Review Article

Polymerization
Quarterly, 2023
Volume 13, Number 2
Pages 3-16
ISSN: 2252-0449

Polyethylene in Food Packaging Technology. III. Use of Steric Hindered Amine Compounds in Photostabilization

Seyed Hamid Musavi Fakhrabadai, Hasan Arabi, and Shervin Ahmadi*

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 16 November 2021, Accepted: 21 February 2022

Abstract

Polyethylene is one of the most widely used polymers in the food packaging industry. Due to high structural diversity, low cost, easy processability, and flexibility in the design and architecture of chains and their impact on the control of polymer engineering properties, different grades of polyethylene have made them one of the most important options in the manufacture of polymer food packaging. The outdoor high consumption of polyethylene has caused the process of stabilizing it against UV radiation as the main factor of degradation in the outdoor to increase its usage time. This indicates the need to increase the stability of this polymer against photodegradation. Generally, there are three ways to improve the stability of polymers against photodegradation: blocking or preventing the radiation from coming into contact with the polymer (mainly ultraviolet), using wave absorbing additives, and using additives that deactivate photodegradation reactions or the intermediate materials in the polymer. In the past decades, many advances have been made in the use of steric hindered amine compounds and their derivatives to increase the photostabilization of polymers. These compounds were generally introduced in four different categories to improve the optical stability performance of polymers by various mechanisms such as reducing and eliminating hydroperoxides, intermediate ions, quenching the excited state, and preventing the occurrence of photoreactions of polymers against UV radiation. In the following, after introducing these materials and their effectiveness mechanisms, various methods to improve the compatibility of amine stabilizers with polyethylene matrix were reviewed.

Key Words

packaging,
polyethylene,
photodegradation,
stabilization,
amine compounds

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sh.ahmadi@ippi.ac.ir

مقاله مروری

بسپارش
فصلنامه علمی
سال سیزدهم، شماره ۲،
صفحه ۱۶-۳، ۱۴۰۲
ISSN: 2252-0449

پلی‌اتیلن در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی: ۳- استفاده از ترکیبات آمینی ممانعت‌شده فضایی در پایدارسازی نوری

سید حمید موسوی فخرآبادی، حسن عربی، شروین احمدی*
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۴۰۰/۸/۲۵، پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۲

چکیده

سید حمید موسوی فخرآبادی

حسن عربی

شروین احمدی

پلی‌اتیلن یکی از پلیمرهای پرمصرف در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی است. انواع مختلف پلی‌اتیلن به‌دلیل تنوع ساختاری زیاد، قیمت کم، فرایندپذیری آسان و انعطاف‌پذیری در طراحی و معماری زنجیرها و تأثیر آن بر کنترل خواص مهندسی پلیمر، آن‌ها را به یکی از مهم‌ترین گزینه‌ها در ساخت بسته‌بندی‌های پلیمری مواد غذایی تبدیل کرده است. مصرف زیاد پلی‌اتیلن در محیط آزاد سبب شده است تا به‌منظور افزایش زمان کاربری، فرایند پایدارسازی آن دربرابر امواج نوری به‌عنوان عامل اصلی تخریب در محیط آزاد اهمیت یابد. این مسئله، لزوم افزایش پایداری این پلیمر را دربرابر تخریب نوری نشان می‌دهد. سه روش کلی بهبود پایداری پلیمرها دربرابر تخریب نوری عبارتند از: مسدودکردن یا ممانعت از برخورد تابش با پلیمر (به‌طور عمده تابش فرابنفش)، استفاده از مواد افزودنی جاذب امواج و آن‌هایی که گونه‌های واکنش تخریب یا واسطه‌ها را در پلیمر غیرفعال می‌کنند. در دهه‌های گذشته، پیشرفت‌های فراوانی در زمینه استفاده از ترکیبات آمینی ممانعت‌شده و مشتقات آن‌ها به‌منظور افزایش پایداری نوری پلیمرها انجام گرفته است. این ترکیبات به‌طور کلی در چهار دسته مختلف به‌منظور بهبود عملکرد پایداری نوری پلیمرها معرفی شده‌اند که با سازوکارهای مختلف از قبیل کاهش و ازبین‌بردن هیدروپراکسیدها، یون‌های واسطه، فرونشانی حالت برانگیخته و ممانعت از وقوع واکنش‌های نوری، پلیمرها را دربرابر تابش فرابنفش محافظت می‌کنند. در ادامه پس از معرفی این مواد و سازوکارهای اثربخشی آن‌ها، روش‌های مختلف برای بهبود سازگاری پایدارسازهای آمینی با بستر پلی‌اتیلنی مرور می‌شود.

واژگان کلیدی

بسته‌بندی،
پلی‌اتیلن،
تخریب نوری،
پایدارسازی،
ترکیبات آمینی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
sh.ahmadi@ippi.ac.ir

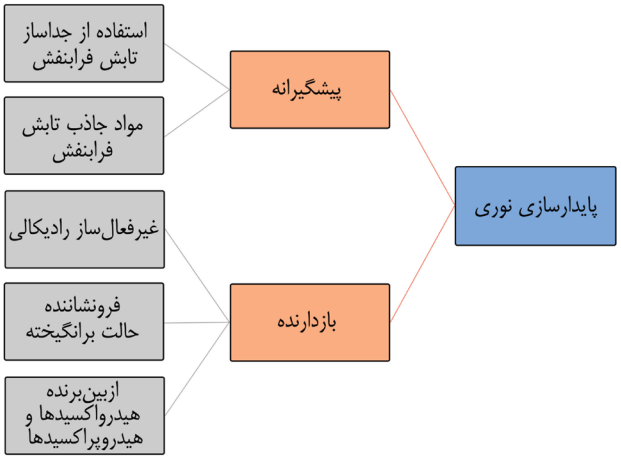
مقدمه

سالانه بخش عمده‌ای از پلیمرهای تولیدشده در جهان به پلی‌اولفین‌ها اختصاص می‌یابد. این مواد به‌خاطر خواص فیزیکی، مکانیکی، مقاومت شیمیایی، بازیافت‌پذیری و همچنین قیمت کم به‌طور عمده در کاربردهای متنوع استفاده می‌شوند. عملکرد مطلوب پلی‌اولفین‌ها عمدتا به ریزساختار آن‌ها مربوط می‌شود. به‌طور کلی، پلی‌اولفین‌های تجاری از طریق پلیمرشدن کاتالیزی (شامل کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا، فیلیپس و متالوسن) تولید می‌شوند. اما باید بدین نکته نیز توجه داشت که پلیمرها به‌طور خالص نمی‌توانند عملکرد مناسبی را چه در زمان شکل‌دهی و چه در زمان سرویس‌دهی نشان دهند. از این رو، معمولا ترکیبات مختلف شامل کمک‌فرایند، عامل لغزش، روان‌ساز، پایدارساز و غیره به آن‌ها افزوده می‌شود.

اصطلاح پایدارساز به تمام عوامل شیمیایی اطلاق می‌شود که عمدتا برای محافظت از ترکیبات پلیمری دربرابر اثرهای زیان‌آور اکسیژن مولکولی در طول مرحله تولید و دوره سرویس‌دهی پلیمر استفاده می‌شود و شامل پایدارسازهای نوری و گرمایی بوده که برای مهار اکسایش و تخریب پلیمر استفاده می‌شوند.

اصول افزایش پایداری پلیمرها دربرابر هر نوع فرایند تخریب، برپایه شناخت عوامل محیطی و ساختاری مؤثر بر آغاز و پیشرفت فرایند و همچنین سازوکارها و واکنش‌های مخربی است که کاهش وزن مولکولی و درپی آن افت خواص فیزیکی و مکانیکی را به‌دنبال دارند. بدین ترتیب به‌منظور افزایش پایداری پلیمرها دربرابر فرایند تخریب نوری، عوامل مختلف مؤثر بر پدیده تخریب نوری باید شناسایی شوند و مطابق با اثر حداکثری هر یک از این عوامل به افزایش پایداری نوری پلیمرها پرداخت. تخریب نوری در پلیمرها مستلزم جذب فوتون‌های انرژی تابش فرابنفش (UV) یا به اختصار نور، به‌وسیله پیوندهای شیمیایی یا رنگ‌سازهاست. جذب فوتون‌های تابش فرابنفش با تشکیل رادیکال‌های آزاد و ایجاد حالت‌های برانگیخته همراه است که به تخریب نوری منجر می‌شوند. سازوکارهای افزایش پایداری پلیمرها دربرابر نور، مطابق شکل ۱ در دو دسته کلی بررسی می‌شوند.

