نسبی این فرایندها در پایدارکنندگی ماهیت واسطه‌های موجود در حین عمل ضد اکسندهای به این عوامل وابسته است:

نوع کمپلکس فلزی، نسبت هیدروکسید به کمپلکس، نوع یون فلزی. در شکل ۲ چند منحنی تجزیه پروکسیدی مربوط به دی تیولات نیکل ارائه شده است.



شکل ۲ - تجزیه کیومن هیدروپروکسید cumene hydroperoxide (CHP) (M x 10<sup>-2</sup>)، در کلروبنزن در حضور دی تیولاتهای نیکل (M) دی تیوفسفات (Nickel dibutyl dithio phosphate) با CHP را در کلروبنزن در نسبتهای مولی مختلف [CHP]/[NiDBP] در ۱۱۰°C نشان می‌دهد [19].

| مکانیسم عمل                       | نام تجاری  | ساختار شیمیایی  |
|-----------------------------------|--|---|
| UVA, CB-D, Q                      | سیازورب (cyasorb)<br>UV531<br>(HOBP)                                 | جاذبه‌های UV تجاری:<br>                 |
| UVA, CB-D, Q                      | تین یوین ۳۲۷ (tinuvin)<br>R <sub>۱</sub> = Bu<br>R <sub>۲</sub> = Bu |   |
| CB-D, UVA                         | تین یوین ۱۲۱   | <br>ضد اکسنده‌های نوری و تشدیدکننده‌ها: |
| CB-D (تنها با UVA تشدیدکننده است) | ایرگانوکس ۱۰۷۶   |   |
| PD-S (تنها با UVA تشدیدکننده است) | DLTP   | $(ROCOCH_2CH_2)_2 S$  |
| PD-S (تنها با UVA تشدیدکننده است) |  | $(C_6H_{11} \text{ (cyclohexane ring) } O)_P$   |
| CB-A/CB-D                         | تین یوین ۷۷۰   | <br>کمپلکسهای نیکل:                    |
| PD-C, UVA, CB-D, Q                | NiDRP  | $[ (RO)_2 P \text{ (cyclophosphorane ring) } Ni ]_P$  |
| PD-C, UVA, CB-D, Q                | NiDRC  | $[ R_2 NC \text{ (cyclophosphorane ring) } Ni ]_P$  |
| PD-C, UVA, CB-D, Q                | NiRX   | $[ RO C \text{ (cyclophosphorane ring) } Ni ]_P$  |
| CB-D, UVA, Q                      | ایرگاستاب ۲۰۰۲ (irgastab)  |                                       |
| CB-D, UVA, Q                      | سیازورب<br>UV1084  |                                       |
| UVA, PD-S                         | سالیسیل آلدهید<br>اکسیم  |                                       |

ماهیت فیزیکی اکسیژن یکتایی: یک مولکول اکسیژن در حالت عادی به صورت سه تایی  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  و در تراز بالای انرژی به صورت یکتایی  $O_2(^1\Delta_g \text{ یا } ^1\Sigma_g^+)$  وجود دارد. اکسیژن یکتایی همان آرایش الکترونی مولکول اکسیژن را دارد. اکسیژن یکتایی در هنگام تجزیه پروکسیدهای انتهای مولکول (endo-peroxide) آزاد می‌شود و می‌تواند دلیلی بر پدیده نشر به طریقه شیمیایی باشد [29].

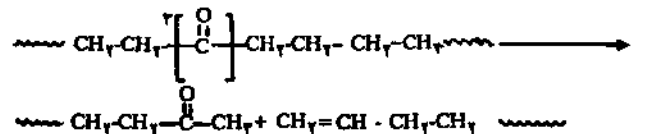
این پروکسیدهای دوسوی حلقه (trans annular) پایدار می‌توانند در حین نوراکسایش، هیدروکربنهایی چون ۹ و ۱۰-دی فنیل آنتراسن تشکیل دهند که با گرم کردن بعدی آنها تا  $80^\circ C$ ، اکسیژن یکتایی به وجود می‌آید. در چنین پروکسیدهایی، اکسیژن یکتایی در حالت یک "کمپلکس تماسی" (contact complex) پایدار می‌باشد.

طول عمر اکسیژن یکتایی در فاز گاز (در فشار کم) بسیار زیاد (تقریباً ۴۵ دقیقه) است. در حالت معمولی اکسیژن یکتایی طول عمر کمتری دارد و به سرعت توسط بخار آب فرونشاندن می‌شود. طول عمر اکسیژن یکتایی در آب (۲ میکرو ثانیه)، اختلاف زیادی با طول عمر آن (۲۰۰ میکرو ثانیه) در دی سولفید کربن دارد [29].

