



مروری بر پایداری نوری پلیمر پی وی سی

چکیده

علم پلیمر، مواد جدید را برای کاربردهای جدید معرفی می‌کند، موفقیت این علم در مواردی مانند پی وی سی، پلی اتیلن، پلی پروپیلن و پلی استر که در حجم زیاد و در همه نقاط جهان استفاده می‌شود، آشکار می‌باشد. مشخص شده است که UVR نور خورشید (طول موج بین ۲۸۰ تا ۴۰۰ نانومتر) فاکتور مهمی در تخریب نوری برخی مواد پلیمری می‌باشد. تابش UV سبب تخریب نوری اکسایشی می‌شود که منجر به شکستن زنجیر پلیمری و تولید رادیکال آزاد شده که منجر به کاهش وزن مولکولی و تخریب خواص مکانیکی می‌گردد. در راستای حفاظت در برابر اثرات تخریب UVR بر روی پلیمر، افزودن جذب کننده های نوری UV، فرونشاندن حالت برانگیخته و پایدارکننده نوری آمینی با ممانعت فضایی، تخریب کننده هیدروپراکساید، جاروب کننده رادیکالی، رنگدانه ها، فیلرها و آنتی اکسیدانت ها اثر گذار بوده و در عمل راه حل مناسبی می باشند. این مطالعه، تخریب حرارتی و نوری PVC را مورد بررسی قرار داده است و همچنین مکان هایی که تخریب حرارتی از آن ها آغاز شده، مکانیزم تخریب نوری، تغییر رنگ PVC با حرارت و نور و اثر پایدارکننده بر روی تخریب را مورد بررسی قرار خواهد داد.

مترجم



مهندس پریسا جهانمرد

شرکت داراکار

۱. معرفی

همه پلیمرهای تجاری آلی وقتی در معرض نور خورشید قرار می‌گیرند تجزیه می‌شوند. اگرچه میزان حساسیت آن‌ها در برابر اکسیداسیون نوری بسیار متفاوت می‌باشد. این موضوع معمولاً ناشی از جذب طول موج‌های نزدیک اشعه UV می‌باشد که منجر به واکنش و شکست باندها همراه با کاهش خواص فیزیکی و تغییر رنگ می‌باشد. اثرات منفی نور خورشید بر محصولات پلیمری، میزان جذابیت و تمایل به استفاده از محصولات پلاستیکی در محیط‌هایی که در معرض نور خورشید خواهند بود را کم کرده است. اشعه UV می‌تواند پیوندهای شیمیایی در پلیمر را بشکند و از این رو؛ تجزیه نوری سبب تجزیه، سفید شدن، تغییر رنگ و کاهش خواص فیزیکی می‌گردد. PVC یکی از گسترده‌ترین مواد ترموپلاستیکی در جهان می‌باشد که دلیل آن خواص با ارزش، گستره کاربرد و مقاومت شیمیایی بالا و هزینه کم آن می‌باشد. در طول فرآیند تولید، انبار و مصرف، اگر پی وی سی در حضور اکسیژن در دمای بالا و تحت تنش‌های مکانیکی زیاد و نور UV قرار گیرد، تجزیه می‌شود. تجزیه شدن پلیمر با حذف متوالی هیدروژن کلرید^۱، دهیدروژن کلریداسیون^۲ نامیده می‌شود؛ که سبب تغییر رنگ و تخریب خواص مکانیکی و کاهش مقاومت شیمیایی می‌گردد.

از آنجا که در کاربردهای تجاری تمایل به استفاده از ماکرومولکول‌ها به طور گسترده‌ای در حال افزایش می‌باشند، در حال حاضر علاقه زیادی به بررسی موارد تخریب اکسیداسیون نوری مواد پلیمری وجود دارد. تقریباً همه پلیمرهای مصنوعی، برای از بین بردن اثرات منفی نور خورشید، به پایدارکننده نیاز دارند. با گسترش رزین‌های مصنوعی، ضروری است تا به دنبال راهکارهایی بود تا تخریب‌ها و آسیب‌هایی که با عوامل محیطی مثل نور، هوا و حرارت ایجاد می‌شود را یا به طور کامل از بین برد و یا کاهش داد. این هدف با افزودن مواد شیمیایی خاص، پایدارکننده‌های نوری یا پایدارکننده‌های UV صورت می‌گیرد که برای استفاده از هر کدام بایستی ماهیت رزین و کاربرد آن مورد توجه قرار گیرد. با روش‌های متعددی می‌توان پایداری نوری پلیمر را افزایش داد. همچنین سیستم‌های پایدارکننده زیر نیز بسته به عملکرد پایدارکننده می‌توانند گسترش یابند:

(۱) غربال کننده های نوری^۳

(۲) جذب کننده های UV^۴

(۳) فرونشاندن حالت برانگیختگی^۵

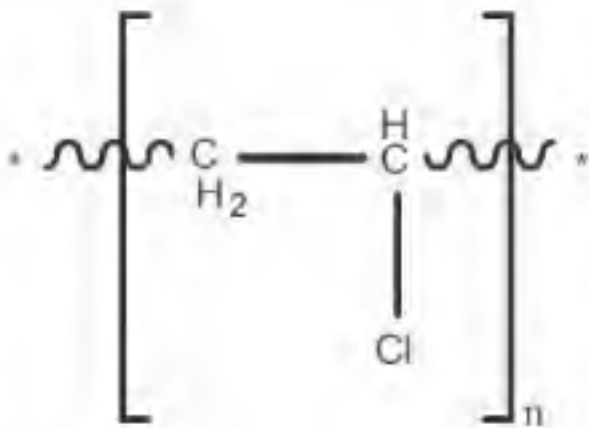
(۴) تجزیه کننده پر اکسیدی^۶

(۵) جاروب کننده رادیکال های آزاد^۷

که در بین موارد بالا، موارد ۳ تا ۵ عموماً بیشترین اثر را دارند.

1- Hydrogen chloride (HCl)
2-Dehydrochlorination
3-Light screeners
4-UV absorbers
5-Excited state quenchers
6-Peroxide decomposers
7-Free radical scavengers

۲. پی وی سی



شکل ۱- واحد تکرار شونده پلیمر پی وی سی

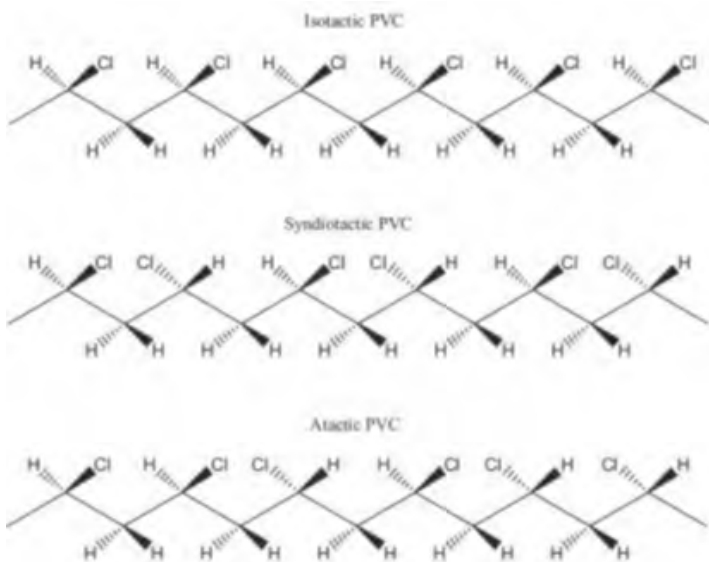
پلی وینیل کلراید^۸ که به طور اختصار پی وی سی نامیده می شود، یکی از پلاستیک های پر کاربرد می باشد (شکل ۱). رزین PVC پس از PE، دومین رزین از نظر میزان حجم مصرفی در جهان می باشد که در موارد صنعتی شامل معماری، الکترونیک، شیمیایی، بسته بندی و حمل و نقل به کار می رود.

۲. پی وی سی و توسعه های بعدی

پلیمریزاسیون مونومر^۹ VCM از سال ۱۸۷۲ شناخته شد. Bauman اولین فردی بود که به طور اتفاقی PVC تولید کرد. Bauman را در مقابل نور خورشید قرار داد و ماده جامد سفیدرنگی بدست آورد که تا دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد تخریب نمی شد. PVC به مدت ۸۰ سال است که به صورت تجاری تولید می شود. اولین بار در آلمان و آمریکا در اوایل دهه ۳۰ به صورت تجاری تولید شد (به میزان کم و در انواع مختلفی از محصولات)، اما در سال های جنگ (سال های ۱۹۳۹ تا ۱۹۴۵) بود که به میزان گسترده تولید شد. زمانی که پی وی سی با مواد آلی مشخص مایع (پلاستی سایزر) مخلوط شد و مشخص شد که می تواند به عنوان ماده ای با انعطاف بالا نیز کاربرد داشته باشد؛ کاربردهای گسترده آن به عنوان جانشین لاستیک آغاز شد، به خصوص در کشورهایی که دسترسی به منابع طبیعی لاستیک ممنوع شده بود. در اوایل دهه شصت نیز تولید و مصرف PVC سخت به طور قابل توجهی افزایش یافت.

۴. نظم و ترتیب فضایی^{۱۰} در پی وی سی

نظم و ترتیب یا تاکتیک^{۱۱}، به قرارگیری فضایی ایزومرهای پلیمر وینیل بر می گردد و نحوه آرایش جانبی گروه های پیرامون حلقه های نامتقارن واحدهای تکراری وینیل (CH₂-CHR) را توصیف می کند. متعاقباً، سه شکل متفاوت از زنجیره های پلیمری در ترموپلاستیک ها وجود دارد. اتاکتیک^{۱۲}، ایزوتاکتیک^{۱۳} و سیندیوتاکتیک^{۱۴}. شکل ۲، نظم و آرایش منظم گروه های فرعی Cl را در PVC نشان می دهد. در ایزوتاکتیک، همه گروه های جانبی در یک سمت حلقه پلیمری می باشند. در سیندیوتاکتیک، گروه های جانبی به طور منظم به صورت یک در میان در یکی از سمت های حلقه قرار می-گیرد و در اتاکتیک، گروه های جانبی به صورت رندم در هریک از طرف های حلقه اصلی زنجیر قرار دارند.

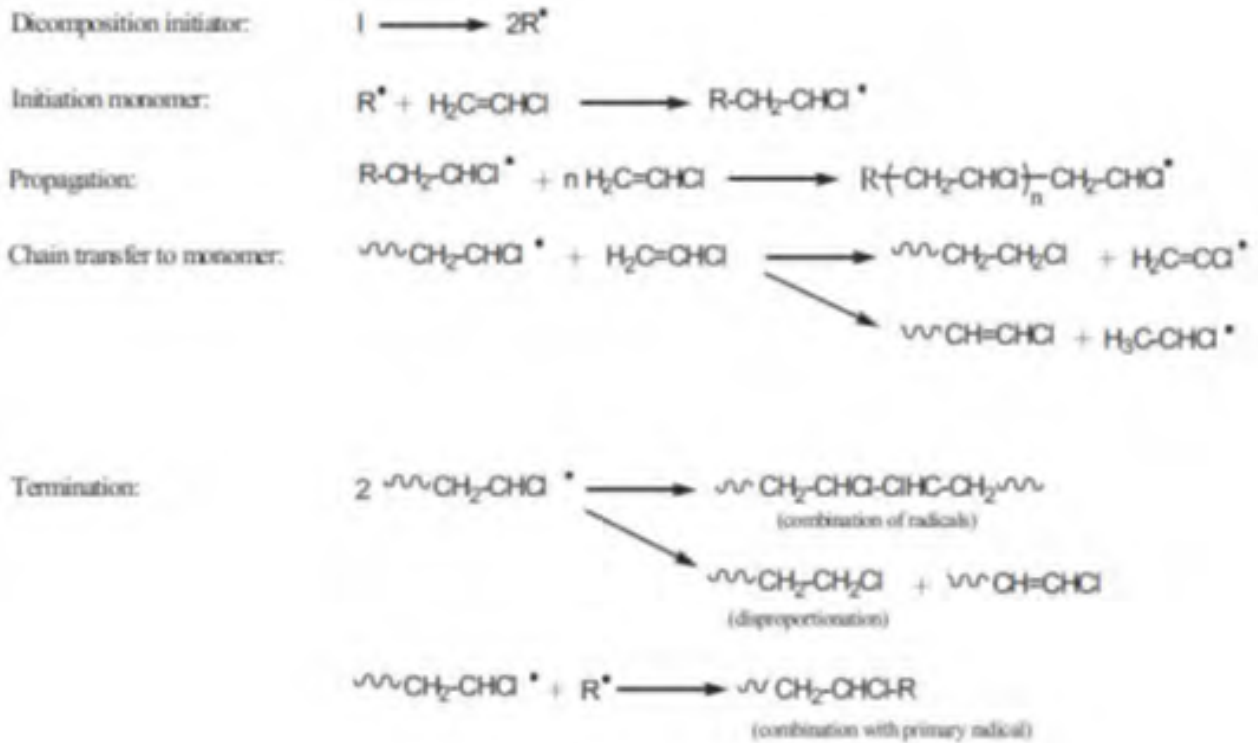


شکل ۲- آرایش های متداول در پی وی سی

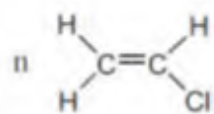
- 8-Poly vinyl chloride
- 9-Vinyl chloride monomer
- 10-Stereo
- 11-Tactics
- 12-Atactic
- 13-Isotactic
- 14-Syndiotactic

۵. تولید پی وی سی

پی وی سی با سه روش تولید می شود. پلیمریزاسیون به روش های سوسپانسیون¹⁵، بالک (یا جرمی)¹⁶ و امولسیون¹⁷. پی وی سی تولید شده در فرآیند سوسپانسیون، ۸۰٪ تمام محصولات پی وی سی تجاری را در برمی گیرد. پلیمریزاسیون VCM به دلیل فرآیند افزوده شدن رادیکال های آزاد صورت می گیرد که شامل آغازکننده¹⁸، انتشار¹⁹ و انتقال زنجیر به مونومر²⁰ و مراحل خاتمه دو ملکولی²¹ می باشد (شکل ۳). شکل ۴ کل فرآیند پلیمریزاسیون پی وی سی را با شکل نشان می دهد.

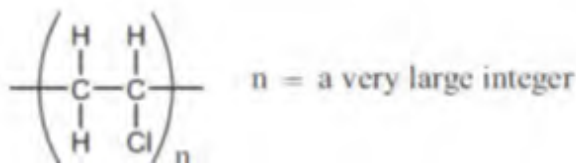


شکل ۳- پلیمریزاسیون VCM



vinyl chloride

↓ Polymerization



Poly(vinyl chloride) or PVC

شکل ۴- فرمولاسیون PVC

15-Suspension
 16-Bulk or mass
 17-Emulsion
 18-Initiator
 19-Propagation
 20-Chain transfer to monomer
 21-Bimolecular termination

۶. استفاده از پی وی سی

هزینه های کم تولید و تنوع زیاد پلیمرهای وینیل کلراید دو دلیل عمده برای سهم بالای آن در بازار پلاستیک ها می-باشند که به طور گسترده ای در صنایعی مانند معماری، الکترونیک، مهندسی شیمی، بسته بندی و حمل و نقل استفاده می شود. عملکرد خوب محصولات پی وی سی، استفاده از این پلیمر را در ساختمان افزایش داده است. به ویژه در کاربردهایی برای فضاهای بیرونی مانند پروفیل پنجره، روکش لوازم و تجهیزات جانبی. این پلیمر با استفاده از عوامل اصلاح کننده مانند پلاستی سائزر، فیلرها و پایدار کننده ها می تواند طیف وسیع خواص فیزیکی و شیمیایی داشته و محصولات متنوعی تولید کند. از شیلنگ باغبانی منعطف تا لوله های سخت زهکشی، از شیت های قابل انعطاف برای کت های بارانی تا شیت های سخت برای بسته بندی، از اسباب بازی های نرم تا اثاثیه و لوازم داخلی. همچنین ترکیبات پی وی سی جایگزین مناسبی برای لاستیک، آهن، چوب، چرم و پارچه و رنگ و پوشش، سرامیک و شیشه می باشد.