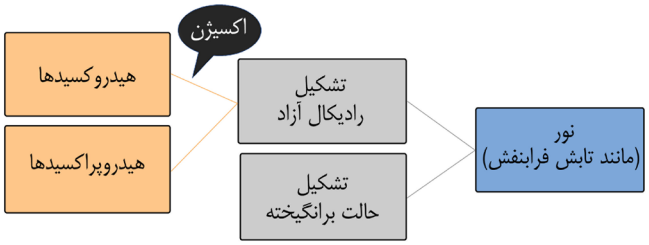
در دسته اول که شامل روش‌های پیشگیرانه است، از پلیمر دربرابر جذب تابش فرابنفش محافظت می‌شود. عملکرد این روش‌ها برپایه استفاده از یک صافی یا افزودن مواد جاذب تابش فرابنفش به پلیمر است. این در حالی است که این روش‌ها عدم امکان تصفیه و جذب کامل تابش فرابنفش را در بسیاری از سامانه‌ها با محدودیت روبه‌رو کرده است. درنتیجه، تابش فرابنفش به‌وسیله پیوندهای



شکل ۱- سازوکارهای مختلف پایدارسازی پلیمرها دربرابر نور [۱].

شیمیایی زنجیرهای پلیمر یا رنگ‌سازها جذب می‌شود که تشکیل رادیکال‌ها و حالت‌های برانگیخته زنجیرها را به‌دنبال دارد. بنابراین در دسته دوم سازوکارها، افزایش پایداری نوری پلیمرها از طریق فرونشانی حالت برانگیخته زنجیر، غیرفعال‌سازی رادیکال‌ها و ازبین‌بردن هیدروپراکسیدها انجام می‌گیرد که از جمله محصولات مخرب تخریب نوری هستند [۱،۲]. این عوامل در شکل ۲ نشان داده شده‌اند.

با توجه به مطالب پیش‌گفته، افزودنی‌های پایدارساز نوری براساس نوع سازوکار فرایند تخریب نوری به آمیزه‌ها و ترکیبات پلیمری افزوده می‌شوند. اولین رویکرد در توسعه پایدارسازهای نوری ممانعت از وقوع فرایندهای آغاز تخریب نوری است. این رویکرد شامل استفاده از افزودنی‌هایی در فرمول‌بندی آمیزه‌های پلیمری است که تابش فرابنفش را جذب کرده و از این طریق، از تشکیل رادیکال‌ها جلوگیری می‌کنند که به افزایش طول عمر محصولات پلیمری منجر می‌شود. رویکرد دوم، براساس بازدارندگی وقوع فرایند تخریب اکسایش نوری است که با غیرفعال‌سازی رادیکال یا تخریب هیدروپراکسید همراه است. در این فرایندها، مولکول‌های پایدارساز نوری در مرحله رشد و پیشروی فرایند



شکل ۲- عوامل مؤثر بر تخریب نوری پلیمرها [۱].

جدول ۱- افزودنی‌های پایدارساز نوری پلیمرها براساس نوع سازوکار پایدارسازی نوری [٤].

سازوکار	افزودنی شیمیایی
جذب تابش فرابنفش	۲-هیدروکسی بنزوفنون، ۲-هیدروکسی فنیل بنزوتریازول‌ها و ۲-هیدروکسی فنیل-s-تریازین‌ها
فرونشاننده حالت برانگیخته	نیکل فنولات‌ها
غیرفعال‌سازی رادیکال‌ها	نیکل فنولات‌ها و آمین‌ها و بنزوات‌های ممانعت‌شده
تجزیه هیدروپراکسیدها	نیکل فنولات‌ها، آمین‌های ممانعت‌شده و فسفیت‌ها
غیرفعال‌سازی اجزای باقی‌مانده کاتالیزگرها	غیرفعال‌کننده‌های فلزی

اکسایش نوری با مواد واسط، واکنش شیمیایی برقرار می‌کنند. در برخی از موارد، پایدارساز نوری به‌تدریج مصرف شده و در برخی دیگر افزودنی‌های شیمیایی پایدارساز در حین فرایند پایدارسازی دوباره تشکیل می‌شوند [۱،۳].

در بسیاری از موارد، برای افزایش پایداری نوری پلیمرها از ترکیب دو رویکرد مطرح‌شده استفاده می‌شود. بدین ترتیب از مواد جاذب تابش فرابنفش و غیرفعال‌ساز رادیکال یا تجزیه‌کننده‌های هیدروپراکسیدی به‌طور هم‌زمان در پلیمرها استفاده می‌شود. افزون بر این، استفاده از ضداکسنده‌ها در طول فرایند شکل‌دهی در حالت مذاب نیز با کاهش تشکیل رنگ‌سازهای جاذب تابش فرابنفش تشکیل‌شده در اثر اکسایش گرمایی، پایداری پلیمرها را دربرابر انواع تخریب اعم از گرمایی و نوری، بهبود می‌بخشد [٤]. انواع پایدارسازهای نوری استفاده‌شده در پلیمرها براساس نوع سازوکار پایدارسازی در جدول ۱ گزارش شده است.

ویژگی‌های پایدارساز نوری مناسب

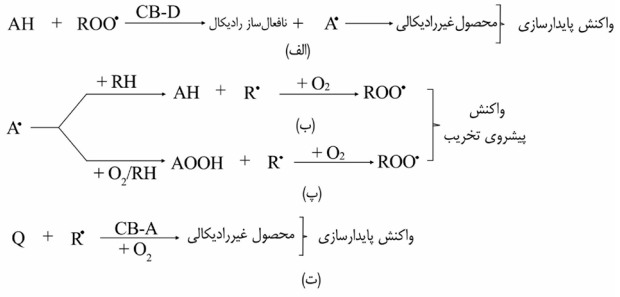
از آنجا که پایدارسازها در اکثر محصولات پلیمری با کاربری تجاری استفاده می‌شوند، بنابراین قیمت این مواد به نسبت کارایی آن‌ها از اهمیت زیادی برخوردار است، به‌گونه‌ای که پایدارسازها با توجه به قیمت و کارایی با غلظتی در محدوده wt٪۵۰-۰/۱ مصرف می‌شوند. از جمله ویژگی‌های پایدارسازهای نوری در کنار دو عامل اثرگذار هزینه-اثربخشی، می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۳]:

- قدرت پایدارسازی عالی؛
- قابلیت جذب UV؛
- پایداری زیاد دربرابر تابش UV؛
- قابلیت پخش خوب در پلیمر (از طریق حل‌پذیری یا اختلاط مذاب)؛
- عدم مهاجرت از توده پلیمر؛
- فراریت کم؛
- بی‌رنگی و بی‌بویی؛
- غیرسمی‌بودن؛
- عدم جداشدن از سامانه و
- عدم ناسازگاری با گروه‌های عاملی پلیمر.

سازوکار عملکرد پایدارسازهای نوری

همان‌طور که پیش‌تر نیز گفته شد، بسیاری از رنگ‌سازهای جاذب تابش فرابنفش در مرحله فرایند شکل‌دهی و قالب‌گیری تشکیل می‌شوند. بدین ترتیب، ممانعت از تشکیل ساختارهای حساس به تابش فرابنفش، اولین گام در راستای پایدارسازی نوری پلیمرهاست. بدین منظور، استفاده از ضداکسنده‌ها در این مراحل از اهمیت زیادی برخوردار است. ضداکسنده‌ها، ترکیبات مختلفی هستند که می‌توانند در چرخه اکسایش دخالت و از تخریب اکسایشی پلیمر جلوگیری کنند یا آن را به تعویق بیاندازند. دو سازوکار عملکرد پایدارسازها مبتنی بر شکست زنجیر (CB) و دیگری پیشگیرانه است که در طرحواره شکل ۳ آورده شده‌اند. یادآور می‌شود، اکثر ضداکسنده‌ها اثربخشی خود را با ترکیبی از سازوکارهای مختلف نشان می‌دهند. پایدارسازهای شکست زنجیر که به آن‌ها ضداکسنده اولیه نیز گفته می‌شوند، چرخه اولیه اکسایش را به‌وسیله حذف رادیکال‌های در حال رشد $ROO^{\bullet}$ و $R^{\bullet}$ مختل می‌کنند. ضداکسنده CB به‌عنوان دهنده هیدروژن باعث کاهش رادیکال‌های $ROO^{\bullet}$ شده و آن‌ها را به ROOH تبدیل می‌کنند (شکل ۳الف).