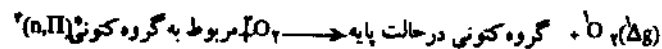
مکانیسم اکسایش توسط اکسیژن یکتایی و تجزیه پلیمرها:

الف - گروههای کربونیل، مثلاً در پلی اتیلن تجارتي، به وسیله تابش فرابنفش به ترازهای انرژی سه تایی می‌روند.

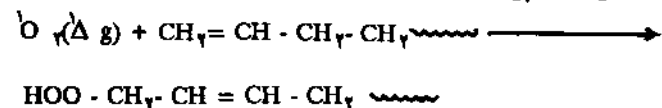
ب - بالا رفتن گروه کربونیل به تراز سه تایی می‌تواند با گسستن پیوندهای کربن - کربن توسط واکنش نوریش ۲ نیز انجام گیرد و موجب تخریب زنجیرهای پلیمر گردد.



ج - برخی گروههای کربونیل واقع در تراز سه تایی، انرژی خود را به اکسیژن مولکولی منتقل می‌کنند و اکسیژن یکتایی تشکیل می‌دهند:



د - اکسیژن یکتایی می‌تواند با گروههای کربونیل واکنش داده و تشکیل هیدروپروکسید دهد.



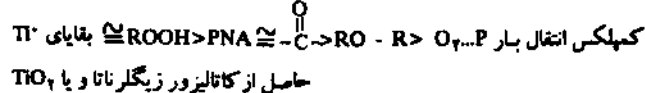
ه - تابش فرابنفش، گرم کردن می‌تواند گروههای هیدروپروکسید را تجزیه کند و رادیکال آزاد تشکیل دهد. تسهیم نامناسب درشت رادیکالها،

### کاهنده فعالیت یونهای فلزی

در استفاده عملی از محصولات پلیمری، واکنش بین فلزات یا ترکیبات فلزی با آنها اجتناب ناپذیر است و پایداری پلیمرها را اغلب می‌توان به وسیله این فلزات بهبود بخشید. در جدول ۴ نمونه‌هایی ارائه شده است.

نقش فلزات یا ترکیبات فلزی در تخریب پلیمرها بسیار پیچیده است و به وسیله عوامل مختلفی چون ماهیت پلیمر، شرایط محیطی که پلیمر در آن قرار دارد، نوع فلز و ظرفیت آن، آنیون یا لیگاند ترکیبات فلزی تحت تأثیر قرار می‌گیرد.

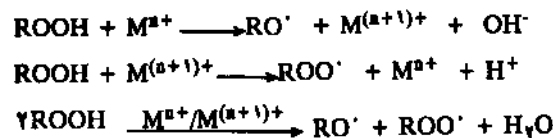
در میان ناخالصیهای مختلف که در تخریب مواد پلیمری مؤثرند، ناخالصیهای فلزی مشخصترین آثار را دارند. کارلسون و وایلز برای فیلم و الیاف پلی پروپیلن که قبلاً زیر تابش فرابنفش قرار نگرفته‌اند و عاری از رنگ و رنگدانه‌های افزودنی می‌باشند، گزارش کرده‌اند [38] که اهمیت آغازگرهای نوری به ترتیب زیر کاهش پیدا می‌کند:



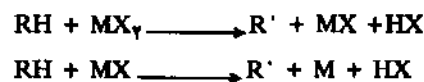
PNAها آروماتیکهای چند هسته‌ای حاصل از احتراق و پیرولیز سوختها و روغنهای روان کننده‌اند که به وسیله پلیمر جذب می‌شوند. P همان پلیمر است.

عملکردهای ممکن ترکیبهای فلزی به عنوان شتاب دهنده:

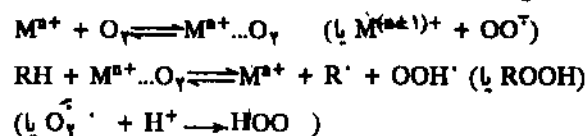
الف - تخریب کاتالیزوری هیدروپروکسیدها: یکی از کارهای مهم ترکیبات فلزی، تسریع شکستن هیدروپروکسیدها به رادیکالهای آزاد است، به این ترتیب واکنشهای رادیکالی را شتاب می‌دهند:



ب - واکنش مستقیم با ماده مورد نظر: واکنش مستقیم یک ترکیب فلزی با پلیمر مورد نظر، در مرحله اول تخریب، رادیکال آزاد تولید می‌کند.