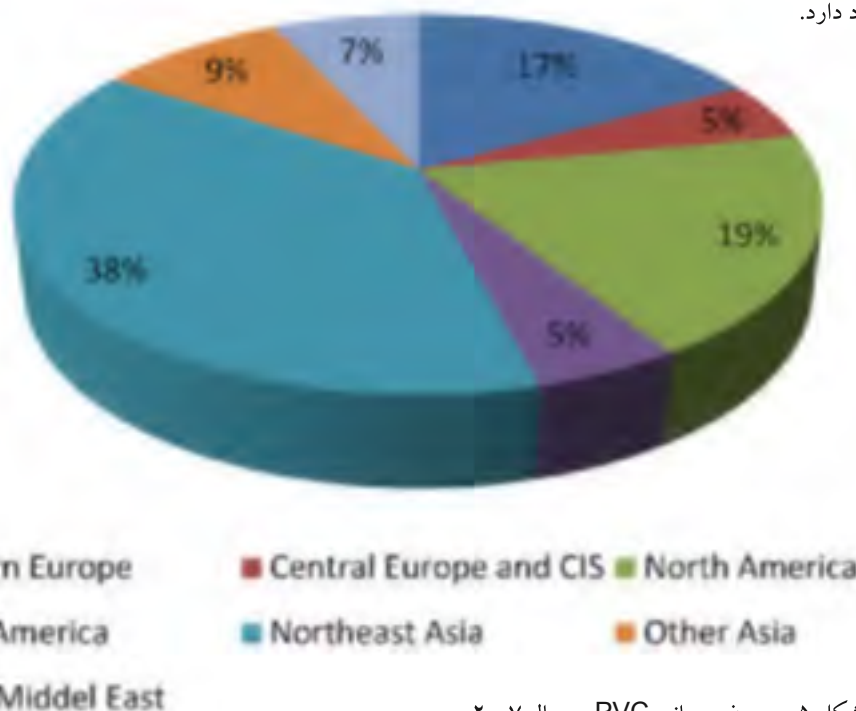
در شمال آمریکا، پی وی سی عموماً برای لوله و تجهیزات جانبی مصرف می شود. در حالی که در اروپا و آسیا بیشترین مصرف آن، لوله و چهارچوب پنجره می باشد. در ژاپن استفاده از پنجره های پی وی سی به دلیل خواص عایقی عالی آن افزایش یافته است زیرا این پنجره ها هزینه های گرمایش و سرمایش را کاهش می دهد. تقاضا به طور گسترده در چین در بخش مواد ساختمانی و کالاهای مصرفی رو به افزایش است.

پی وی سی نرم برای فیلم، ورق، روکش سیم و کابل، پوشش کف، محصولات چرم مصنوعی، کت و بسیاری کالاهای پر مصرف دیگر کاربرد دارد.

۷. مصرف جهانی PVC

بالغ بر ۱۰۰ شرکت در حدود ۵۰ کشور PVC تولید می کنند. عملاً در سال های ۲۰۰۵ تا ۲۰۰۸ ظرفیت های بیشتری در چین نصب شده است. هند و خاورمیانه نیز در رده های بعدی قرار دارند. آمار مصرف PVC در شکل ۵ به تفکیک منطقه نشان داده شده است. تقاضا برای PVC نرم در آینده نزدیک در کشورهای توسعه یافته و کشورهای در حال توسعه بسیار بیشتر خواهد بود. تخمین زده می شود که تقاضا تنها برای آسیا بسیار بیشتر از آمریکا، کانادا و ایالات متحده اروپا می باشد. به هر حال، تقاضای بالای چین همراه با گسترش سایت های محلی تولید PVC می باشد. در سال ۲۰۰۷، چین ۳۰٪ ظرفیت تولید PVC به میزان حدود ۴۱ میلیون تن را تأمین کرد. تقاضای کلی PVC در سال ۲۰۰۷ به میزان ۷/۸ میلیون تن بوده که میانگین رشد سالانه آن از سال ۲۰۰۴ تا ۲۰۰۷ برابر ۴/۹٪ بوده است.

حدود ۲۲٪ PVC جهان در اروپا (شامل کشورهای متحده) مصرف می گردد و از این رو پس از آمریکا و آسیای شمال شرقی در رتبه سوم قرار می گیرد. تقاضای زیادی نیز در اروپای مرکزی و شرقی وجود دارد. رشد مصرف در روسیه دو رقمی بوده و بازار اروپای غربی متوسط رشد ۲/۸٪ را از سال ۲۰۰۴ تا ۲۰۰۷ داشت.



شکل ۵- مصرف جهانی PVC در سال ۲۰۰۷

۸. پیرشدگی PVC²²



پیرشدگی PVC در طول فرآیند تولید و بهره برداری یکی از موضوعات مورد بررسی توسط برخی از محققان بوده است، که معمولاً بیشتر بررسی ها به دهیدروکلرینیشن²³ پلیمر خالص در اتمسفر اختصاص دارد. PVC همچنین، معمولاً به صورت نرم (مخلوط با نرم کننده) مصرف می شود. همه این ها مشکل پیرشدگی PVC را موضوع پیچیده تری کرده و روی کل فرآیند تولید در شرایط طبیعی بایستی ملاحظات بیشتری صورت گیرد. به طور کلی در فرآیند PVC موارد زیر ممکن است اتفاق افتد.

۱- دهیدروکلریناسیون PVC

۲- تخریب اکسیداسیون حرارتی²⁴ PVC و نرم کننده

۳- اتصال عرضی²⁵

۹. مهمترین مشکل PVC



هزینه کم و عملکرد عالی PVC، آن را بسیار جذاب و پلاستیک مناسبی برای گستره کاربردهای مختلف کرده است. با این حال، PVC از پایداری حرارتی و نوری پایینی برخوردار است. در برابر حرارت و نور که به ترتیب در هنگام قالب گیری و استفاده اتفاق می افتد، دهیدروکلرینیشن خود کاتالیتی²⁶ رخ می دهد که با تشکیل متوالی پلی آن ها²⁷ آغاز شده و رنگ پلیمر شروع به تغییر کرده و خواص فیزیکی آن به طور جدی تغییر می کند. تخریب همچنین باعث تغییرات شدید در خواص مکانیکی پلیمر می گردد که همراه با کاهش و افزایش میانگین وزن مولکولی می باشد که به ترتیب در اثر تقسیم زنجیره ها و ایجاد اتصالات عرضی در مولکول پلیمر صورت می گیرد.

۱۰. تخریب حرارتی PVC



PVC در دمای پایین تر از دمای فرآیندش تخریب می گردد. ساختار ایده آل برای PVC، ساختار خطی است که با اضافه شدن مولکول های مونومر (به صورت سر به دم²⁸) به زنجیر پلیمری در حال رشد صورت می گیرد. آنالیز حرارتی گراویمتریک²⁹ روی کامپاندهای دارای مدل مولکولی پایین مثل ۲ و ۴ و ۶ تری کلروهپتان³⁰، ۲-کلروپروپان³¹ و ۲-دی کلروپنتان³² با ساختار سر به دم PVC که فقط شامل کلرین دوم می باشد نشان داد؛ تنها کامپاندهایی با این مدل ساختاری می توانند تا دمای ۲۰۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی گراد پایدار باشند. PVC هایی که به طور تجاری موجود می باشند شکل دیگری بوده و در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد، تخریب می شوند. یعنی اگر قبل از فرآیند پایدار کننده اضافه نشود، تخریب خواهند شد.

- 22-Aging
- 23-Dehydrochlorination
- 24-Thermooxidative
- 25-Crosslinking
- 26-Autocatalytic
- 27-Polyene
- 28-Head to tail
- 29-Gravimetric
- 30-2,4,6-trichloroheptane
- 31-(2)chloropropane
- 32-,2,4-dichloropentane

۱۱. دلایل پایداری حرارتی پایین PVC

مهمترین مشکل پی وی سی، پایداری حرارتی پایین آن به دلیل وجود نقص در ساختار مولکول می باشد. نقص ساختاری مختلف موجود در زنجیره های PVC، شامل آللیک کلرین³³، هیدروژن سه گانه و اتم های کلر، گروه های پایانی مانند دو باندها، گروه های شامل اکسیژن و پراکسیدهای باقیمانده و ساختارهای سر به سر³⁴ هستند. علاوه بر آن، عدم نرمال بودن، قرار گرفتن واحدهای مونومر (تاکتیک) می توانند میزانی بر روی تخریب اثرگذار باشند. برخی از آن ها به نظر می رسد بر روی پایداری حرارتی مؤثر بوده اند در حالی که برخی کاملاً آسیب ساز هستند. شاخه های متوالی شکل گرفته و بیشتر انواع شاخه های مهم که در پایداری حرارتی PVC مؤثر می باشند در زیر آورده شده اند.

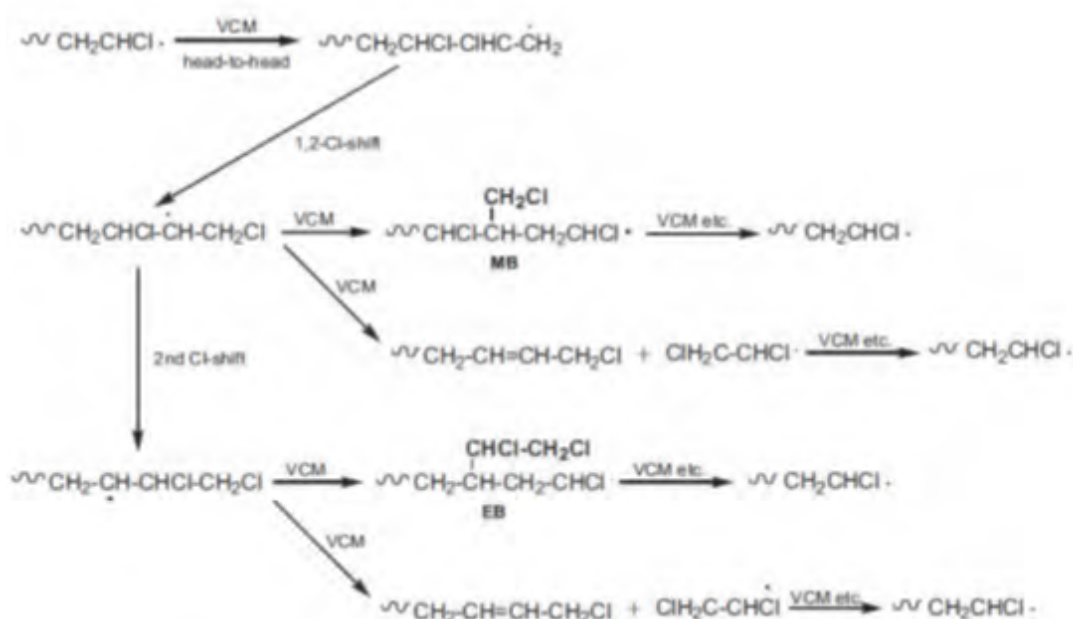
* شاخه های کلرومتیل³⁵ (MB) و ۱ و ۲ دی کلراتیل³⁶ (EB) به ترتیب باعث تغییر مکان یک یا دو شاخه ۱،۲-Cl می شوند. (شکل ۶)

* شاخه ۲ و ۴ دی کلرو n بوتیل³⁷ (BB) تشکیل می شود. (شکل ۷)

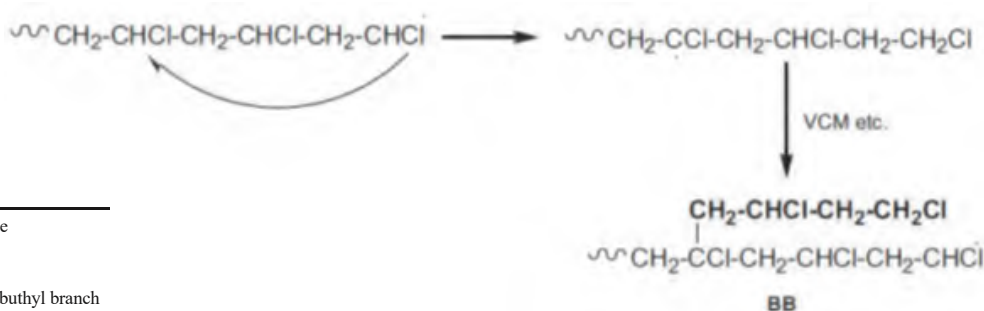
* شاخه زنجیره بلند³⁸ (LCB) که در اثر ربایش هیدروژن، کلرومتیل و یا واحد متیل از زنجیر با رشد ماکرومولکول و یا اتم کلر ایجاد می شود. (شکل ۸)

* شاخه های دی اتیل³⁹ (DEB) که زمانی که PVC با تبدیل بالای VCM تشکیل شده و بنابراین میزان مونومر ناچیز است. (شکل ۹)

* ساختارهای اکسیژنه شده (شکل ۱۰)

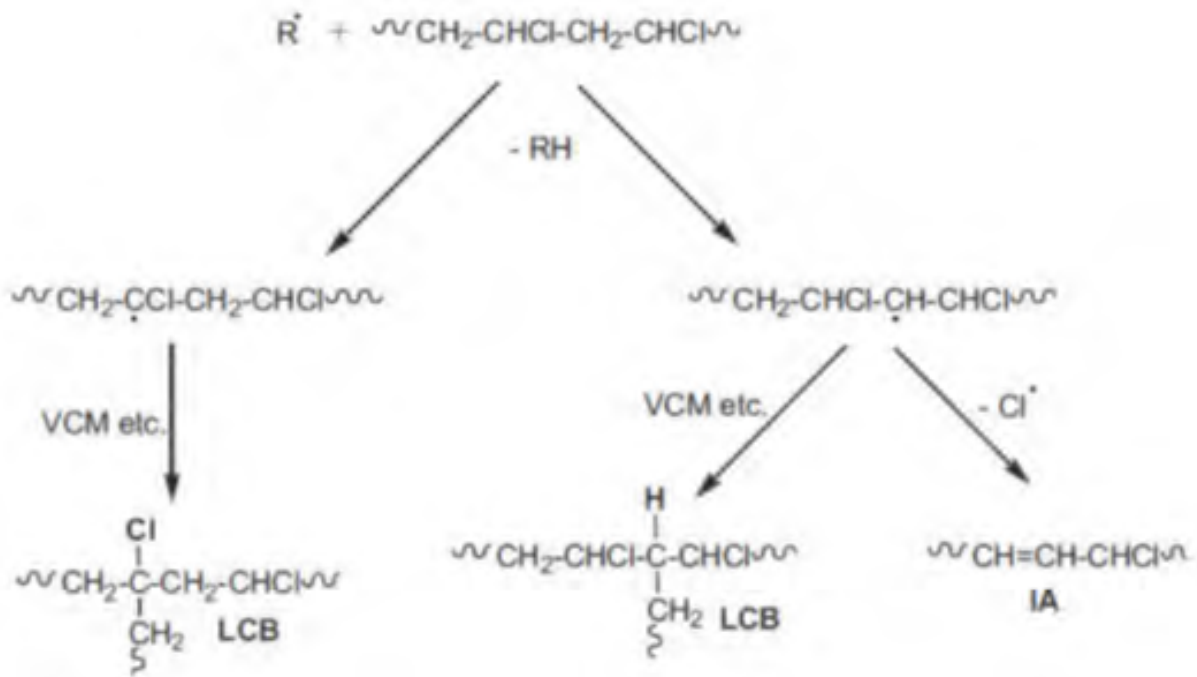


شکل ۶- افزایش توالی شیمیایی سر به سر در فرآیند پلیمریزاسیون VCM

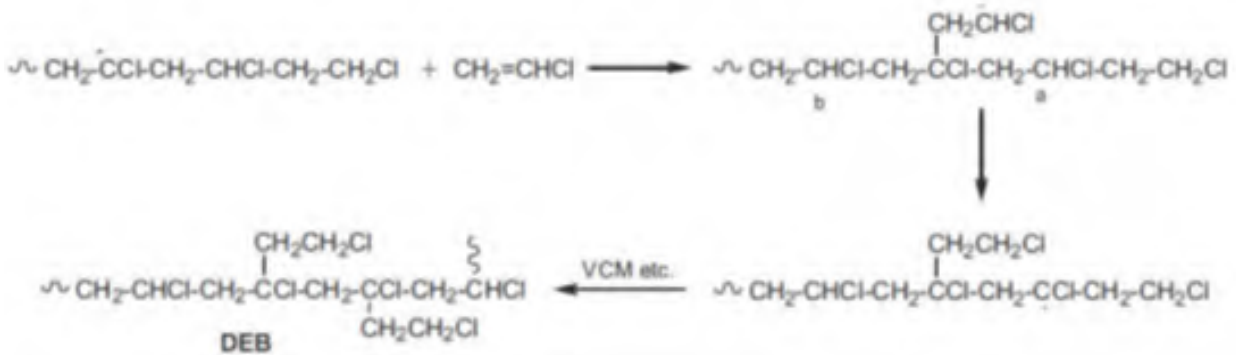


شکل ۷- مکانیزم تولید شاخه ۲ و ۴-دی کلرو-n بوتیل

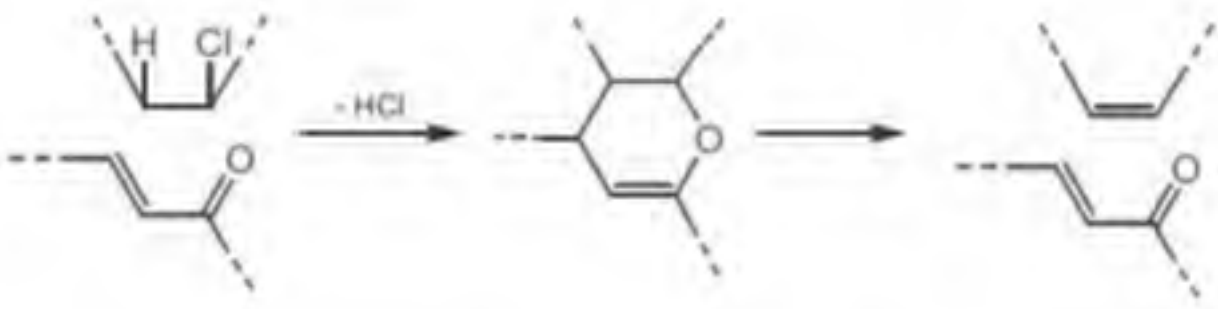
33-Allylic chlorine
34-Head to head
35-Chloromethyl
36-1-2dichloro-n-butyl branch
37-2-4dichloro-n-butyl branch
38-Long chain branches
39-Diethyl branches



شکل ۸- تشکیل شاخه زنجیر بلند (LCB)



شکل ۹- شاخه های دی اتیل



شکل ۱۰- دهیدروکلرینیشن با تشکیل ساختار کتون α و β غیراشباع



۱۲. تخریب اکسیداسیون حرارتی PVC

موارد زیر در تخریب اکسیداسیون حرارتی PVC اتفاق می افتد.