عملکرد پایدارسازهای CB-D (مانند فنول‌های ممانعت‌شده فضایی) برپایه ایجاد واکنش رقابتی با زنجیر در حال پیشروی است (شکل ۳پ). رادیکال پایدارساز ($A^{\bullet}$) از طریق واکنش الف در شکل ۳ ایجاد شده که به تولید یک مولکول پایدار ختم می‌شود. رادیکال پایدارساز ($A^{\bullet}$) دیگر از طریق واکنش زنجیری با روش حذف هیدروژن یا واکنش با اکسیژن، واکنش پیشروی تخریب را



شکل ۳- طرحواره‌ای از عملکرد ضداکسنده اولیه در پایدارسازی پلیمر، A نشان‌دهنده ضداکسنده CB-D و $A^{\bullet}$ نیز رادیکال ضداکسنده است [۵].

ادامه نمی‌دهد [۵].

آمین‌های ممانعت‌شده

ترکیبات بسیاری مانند دوده، رنگ‌دانه‌های غیرآلی، اکسید فلزاتی مانند آهن، کروم، سرب و تیتانیم، آهن سیانید و غیره به‌منظور جلوگیری از وقوع فرایند تخریب نوری یا به تعویق‌انداختن آن در صنعت پلیمر استفاده می‌شوند. همچنین، ترکیبات رنگ‌دانه آلی مانند آزو، آنتراکینون، پریلن، دی‌اکسازین‌ها، فتالوسیانیدها نیز کاربردهای فراوانی در این زمینه داشته‌اند. اما اصلی‌ترین ترکیبات پایدارساز دربرابر نور UV عوامل فرونشانی نیکلی (nickel quenchers)، جاذب‌های نور UV، پایدارسازهای نوری آمینی ممانعت‌شده (HALS) و مشتقات آن‌ها هستند. در اینجا منظور از ممانعت‌شده، ممانعت فضایی است که در اطراف ساختار شیمیایی این مواد وجود دارد. ترکیبات نیکلی دارای رنگ سبز هستند. کاربرد این ترکیبات، افزون بر مشکل زیست‌محیطی در مواردی که رنگ محصول مهم باشد با محدودیت‌هایی روبه‌رو می‌شود. البته به‌دلیل مشکلات زیست‌محیطی استفاده از این ترکیب در اکثر کشورها ممنوع شده است. جاذب‌های نور UV شامل ترکیبات بنزوفنون و بنزوتری‌آزول‌ها هستند. سازوکار عملکرد این ترکیبات، جذب نور UV و تبدیل آن به گرماست. این ترکیبات دارای دو مشکل عمده هستند. اول آن که به‌دلیل ایجاد گرما برای کاربرد در فیلم‌های گلخانه‌ای زیاد مناسب نیستند. دوم آنکه عمر سرویس‌دهی آن‌ها در حدود ۲ سال است و پس از این مدت قابلیت آن‌ها از دست می‌رود. نسل بعدی پایدارساز برپایه HALS هستند. به‌دلیل بی‌رنگی این ترکیبات، مشکلی در میزان دوز مصرفی آن‌ها وجود ندارد، اما به‌دلیل عدم سازگاری با پلیمرها عموما از بستر پلیمر مهاجرت کرده و سرویس‌دهی پلیمر را با مشکل مواجه می‌کنند.

پس از معرفی اولین آمین ممانعت‌شده پایدارساز نوری در سال ۱۹۷۰، این ترکیب به‌سرعت به مهم‌ترین پایدارساز در برابر تابش UV تبدیل شد. پایدارسازهای آمینی ممانعت‌شده بهترین عملکرد را در محافظت در برابر تابش UV نشان داده‌اند. این ترکیبات در بسیاری از موارد نیز به‌عنوان پایدارساز گرمایی در کاربردهای طولانی‌مدت عملکرد مناسبی ارائه کرده‌اند. امروزه از آن‌ها به‌دلیل فعالیت زیاد در پایدارسازی نوری بسیاری از پلیمرها استفاده می‌شود.

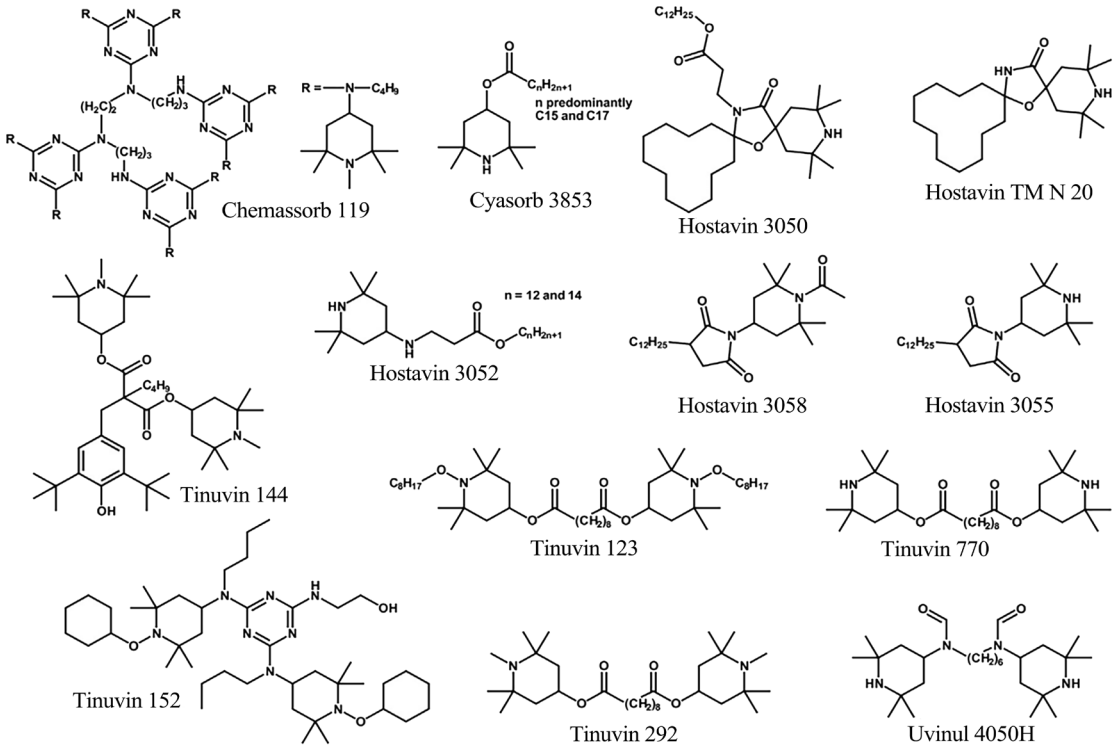
تاکنون، پژوهش‌های مختلفی درباره اثر ساختار و خواص شیمیایی و شیمی‌فیزیکی آمین‌های ممانعت‌شده انجام گرفته است. نتایج این پژوهش‌ها به پیشرفت چشمگیر این مواد و توسعه آن‌ها به‌منظور برآورده‌سازی کاربردهای مختلف منجر شده است [٦]. درنتیجه، آمین‌های ممانعت‌شده مختلف تهیه شده‌اند که در ادامه بررسی و مرور می‌شوند.

نسل اول: آمین‌های ممانعت‌شده مونومری

در سال ۱۹۷٤، از آمین‌های ممانعت‌شده مونومری برای بهبود پایداری نوری پلاستیک‌ها، به‌ویژه پلی‌پروپیلن، استفاده‌های فراوانی شد. این در حالی بود که اندازه کوچک این مواد، امکان تحرک زیاد آن‌ها را در پلیمر فراهم می‌کرد. در شکل ٤، ساختار شیمیایی برخی از مهم‌ترین آمین‌های ممانعت‌شده مونومری نشان داده شده است.