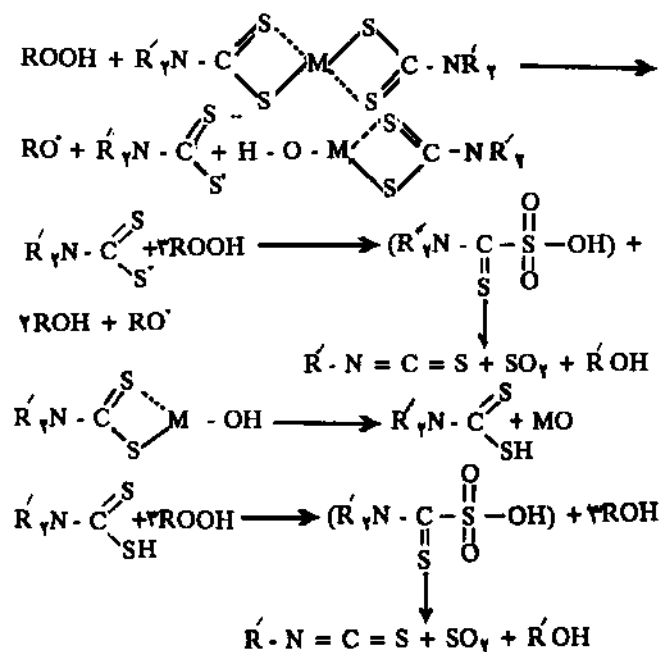


ج - فعالسازی اکسیژن: واکنش یک فلز واسطه با اکسیژن می‌تواند موجب تشکیل یک کمپلکس انتقال بار یا اکسیژن فعال شود که این اجزاء با پلیمر واکنش میدهند.





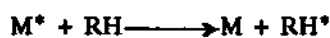
| پلیمرهای آلی   | فلزات یا ترکیبات فلزی   | برهم کنش   |  |
|--|---|--|--|
|  |   | نمونه  | مشکلات   |
| کالاهای پلیمری پر حجم:<br>(لاستیک، پلاستیک، محصولات لیفی)<br><br>مواد ساختاری:<br>تابلو، الوار، ورقه، فیلم، منسوج، لوله و غیره.<br><br>منسوج لوله و غیره<br>مواد مورد استفاده عملی:<br>کالاهای پزشکی، ابزار آلات الکترونیکی (غشاهای رساناها و غیره)<br>عوامل مؤثر: وزن مولکولی نیروی بین مولکولی (الیاف < پلاستیک < لاستیک)<br>ساختمان شیمیایی (قطبی، ناقطبی، سخت، انعطاف پذیر)<br>جهتگیری<br>قابلیت تبلور<br>نظم فضایی و غیره | کالاهای فلزی پر حجم:<br>مواد ساختاری<br>مواد عمل کننده<br><br>مواد ریز:<br>الیاف، پرک، پودر<br><br>مواد بسیار ریز<br><br>مواد بسیار بسیار ریز:<br>ذرات فراریز (واکنش شیمیایی)<br><br>ترکیبات فلزی<br>(ترکیبات آلی فلزی) | پوشش سطح:<br>سیم کابل: عایق کاری لوله‌های دود کننده (فرون): آدیباتیک<br>لوله فولادی: پوشش (ضد زنگ)<br><br>کامپوزیت<br>فلز: پرکننده<br>پلیمر: ماتریس<br>(ظرفیت، عملکرد، دوام و پایداری)<br>ازدیاد سطح<br>ازدیاد فعالیت<br><br>ناخالصیها: (باایمانده‌های کاتالیست)<br><br>افزودنیها: رنگدانه‌ها و غیره | تخریب در اثر عوامل محیطی:<br>(هوازدگی)<br>مسئله بین سطحی<br>ویر آمدن ماده پوشش دهنده<br>تخریب کاتالیز شده به وسیله فلز (گرما اکسایش کاتالیز شده با پلیکا)<br>تخریب نوری<br>تخریب شیمیایی<br>(لوله تماسی) و غیره<br>فراروش<br>کارایی و عملکرد آشکار<br>دوام (پایداری)<br><br>رفتار مایع<br>فعالیت کاتالیزوری<br><br>تخریب کاتالیزوری<br>(TiO <sub>2</sub> و غیره) |



د - نتیجه تجزیه یک ترکیب فلزی توسط یک منبع انرژی مثل نور، رادیکال فعالی است که به پلیمر حمله کند.