- * جذب اکسیژن
- * استخراج هیدروژن کلرید
- * استخراج محصولات فرار مختلف
- * کاهش جرم و جرم مولکولی پلیمر

۱۳. تخریب شیمیایی PVC

فاکتورهای زیادی مثل دما، رطوبت، تابش خورشیدی سبب تخریب پلیمرها می شوند. مواد پلاستیکی هنگامی که در برابر نور خورشید قرار می گیرند به دلیل تخریب، کم کم خواص فیزیکی و مکانیکی خود را از دست می دهند. PVC پلیمری است که به آب و هوا بسیار حساس است و همین موضوع کاربرد آن را در محیط باز محدود می کند که بیشتر به دلیل تغییرات خواص مکانیکی و رنگ آن می باشد.



۱۴. تخریب نوری PVC

در حال حاضر به تخریب نوری سیستم های پلیمری بیشتر توجه می شود و انعکاس آن هم در تعداد بالای مقالات تحقیقاتی و انتشارات علمی است که هر ساله در این زمینه منتشر می شود، مشخص است. دلیل عمده این توجه این است که استفاده از مواد ماکرومولکولی برای کاربرد تجاری افزایش یافته و امکان استفاده از آنها در محیط باز یکی از مسائل مهم روز می باشد. در واقع بیشتر پلیمرهای آلی تجاری وقتی در برابر نور خورشید قرار می گیرند، تخریب می شوند؛ هرچند رنج گسترده ای از حساسیت در برابر اکسیداسیون نوری وجود دارد. معمولاً جذب نور طول موج های UV است که منجر به واکنش شکست باندها همراه با کاهش خواص فیزیکی و تغییر رنگ می باشد. تحت تابش UV با حضور اکسیژن و رطوبت، PVC به سرعت دهیدروکلره⁴⁰ شده و فرآیند پراکسیداسیون⁴¹ با تشکیل پلی ان⁴² صورت می گیرد. تخریب معمولاً سبب تغییر شدید در خواص مکانیکی پلیمر، همراه با کاهش یا افزایش میانگین وزن مولکولی می باشد که نتیجه تقسیم زنجیر یا ایجاد اتصالات عرضی در پلیمر می باشد.



40-Dehydrochlorination

41-Peroxidation

42-Polyenes

۱۵. تخریب اکسیداسیون نوری PVC

۴- تغییر خواص مکانیکی (مقاومت کششی، ازدیاد طول نهایی، مقاومت ضربه و مدول الاستیسیته)

۵- تغییر شفافیت

۶- تشکیل لک در سطح مواد

تخریب PVC در فضای باز با مکانیزم رادیکال آزاد است که با جذب انرژی کافی منجر به شکستن باندهای شیمیایی می شود. محل های ضعیف مشکوک برای تخریب؛ مانند مکانیزم زرد شدن، اکسید شدن، سفید شدگی، سایش سطح؛ در حال بررسی است و در مقالات مختلفی توضیح داده شده است. اکسیداسیون نوری PVC با موارد زیر قابل توضیح است:

۱- در اثر برانگیختگی شیمیایی نوری چند مرحله ای، فوتولینیک⁴⁷ (فوتولیز) تشکیل شده و سبب افزایش طول اتصالات دو گانه می شود. این فوتولیز با برانگیختگی نواقص کروموفوریک⁴⁸ با ساختار دو گانه آلفا-کلرینیتد⁴⁹ می تواند آغاز گردد. این واکنش ها منجر به تغییر رنگ شده و در پی آن دوباره پلی انیک⁵⁰ تشکیل شده و آماده اکسیداسیون نوری در حضور مولکول اکسیژن می باشد و بنابراین شاهد سفید شدگی خواهیم بود.

۲- اکسیداسیون شیمیایی نوری با تشکیل Cl* در طول پلی انیک های متوالی آغاز شده و باعث تشکیل محصولات اصلی زیر می شود: α و α'⁵¹ دی کلروکتون⁵¹، β-کلرو-کربوکسیلیک اسید⁵² و اسید کلریدها

۳- ایجاد اتصالات عرضی در PVC با بازسازی ماکرورادیکال های زنجیر

در حضور تابش UV به نظر می رسد که اکسیژن به طور تصادفی و یا در محل هایی که درگیر مکانیزم تخریب حرارتی نمی-باشند به زنجیره های PVC حمله می کنند.

زمانی که PVC در حضور O₂ فوتولیز می شود، فرآیندهای فوتوشیمیایی اولیه انجام می شود (پلی ان های تکی برانگیخته شده⁵³). مکان های برانگیخته توسط روش های مختلف مانند جاروب باندهای آللیک⁵⁴ (Cl-C) با تشکیل رادیکال های Cl و پلی ان [I] از بین می روند (شکل ۱۱).

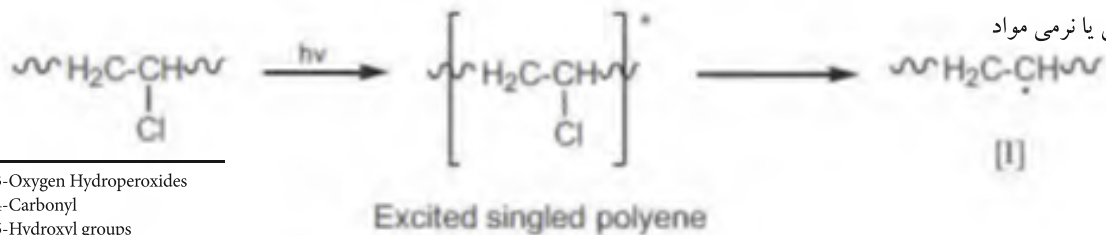
مدت زمان طولانی قرار گرفتن در برابر نور خورشید، سبب تخریب مواد پلاستیکی می شود. انرژی UV جذب شده توسط پلاستیک، می تواند فتون ساطع و رادیکال آزاد ایجاد کند. در حالی که بیشتر پلاستیک های خالص نمی توانند نور UV را جذب کنند، وجود باقیمانده های کاتالیست و دیگر مواد ناخالص اغلب به عنوان دریافت کننده رادیکال آزاد عمل کرده و تخریب صورت می گیرد. در حضور اکسیژن، رادیکال های آزاد، اکسیژن هیدروپراکساید⁴³ تشکیل می دهند که موجب شکسته شدن باندهای دو گانه روی شاخه اصلی و در نتیجه منجر به ترد شدن ساختار پلیمر می گردد. این فرآیند معمولاً فوتو اکسیداسیون نامیده می شود. با این وجود، حتی اگر اکسیژن نیز وجود نداشته باشد، همچنان تخریب به دلیل تشکیل اتصالات عرضی صورت خواهد گرفت. پی وی سی در محدوده طول موج ۳۱۰-۲۵۳ نانومتر، پایداری نوری پایینی داشته که احتمال می رود به دلیل حضور باندهای غیر اشباع C=C، کربونیل⁴⁴، هیدروپراکساید و گروه های هیدروکسیل⁴⁵ در زنجیره پلیمری باشد. فعالیت نسبی یک یا دیگر کروموفورها در تخریب نوری اولیه PVC به طور ابتدایی با دو فاکتور مشخص می-گردد: توانایی آن در جذب نور UV در رنج طول موج هایی که تحت نظر بوده و تشکیل قسمت های فعال (رادیکال ها) که منجر به تخریب زنجیره های پلیمر می شوند. باند آلکن⁴⁶ اشباع نشده (C=C) (هم وسطی و هم انتهایی) نمی تواند آغازکننده اولیه تخریب نوری PVC در طول موج بالای ۲۵۰ نانومتر باشد (زیرا آنها تنها نور UV زیر ۲۵۰ نانومتر را جذب می کنند). جذب توسط باندهای چندگانه (دین، ترین و ...) به سمت طول موج های بلندتر انتقال می یابند. تغییر رنگ از سفید به زرد، قهوه ای و سرانجام سیاه می رود و خواص مواد نیز از بین می رود.

در معرض نور قرار گرفتن پلیمرهای وینیل کلراید در طول موج ۲۵۰ تا ۳۵۰ نانومتر، سبب تخریب های مشخصی در پلیمر می شود مانند:

۱- تغییر رنگ از حالت عادی به قهوه ای تیره یا سیاه

۲- شکاف (ترک) در سطح

۳- شکنندگی یا نرمی مواد



شکل ۱۱- تشکیل رادیکال پلی ان

43-Oxygen Hydroperoxides

44-Carbonyl

45-Hydroxyl groups

46- Alkene

47- Photolytic

48-Chromophoric

49-α-chlorinated dienes

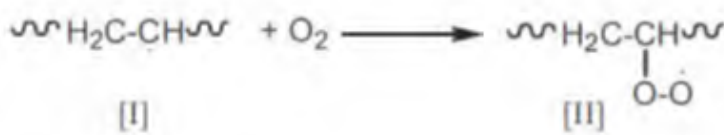
50- Polyenic

51-α,α-dichloroketones

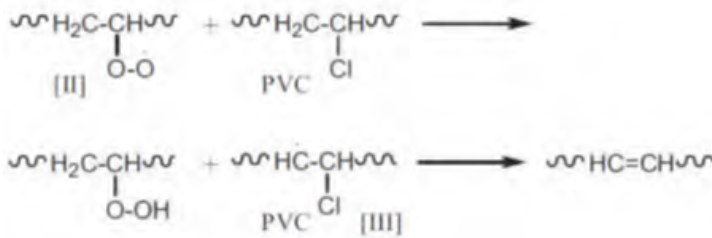
52-B-chloro-carboxylic acid

53-The excited sinle polyenes

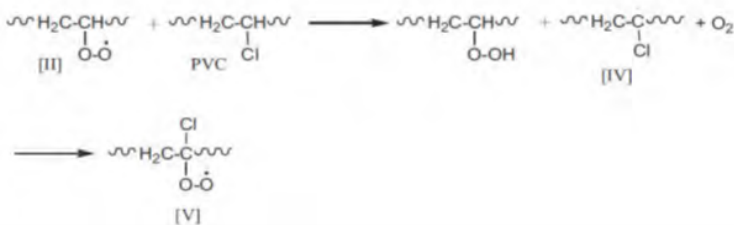
54-Allylic



شکل ۱۲- تشکیل رادیکال پروکسی



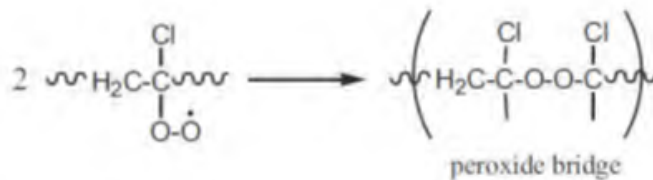
شکل ۱۳- تشکیل رادیکال PVC



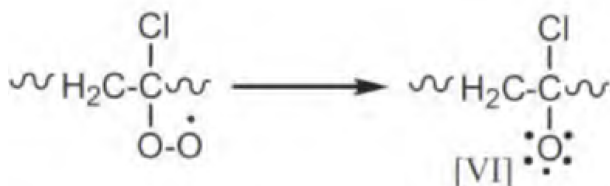
شکل ۱۴- تشکیل رادیکال ۷- کلرو آلکیل پروکسی



شکل ۱۵- تشکیل گروه های هیدروپراکساید



شکل ۱۶- تشکیل پل پراکساید



شکل ۱۷- تشکیل رادیکال های آلکوکسی

رادیکال پلی ان [II] هیچ اتم Cl را در مکان آلفا قبول نمی کند و از این نظر شبیه به جاروب شدن با O₂ جهت ایجاد رادیکال پر اکسی [III]⁵⁵ (شکل ۱۲) می باشد.

اندازه گیری سرعت ثابت در کامپاند مربوطه پیشنهاد می دهد که رادیکال پروکسی [III] با گروه های -CH₂ و -CH-Cl در PVC در سرعت هایی قابل قیاس واکنش می دهد. حمله به گروه CH₂ رادیکال [III] ایجاد می کند (شکل ۱۳).

این رادیکال در زنجیره دهیدروکلراز یاسیون PVC⁵⁶ شرکت می کند. حمله II به گروه CH-Cl رادیکال IV ایجاد کرده که دارای هیچ بتا کلرین⁵⁷ ضعیف نبوده و تمایل دارد که با O₂ واکنش داده و رادیکال پر اکسی گاما کلرو آلکیل⁵⁸ تشکیل دهد (شکل ۱۴).

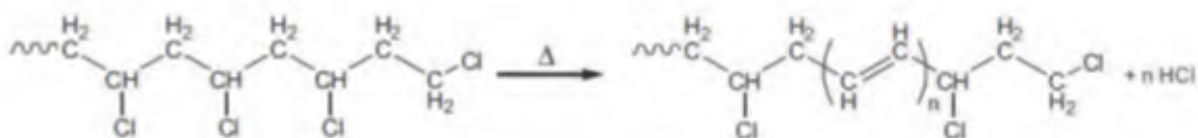
محصولات اکسیداسیون اصلی PVC انتظار دارند تا ابتدا از واکنش های مختلف این رادیکال [V] که در آن دو راه اصلی عمده برای از بین رفتن رادیکال پراکسی ۷- کلرو آلکیل وجود دارد، نتیجه بگیرند. با تشکیل گروه های هیدروپراکساید (شکل ۱۵) از پی وی سی، هیدروژن مجزا⁵⁹ (تکی) بدست می آید.

که در بین موارد بالا، موارد ۳ تا ۵ عموماً بیشترین اثر را دارند.

اثر متقابل دو ملکولی⁶⁰، در انتها سبب تشکیل یا ایجاد پل پراکسید⁶¹ (واکنش نوع سوم) (شکل ۱۶) و یا تشکیل رادیکال های آلکوکسی⁶² (VI) می گردد (شکل ۱۷).

- 55- Peroxy
- 56- Chain-dehydrochlorination
- 57- B-chlorine
- 58- γ-chloroalkyl peroxy radical
- 59- Hydrogen abstraction
- 60- Bimolecular
- 61- Peroxide bridges
- 62- Alkoxy radicals

فرآیند، ذخیره سازی و مصرف، زمانی که پی وی سی در معرض دمای بالا، استرس مکانیکی بالا و یا نور UV قرار گیرد، تخریب می شود. تخریب پلیمر در اثر حذف HCL (هیدروژن کلرید) صورت می گیرد که به آن دهیدروکلریزاسیون گویند (شکل ۲۰). واکنش فرآیند دهیدروکلریزاسیون پی وی سی، در دمای بالا در محدوده ۱۵۰ درجه سانتی گراد) نرخ قابل توجهی دارد.