نسل دوم: آمین‌های ممانعت‌شده پلیمری

آمین‌های ممانعت‌شده پلیمری در ابتدا برای استفاده در الیاف پلی‌پروپیلن مورد توجه قرار گرفتند. الیاف پلی‌پروپیلن دارای نسبت منظر زیادی بوده و در حین فرایند شکل‌دهی و قالب‌گیری در معرض ازبین‌رفتن پایدارساز قرار می‌گیرند. این مسئله، لزوم استفاده از آمین‌های ممانعت‌شده با وزن مولکولی زیاد را ایجاب کرد. نخستین نمونه‌های آمین ممانعت‌شده پلیمری با ٪۳۰ کاهش فراریت نسبت به نمونه‌های پیشین همراه بود. با این حال، ضعف پایداری فرمول‌بندی‌های حاوی این پایدارسازها همچنان پس از عملیات تکمیلی الیاف پلی‌پروپیلن وجود داشت. با ابداع آمین‌های ممانعت‌شده تری‌آزینی، جهش بزرگی در این دسته از پایدارسازهای نوری انجام گرفت. زنجیر اصلی تری‌آزینی حامل عالی برای گروه‌های پیپریدینیلی است که پایداری گرمایی و نوری زیادی در کنار فراریت کم ایجاد می‌کند. در توسعه این دسته از آمین‌های ممانعت‌شده وزن مولکولی باید بهینه باشد. چرا که وزن مولکولی زیاد با فراریت کم همراه است، اما موجب عدم تحرک در بستر پلیمر



شکل ٤- انواع ساختارهای تجاری‌شده آمین‌های ممانعت‌شده مونومری [۷].

نیز می‌شود. بدین ترتیب، امکان دسترسی به نواحی تخریب کاهش می‌یابد که این مسئله پدیده‌ای منفی در پایدارسازی به حساب می‌آید. بدین دلیل، از ترکیب محصولات مونومری و پلیمری استفاده می‌شود تا با پهن‌شدن توزیع وزن مولکولی و برقراری تعادل میان کاهش فراریت و دستیابی به نواحی تخریب، موجب بهبود پایداری نوری پلیمر شود [٤]. در شکل ۵، انواع ساختارهای تجاری‌شده آمین‌های ممانعت‌شده پلیمری نشان داده شده است.

نسل سوم: آمین‌های ممانعت‌شده غیرواکنشی

در برخی موارد، آمین‌های نوع دوم در ساختار آمین‌های ممانعت‌شده می‌توانند برهم‌کنش‌های جانبی نامطلوبی به‌دنبال داشته باشند. به‌عنوان مثال، این مواد می‌توانند با پرکننده‌های موجود در بستر پلیمر واکنش دهند و درنتیجه از اثربخشی آن‌ها بر پایدارسازی نوری پلیمر کاسته می‌شود. همچنین، مواد شیمیایی موجود در محیط مصرفی نیز می‌توانند در اثربخشی این مواد اثرگذار باشند. فرایند آلکیل‌دارکردن نیتروژن پیپریدینیل موجب می‌شود تا میزان این واکنش‌ها در پلیمر به حداقل برسد و از میزان قلیایی‌بودن آمین‌های ممانعت‌شده نیز کم شود. آمین ممانعت‌شده آلکوکسامین نیز دسته دیگری از این آمین‌های غیرواکنشی است که خاصیت قلیایی کم، پایدارکنندگی اثربخش زیاد و مقاومت شیمیایی خوبی دارند. از این نوع پایدارسازهای با وزن مولکولی کم به‌طور گسترده در صنعت خودرو استفاده می‌شود. نوع دیگری از آن‌ها که وزن مولکولی بیشتری دارند، در فیلم‌های کشاورزی استفاده می‌شوند [۱].

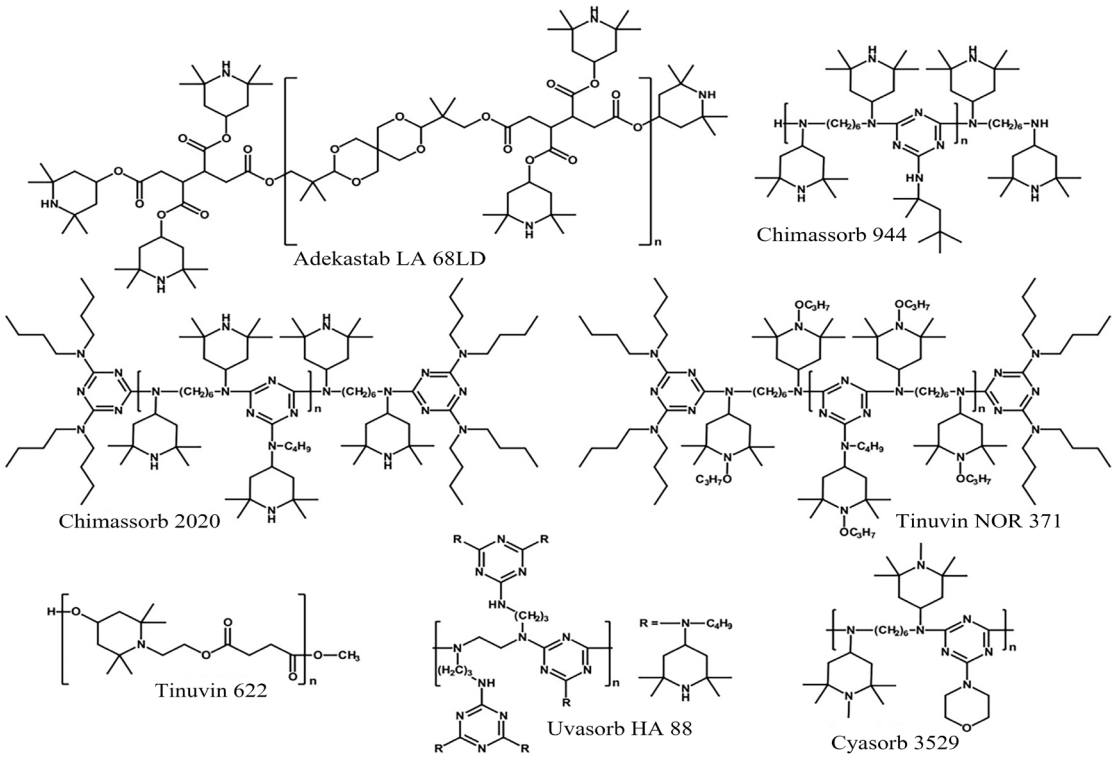
نسل چهارم: ترکیب آمین‌های ممانعت‌شده و جاذب تابش فرابنفش

ترکیب آمین‌های ممانعت‌شده و جاذب‌های فرابنفش تری‌آزین، نسل چهارم را تشکیل می‌دهند که از اثربخشی زیادی برخوردارند.

سازوکارهای پایدارکنندگی آمین‌های ممانعت‌شده

از جمله سازوکارهای این دسته از پایدارسازهای نوری می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- سازوکار واکنش‌های اکسایشی-کاهشی (دهنده و گیرنده)، از طریق واسطه‌های نیتروکسیل هیدروکسیل آمین استخلاف‌شده؛
- از بین‌بردن هیدروپراکسیدها با استفاده از آمین‌ها؛
- ممانعت از وقوع واکنش‌های نوری گروه‌های کربونیل α و β سیرنشده در پلی‌اولفین‌ها؛
- کاهش بازده کوانتومی تجزیه نوری هیدروپراکسیدها؛



شکل ۵- انواع ساختارهای تجاری‌شده آمین‌های ممانعت‌شده پلیمری [۷].

– امکان تشکیل کمپلکس با هیدروپراکسیدها، اکسیژن و یون‌های فلز واسطه و

– فرونشانی حالت برانگیخته با رادیکال نیتروکسیل.

همچنین در برخی پژوهش‌ها آمده است، این ترکیبات می‌توانند نقش فرونشانی اکسیژن منفرد در پلی‌بوتادی‌ان را نیز داشته باشند [۳].