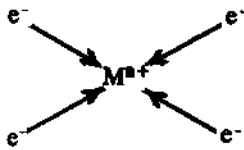


ه - حساس کردن به نور: انرژی ترکیبهای فلزی برانگیخته می‌تواند به پلیمر منتقل شود و یک واکنش زنجیری را شروع کند.

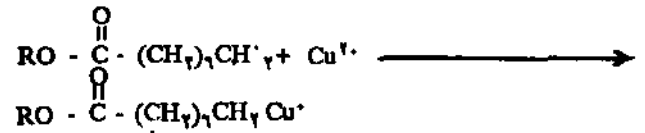


عملکردهای مختلف ترکیبهای فلزی به عنوان کند کننده:

الف - جذب هیدروپروکسیدها: این گروه از ترکیبهای فلزی به طور مؤثری هیدروپروکسیدها را به محصولات بی زیان تبدیل می‌کنند. نمونه‌ای از یک تجزیه کننده هیدروپروکسیدی، فلز (نیکل) آلکیل دی تیو کاربامات است که طبق واکنشهای زیر هیدروپروکسیدها را تجزیه می‌کند [29].

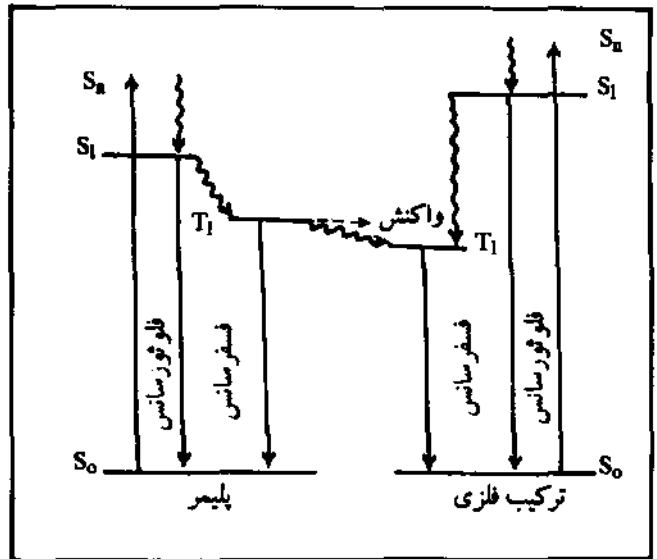


ب- جذب رادیکال آزاد: واکنش مستقیم ترکیبات فلزی با رادیکال آزاد از ادامه رشد زنجیر جلوگیری می کند [40] مثلا در مورد  $Cu^{2+}$  داریم:



ج- پوشاندن یا جذب تابش: یک ترکیب فلزی می تواند از نفوذ تابش فرابنفش به داخل پلیمر جلوگیری کند یعنی اثر پوششی (screening) داشته باشد یا تابش را جذب کند.

د- گرفتن انرژی ترانزهای بالای پلیمر (فروپاشیدن پلیمر): انرژی حالت برانگیخته پلیمر می تواند به یک ترکیب فلزی انتقال یابد و سپس به صورت انواع مختلف تابش منتشر شود (شکل ۳).



شکل ۳- گرفتن انرژی حالت برانگیخته توسط یک ترکیب فلزی [39] در شکل S نماینده ترانزهای مختلف یکسانی و T ترانز سه تایی است.

از پارامترهای مؤثر روی توان کاهنده فعالیت یون فلزی می توان به موارد زیر اشاره کرد:

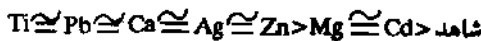
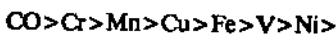
الف- نوع کاهنده فعالیت: همان طور که اشاره شد از ترکیبی که الکترون آزاد دارد استفاده می شود تا بتواند اوربیتالهای خالی یون فلزی را پر کند و فعالیت آن را کم کند. هر چه قدرت الکترون دهنده بیشتر باشد پایداری کمپلکس بیشتر است و قدرت پایدار کنندگی و بازدهی ماده پایدار کننده افزایش پیدا می کند. اگر کمپلکس ناپایدار باشد، در برابر نور و گرما، بازدهی پایدار کننده کم خواهد شد.

ب- تعداد اتصالاتی که ترکیب کاهنده فعالیت می تواند با  $M^{n+}$  ایجاد کند: هر چه بیشتر باشد قدرت پایدار کنندگی بیشتری خواهد داشت.

ج- اندازه کمپلکس: هر چه بزرگتر باشد میزان پایداری بیشتر است.