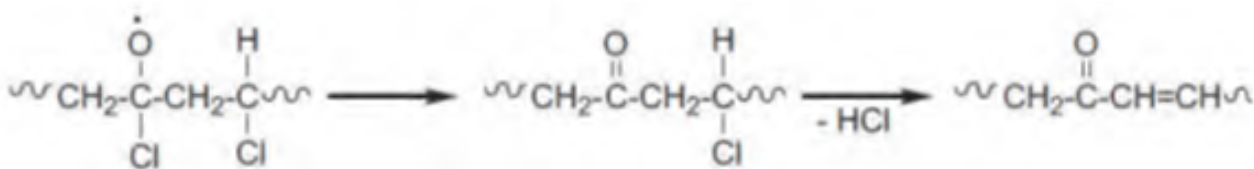
شکل ۲۰- حذف هیدروژن کلرید

۱۶. دهیدروکلریزاسیون پی وی سی

دهیدروکلریزاسیون بیشتر در اثر فرآیند مکانیزم زنجیر که شامل رادیکال های واسطه است می باشد. حضور هیدروکلرید، محصول واکنش و اکسیژن در محیط؛ دهیدروکلریزاسیون را تشدید می کند. از این روست که مهم است که ابتدا، واکنش نانو کاتالیستی دهیدروکلریزاسیون در نظر گرفته شود. در طول

۱۷. اثر اکسیژن بر روی دهیدروکلریزاسیون

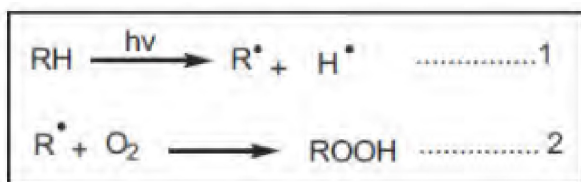
دهیدروکلریزاسیون به طور مشخص در حضور اکسیژن شتاب می گیرد. این موضوع به تشکیل گروه های حاوی هیدروژن مربوط است که آغازگر دهیدروکلریزاسیون می باشد (شکل ۲۱).



شکل ۲۱- اثر اکسیژن بر دهیدروکلریزاسیون

به کار گرفته می شود تا رادیکال های زنجیره ای را خاتمه داده و یا مراحل انتشار را متوقف کند. همچنین از غیر فعال کنندگان مختلفی استفاده می شود تا گروه های هیدروپراکسید تشکیل شده طی فرآیند اکسیداسیون نوری را پایدار کنند. (معادله ۱ و ۲). پایداری نوری پلیمر به روش های مختلفی انجام پذیر است. سیستم پایداری زیر که بر فرآیند پایدارکنندگی استوار است، گسترش یافته اند: انتخاب کننده نوری⁶⁸، جذب کننده UV، فرونشاندنده حالت برانگیخته⁶⁹، تجزیه پراکسید و مهاجم رادیکال های آزاد. از بین آنها، اعتقاد عمومی بر این است که خاموش کننده حالت برانگیخته، تجزیه پراکسیدی و جاروب رادیکال آزاد⁷⁰ اثرگذارتر هستند. اکثر پایدارکننده ها، چندین عملکرد همزمان دارند.

این موضوع پیچیده می باشد با این حقیقت که مکانیزم شامل اکسیداسیون نوری پیچیده بوده و به جای آن وابسته به ساختار پلیمر و سایر وابستگی های آن مانند، ساخت، عملیات و فرآیند و شرایط می باشد.



66- Dehydrochlorination

67- Scavengers

68- Light screeners

69- Excited state quenchers

70- Free radical scavengers

۱۸. حفاظت در برابر تخریب محیطی در پلیمرها

مواد پلیمری، مصنوعی، نیمه مصنوعی و طبیعی وقتی در محیط قرار می گیرند دچار تخریب نوری می شوند. به این دلیل پلیمرها کامپاندهای خالصی نیستند و معمولاً شامل افزودنی می باشند (به طور مثال، پایدارکننده ها، رنگدانه ها، فیلرها، عامل پایانی و غیره). همچنین دارای ناخالصی ها (به طور مثال، محصولات اکسیداسیون، باقیمانده کاتالیست ها و غیره) که شاید بر روی شیمیایی نوری (نور شیمیایی) سیستم پلیمر اثرگذار باشند مشخص می کنند. پلاستیک ها به طور متداول با اضافه کردن آنتی اکسیدان ها و پایدارکننده های حرارتی و نوری از تخریب محافظت می شوند. پایدارکننده های نوری UV به طور گسترده ای در پلاستیک ها، لوازم آرایشی و فیلم ها استفاده می شود. مهمترین علت استفاده از پایدارکننده UV؛ جلوگیری از تخریب نوری پلیمر و جلوگیری از تشکیل اتصالات عرضی در اثر نور UV موجود در نور خورشید و منابع نوری مصنوعی است. پایدارکننده شیمیایی و فیزیکی در برابر تخریب محیطی پلیمر، با بلاک کردن یکی از مراحل فرآیند تخریب، از پلیمر محافظت می کنند. از زمانی که تابش UV بزرگترین تهدید محیطی است، تعداد روش های رو به گسترش برای مقابله با آن رشد کرده است. با پوشش و رنگ های مختلف می توان مانعی برای اشعه UV ایجاد کرد. فیلرهای همچون کربن بلک می تواند به عنوان عامل جاروب کننده استفاده شود و با بدون آسیب، تابش را توسط عوامل شیمیایی جذب کرده تا انرژی فوتون را بدون تغییر شیمیایی از بین ببرد. جاروب کننده⁶⁷ رادیکالی

۱۹. چگونه از تخریب UV جلوگیری کنیم؟

روشن کننده‌ها⁷⁹، بهبود دهنده ضربه (مانند ذرات لاستیکی)، عامل دمش⁸⁰، رنگها و عوامل جفت کننده⁸¹.

* **پایدار کننده‌ها:** شامل آنتی اکسیدانت‌ها، پایدار کننده حرارتی و UV، تأخیر دهنده شعله، عوامل آنتی استاتیک و قارچ کش‌ها⁸².

* **کمک فرآیند‌ها:** روان کننده‌ها، سازگار کننده‌ها⁸³

بایستی در استفاده از افزودنی‌ها دقت شود، حتی مفیدترین افزودنی هم اثرات منفی نیز می‌تواند داشته باشد به طور مثال، دوده مقاومت ردیابی⁸⁴ را کاهش می‌دهد و بنابراین بایستی از آن در کاربردهای الکترونیکی اجتناب شود. ترکیب چند نوع ماده تحت عنوان بسته⁸⁵ متداول شده است و همچنین برای سیستم‌های مایع بیشتر از جامد است زیرا مخلوط کردن مایع آسان تر می‌باشد. انتخاب افزودنی‌ها بایستی با توجه به ملاحظات زیست محیطی و سلامتی باشد. بیشترین فعالیت در این زمینه برای تغییر فرمول افزودنی‌های PVC صورت گرفته است (زیرا بیشتر مقدار افزودنی‌ها در PVC به کار می‌رود) و برای همین نیز اقداماتی به حذف فلزات سنگین مانند سرب، باریم و کادمیوم صورت گرفت.

۲۱. فاکتورهای بدست آمده از انتخاب پایدار کننده

بسیار مهم است که پایدار کننده UV (و یا ترکیب آن با پایدار کننده UV) انتخاب شده، برای کاربرد خاص مناسب باشد، بنابراین بایستی مشخص شود که مصرف نهایی محصول کجاست و مدت زمان استفاده آن چه قدر است. فاکتورهای دیگر که بر روی انتخاب بسته پایدار کننده UV اثرگذار است؛ شامل ابعاد محصول، نوع و رنگ رنگدانه و اطلاعات کاربرد آن مانند تماس با مواد غذایی می‌باشد.

۲۲. جذب کننده نور UV

جذب کننده نور UV، نوعی پایدار کننده نوری است که عملکرد آن رقابت در جذب انرژی نور UV می‌باشد تا از تخریب نوری فرمولاسیون پلیمر جلوگیری کند. جذب کننده UV با همه رنگسازها⁸⁶ (کروموفور) در فرمولاسیون رقابت کرده و انرژی جذب شده را به صورت حرارت آزاد می‌کند. رنگسازها، گروه‌های شیمیایی جذب UV در فرمولاسیون پلیمر هستند. این مواد می‌توانند شامل خود پلیمر و سایر افزودنی‌های آن مانند تأخیردهنده شعله هالوژنه، فیلرها و رنگدانه‌ها باشد. در عمل، جذب کننده نور UV، اولین مرحله از فرآیند تخریب نوری پلیمر را که آغازگر نوری می‌باشد، مهار می‌کند. جذب کننده UV می‌تواند عملکرد جاروب کننده⁸⁷ UV را در پلاستیک‌ها، پوشش‌ها و مواد آرایشی ضد آفتاب داشته باشد تا انتقال انرژی نوری UV و لایه‌های حساس محافظت UV را کاهش دهد.

چندین روش برای جلوگیری از تخریب UV، در پلاستیک‌ها با استفاده از پایدار کننده‌ها، جذب کننده‌ها و بلاک کننده‌ها موجود می‌باشد. برای بسیاری از کاربردهای محیط باز، به سادگی با افزودن حدود ۲٪ دوده، حفاظت از ساختار توسط فرآیند بلوک⁷¹ کردن صورت می‌گیرد. سایر رنگدانه‌ها شامل دی اکسید تیتانیوم هم می‌تواند اثرگذار باشد. ترکیبات شامل بنزوفنون‌ها⁷² و بنزوتریازول‌ها⁷³ که مشخصاً جذب کننده می‌باشند به طور انتخابی UV را جذب کرده و طول موج‌های مضر کمتری (به طور عمده حرارت) را منتشر می‌کنند. نوع بنزوتریازول که رنگ کمی داشته و در دز کم (زیر ۰/۵٪) استفاده می‌شود، مناسب می‌باشد. مکانیزم‌های اصلی دیگر برای حفاظت، افزودن پایدار کننده‌ها است که عمده‌ترین آن HALS (پایدار کننده نوری تأخیرانداز آمینی⁷⁴) می‌باشد. این پایدار کننده‌ها، گروه‌های برانگیخته را جذب کرده و از واکنش شیمیایی رادیکال‌ها جلوگیری می‌کند. در عمل، انواع مختلف پایدار کننده‌ها به صورت ترکیبی استفاده می‌شود و یا کامپاندها به پلیمر اصلی اضافه شده تا گرید مناسبی برای حفاظت UV را تشکیل دهند. این موضوع می‌تواند جذاب باشد که افزودن آنتی اکسیدانت‌ها به برخی پلیمرها از اکسیداسیون نوری جلوگیری می‌کند اما بایستی توجه داشت که آنتی اکسیدانت‌هایی که انتخاب می‌شوند مانند جذب کننده UV عمل نکرده و در واقع فرآیند تخریب را افزایش می‌دهند.

۲۰. افزودنی‌ها، تقویت کننده‌ها و فیلرها

افزودنی‌ها اجزایی هستند که به پلیمر افزوده شده تا پایدار شده، بهبود یافته و یا عملکرد آن را بالا می‌برد.

* **پایدار کننده‌ها:** استفاده می‌شوند تا مقاومت، انعطاف و سختی پلیمر حفظ شود، به عبارت دیگر به ساختار مولکول اصلی پلیمر مربوط است.

* **بهبود دهنده‌ها:** بهبود یا تغییر فرآیند پلیمر: به طور مثال عوامل لغزش، آنتی استاتیک‌ها⁷⁵، آنتی بلوک‌ها⁷⁶ و کمک فرآیندها و فیلرها.

* **فیلرها:** مانند کربنات کلسیم و اکسید سیلیس، تالک یا تیتان استفاده شده تا خواص فیزیکی را بهبود داده و یا جهت مخلوط شدن پلیمر با موادی که قیمتی کمتر از قیمت خود پلیمر دارد، استفاده می‌شوند.

این مواد خواص پلیمر را تغییر داده و آن را قابل قبول تر و متنوع تر کرده است. پلیمرها ماتریس خوبی برای تقویت الیاف بوده (تحت عنوان کامپوزیت‌های ماتریس پلیمری شناخته می‌شوند) و پایبند⁷⁷ خوبی برای رنگدانه‌ها مانند تیتان می‌باشد. بیشتر افزودنی‌ها در دسته‌های زیر آورده شده‌اند:

* **بهبود دهنده‌ها:** مانند پلاستی‌سایزرها، عامل‌های هسته‌زا⁷⁸،

71- Blocking process	76- Antiblocks	82- fungicides
72- Benzophenones	77-Binders	83- Compatibilizers
73- benzotriazoles	78- Nucleating agents	84- Tracking resistance
74-Hindered amine light stabilizer	79- Clarifiers	85- packages
75- Antistatics	80- Blowing agents	86- Chromophores
	81- Coupling agents	87-UV screens

جذب کننده UV بایستی جذب کنندگی نسبتاً بالایی در طول موج UV داشته باشد به خصوص در پلیمرهای حساس به نور. در حالت پیش، فرونشاندن⁹³ با انتقال انرژی، از حالت برانگیخته به حالت اول خود برمی گردد. در هر دو حالت، تشکیل رادیکال متوقف شده و عمر کار کردن پلیمر افزایش می یابد؛ که البته بستگی به بازدهی فرآیند پایدار کنندگی دارد.

پایدار کننده های نوری پیشرفت کرده و با مکانیزم های تخریب هیدروپراکساید و جاروب رادیکالی، فرآیندهای اکسیداسیون متوالی نیز متوقف می شود. در این فرآیندها، مولکول های پایدار کننده نور در واکنش شیمیایی با واسطه ها و انتشار در فرآیندهای اکسیداسیون نوری پلیمر هستند. در برخی موارد، پایدار کننده نوری به تدریج مصرف شده و در برخی دیگر، گروه های شیمیایی پایدار کننده فرآیند دوباره تا حدودی تولید می شوند. این فرآیند آخر در HALS ها توضیح داده می شود. استراتژی سوم، ترکیب جذب کننده UV با جاروب کننده های رادیکالی و یا تخریب کننده هیدروپراکسایدی است که بازده بیشتر و در برخی موارد فعالیت پایدار کننده UV یکسان را فراهم می کنند. همچنین، ترکیب مؤثر جاروب کننده رادیکالی و تجزیه کننده هیدروپراکسایدی گزارش شده است. در آخر، به عنوان بخشی از استراتژی کل سیستم، آنتی اکسیدانت های فرآیند مذاب نیز می توانند به فرمولاسیون پلیمر افزوده شده تا تشکیل کلروموفورهای جذب کننده UV که توسط اکسیداسیون حرارتی در طول فرآیند حرارتی ایجاد می شوند، را حداقل سازند. پایدار کننده های نوری بایستی برخی موارد فنی مانند موارد اقتصادی و نیازها را برطرف کنند. نیازهای فنی شامل موارد زیر است:

۱- جذب قوی و گسترده UV (برای جذب کننده های UV)

۲- پایداری ذاتی بالاتر برای انرژی نور UV

۳- تعادل خوب حل شوندگی و مهاجرت در مواد پلیمری

۴- فراریت و استخراج کم

۵- بو و رنگ کم

۶- تعامل ناخوشایند کم با بقیه اجزای سیستم

۷- پایداری ذخیره سازی خوب

علاوه بر گروه های عامل پایداری حرارتی اولیه، جایگزین های مورد استفاده برای عملکرد دقیق بایستی به صورت زیر باشند:

۱- تنوع وزن مولکولی برای تغییر فراریت و تعادل مهاجرت، حل شوندگی و استخراج

۲- متفاوت بودن فعالیت شیمیایی گروه های عامل

۳- افزایش جذب UV و یا افزایش پایداری ذاتی نوری

۴- افزودن گروه فعال برای رسیدن به عملکرد مناسب

فاکتورهای درگیر در عملکرد مکانیزهای پایدار کننده جذب نور UV به شرح زیر می باشد:

۱- ناحیه طول موج UV سبب تخریب نوری فرمولاسیون پلیمر می گردد.

۲- جذب UV فرمولاسیون پلیمر در این ناحیه صورت می گیرد.

۳- جذب کنندگی UV جذب کننده UV در این ناحیه است.

۴- ضخامت پلیمر

۵- پراکندگی و غلظت جذب کننده UV

۶- پایداری نوری ذاتی جذب کننده UV

۷- عملکرد جذب کننده UV

۸- واکنش شیمیایی جذب کننده UV در فرآیند تخریب نوری

۹- شرایط حرارتی و نوری UV در فرمولاسیون پلیمر

میزان بهینه جذب کننده UV با نوع هر ماده شیمیایی و کاربرد آن تغییر می کند اما در بیشتر موارد رنج غلظت آن حدود ۱٪-۰/۲۵ می باشد. فاکتورهای دیگری که باید در نظر گرفته شود؛ زمانی که نوع و مقدار مناسب جذب کننده UV انتخاب می شود، هماهنگی رنگ و قوانین بهداشتی FDA برای بسته بندی مواد غذایی و همچنین مطمئناً قیمت افزوده شده به کالا می باشد. جذب کننده UV با پلاستیک ها در فرآیند مخلوط کردن خشک، کامپاندسازی با اکستروژن ترکیب می شوند و سپس برای تبدیل شدن به محصول نهایی، فرآیندهای مختلفی انجام می شود مانند قالب گیری تزریق، اکستروژن دمشی فیلم، نخ ریزی چند فیلامنتی⁸⁸ و اکستروژن ورق و... همچنین پخش کردن جذب کننده UV می تواند با آماده سازی و رنگ شدن بر روی الیاف پارچه باشد که نه تنها پایداری UV پلیمر را افزایش می دهد بلکه پایداری رنگی که در الیاف به کار می رود نیز بالا می رود. استفاده از جذب کننده های UV، به عنوان انتخاب کننده⁸⁹ (غریب کننده) UV، در بسیاری از کاربردها عملیاتی است مانند عینک آفتابی، لنزها، فیلم های شیشه جلوی اتومبیل، فیلم های لعاب شده جهت کنترل نور خورشید، محصولات فتوگرافیک، بسته بندی محصولات، مواد آرایشی ضد آفتاب. در هر کاربردی؛ نوع پلیمر، نوع جذب کننده UV، ضخامت محصول پلیمری، مقدار جذب کننده UV مورد نیاز؛ در نظر گرفته می شود تا میزان مورد نیاز را برای کاربرد مشخص کند.