غیرفعال‌سازی رادیکال‌های تشکیل‌شده در پلیمرها در اثر جذب تابش فرابنفش یکی از روش‌های مؤثر در افزایش پایداری نوری پلیمرهاست.

– تجزیه هیدروپراکسید

$$MOOH \xrightarrow{hv} MO^{\bullet} + HO^{\bullet} \quad (۱)$$

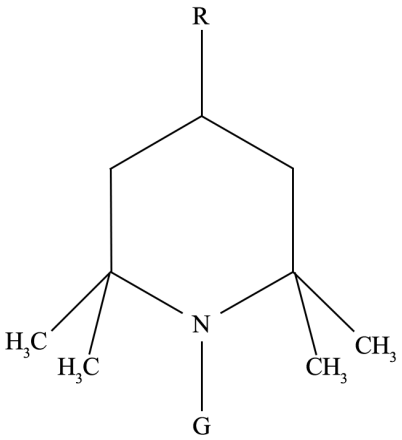
– غیرفعال‌سازی رادیکال

$$HO^{\bullet} + XH \rightarrow [XH \ldots HO^{\bullet}] \quad (۲)$$

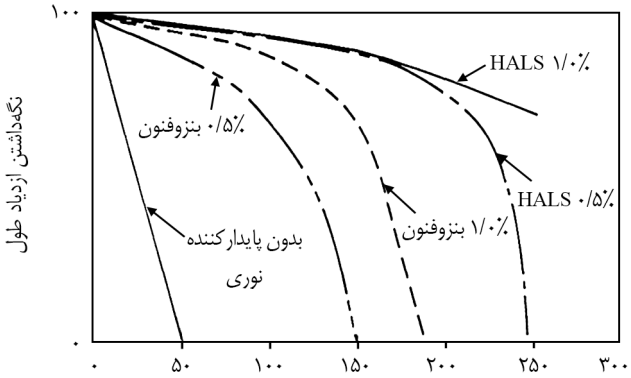
– غیرفعال‌سازی رادیکال

$$MO^{\bullet} + XH \rightarrow MOH + X^{\bullet} \quad (۳)$$

که در آن، $X^{\bullet}$ رباینده رادیکال است [۲]. بیش از ۲۵ سال است که آمین‌های ممانعت‌شده به‌عنوان یکی از بهترین پایدارسازهای نوری پلیمرها، به‌ویژه پلی‌اولفین‌ها شناخته شده‌اند و قدرت پایدارکنندگی زیاد آن‌ها موجب شده است تا استفاده از پلی‌پروپیلن در صنعت خودرو به‌طور روزافزون افزایش یابد [٤]. با وجود تنوع ساختاری گسترده محصولات تجاری HALS، در ساختار تمام آن‌ها یک گروه ۲،۲،٦،٦-تترامتیل پیپریدین دارند (شکل ٦).



شکل ٦- ساختار حلقوی ۲،۲،٦،٦-تترامتیل‌پیریدین [۱].

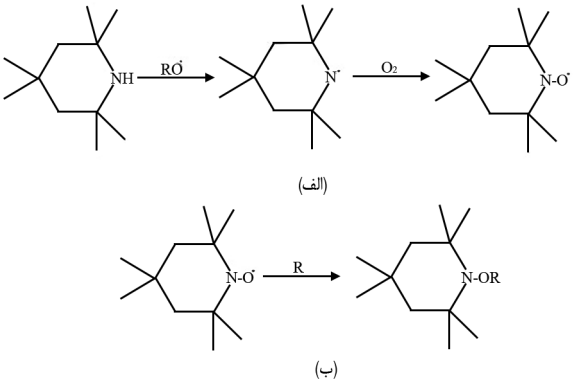


شکل ۷- حفظ ازدیاد طول پلی‌اتیلن پرچگالی در حالت قرارگیری در فضای باز [۸].

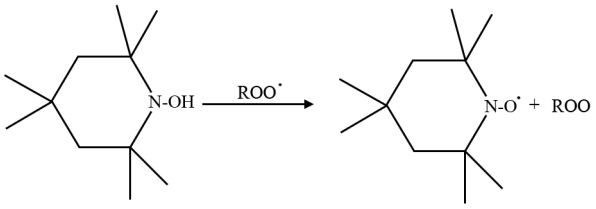
این نوع پایدارسازها با غلظت تنها ٪۰/۱، اثر محافظتی معادل با غلظت ٪۳ یا ٪٤ از یک جاذب معمولی فرابنفش را فراهم می‌کنند. همچنین در برخی پژوهش‌ها ادعا شده است، این ترکیبات به اندازه دوده در مهار تخریب نوری قابلیت پایدارسازی دارند. ترکیبات HALS، براساس نسبت هزینه و بازده، بهترین عملکرد را در فرمول‌بندی ترکیبات رنگی ارائه می‌دهند [۸].

اثربخشی این پایدارساز در محافظت از پلی‌اتیلن پرچگالی به هنگام قرارگیری در فضای باز در شکل ۷ آمده است. همچنین مقایسه‌ای میان اثربخشی این پایدارساز با جاذب تابش فرابنفش بنزوفنونی در غلظت‌های برابر ارائه شده است. یادآور می‌شود، این مواد تابش فرابنفش را در طول موج‌های بیش از ۲۷۰ nm جذب نمی‌کنند. بنابراین، نمی‌توانند به‌عنوان جاذب آن عمل کنند و از طریق سایر سازوکارها مانع از پیشروی تخریب نوری در پلیمرها می‌شوند.

Losio و همکاران [۹] در پژوهشی، سازوکاری برای واکنش



شکل ۸- (الف) رادیکال نیتروکسیل و (ب) هیدروکسیل آمین‌های جایگزین [۱].



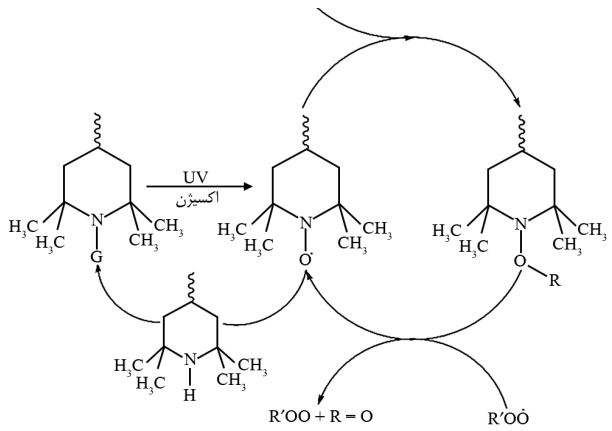
شکل ۹- تشکیل رادیکال‌های نیتروکسیل از واکنش هیدروکسی آمین جانشین‌شده با رادیکال‌های پراکسی [۱].

ترکیبات آمین ممانعت‌شده و هیدروپراکسیدهای تشکیل‌شده در پلیمر پیشنهاد کردند تا از این طریق با تشکیل رادیکال‌های نیتروکسیل پایدار، پایداری و ثبات پلیمر افزایش یابد. رادیکال‌های نیتروکسیل که در مراحل اولیه واکنش تشکیل می‌شوند، ربایندههای بسیار مؤثری برای رادیکال‌های آلکیل یا درشت‌آلکیل‌ها هستند، اما اثری بر رادیکال‌های پراکسید ندارند. هیدروکسیل آمین‌های جایگزین (شکل ۸ب) در این واکنش‌ها تشکیل می‌شوند.

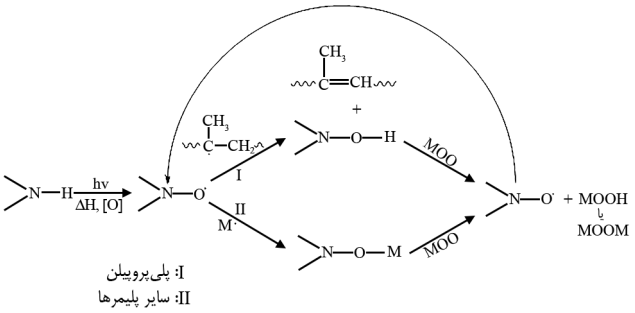
آمین‌های ممانعت‌شده در واکنش با هیدروپراکسیدها و رادیکال‌های نیتروکسیل در غیرفعال‌کردن رادیکال‌های آلکیل، نقش مهمی در محافظت دربرابر اکسایش گرمایی پلیمر دارند. همچنین، هیدروکسی آمین‌های جایگزین می‌توانند با رادیکال‌های پراکسی مطابق شکل ۹ واکنش دهند تا رادیکال‌های نیتروکسیل را به‌وجود آورند.