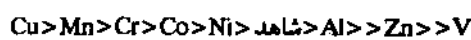
د- نوع فلز  $M^{n+}$ : برخی مواد برای فلزات خاصی به عنوان کاهنده فعالیت و برای فلزات دیگر به عنوان حساس کننده عمل می کنند. برای آزمایش اثر هر نوع فلز روی تخریب پلیمرها، استفاده از ترکیبات فلزی دارای لیگاند مشابه ضروری است. سرعت جذب اکسیژن و انرژی فعالسازی به شدت زیر تأثیر نوع فلز قرار دارد. هر چه قدرت جذب اکسیژن کمتر باشد پایدار کنندگی بیشتر است.

ترتیب کاهش اثر کاتالیزوری نمکهای فلزی استتاریک اسید روی تخریب پلیمرها به شرح زیر است:



در اینجا منظور از شاهد، پلیمری است که بدون داشتن این ترکیبها تخریب می شود. منحنیهای سرعت جذب اکسیژن در حضور استتاریکهای فلزی مختلف در شکل ۴ و ۵ ارائه شده است.

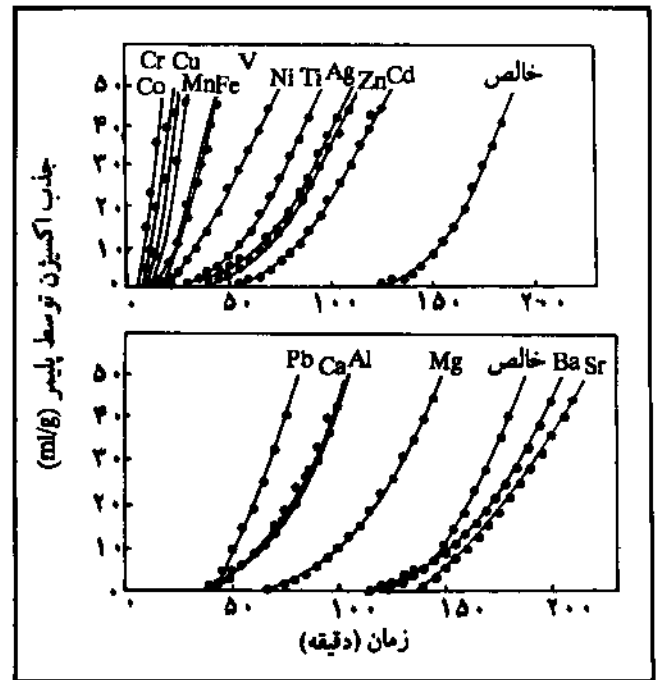
رفتار گرما اکسایشی (thermo oxidation) محلول پلی پروپیلن که دارای استتاریکهای فلزی مختلف است، کاملاً با حالت جامد فرق می کند و ترتیب کاهش اثر استتاریکهای فلزی در مرحله اول اکسایش پلیمر به شرح زیر است:



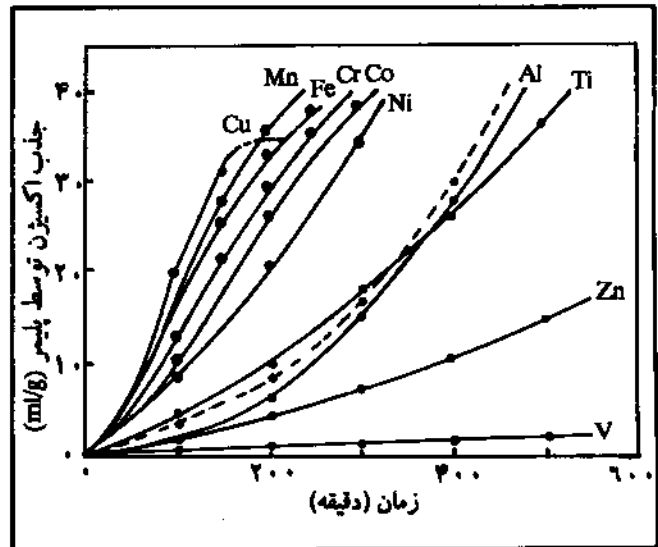
فعالیت کاتالیزوری ترکیبات فلزی به شدت زیر تأثیر والانس یون فلز قرار دارد و به طور کلی هر چه والانس فلزی بیشتر باشد، فعالیت کاتالیزوری بیشتر است.