۲.۳. مکانیزم و روش های پایدار کننده های UV

مهمترین موضوع در پایدار کننده نوری، جلوگیری و توقف از فرآیند آغازگر نوری است. استراتژی این پایدار کننده نوری شامل پیوستگی و اتصال افزودنی ها به فرمولاسیون پلیمر و یا پوشش است تا یا انرژی نور UV را جذب کرده و یا به عنوان غیرفعال کننده⁹⁰ حالت برانگیختگی⁹¹ کلروموفورها (رنگسازها)⁹² عمل کند. در حالت قبل، جذب کننده UV با کلروموفورها در جذب انرژی نور UV مضر رقابت می کند که ترجیحاً توسط جذب کننده، جذب شده و انرژی مضر و مخرب آن به صورت حرارت از بین می رود. در این مکانیزم رقابتی جذب،

88- Multifilament spinning
89- screeners
90- Quenchers

91- Excited
92- Chromophores
93- Quencher

۲۴. پایدار کننده های نوری برای مواد پلاستیکی

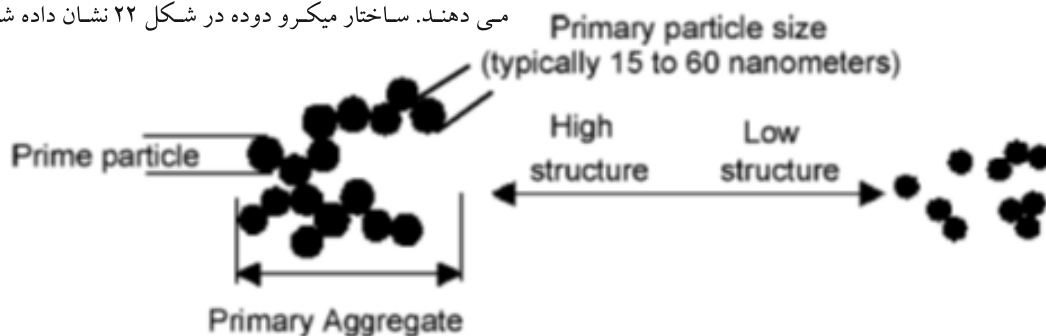
جهت محافظت مناسب در برابر اشعه UV، سیستم های پایدار کننده مختلفی در مواد پلاستیکی می تواند مصرف شود. مهمترین انواع پایدار کننده های نوری، جذب کننده های نور UV، عوامل انتقال انرژی یا سرد کننده ها، کاهش دهنده و همچنین پایدار کننده های نور آمینی می باشند. توضیحات خلاصه ای در مورد انواع مختلف این پایدار کننده ها در زیر آورده شده است.

۲۴-۱- جذب کننده های نور UV

جذب کننده ها، اشعه های UV مضر را به اشعه ماورای سرخ کم ضررتر و یا انرژی حرارتی تبدیل می کنند که از ماتریس پلیمر ساطع می شود. اینها می توانند مانند هیدروکسی بنزوفنل شفاف بوده و یا مانند دوده (کربن بلک) مات باشند.

۲۴-۱-۱ دوده (کربن بلک)

متداول ترین محافظت کننده UV برای محصولات پلیمری دوده است. دوده نوع مشخصی از کربن است. این ماده از ذرات بسیار ریزی تشکیل شده که به یکدیگر آمیخته شده و تجمعات اصلی تشکیل می دهند. ساختار میکرو دوده در شکل ۲۲ نشان داده شده است.



شکل ۲۲- ذرات دوده (کربن بلک)

۲۴-۱-۳- هیدروکسی بنزوفنل^{۹۵} و هیدروکسیل فینیل بنزوتریازول^{۹۶}

این مواد از انواع جذب کننده های شناخته شده UV بوده که مزایای مناسبی برای کاربردهای طبیعی یا شفاف دارند. جهت فراهم کردن محافظت خوب مواد پلاستیکی؛ عمق جذب (ضخامت قطعه) بایستی مشخص گردد. اگر ضخامت قطعه کم باشد مانند فیلم ها (۱۰۰ میکرومتر)، الیاف و نوارها؛ این موضوع بازده جذب را کم می کند.

۲۴-۲- فرونشاندن حالت برانگیخته^{۹۷}

یک راه برای استفاده از پایداری بلندمدت در فضای بیرون، اضافه کردن مقدار کمی کامپاند به مواد می باشد تا انرژی الکترون-های برانگیخته شده را فرونشاندن. گروه های کربونیل، هیدروپراکسایدها و مولکول تکی اکسیژن؛ کروموفور هستند که معمولاً اعتقاد بر این است که در مکانیزم تخریب نوری برای بسیاری از پلیمرهای هیدروکربن دار در گیر می باشند.

این پایدار کننده نوری با برگرداندن مولکول های پلیمر از حالت برانگیخته (کروموفورها) به حالت پایدار عمل کرده و از تکه تکه شدن باندها جلوگیری می کند و در نهایت رادیکال های آزاد تشکیل می دهد. اگر انرژی به مولکول منتقل شده و بدون ضرر آزاد شود، رادیکال تشکیل نخواهد شد. گزارش شده که چنگالش های^{۹۸} (کی لیت سازی) نیکل در درجه اول به صورت خاموش کننده های حالت برانگیخته موجود می باشند.

بازده جذب UV دوده بر اساس متوسط سایز ذرات اصلی و ساختار آن بدست می آید. تجمعات اصلی اولیه، از ذرات اولیه ریزتری تشکیل شده اند که مساحت سطح بالاتری برای جذب نوری نسبت به ذراتی که از ذرات بزرگتری تشکیل شده اند دارند. بنابراین جذب UV، با کاهش سایز ذرات افزایش می یابد. با این حال، با ذرات اولیه زیر ۲۰ نانومتر؛ بازده جذب UV تقریباً صفر است، زیرا پخش نور با کاهش بیشتر اندازه ذرات بسیار قابل توجه است. سایز مورد نیاز دوده برای محافظت پلیمرها در برابر UV، معمولاً بین ۲۲ تا ۲۵ نانومتر است. بیشترین مصرف دوده به عنوان پایدار کننده UV در پلاستیک ها شامل لوله ها با کاربرد بیرون^{۹۴}، فیلم های پلی الین کشاورزی، پرده ها، قطعات اتومبیل و کابل های خارجی می باشد (PE، PVC، و ...).

۲۴-۱-۲- دی اکسید تیتانیوم

برای مواد پلیمری غیرمشکی، جاروب کننده های UV به محصول پلیمری افزوده می شود تا از تخریب توسط UV جلوگیری شود. مانند دوده، جاروب کننده های UV نیز نور UV را جذب کرده، انرژی آن را به صورت حرارت بی ضرر تلف می کنند. بیشترین ماده مصرفی در بین جاروب کننده های UV غیرمشکی، تیتان می باشد. White و Twon نشان داده اند که افزایش ۱ تیتان می تواند تخریب UV را در PP به طور قابل چشمگیری کاهش دهد. علاوه بر آن، نشان دادند که در PP با افزودن میزان کمی تیتان تخریب UV کمتر از استفاده از پایدار کننده های HALS می باشد.

94- Exterior pipe

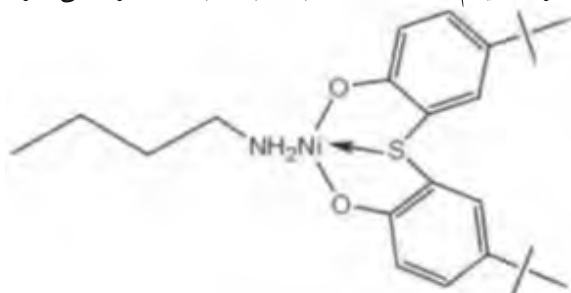
97- Excited state quenchers

95- Hydroxybenzophenone

98- Chelate

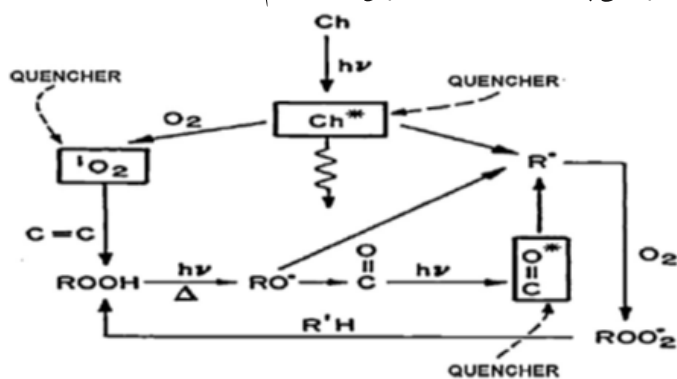
96- Hydroxyl phenyl benzotriazole

رنگ و فراریت بالا داشت، اما پتانسیل پایداری نوری بالایی دارد. عملکرد اصلی آن تخریب هیدروپراکساید می-باشد. ۲۰۲
تیویس (۴-اکتافلنات)ان-بوتیل آمین نیکل (CYASORB-1086) UV¹⁰¹ شکل ۲۴ در اوایل دهه ۱۹۶۰ معرفی شد. این محصول همچنان به صورت گسترده در کاربرد فیلم های کشاورزی در حال مصرف است. که مزیت اصلی آن، در حالی که پایداری نوری خوبی را نیز فراهم می کند، مقاومت خوب در برابر علف کش ها و مواد عفونی است و تنها در محصولات مشکی فیلم های بسته بندی کود گیاهی استفاده می شود. همچنین با ترکیب ۲ و ۲ هیدروکسی ۴ اکتیل فینیل بنزوفنل (CYASORB 4V531)¹⁰² در محصولات فیلم های گلخانه ای با نسبت ۲ به ۱ مخلوط می شود.



شکل ۲۴-۲ و ۲ تیویس (۴-اکتافلنات) -ان-بوتیل آمین نیکل

در عمل، خاموش کردن سه گانه های برانگیخته شده معمولاً به صورت انتقال تصادفی مطرح می شود. تعدادی فرضیه سؤالی در مورد پایداری پلیمرها با افزودن خاموش کننده ها¹⁰⁴ در حالت قرار گرفتن در فضای بیرون مطرح شده است. به طور مثال آیا اشتباه است که فرض کنیم پایداری پلیمر هرگز با خاموش کردن کروموفور افزایش نمی یابد مگر اینکه شاهد مکانیزم غیرمهم در مورد اهمیت کروموفور به عنوان فرآیندهای نوری باشیم. علاوه بر آن، معمولاً فرض شده است که افزودنی ها در سیستم های ماکرومولکول به طور یکنواخت پخش شده اند. اما در واقع بسیار متفاوت می باشد. شکل ۲۶، انواع واکنش هایی که در آن تخریب نوری پلیمرهای هیدروکربن اتفاق می افتد را نشان می دهد. پتانسیل توانایی پایدار کننده های خاموش کننده هم نشان داده شده است.

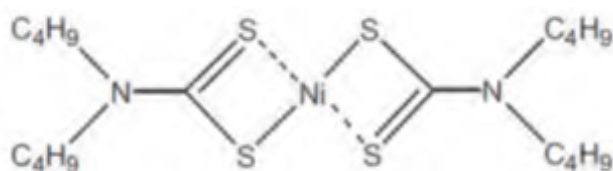


شکل ۲۶- تخریب نوری پلیمرهای هیدروکربن

- | | |
|---|------------------------------------|
| 99- Single oxygen | 102-2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl) |
| 100- Nickel di-butylthiocarbamate | 103- Dipole/dipole |
| 101-2,2-thiobis(4-octylphenolato)-n-butylamine nickel | 104- Quenchers |

اکسیژن یکتایی (تکی)⁹⁹ می تواند با افزودنی های مشخصی خاموش شده اما هیچ شهادتی وجود ندارد که رابط اصلی اکسیداسیون نوری هر پلیمر باشد. پایداری نوری مؤثر پلیمرهای هیدروکربن در واقع نیاز به تخریب پراکسید و جاروب رادیکالی می باشد. بیشتر پایدار کننده های UV نیکلی، یافته شدند تا تخریب هیدروپراکسید را فراهم کنند و یا جاروب رادیکالی را پایدار کنند. چنگالشی های نیکل معمولاً رنگ سبز به سیستم پلیمر افزوده می کنند. اینها در قطعات عرضی نازک و یا سیستم های با رنگدانه بالا بهتر از جذب کننده های UV عمل می کنند.

نیکل دی بوتیل تیوکربامیت¹⁰⁰ (RYLEX NBC) (شکل ۲۳) در اواخر دهه ۱۹۵۰ معرفی شد. معایب زیادی مانند هم بخشی بالای



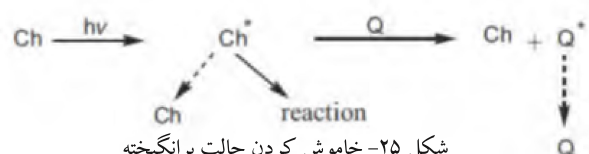
Bis-N,N-di-n-butylthiocarbamate, Nickel (II)

شکل ۲۳- نیکل دی بوتیل تیوکربامیت

حالت برانگیخته کروموفور، (شکل ۲۵) با فرآیندهای فیزیک نوری و یا واکنش به حالت اولیه برمی گردد. اما حتی می تواند انرژی الکترونی اضافی خود را انتقال داده و به حالت اولیه خود (Q) برگردد. اگر انرژی به حالت خاموش کننده (اولیه) برسد می تواند واکنش را تمام کرده و یا توسط Ch پخش شود. اگر بتواند انرژی اضافی را پخش کند، سیستم پایدار می شود. انتقال انرژی می تواند مؤثر باشد تنها اگر سطح انرژی خاموش شونده پایین تر از کلروموفور باشد. خاموش سازی حالت برانگیخته الکترونی (تکی یا سه تایی) معمولاً به صورت دو پدیده مجزا توضیح داده می شوند:

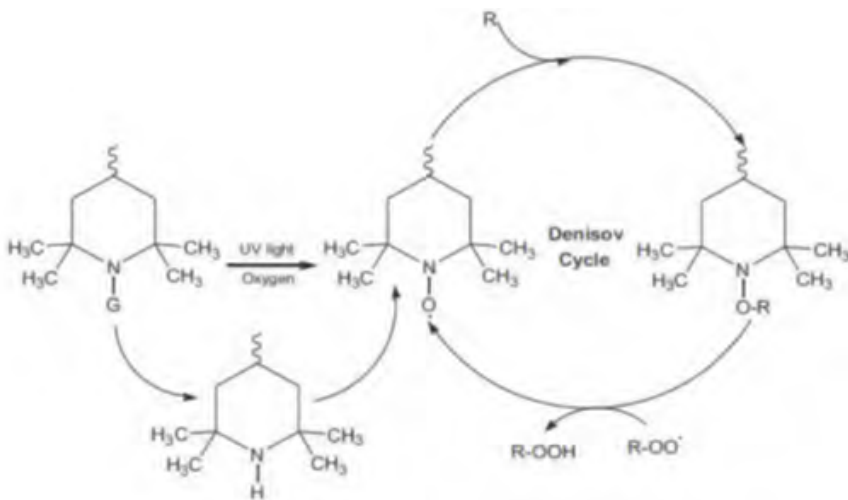
* انتقال انرژی با محدوده گسترده به طور مثال تقابل دی پل / دی پل¹⁰³. به همان صورت که Forster توضیح داد، عملکرد بین کروموفور و فرونشاندنده حتی در فاصله بیشتر از ۵۰ آنگستروم بوده است. اگر همپوشانی مشخصی بین طیف ساطع کننده Ch* و طیف جذب Q وجود داشته باشد پیشنهاد شده است که این فرآیند معمولاً به صورت خاموش کننده حالت برانگیخته یکتایی مشاهده شود.