برای عملکرد رادیکال‌های نیتروکسیل به‌عنوان غیرفعال‌کننده‌های رادیکال، این مواد باید با اکسیژن در جذب رادیکال‌های آلکیل رقابت کنند. رادیکال نیتروکسیل این آمین حلقوی (NO˙) پایدارساز نوری فعال است. رادیکال نیتروکسیل بسته به گروه جانبی اتم نیتروژن، به روش نوری-اکسایشی ایجاد می‌شود.

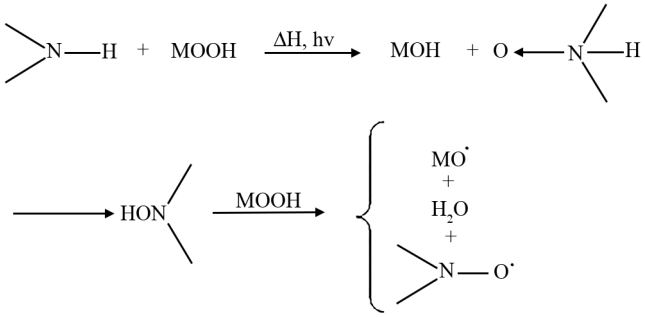
در یک چرخه واکنشی که به چرخه Denisov معروف است، مطابق شکل ۱۰، رادیکال نیتروکسیل با رادیکال‌های ایجادشده



شکل ۱۰- چرخه Denisov [٤].



شکل ۱۱- چرخه بازیابی رادیکال نیتروکسیل [۳].



شکل ۱۲- واکنش آمین و هیدروپراکسید [۳].

در پلیمر واکنش داده و واسطه‌های آمینواتر (NOR) را تشکیل می‌دهند. سپس، با گونه‌های رادیکالی واکنش داده و مجددا رادیکال نیتروکسیل و محصولات جانبی غیررادیکالی شکل می‌گیرند [٤]. این فرایند که به چرخه بازیابی رادیکال نیتروکسیل معروف بوده در شکل ۱۱ نشان داده شده است. در ابتدای فرایند، آمین در واکنش با هیدروپراکسید یا شکسته‌شدن کمپلکس اکسیژن، اکسید شده و رادیکال نیتروکسیل تشکیل می‌شود. این فرایند در پلیمرها در دمای زیاد رخ می‌دهد. در شکل ۱۲، واکنش آمین و هیدروپرکسید نشان داده شده است.

در زمان پرتودهی، غلظت رادیکال‌های نیتروکسیل به‌سرعت افزایش می‌یابد و پس از گذر از یک مقدار بیشینه، به‌مقدار زیاد افت کرده و در حد کمی ثابت می‌ماند. مقدار کمی از رادیکال‌های نیتروکسیل نمی‌توانند دربرابر نور محافظت خوبی داشته باشند. بخش عمده‌ای از رادیکال‌های نیتروکسیل به هیدروکسیل آمین (N-OH) و هیدروکسیل آمین استخلافی (N-O-M) تبدیل شده که از برهم‌کنش میان رادیکال‌های نیتروکسیل با رادیکال‌های پلیمری ایجاد می‌شوند. این دو گروه، واسطه‌های پایدارسازی هستند که از طریق برهم‌کنش با رادیکال‌های پراکسی در نقش یک منبع تولید رادیکال نیتروکسیل عمل می‌کنند (مطابق شکل ۱۱) [۳].

سازگاری پایدارساز و پلیمر

پایدارسازها عموما سازگاری کمی با پلیمرها دارند. آن‌ها اغلب در دماهای زیاد به مقدار زیادی در پلیمر حل می‌شوند و با کاهش دما شروع به خروج از آن می‌کنند و پلیمر ابراشباعی از پایدارساز ساخته می‌شود. باید توجه داشت، پایدارساز می‌تواند به‌عنوان یک فاز جداگانه رسوب کند یا از سطح پلیمر خارج شود که این پدیده به ایجاد گرادیان غلظتی در سطح و مهاجرت بیشتر پایدارساز از توده پلیمر منجر می‌شود. متعاقبا پایدارساز با حل‌پذیری کم و سرعت نفوذ زیاد، تمایل به مهاجرت بیشتری دارد. عموما سازگاری پلیمر و پایدارساز زمانی بهبود می‌یابد که ویژگی‌های ذاتی مشابهی داشته باشند. سازگاری پایدارسازها در یک پلیمر غیرقطبی با افزایش قطبیت پایدارساز کاهش می‌یابد. با افزایش طول و تعداد شاخه الکیلی متصل به پایدارساز از قطبیت آن کاسته شده و سازگاری بهبود می‌یابد.

عملکرد پایدارساز تحت تأثیر ویژگی نفوذ، دمای محیط و حلال پیرامون است. عموما ضریب نفوذ پایدارساز با افزایش قطبیت پلیمر و وزن مولکولی پایدارساز و شاخه‌دارشدن با گروه‌های آلکیلی کاهش می‌یابد. بخش عمده‌ای از پایدارسازها ترکیبات آلی با وزن مولکولی کم هستند و این در حالی است که اثربخشی بسیار عالی نشان داده‌اند. عملکرد آن‌ها در محیط‌های استخراج‌پذیر به‌شدت تحت تأثیر قرار می‌گیرد، به‌ویژه زمانی که به‌صورت یک لایه نازک پلیمری استفاده شوند. در این شرایط، پایدارسازهای با وزن مولکولی کم به‌خاطر خواص فیزیکی ذاتی مانند نفوذپذیری زیاد، فراریت و استخراج‌پذیری با حلال، به‌سرعت مصرف می‌شوند. پایدارسازهای با وزن مولکولی بیشتر، رفتار مؤثرتری نشان می‌دهند، چرا که فراریت و نفوذ پذیری کمتری دارند [۱۰].

تلاش‌های بیشتر برای غلبه بر مشکل حذف فیزیکی پایدارسازها به تولید پایدارسازهای اولیگومری و درشت‌مولکول منجر شد. هر چند که در کل، روش سنتز این گونه پایدارسازها بسیار هزینه‌برتر از ترکیبات کوچک‌مولکول است، خواص ذاتی آن‌ها نیز به‌طور کامل شناخته‌شده نیست. افزون بر موارد پیش‌گفته، افزایش وزن مولکولی به کاهش سازگاری با پلیمر میزبان نیز منجر می‌شود و تبعات جدی را در زمان استفاده در پلیمرهای نیمه‌بلوری به‌دنبال دارد. در کنار همه موارد یادشده، باید بدین موضوع توجه داشت که تعداد محدودی از پایدارسازها با وزن مولکولی زیاد صرفه اقتصادی دارند. روش درخور توجه دیگر تولید سامانه‌های پایدارساز که میزان از دست‌دادن آن‌ها را چه در حین فرایند شکل‌دهی و چه در زمان کاربری به‌حداقل مقدار ممکن می‌رساند، استفاده از

پایدارسازهای واکنش‌دهنده است. این ترکیبات قابلیت این را دارند که جزئی از ساختار زنجیر پلیمر شوند [۱۱].