کاهنده فعالیت یونهای فلزی: برای کاستن فعالیت یون فلز چند والانسی از موادی استفاده می شود که یون را کمپلکس می کنند. یون  $M^{n+}$  در یک واکنش اکسایش - کاهش ROOH را به رادیکال تبدیل می کند که علت آن وجود اوربیتالهای خالی در  $M^{n+}$  است. در کمپلکس، این اوربیتالها درگیر می شوند و نمی توانند در واکنش اکسایش - کاهش گروه هیدروپروکسیدی شرکت کنند. عوامل کمپلکس کننده گروههای دارای الکترونهای آزاد داشته تا آنها را به اوربیتالهای خالی  $M^{n+}$  بفرستند و فعالیت یونهای فلزی را کم کنند.

| ترکیب | علامت تجارتي           |
|-------|------------------------|
|       | CDA-1                  |
|       | (CDA-1) <sub>2</sub>   |
|       | (CDA-1) <sub>oct</sub> |
|       | (CDA-1)A               |
|       | (CDA-1)OR              |
|       | (CDA-1)NR              |
|       | CDA-3                  |
|       | (CDA-3) <sub>2</sub>   |
|       | CDA-6                  |



شکل ۳- منحنیهای جذب اکسیژن در حضور استاراتهای فلزی مختلف در دمای ۱۲۵°C پودر پلی پروپیلن، مقدار هر نمک در پلی پروپیلن ۵/۰٪ وزنی است [39].



شکل ۵- منحنیهای جذب اکسیژن توسط پلی پروپیلن در محلول تری کلروبنزن در حضور استاراتهای فلزی مختلف، دما ۱۲۵°C، غلظت پلیمر ۲/۳AM و غلظت فلز ۰/۰۰۰۷VM است [39].

میناگاو و همکارانش [42] اثر عوامل کی لیت ساز، روی تخریب گرما اکسایشی پلی پروپیلن را که توسط مس شتاب می‌یابد مورد بررسی قرار داده‌اند. در جدول ۵ برخی کاهنده‌های فعالیت دارای یون مس ارائه شده است [42].

- [4] Backstrom, M.L.J. (1934), Z.Physik, Chem, B25, 99.
- [5] Robertson, A. and Waters, W.A. (1948), J.Chem.Soc., 1974 (1948), Trans, Faraday Soc., 42, 201.
- [6] Rust, F.F. (1953), J.Am.Chem.Soc., 79, 4000.
- [7] Mill, T. and Montorsi, G (1973), Int.J.Chem.Kin., 5, 119.
- [8] Allara, D.L., Edelson, D. and Irwin, K.C. (1971), Int.J. Chem.Kin, 4, 345.
- [9] Goddu, R.F. (1960), Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation, Vol.I (ed.C.N.Relly), Inter Science, New York, P.406.
- [10] Pimental, G.C. and Mc Clellan, A.L. (1960), The Hydrogen Bond, W.M. Freeman and Co., San Francisco, P.101.
- [11] Bateman, L. and Hagrove, K.R. (1954), Proc.Roy.Soc., A224, 389, 399.
- [12] Bateman, L., Cunneen, J.I. and Ford, J. (1956), J.Chem. Soc., 3056.
- [13] Hagrove, K.R. (1956), Proc.Roy.Soc., A235, 55.
- [14] G.G.Knapp and H.D.Orlaff, Ind.Eng.Chem., 53, 63 (1961).
- [15] C.R.H.I.Degange, Pure Appl.Chem., 55, 1637 (1983).
- [16] Chien, J.C.W. (1965), J.Phys.Chem., 69, 4317.
- [17] Walling, C. and Pearson, M.S. (1965), J.Am.Chem.Soc., 86, 2262.
- [18] Walling, C., Basedon, O.H. and Savas, E.S. (1960), *ibid.*, 82, 2181.
- [19] S.Al.Malayka, "Comprehensive Polymer Science", Vol.6.
- [20] G.Scott, ACS Symp.Ser., 1976, 25, 340.
- [21] D.J. Carlsson, A.Garton and D.M. Wiles, Macromolecules, 1976, 9, 695.
- [22] N.C.Billingham and P.D. Calvert, 'Development in Polymer Stabilization-3', ed. G.Scott, Applied Science Publishers, London, 1980, Chap.5.
- [23] N.C.Billingham, P.Prentice and T.J. Walker, J.Polym.Sci. Polym.Symp., 1976, 57, 287.
- [24] K.B.Chakrabarty, W.R.Poynor and G.Scott, Plast.Rubber Process, Appl., 1983, 3, 59.
- [25] S.Al.Malayka, A.Marogi and G.Scott, J.Appl.Polym.Sci. 1986, 31, 685, Polym.Degrad.Stab., 1987, 18, 89.
- [26] S.Al.Malayka, A.Marogi and G.Scott, Polym.Degrad.Stab.,