* انتقال انرژی تماسی بین گونه های مختلف نیاز دارد تا Ch* و Q، بین ۱۰ تا ۱۵ آنگستروم باشند.

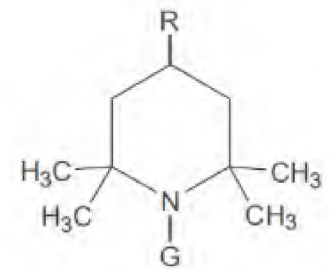


شکل ۲۵- خاموش کردن حالت برانگیخته

رادیکال نیترواکسید¹⁰⁷ از این آمین حلقوی (دوره ای)¹⁰⁸، پایدارکننده نوری فعال واقعی است. رادیکال نیترواکسید در مکان با اکسیداسیون نوری و فتوهیدرولیز تشکیل می شود (بسته به اینکه جایگزین اتم نیتروژن باشند). سنتتیک تولید نیتروکسید و مصرف در ماتریس های پوششی توسط الکترون رزونانس اسپیس (ESR) مطالعه شده است. استفاده از نیتروکسید در پوشش، سبب شد تا نرخ آغازگر فوتون در اکسیداسیون نوری اندازه گرفته شود. در اثر واکنش هایی که تحت عنوان چرخه دنیسو¹⁰⁹ شناخته می شود رادیکال نیتروکسید با دیگر گونه های رادیکالی در پوشش ماتریس مخلوط شده و حد واسط های آمینواتر¹¹⁰ را تشکیل می دهند. که بعد از آن با رادیکال ها واکنش داده و دوباره رادیکال نیتروکسیل¹¹¹ تولید و محصول جانبی شیمیایی بدون رادیکال تولید می گردد. بنابراین رادیکال نیتروکسیل پایپریدینیل¹¹² می تواند جاروب کننده رادیکال کاتالستی باشد. چرخه دنیسو در شکل ۲۸ نشان داده شده است.



شکل ۲۸- مکانیزم شیمیایی HALS فعال و جاروب کننده رادیکالی



شکل ۲۷- ساختار حلقه HALS

همزمان، تأثیر ساختار، خواص شیمیایی و فیزیکی HALS درک شده و بهبود در عملکرد آنها مشخص است. این پیشرفت ها باعث تولید چندین HALS شده که کاربردهای مختلف گسترده ای را پوشش می دهند. با این پیشرفت ها، اطمینان از رابطه بین شتاب دهنده ها¹¹³ و عوامل بیرونی افزایش و زمان مورد نیاز برای تکامل کاهش یافت و محصولات و سیستم های پایدارکننده جدیدی پذیرفته شدند. عواقب این فعالیت باعث تولید دانش در زمینه ظهور نسل های مختلف HALS ها شد که به صورت زیر خلاصه می شود:

* نسل اول مونومرهای HALS

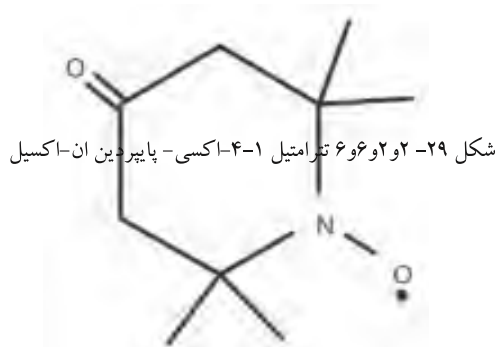
* نسل دوم، پلیمر HALS

* نسل سوم HALS غیرفعال

* نسل چهارم، ترکیب HALS و جذب کننده UV

- 105- Hindered amine light stabilizer
- 106- tetramethylpiperidine
- 107- Nitroxide
- 108- Cyclic amine
- 109- Deniso cycle
- 110- Amino ether

- 111- Nitroxyl
- 112- Piperidinyl
- 113- Accelerated
- 114- tetramethyl-4-oxy—piperidine N-oxyl
- 115- N-oxyl TAM



شکل ۲۹- ۲ و ۲ و ۶ و ۶ و ۱-۴-اکسی- پایپریدین ان-اکسیل

۲۵. دیگر گونه های پایدار کننده نوری

علاوه بر جذب کننده های UV، خاموش کننده های (فرونشانده های) حالت برانگیخته و HALS؛ انواع دیگری از جذب کننده های UV نیز وجود دارند که از فرآیند تخریب متوالی جلوگیری می کنند. این مواد شامل تجزیه کننده های هیدروپراکساید و جاروب کننده های رادیکالی و رنگ ها می باشند.

۲۲۵-۱- تجزیه کننده های هیدروپراکساید

مشخص شده که هیدروپراکسایدها می توانند جذب کننده کلیدی UV و کروموفور بوده و واسطه مکانیزم فتواکسیداسیون و گرمایی بسیاری از پلیمرها باشند. کاهش هیدروپراکساید به الکل پایدار قبل از اینکه با گرما و نور اجزای رادیکال ایجاد شود، جهت پایدارسازی پلیمر بسیار مفید است. فسفیت ها، دی تیوکربامات های نیکل^{۱۱۶}، دی تیوفسفین های کبالت^{۱۱۷}، آمیدو تیوفسفات ها^{۱۱۸} و تیویسفنل های نیکل^{۱۱۹} (شکل ۲۴) همگی توانایی تجزیه هیدروپراکسایدها را داشته و می توانند میزان مشخصی فعالیت پایدار نوری فراهم کنند.

هنگامی که هیدروپراکسایدها به صورت گرما و نور تجزیه شده اند تا رادیکال تولید کرده و رادیکال بتواند فرآیندهای تجزیه را تغذیه کند، ضروری است که تنها به محصولات غیررادیکالی تجزیه شوند. فسفیت ها مانند دی استریل پنتاریل تریل دی فسفات^{۱۲۰} (شکل ۳۰)، ترکیبات سولفور مانند نیکل دی بوتیل دی تیوکربامات^{۱۲۱}، این عملکرد را فراهم کرده و هر دو، فعالیت پایداری UV را در فرمولاسیون پلی الفین فراهم می کنند. فسفیت ها معمولاً در ترکیبات با سایر گونه های پایدار کننده های UV استفاده می شوند.



شکل ۳۰- دی- استیریل پنتا اریتریتل دی فسفات

۲۲۵-۲- جاروب کننده های رادیکالی

رادیکال های آزاد در فرآیندهای شیمیایی مختلف نقش اساسی دارند. کمبود روش برای تشخیص و شناسایی غلظت های بسیار کم رادیکال های آزاد در فازهای چگال مانع عمده ای است که برای درک اثرات گونه های با واکنش پذیری بالا روی فرآیندهای بیولوژیکی و شیمیایی است. تشخیص مستقیم رادیکال ها با EPR (رزونانس پارامغناطیسی الکترون^{۱۲۲}) یا طیف سنجی نوری معمولاً به دلیل واکنش پذیری بالا یا حالت های پایداری کم در این گونه ها امکان پذیر نمی باشد. اغلب مواقع، رادیکال ها به طور غیرمستقیم با بکارگیری تله های رادیکال های به کار گرفته شده و یا جاروب کننده ها، به سرعت با رادیکال های منتقل شده واکنش داده تا محصولات با پایداری بالا تشکیل دهند. واکنش با رادیکال های ایجاد شده از حالت برانگیخته قبل از اینکه با اکسیژن واکنش دهند و یا در اثر واکنش با رادیکال های پراکسید قبل از جذب از پلیمر، مطمئناً می تواند در فرآیند پایدار کننده، سودمند باشد. جاروب کننده های رادیکالی آنتی

اکسیدانت فنلیک با ممانعت فضایی^{۱۲۳} در زمینه پایداری گرمایی پیشرفت کرد تا مشخص شد که فعالیت های پایداری نوری بسیار کمی نیز دارند. با این حال، کلاس بنزوات با ممانعت فضایی^{۱۲۴} منحصر به فرد برای جاروب کننده های رادیکالی به زودی کشف شد.

آلیفاتیک بنزوات ان-هگزادسیل^۳ و ۵-دی- تری- بوتیل-۴- هیدروبنزوات^{۱۲۵} (پایدار کننده نوری UV-CYASORB ۲۹۰۸) (شکل ۳۱)، دوباره آرایش نوری نشد تا جذب کننده UV بنزوفنول^{۱۲۶} باشد اما فعالیت پایداری نوری آلی را به صورت تنهایی و یا به صورت ترکیب با سایر کلاس های استیلایزرها ایجاد کرد.

اگرچه HALS به عنوان یکی از پیشرفت های مهم در تکنولوژی پایداری نوری شناخته شده اما اساس و فعالیت استفاده از آن در بسیاری از کاربردها محدود است. به طور مثال، کاتالیست های اسیدی، اتصالات عرضی، پوشش خودرو. آلیفاتیک بنزوات ها

116- Nickel dithiocarbamates

117- Cobalt dithiophosphinates

118- Amidothiophosphates

119- Thiobisphenolates

120- Distearyl pentaerythritol diphosphate (Weston 618)

121- Nickel dibutyl dithiocarbamate (rylex NBC)

122- Electronic paramagnetic resonance

123- Hindered phenolic antioxidant

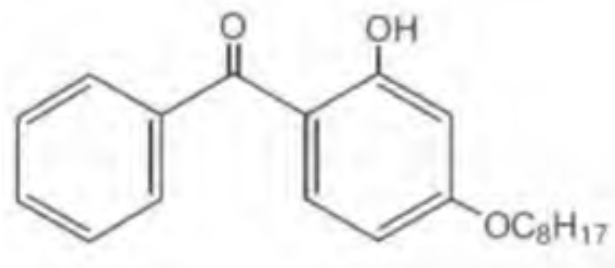
124- Hindered benzoate class

125- Aliphatic benzoate n-hexadecyl -3,5ditert-butyl-4-

hydroxybenzoate (CYASORB UV2908-)

126- Benzophenone

بنزوفنن¹²⁷، ۲-هیدروکسی-۴-ان-اکتیل بنزوفنن¹²⁸ (پایدارکننده نوری CYASORB UV-۵۳۱) (شکل ۳۲)، به صورت ۰/۵٪ استفاده می-شود تا از رنگ پریدگی رنگ آبی جلوگیری کند و قسمت آروماتیک برومین¹²⁹ از FR در برابر تابش UV مقاومت می کند.

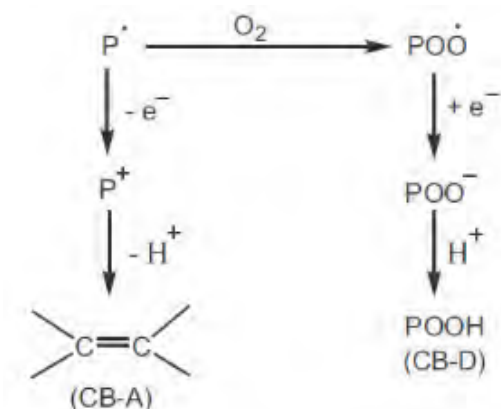


شکل ۳۲-۲-هیدروکسی-۴-ان-اکتیل بنزوفنن

و نابودگر زنجیر¹³⁰. آنها قابلیت جاروب برخی و یا حتی همه رادیکالهای کم مولکول (R, RO, ROO, HO) و رادیکالهای پلیمری (P, PO, POO) با فرآیندی تحت عنوان مکانیزم انجام دهنده الکترون در شکست زنجیر را دارند.

• تجزیه پراکسیدی که گروه های هیدروکسی (HOO-) موجود در پلیمر را تجزیه می کنند.

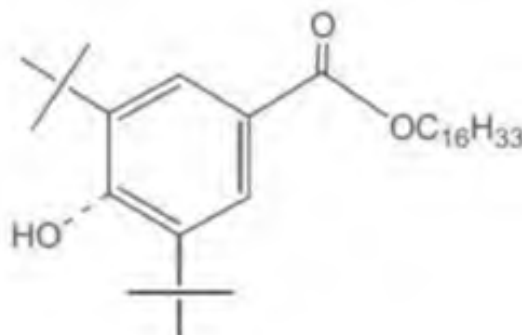
بر اساس مطالعات قبلی، عمر نگهداری ژئومرین پلی الفین در ابتدا با افزودن آنتی اکسیدانت ها بدست آمد. نرخ مصرف آنتی اکسیدان به طور مشخصی تحت اکسیداسیون نوری بیش تر از اکسیداسیون حرارتی است. در سال های اخیر، متداول ترین نوع آنتی اکسیدانت ها برای پایداری نوری؛ پایدارکننده های نوری آمینی دارای ممانعت فضایی بودند، که معمولاً به عنوان پایدارکننده نوری نام برده می شدند. برای PVC، آنتی اکسیدانت ها اضافه می شدند تا حذف Zip¹³¹ و واکنش های اکسیدان را متوقف کنند. شکل ۳۳، دو مکانیزم اصلی و مهم آنتی اکسیدانت ها را نشان می دهد. انجام دهنده شکست زنجیر¹³² (CB-D) و قبول کننده شکست زنجیر¹³³ (CB-A). همچنین آنتی اکسیدان ها می توانند به عنوان فرآیندهای مانع بازدارندگی¹³⁴ عمل کنند.



شکل ۳۳- مکانیزم های آنتی اکسیدانت (شکست زنجیر)

می توانند به عنوان جایگزین جاروب کننده های رادیکال در کاربردهایی که HALS قابل استفاده نیست مصرف شوند.

پایدارکننده های UV آبی رنگ، مانند تأخیرانداز شعله ۲-۷ بر اساس رنگدانه ها و نوع FR می باشند.



شکل ۳۱-۳-دی-ترت-بوتیل-۴-هیدروبنزوئیک اسید، هگزادسیل استر

۲۵-۳- رنگدانه ها و فیلرها

فاکتورهای دیگر مانند شکل مقطع عرضی محصول و کدورت بر روی میزان اثرگذاری پایدارکننده های UV مؤثر است؛ البته به نوع ماده شیمیایی و مکانیسم عملکرد آن نیز بستگی دارد. در حقیقت، کربن بلک و بسیاری رنگدانه های سفید مانند دی اکسید تیتان رتایل و اکسید روی، به میزان مناسب می توانند نفوذ انرژی نور UV را محدود کرده و سطح بالایی از پایدارکنندگی UV فراهم کنند. در حالت های دیگر، اثر متقابل غیرمطلوب بین فیلرها، رنگدانه ها و پایدارکننده های UV، پایداری نوری را کاهش می دهند. اثر رنگدانه ها در پایداری نوری پلیمر کاملاً قابل درک نمی باشد. اگر رنگدانه جذب کننده به پلیمر افزوده شود، به عنوان غربال داخلی در محصولات نوری عمل می کند. اگر این محصولات فتواکسید نشوند، در ماتریس پلیمر تجمع می کنند. هنگامی که رنگدانه ها به عنوان افزودنی های با جذب کنندگی بالا عمل کنند، پدیده فتواکسیداسیون اساساً به سطح نمونه ها محدود خواهد شد.

۲۵-۴- آنتی اکسیدانت ها

آنتی اکسیدانت ها به پلیمر اضافه می شوند تا از واکنش زنجیره رادیکال های آزاد به خصوص در محصولات پلی الفین جلوگیری کنند. آنتی اکسیدانت ها بر اساس مکانیزم محافظتشان به طور عمومی به دو گروه تقسیم می شوند.

• آنتی اکسیدانت ها با سینتیک شکست زنجیر (جاروب کننده

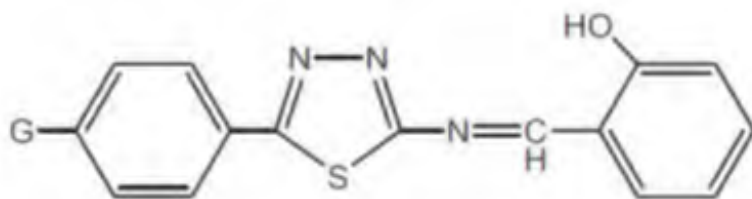
- 127- benzophenone
- 128- 2-hydroxy-4-n-octyloxybenzophenone(CYASORB UV531-)
- 129- Aromatic bromine
- 130- Kinetic chain-breaking antioxidants
- 131- Zip elimination
- 132- Chain breaking donor
- 133- Chain breaking acceptor
- 134- Preventive inhibition processes

۲۶. پایداری PVC

در معرض نور خورشید باشد مقاومت کند. از این رو، برای اطمینان از عدم تخریب، رزین PVC با مواد مناسب ترکیب و فرآیند شده تا ماده پیچیده‌ای تولید شده که عملکرد و خواص کاملاً متفاوتی با رزین PVC خالص داشته باشد.