پایدارسازهای واکنشگر به ترکیباتی گفته می‌شود که هم جزء پایدارساز و هم عاملیت شیمیایی را برای واکنش با مونومر یا زنجیر پلیمری در ساختار خود دارند. گروه شیمیایی می‌تواند از میان عاملیت‌های پلیمرشدنی و پلیمرنشدنی مانند گروه وینیل، آلیل، α و β آسیل غیراشباع یا گروه‌های آمیدی (آکریلویل، آکریل آمید، متاکریلویل یا متاکریل آمید)، استیرن، ایزوپروپنیل، اپوکسی و مرکاپتان انتخاب شوند. عاملیت واکنش که نقطه اتصال به زنجیر پلیمر است، می‌تواند هم به‌طور مستقیم به گروه پایدارساز و هم با یک واسطه خنثی و انعطاف‌پذیر (مانند گروه‌های آلیفاتیک یا آروماتیک) متصل شود. این واسطه می‌تواند تأثیر زنجیر اصلی پلیمر را بر فعالیت پایدارساز کاهش دهد. همچنین، ویژگی شیمیایی ذاتی این واسطه می‌تواند فعالیت کلی پایدارساز را تحت تأثیر قرار دهد. پژوهش‌ها نشان داده‌اند، با کاهش طول واسطه، پایدارساز تقریبا عملکرد ضعیفی نشان می‌دهد، در حالی که اثر افزایش طول واسط بر عملکرد پایدارساز مشاهده نشده است.

چهار رویکرد اساسی به‌منظور جلوگیری از خروج پایدارساز از ساختار پلیمر در اثر مهاجرت و شویش وجود دارد که به افت خواص فیزیکی و مکانیکی و کاهش عمر مفید قطعه پلیمری منجر می‌شود. این روش‌ها عبارتند از:

۱- کوپلیمرشدن با مونومر اولفینی یا وینیلی به روش کوئوردینانسی یا رادیکالی؛

۲- سنتز پایدارسازهای بلندزنجیر از مومها یا هیدروکربن‌ها؛

۳- ایجاد پیوند کووالانسی از طریق پیوندزنی رادیکالی یا عامل‌دارکردن پس از واکنشگاه و

٤- اصلاح سطح نانوذرات برای پیوندزنی پایدارساز به سطح نانو و اختلاط فیزیکی با پلیمر.

روش اول: کوپلیمرشدن با مونومر اولفینی یا وینیلی به روش کوئوردینانسی یا رادیکالی

کوپلیمرشدن پایدارساز طی تولید پلیمر

از روش‌های مؤثری که در آن پایدارساز می‌تواند در بستر پلیمر وجود داشته باشد، کوپلیمرشدن گروه پایدارساز با مونومر اولفینی به‌وسیله کاتالیزگر است. مزیت این روش از لحاظ نظری، عدم تغییر خواص مکانیکی و شیمیایی پلیمر است. در این میان، استفاده از کاتالیزگرهای تک‌موضعی در تهیه پلی‌اولفین‌ها به‌دلیل ایجاد توزیع یکنواخت در گروه‌های پایدارساز در طول زنجیر دارای اهمیت بیشتری است، چرا که پلیمر به‌دست‌آمده دارای خواص یکنواخت‌تری خواهد بود. کوپلیمرشدن پایدارساز با مونومرهای گوناگون باعث ایجاد گروه پایدارساز در ساختار پلیمر می‌شود. این سازوکار به‌دلیل مناسب‌بودن برای پلیمرشدن به روش رادیکال آزاد انتخاب شده، چرا که گروهی با قابلیت پلیمرشدن مانند آکریلات، متاکریلات، وینیل و آلیل به جزء پایدارساز متصل شده است.

با وجود موفقیت‌های به‌دست‌آمده در سنتز و کوپلیمرشدن تعداد زیادی از پایدارسازهای واکنشگر، توسعه و تولید آن‌ها به دلایل اقتصادی محدود شده است. البته این موضوع به‌دلیل بازده کم پلیمرشدن با وجود عملکرد پایدارساز و موضوع مهم‌تر هزینه زیاد تولید محصول برای هر کاربرد مشخص است.

آزمایش روی کوپلیمرشدن کومونومرهایی از خانواده α-توکوفرول با اتیلن به‌وسیله سامانه کاتالیزی راسمیک برپایه دی‌متیل‌سیلیلن بیس(٤،٥،٦،٧-تتراهیدرو-١-ایندنیل) ZrC و کمک‌کاتالیزگر متیل آلومینوکسان نشان داد، این دسته از مواد قابلیت تشکیل ضداکسنده با وزن مولکولی زیاد را دارند. مولکول α-توکوفرول که منشأ طبیعی دارد، به‌عنوان بازدارنده مؤثر اکسی‌رادیکال‌هایی نظیر هیدروکسیل، آلکوکسیل، هیدروپراکسیل، فنوکسیل و سایر گونه‌های فعالی شناخته می‌شود که قابلیت آسیب‌رسانی اکسایشی را دارند. کوپلیمرهای اتیلن و α-توکوفرول از پایداری گرمایی بیشتری نسبت به پلی‌اتیلن برخوردار بوده و دمای القای اکسایش در این کوپلیمرها در شرایط اتمسفری از ٢٤٤ °C آغاز می‌شود که نسبت به دمای القای اکسایش پلی‌اتیلن پایدارنشده (٢١٠ °C) بیشتر است [۱۲].

پیوندزنی پایدارساز واکنشگر به پلیمر در فرایند اکسترودکردن واکنشی

از روش‌های متداول و به‌کاررفته در عامل‌دارکردن پلیمرها، فرایند پیوندزنی مذاب با گروه‌های عامل‌دار است. در این روش، از یک آغازگر رادیکالی برای ایجاد رادیکال روی زنجیر پلیمری استفاده می‌شود که در واکنش با مونومرهای عامل‌دار دارای پیوند دوگانه در دماهای زیاد، اتصال کووالانسی ایجاد و پلی‌اولفین عامل‌دار می‌شود. از این روش متداول می‌توان برای پایداری پلی‌اولفین‌ها هم استفاده کرد. مونومرهای دارای پیوند دوگانه و گروه‌های فنول ممانعت‌شده می‌توانند طی فرایند پیوندزنی رادیکالی در دماهای بیش از ذوب به زنجیرها متصل شوند و نقش رادیکال‌زدایی را ایفا کنند. روش‌های مختلفی برای اتصال پایدارسازهای واکنشگر به زنجیر اصلی پلیمر وجود دارد. این روش‌ها وابسته به ایجاد رادیکال برای آغاز واکنش پیوندزنی هستند. از این روش‌ها می‌توان به مواردی چون ایجاد

رادیکال طی فرایند پخت، از طریق تخریب آغازگرهای رادیکال آزاد، پروکسیدها، هیدروپراکسیدها، به‌وسیله نور UV یا پرتو گاما بر سطح پلیمر یا از طریق شکست مکانیکی یا در حالت مذاب در مجاورت آغازگر اشاره کرد [۱۳].

واکنش با پلیمرهای عامل‌دار و عامل‌دارشده

پلیمرهای عامل‌دار: لاستیک‌های غیراشباع مانند استیرن بوتادی‌ان، بوتادی‌ان و لاستیک طبیعی مثال‌هایی از پلیمرهای عامل‌دار بوده که به‌دلیل دارابودن پیوند دوگانه در زنجیر اصلی، آماده برای واکنش با پایدارساز واکنشگر هستند. به‌طور کلی، اتصال شیمیایی پایدارساز در حالت لاتکس یا در زمان فرایند پخت حاصل می‌شود. با اینکه مزایای به‌دست‌آمده از این فرایند نسبت به مشکلات ایجادشده به‌وسیله این پایدارسازهای واکنشگر در فرایند پخت، بیشتر است، اما استفاده از این روش نیز محدودیت‌هایی دارد. یک راه عملی برای رفع این مشکل، پیوندزنی پایدارساز به لاستیک پیش از فرایند پخت است.

پلیمرهای عامل‌دارشده: پلیمرهای متداول می‌توانند با واکنش پیوندزنی به مونومر حامل گروه‌های عاملی، عامل‌دار شوند. درنتیجه، گروه عاملی به‌طور آویزان به زنجیر اصلی متصل می‌شوند. اصلاح پلیمرهای هیدروکربنی مانند پلی‌اولفین‌های اشباع از این طریق امکان‌پذیر است. برخی از این گروه‌های آویزان عامل‌دار شامل گروه‌های اپوکسی، الکلی، آلدهیدی، کربوکسیلیک اسید، انیدریدی و غیره هستند. پایدارسازهای دارای گروه عاملی با قابلیت واکنش با این گروه‌های آویزان، می‌توانند به زنجیر پلیمر متصل شوند. نمونه‌ای از این روش در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود.