در این مقاله درباره اثر عوامل تخریب کننده مختلف بر پلیمرها و روشهای جلوگیری از آن بحث شد. در کل چهار نوع تخریب مورد بررسی قرار گرفت که عبارتند از: تخریب توسط هیدروپروکسیدها، تابش فرابنفش، نور اکسایش توسط اکسیژن یکنایی و یونهای فلزی باقیمانده در پلیمر که نتیجه واکنش روی کاتالیزورهای فلزی مثل زیگلر ناتا یا حاصل از هر محیط دیگری هستند که بتواند یون فلزی را وارد پلیمر کند. این عوامل در پلیمر گروههای رادیکالی به وجود می آورند که می تواند موجب تخریب پلیمر شوند. پایدار کنندههایی که این رادیکالها را از بین می برند نیز به چهار گروه تقسیم می شوند. نخستین گروه، تجزیه کنندههای هیدروپروکسیدی هستند که رادیکالهای هیدروپروکسید به وجود آمده در پلیمر را با مکانیسمهای غیر رادیکالی از بین می برند. گروه دوم، جذب نور فرابنفش هستند. این پایدارکنندهها انرژی نور فرابنفش را سریعتر از پلیمر جذب کرده صرف تغییر در ساختار داخلی خود می کنند و مانع از شکسته شدن پیوندهای ساختاری و تولید رادیکال آزاد می شوند. گروه سوم انرژی ترلزهای بالای اکسیژن یا پلیمر را جذب می کنند. پلیمر وقتی انرژی جذب کند، از حالت پایه خود به ترازهای انرژی بالاتر می رود که موجب حساس شدن آن به تخریب می گردد. اکسیژن نیز وقتی به ترازهای بالای انرژی می رود، ماهیت رادیکالی پیدا کرده و می تواند با پلیمر رادیکال آزاد تولید کند. با جذب این انرژی می توان آنها را به حالت پایه بازگرداند و مانعی در مقابل تولید رادیکال آزاد به وجود آورد. به این پایدار کنندهها، فرونشاندنده گفته می شود. گروه آخر پایدار کنندههایی هستند که با فرستادن الکترون به سمت یونهای فلزی اوربیتالهای آزادشان را اشغال کرده فعالیت آنها را کم می کنند. این نوع پایدار کنندهها، کاهشده فعالیت یون فلزی نام دارند.

آشنایی با مکانیسم انواع تخریب، این امکان را به وجود می آورد تا با توجه به محیطی که پلیمر در آن قرار می گیرد و با در نظر گرفتن حساسیت کاری که انجام می دهد، از ممانعت کننده یا سیستم ممانعت کننده مناسب برای طولانی کردن عمر آن استفاده کرد. بدین ترتیب با صرف هزینه کم می توان کارایی بیشتری را از قطعه پلیمری دریافت کرد.

## مراجع

- [1] S.Al.Malayka in "History of Polymer Composites", ed. R.B.Seymour and R.D.Deanin, VNU Science Press Netherlands, 1987, P.223.
- [2] G.Scott, Br.Polym.J., (1983), 15, 208, "Recent Trends in the Stabilization of Polymers.
- [3] Geusken, (ed), "Polymer Degradation and Stability", Chap.5.

ژاکوب هندریکو وانتهوف در سال ۱۸۵۲ در هلند متولد شد. وی خیلی زود به علم شیمی علاقه‌مند گردید و برخلاف پدرش که یک پزشک بود، در مدرسه پلی تکنیک به تحصیل پرداخت و برای ادامه تحصیل به آلمان و سپس به پاریس رفت. در سال ۱۸۷۴ دکترای خود را از دانشگاه یوترچ دریافت کرد.