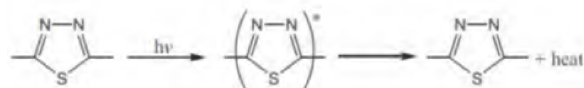
تعدادی از کامپاندهای هتروسیکلیک¹⁴⁰ شامل آمین‌های پلی دنتات¹⁴¹، اترهای تاجی¹⁴²، بی‌پری دین¹⁴³، نفتاریدین¹⁴⁴، ۲ آمینوبنزوتیازول¹⁴⁵ و ۲ مرکاپتابنزوتیازول¹⁴⁶ به طور عمده یا به کopolymerهای پلی استر دی وینیل بنزن متصل شده و یا به PVC وصل شده است. اخیراً، دانشمندان از حلقه‌های بنزوتیازول¹⁴⁷ و بنزواتیمیدیزول¹⁴⁸ به عنوان پایدارکننده‌های نوری در PVC سخت استفاده می‌کنند. همچنین آنها از مشتقات ۱ و ۳ و ۴ اکسادیازول¹⁴⁹ و ۳ و ۴-تیادیازول¹⁵⁰ به عنوان پایدارکننده‌های نوری جدید در پی‌وی سی سخت استفاده کردند و برخی ترکیبات آلی ساخته شده مانند مالیمدها¹⁵¹، ان-فنیل پیرازول¹⁵²، فنیل اورا¹⁵³، برخی مشتقات گلوکز و دیگر کامپاندهای ارگانیک به عنوان پایدارکننده‌های نوری PVC استفاده شدند.

Yousif و همکاران فیلم‌های PVC پایدار در برابر خورشید را که بر پایه کامپاندهای SCHIFF هستند و شامل حلقه‌های چهارتایی ۳ و ۴-تیادیازول می‌باشند بررسی کردند. ساختار این افزودنی‌ها در شکل ۳۴ نشان داده شده است. پایدارکننده پایه Schiff با مکانیزم‌های مختلفی مانند جذب UV، جاروب یا جاروب رادیکالی پی‌وی سی را پایدار می‌کنند. این پایدارکننده‌ها پایداری بلندمدت خوبی را فراهم کرده و معمولاً به این مکانیزم‌ها ارجاع داده می‌شود.



where G = -NO₂, -Cl, -Br, -I or -H

شکل ۳۴- کامپاندهای پایه Schiff شامل حلقه ۳ و ۴-تیادیازول



شکل ۳۵- مکانیزم پایدارکننده نوری ۳ و ۴-تیادیازول به عنوان جذب کننده UV

پلاستیک‌های متداول مصرفی در برابر نور خورشید تخریب شده و به همین دلیل است که پایداری نوری پلیمر یکی از مهمترین خواص آن می‌باشد. یکی از راه‌های ممکن برای حل مشکل پایداری پلیمر، استفاده از پایدارکننده‌های مختلف می‌باشد.

پایدارکننده‌های UV آلی که به طور کلی وزن مولکولی پایینی دارند، شامل کامپاندهای فلوروسانت¹³⁵، پلی استر بنزوئیک اسید¹³⁶، هیدروکسی بنزوفنول¹³⁷، بنزوتیازول¹³⁸ و غیره می‌باشند. با افزودن این پایدارکننده‌ها به مواد پلاستیکی، مشکلاتی مانند مهاجرت، عدم سازگارپذیری، فراریت و استخراج حلال به ناچار اتفاق می‌افتد، که همین موضوع باعث کاهش شدید مصرف این مواد شده است. برای حل مشکلات اینچنینی راه‌های زیاد و گسترده‌ای انجام شد؛ مانند آماده‌سازی پایدارکننده UV انفعالی، ایجاد زنجیر فرعی سازگار، و یا پیوند شیمیایی محکم افزودنی به ساختار اصلی پلیمر و غیره. در بین این روش‌ها، استفاده از پایدارکننده‌های UV با وزن مولکولی بالا بسیار با اهمیت است و انتخاب اول برای بسیاری از مواد پلیمری، اختلاط بوده که مقاومت UV را بالا می‌برد. در حالی که پایدارکننده‌های UV مختلف با وزن مولکول‌های بالا با کopolymerیزه شدن پایدارکننده UV فعال و مونومرهای دیگر تهیه می‌شوند. برای کاربردهای بیرونی¹³⁹، وقتی که مواد در برابر اشعه خورشید UV قرار می‌گیرند، انرژی این تابش برای آغاز واکنش فتوشیمیایی که منجر به تخریب می‌شود، کافی است. مصرف کنندگان زیادی کاربرد محصول PVC را برای خارج ساختمان به شرطی قبول کردند که محصول بتواند برای مدت زمان زیادی که

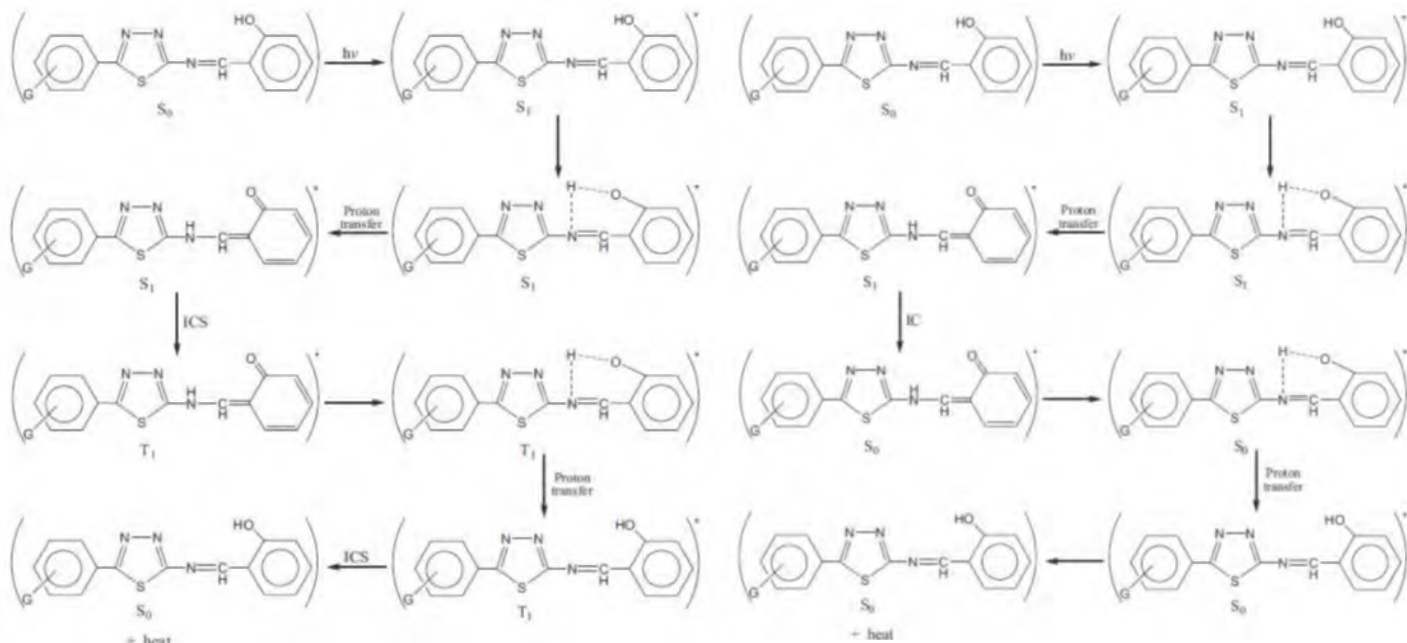
حلقه‌های ۳ و ۴-تیادیازول در مکانیزم پایدارکنندگی به عنوان جذب کننده UV نقش دارند. جذب کنندگی نور UV با افزودنی‌هایی که شامل ۱ و ۳-تیادیازول هستند انرژی UV را به صورت انرژی گرمایی بی‌ضرر تلف می‌کنند (شکل ۳۵).

135- Fluorescent compounds
136- Phenyl-ester of benzoic acid
137- Hydroxylbenzophenone
138- Benzotriazoles
139- Outdoor application
140- Heterocyclic
141- Polydentate

142- Crow ethers
143- Bipyridines
144- Naphthyridines
145- 2-aminobenzothiazole
146- 2-mercaptobenzothiazole
147- Benzothiazole
148- Benzimidazole

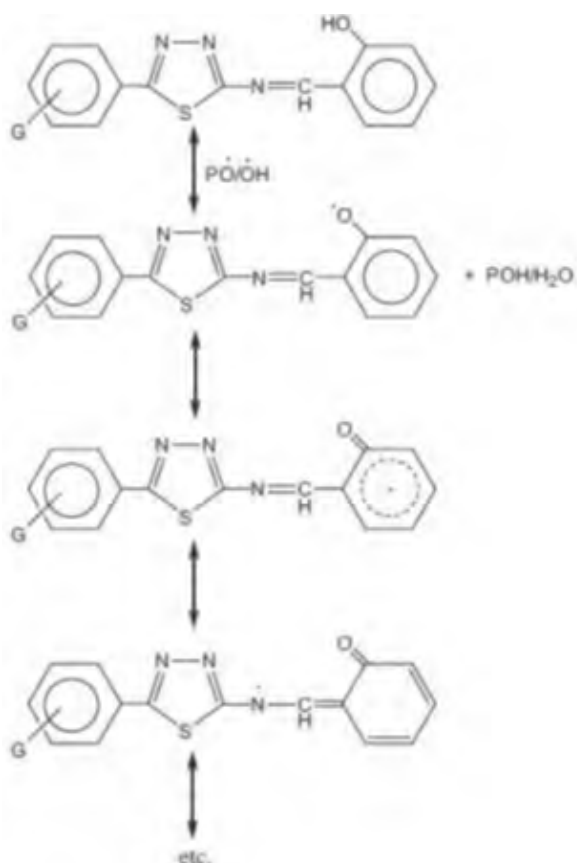
149- 1,3,4-thiadiazole
150- 1,3,4-thiadiazole
151- Maleimides
152- N phenyl pyrazolone
153- Phenylurea

بیشترین مکانیزم احتمالی در پایداری نوری، تغییر انرژی از فوتون جذب شده به انتقال پروتون بین مولکولی است. این واکنش با دو سیکل پیشنهادی اتفاق می افتد (شکل ۳۶ و ۳۷). اولی، فرآیند عبور بین سیستمی¹⁵⁴ (ICS) به حالت برانگیخته سه گانه است و دومین روش، فرآیند انتقال میانی (IC)¹⁵⁵ به حالت اولیه می باشد.



شکل ۳۷- مکانیزم پایداری نوری PVC توسط جذب نور UV و اتلاف انرژی نوری به صورت حرارت (ICS)

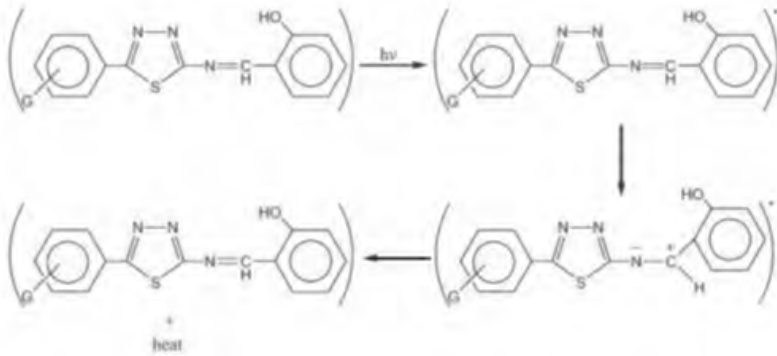
شکل ۳۶- مکانیزم پایدارکننده نوری PVC با جذب نور UV و اتلاف انرژی نوری به حرارت (IC)



شکل ۳۸- مکانیزم پایداری نوری PVC (جاروب رادیکالی)

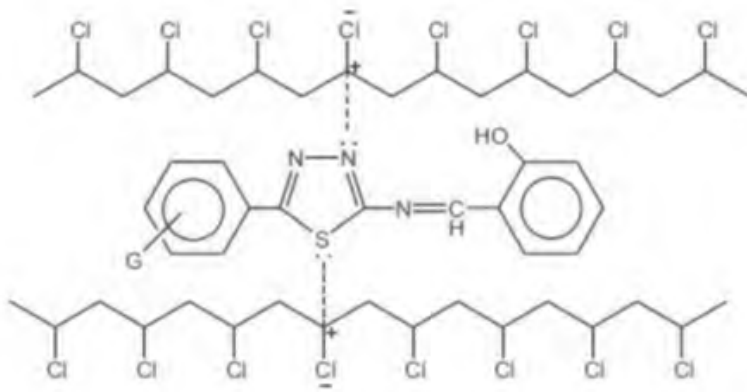
گروه هیدروکسیل افزودنی ها می تواند به عنوان جاروب کننده رادیکالی برای فرآیند پایداری نوری عمل کند. پایدارکننده پایه Shiff، علاوه بر عملکرد به عنوان جذب کننده UV، می تواند به عنوان افزودنی جاروب کننده رادیکال نیز عمل کند (شکل ۳۸).

154- Intersystemcrossing
155- Internal conversion



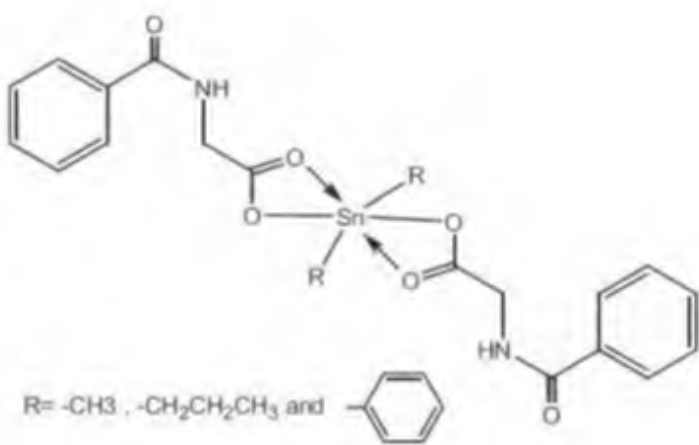
شکل ۳۹، مکانیزم های دیگر، استفاده از این کامپاند را به عنوان پایدار کننده نوری توضیح می دهد. گونه های جدا که می-توانند در حالت برانگیخته باشند، اجازه اتلاف انرژی دارند (یا در اثر چرخش و یا افزایش لرزش در باندهای وسط).

شکل ۳۹- مکانیزم پایداری نوری PVC با جذب نور UV و اتلاف انرژی نوری به عنوان حرارت



حلقه ۳ و ۴ تیادیازل دو اتم متفاوت از الکترون منفی مختلف دارد مانند نیتروژن و سولفور. قطبیت این حلقه جذب بین پایدار کننده و PVC را نشان می دهد (شکل ۴۰).

شکل ۴۰- مکانیزم پایداری نوری PVC با تقابل درونی بین PVC و کامپاندهای بر پایه Schiff



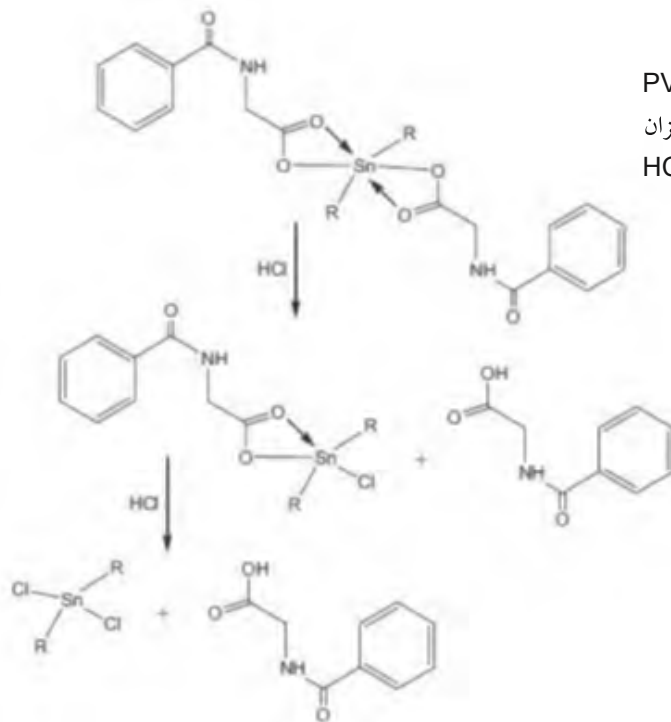
شکل ۴۱- مخلوط دی ارگانیزاسیون (IV)

یک قسمت از تحقیقات فعال، سنتز چنگال های لیگندهای¹⁵⁶ باندهای پلیمر و چنگال (کی لیت سازی) یون های فلزی مخصوص انتخابی می باشد. مخلوط های چنگال فلزی معمولاً به عنوان پایدار کننده های نوری برای PVC در هر دو حالت تجزیه کننده پراکسیدی و خاموش کننده حالت برانگیخته شناخته می شوند.