درست قبل از دریافت دکترای خود، مقاله‌ای علمی در ارتباط با فعالیت نوری برخی ترکیبات آلی منتشر کرد. به طور مختصر این فعالیت نوری ترکیبات آلی را می‌توان با مراجعه به دو شکل ساختاری تارتاریک اسید توصیف کرد. این دو ساختار فرمول شیمیایی یکسانی دارند ولی محلولهای یکی پرتو نور قطبیده را به چپ و دیگری به راست می‌چرخاند. سالها قبل پاستور موفق به مشاهده این پدیده شد. وی پیشنهاد کرده بود که این ماده در واقع از بلورهای که تصویر آینه‌ای یکدیگرند تشکیل شده است. ولی به نظر می‌رسد که این تفسیر کاربردی برای ترکیبات درون حلالها نداشته باشد. نقش وانتهوف توصیف تقارن، نه در بلورها بلکه در مولکولها بود. وی نشان داد که چگونه می‌توان احتمال وجود اتم کربنی با چهار پیوند را در نظر گرفت که نه تنها در یک صفحه قرار ندارند، بلکه در راستای زوایای یک چهار وجهی واقع‌اند. به این ترتیب اتم کربن یک شکل سه بعدی پیدا می‌کند و پیوند شدن انواع متفاوت گروههای شیمیایی، ترکیبات و گروههای نامتقارن را به وجود می‌آورد.

وانتهوف مدرس شیمی در دانشگاه یوترچ شد و از آنجا به دانشگاه آمستردام رفت و سرانجام فعالیتهای خود را در دانشگاه برلین به پایان رساند که در آنجا از سال ۱۸۹۶ تا ۱۹۱۱ به تدریس و تحصیل مشغول بود. در سال ۱۹۰۱ به واسطه کارهایش در ارتباط با محلولها جایزه نوبل شیمی را دریافت کرد. مطالعه محلولها در واقع در دوران دوم زندگی علمی وی، به انجام رسید، یعنی زمانی که در زمینه شیمی فیزیک فعالیت می‌کرد. شاید بتوان گفت که در دوران اول زندگی علمی، وی یک متخصص شیمی آلی بوده است. نتایج پژوهشهایش در ترمودینامیک شیمیایی در مقاله‌ای به عنوان "مطالعات دینامیک شیمیایی" منتشر شد. کارهای وانتهوف روی نظریه محلولها، بخش عمده پژوهشهای خلاق وی را در زمینه شیمی فیزیک تشکیل می‌داد. وی موفق به نشان دادن این موضوع شد که در یک محلول بسیار رقیق، قانون گازها برای مولکولها صادق است. قبل از انتشار کارهای وی در این زمینه شیمیادانان اطلاعات کمی درباره رفتار مولکولها در محلولها داشتند و وانتهوف توانست پاسخ بسیاری از سوالات را روشن کند. وی در سال ۱۹۱۱ درگذشت.

Encyclopedia of World Biography (1973)

Vol.11

1985, 10, 237.

- [27]S.Al.Malayka and G.Scott, Eur.Polym.J., 1980, 16, 503.
- [28]S.Al.Malayka, A.Marogi and G.Scott, J.Appl.Polym.Sci., 1987, 33, 1455.
- [29]Ranbey, Rabek, "Photo Degradation, Photo-Oxidation and Photo Stabilization of Polymers", ed., Chap.5, P.254.
- [30]S.Al.Malayka, Br.Polym.J., 1984, 16, 301.
- [31]S.Al.Malayka, K.B.Chakrabarty and G.Scott, "Development in Polymer Stabilization-6", ed.G.Scott, Applied Science Publishers, London, 1983, Chap.3.
- [32]S.K.Ivanov, "Developments in Polymer Stabilization-6", ed.G.Scott, Applied Sci. Publishers, London, 1983, Chap.3.
- [33]H.S.Laver, "Developments in Polymer Stabilization-1", ed.G.Scott, Applied Science Publication, London, 1979, Chap.5.
- [34]D.J.Carlson and D.M.Wiles, J.Macromol.Sci., Macromol. Chem., 1976, C14, 65, 155.
- [35]S.Al.Malayka, A.Marogi and G.Scott, J.Appl.Polym.Sci., 1985, 30, 789.
- [36]S.Al.Malayka, A.Marogi and G.Scott, Polymer Degrad. Stab., 1985, 10, 237.
- [37]S.Al.Malayka and G.Scott, Eur.Polym.J., 1980, 16, 503.
- [38]D.J.Carlson and D.M.Wiles, J.Macromol.Sci.Chem.Rev., C14, 65 (1976); C14, 155 (1976).
- [39]Z.Osawa, Polymer Deg.Stab., 1988, 20, 203.
- [40]F.Rasti and G.Scott, Eur.Poly.J., 16, 1153 (1980).
- [41]Z.Osawa, T.Shibamiya and K.Matsuzaki, Kogyo Kagakee (Japan), 552 (1968).
- [42]M.Minagawa, M.Akutsu and N.Kubota, Tech.Pap.Annual Tech.Conf. (Soc.Plust.Eng.), USA, 20, 328 (1976).