Yousif و همکاران، اثر پایداری نوری مخلوط های سازمان دهنده (IV)¹⁵⁷ از مخلوط های اسیدبنزامیداستیک¹⁵⁸ لیگاند در پلیمر PVC را گزارش دادند. (شکل ۴۱).

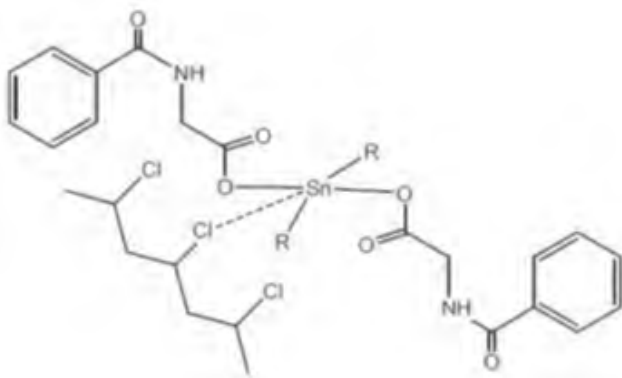
این افزودنی ها، فیلم های PVC را در اثر جاروب HCl، جذب UV و تجزیه پراکسیدی و مکانیزم های جاروب رادیکالی؛ پایدار می کنند.

156- Chelating ligand
157- Diorganation
158- Benzamidoacetic acid



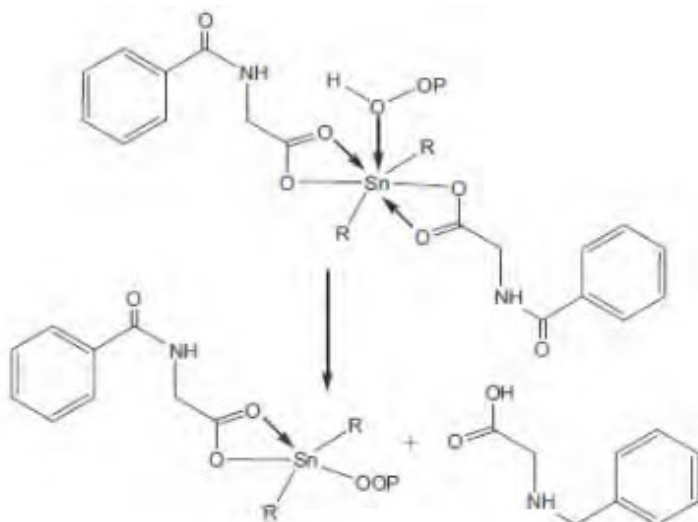
شکل ۴۲- مکانیزم پایداری نوری مخلوط ها به عنوان جاروب کننده HCl

کربوکسیلات های قلع، با دو مکانیزم که بر پایه فلز است PVC را پایدار می کنند. به طور مؤثر، پایه کربوکسیلات ها که میزان اسیدیته Lewis آن صفر و یا ناچیز بوده و جاروب کننده HCl می باشند (شکل ۴۲).



شکل ۴۳- مکانیزم پایداری نوری مخلوط ها به عنوان پایدار کننده های اولیه

اسپکتروسکوپی IR هم نشان می دهد که کربوکسیلات های فلزی با مولکول های PVC بر روی سطح قسمت های اصلی در ارتباط بوده و متعاقباً در جایگزینی الیکک کلرین¹⁵⁹ بسیار اثرگذار هستند. در این مکانیزم، پایدار کننده ها به عنوان پایدار کننده اصلی طبقه بندی می شوند. فرض شده است که پایدار کننده های فلزی با اتم های کلرین در سطح قسمت های اصلی PVC در ارتباط بوده و می توانند بازدهی بسیار بالای پایدار کنندگی PVC را توضیح دهند (شکل ۴۳).

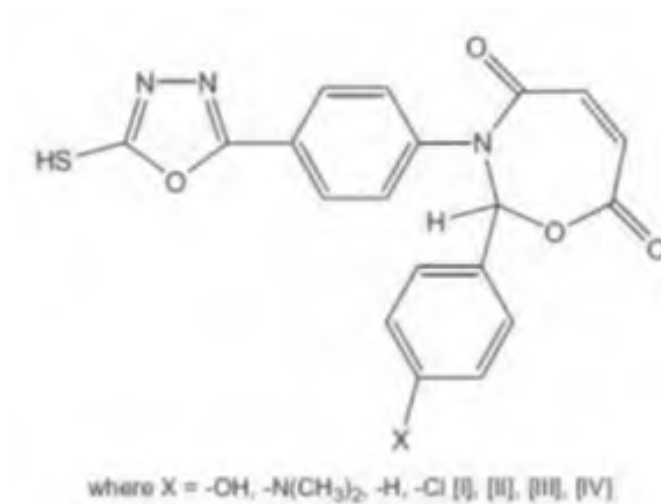
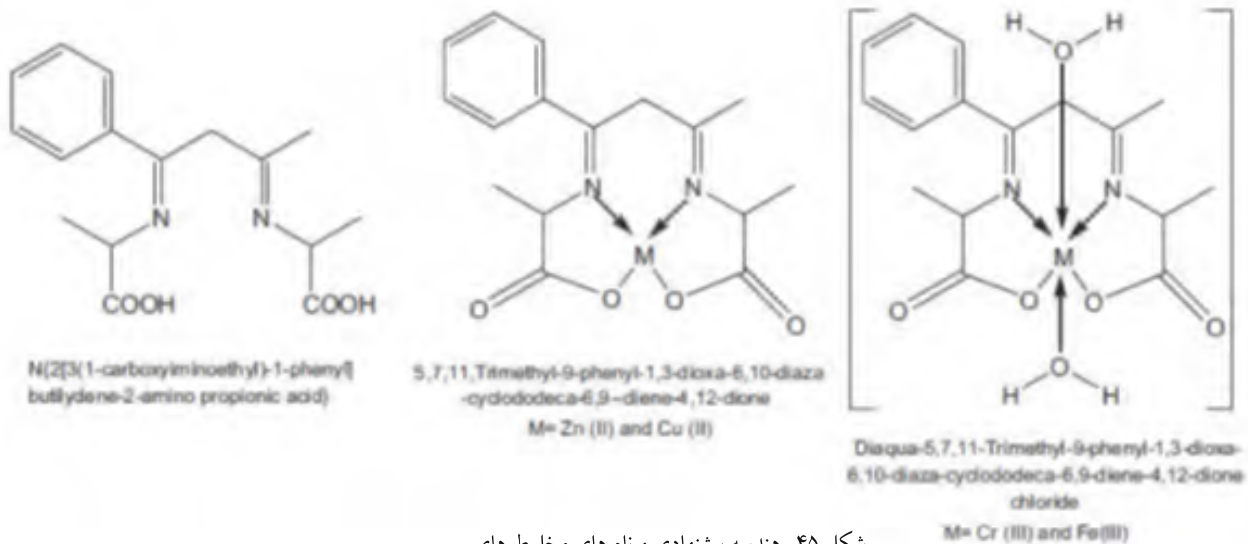


شکل ۴۴- مکانیزم پایدار کننده نوری مخلوط ها به عنوان تجزیه کننده پراکسیدی

مخلوط های چنگال فلزی، معمولاً تحت عنوان پایدار کننده های نوری PVC بوده که هم تجزیه کننده پراکسید و هم خاموش کننده حالت برانگیخته هستند. بنابراین، انتظار می رود که این مخلوط ها نقش تجزیه کننده پراکسید با مکانیزمی که پیشنهاد می شود را ایفا کنند (شکل ۴۴).

159- Allylic chlorine

اثر چنگالش چهار دندانه $[H_2L]^{160}$ از نوع N_2O_2 و آن-۲ و ۳ (۱- کربوکسیل ایمینواتیل- ۱- فنیل- بوتیل دن-۲- آمینو پروپیونیک اسید¹⁶¹) و مخلوط های فلزی آن با کرم (III) و آهن (III) و مس (II) و روی (II) (شکل ۴۵) بر روی تخریب نوری فیلم های PVC با غلظت وزنی ۲ تا ۲/۵٪ بررسی شد.



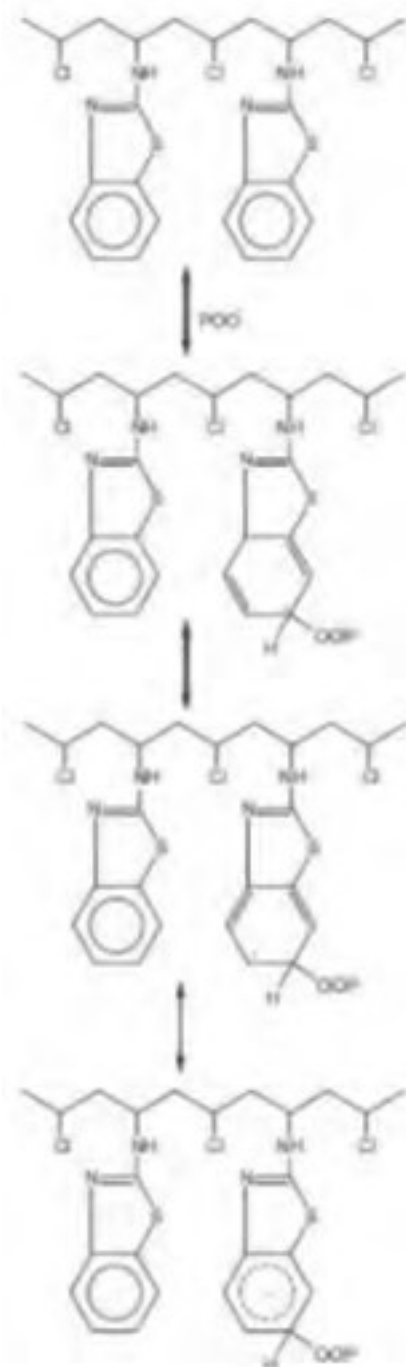
شکل ۴۶- مخلوط هیدروکسیل شامل ۳ و ۱- اکسازپین و ۳ و ۱- اکسادیازل

مشخص شد که چنگالش های کرم (III) و آهن (III)، با تنزل در میانگین وزن مولکولی M_w ، نسبت ورقه ورقه شدن C-C روی فیلم PVC را افزایش می دهد. اگرچه چنگالش روی (II) پایداری نوری پلیمر را با کاهش بازده کوانتوم در تقسیم ها کاهش می دهد و شاخص کربونیل ها و هیدروکسیل ها و پلی ان ها می باشد. پایداری نوری PVC با استفاده از چهار مخلوط هیدروکسیل شامل ۳ و ۱- اکسازپین¹⁶² و ۳ و ۱- اکسادیازل مطالعه شد (شکل ۴۶).

160- Tetradentate ligand

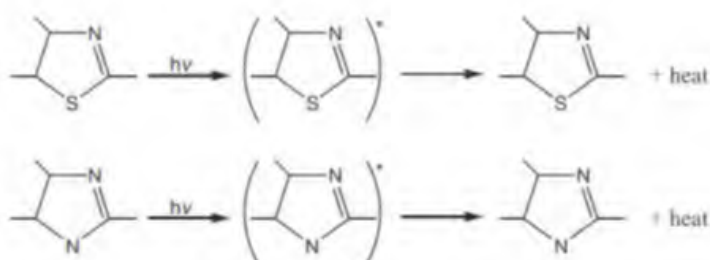
161- $N[1]3[2\text{carboxyiminoethyl})-1\text{-phenyl}]butylidene-2\text{-amino propionic acid}$

162- 1,3-oxazepine



شکل ۴۷- مکانیزم پایداری نوری PAA به عنوان جاروب کننده رادیکالی

این مخلوط ها با چهار مکانیزم مانند جذب UV، جاروب یا جاروب رادیکالی PVC را پایدار کردند. این استیلایزرها، پایداری طولانی مدت خوبی فراهم کردند و معمولاً به این مکانیزم ها ارجاع می دادند. مکانیزم های احتمالی بیشتر شامل پایداری نوری گروه هیدروکسیل اضافه شده بود که مانند جاروب رادیکالی در فرآیند پایداری نوری عمل می کند. بنابراین، پایدار کننده های پایه Schiff، علاوه بر عملکرد به عنوان جذب کننده UV می توانند به عنوان افزودنی های جاروب کننده رادیکالی نیز عمل کنند. MBS، متیل متا کریلات- بوتادین-استایرن¹⁶³ پلیمر سه گانه ای است که به دلیل بهبود مقاومت ضربه PVC پیشرفت کرده است. همچنین به عنوان کمک فرآیند نیز عمل می کند. پلیمری است از استایرن و متیل متا کریلات که روی لاستیک بوتادین استایرن می باشد. مشخصه آن ساختار هسته پوسته ای آن است که استایرن بوتادین به عنوان هسته و استایرن متا کریلات در پوسته آن قرار دارد و با PVC سازگارپذیری خوبی دارد. اثر دهیدروکلریزاسیون نوری و تخریب اکسیداسیون نوری MBS بر روی PVC توسط UV-vis و FTIR و طیف فلوروسانس بررسی شد. مشخص شد که MBS، دهیدروکلرینیشن نوری¹⁶⁴ PVC و اتصالات عرضی نوری را کاهش می دهد. اثر آن به این صورت ایجاد می شود که رادیکال های Cl با اتم های H در اتم های سه گانه موجود در پلی استایرن MBS واکنش داده و پلیمریزاسیون¹⁶⁵ حلقه های PMMA موجود در PVC را آغاز کرده که منجر به دوباره آغاز شدن دهیدروکلریزاسیون در PVC می شود. اصلاح پلیمر می تواند بر روی نواحی ماکرومولکول اثر گذار باشد. اخیراً، دانشمندان توانسته اند PVC را بهبود دهند، به این صورت که آروماتیک و جزء های هتروسیکلیک را در واکنش جایگزین هالوژن کنند. PVC بهبود یافته، پایداری شیمیایی نوری خوب و خواص نوری خوبی را در مجموع نشان می دهد. جایگزینی کلرین در PVC نشان دهنده قابلیت آسان گیر کردن لیگاندها در ماتریس PVC را نشان می دهد. از نظر کمبود اطلاعات در این مورد، نگاهی به ساختار کامپاندهای هیدروسیکلیک PVC می اندازیم. اثر افزودن بنزوتیازول¹⁶⁶ و بنزی میدیازول¹⁶⁷ به عنوان گروه های منتظر در واحدهای تکرارشونده PVC و اندازه گیری پایداری نوری آن مطالعه شده است. Youisif و همکارانش پنج پلیمر اصلاح شده با اصلاح کننده های کووالانسی تجاری PVC با واحدهای متصل شده بنزوتیازول بنزی میدیازول را آماده کردند. این پلیمرها همچنین به عنوان جاروب کننده های رادیکالی برای انتقال انرژی و تشکیل مخلوط های منتقل کننده غیرفعال بین پلیمرها و حالت برانگیخته کروموفور (*POO) تشکیل شدند و به خاطر ساختار رزونانسی پایدار می باشند (شکل ۴۷).



شکل ۴۸- مکانیزم پایداری نوری پلیمرهای اصلاح شده به عنوان جذب کننده UV

جذب UV با این پلیمر است که شامل واحدهای هتروسیکلیک بوده که انرژی UV را به انرژی گرمایی بی ضرر تبدیل می کنند (شکل ۴۸).

- 163- Methyl methacrylate-butadiene-styrene copolymer
- 164- Photodehydrochlorination
- 165- Depolymerization
- 166- Benzothiazole
- 167- Benzimidazole

نتیجه گیری :

در سال های اخیر، استفاده از مواد پلیمری به سرعت رشد کرده است. اما امکان تخریب نوری سریع این مواد وقتی که در هوای آزاد قرار گیرند وجود دارد. این مقاله، پایداری نوری و اثرات نور UV بر روی تخریب نوری PVC را بررسی کرده است و مشخص شد که هیدروپراکسید (POOH) یکی از مهمترین آغازکننده های فرآیند اکسایش نوری است.

بنابراین بیشتر پلیمرهای متداول برای اینگونه کاربردها از پایدارکننده های نوری جهت کاهش تخریب نوری استفاده می کنند تا از زمان ماندگاری قابل قبول آن در شرایط بیرونی مطمئن شوند. پایدارکننده ها رو به گسترش بوده و معمولاً پایداری نوری پلیمر با روش های زیر صورت می گیرد.

۱- انتخاب کننده نوری

۲- جذب کننده UV

۳- خاموش کننده حالت برانگیخته

۴- تخریب کننده های پراکسیدی

۵- جاروب کننده های رادیکال

خاموش کننده حالت برانگیخته، تخریب کننده های پراکسیدی و جاروب رادیکالی بیشترین اثر را دارند. اگر این مواد بتوانند -OOH را تجزیه کنند و یا برخی حالت های برانگیخته در آغاز مراحل اولیه تخریب نوری را غیرفعال کنند، رشد محصولات نوری در این زمینه قابل توجه خواهد بود.