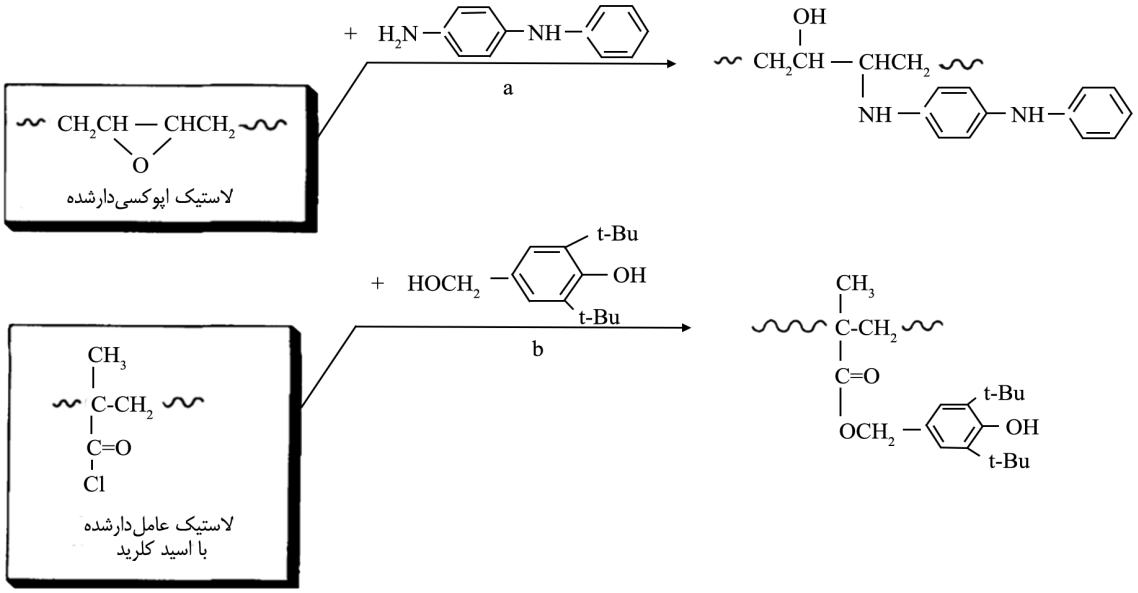
در این زمینه تلاش‌های زیادی انجام شده است. برای مثال از طریق مالئیک‌دارکردن پلیمرهایی مانند پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن-پروپیلن-دی‌ان مونومر و پلی‌استیرن-آکریلونیتریل-بوتادی‌ان واکنش با HALS پایدارساز را به زنجیر پلیمر متصل کرده‌اند. از مهم‌ترین ویژگی‌های این روش، دستیابی به قابلیت گزینش فاز در سامانه‌های چندفازی مانند آمیزه‌های پلیمری است، چراکه با این روش می‌توان فاز اکسایش‌پذیر را با مقدار بهینه پایدارساز محافظت کرد.

پیوندزنی به سطح با پرتودهی

یکی از پیامدهای برخورد پرتو پرانرژی (مانند پرتو باریکه‌الکترونی و گاما) به سطح پلیمر، ایجاد رادیکال آزاد روی سطح است. این رادیکال، توان آغاز واکنش پیوندزنی پایدارساز به سطح پلیمر را داراست. استفاده از پرتو گاما و نیز UV برای پیوندزنی مونومر به‌منظور اصلاح سطح پلیمرها بسیار پرکاربرد است.

پیوندزنی به پلیمر در حالت مذاب

پیوندزنی پایدارساز به پلیمر در حالت مذاب، روش بسیار درخور توجهی است. چرا که در این حالت، پیوندزنی با استفاده از تجهیزات موجود فراوری پلیمرها به‌سادگی انجام‌پذیر است. فرایند واکنشی، راه‌حل عمومی برای اصلاح پلیمرهاست که در چند دهه اخیر بسیار



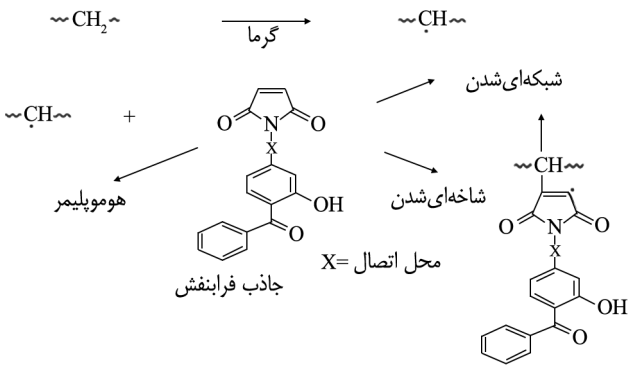
شکل ۱۳- اتصال پایدارساز به زنجیر عامل‌دارشده [۵].

مورد توجه قرار گرفته است. بزرگ‌ترین مشکل این فرایند، انجام واکنش‌های جانبی ناخواسته است و انرژی لازم برای انجام این واکنش‌ها وجود دارد. برخی از این واکنش‌ها شامل هوموپلیمرشدن پایدارساز، شبکه‌ای‌شدن یا شکست زنجیر است که در رقابت با واکنش اصلی باعث کاهش بازدهی پیوندزنی پایدارساز به پلیمر می‌شوند. بنابراین راه موفقیت عملی این روش، انتخاب سامانه شیمیایی مناسب و همچنین تعیین پارامترهای فرایندی بهینه است تا واکنش‌های جانبی ناخواسته در کمترین سطح ممکن و واکنش اصلی در بیشترین سطح آن قرار گیرد. نکته اصلی در پیوندزنی درجا این است که نباید در خواص پلیمر پایه مانند شکل‌شناسی، وزن مولکولی و خواص فیزیکی با حالت اختلاط معمولی، تفاوتی مشاهده شود [۱۴].

Kim و همکاران به‌کمک ترکیب N-[۴-(کلروکربونیل) فنیل] مال‌ایمید توانستند ۴،۲-دی‌هیدروکسی بنزوفنون را به پلی‌اتیلن درون مخلوط‌کن داخلی پیوند بزنند. آن‌ها مشاهده کردند، نمونه پایدارنشده پس از min ۳۰ تحت تابش نور UV دچار تخریب می‌شود و نسبت پیک کربونیل به‌شدت افزایش می‌یابد. این در حالی است که نمونه دارای گروه پایدارساز پس از h ۱۰ تابش، تغییری در نسبت پیک کربونیل نشان نداد که نشانگر پایداری نوری زیاد این ترکیب است (شکل ۱۴) [۱۵].

برای پیوندزنی پایدارساز به پلیمر در حالت مذاب دو فرایند واکنشی شناخته‌شده وجود دارد که بر مبنای نوع روش ایجاد واکنش آغاز، دسته‌بندی می‌شود:

الف- از طریق مکانیکی-شیمیایی: در این روش، رادیکال‌ها با اعمال تنش به زنجیر طی فرایند مذاب روی زنجیر ایجاد می‌شوند. این رادیکال‌ها، واکنش پیوندزنی پایدارساز به پلیمر را آغاز می‌کنند. بیشتر ترکیباتی که بدین ترتیب به پلیمر پیوندزنی می‌شوند، اساسا



شکل ۱۴- طرحواره‌ای از فرایند پیوندزنی بنزوفنون سنتزشده به پلی‌اتیلن [۱۵].

دارای گروه‌های تیول (SH-) بوده‌اند. این روش بیشتر برای پلیمرهای دارای پیوند غیراشباع مناسب است و برای پلیمرهای اشباع خیلی کاربردی نیست. همچنین، دستیابی به درجه زیاد پیوندزنی با پایدارسازهای حامل گروه‌های تیول وابستگی زیادی به انتخاب پلیمر پایه، دمای فرایند، غلظت اکسیژن و پایدارساز و میزان واکنش‌های جانبی دارد.

ب- در مجاورت آغازگر اضافه‌شده: روش جامع‌تر و مفیدتر پیوندزنی چه برای پلیمرهای اشباع و چه غیراشباع، افزودن مقدار کمی آغازگر رادیکال آزاد به سامانه است.

روش دوم: کوپلیمرشدن با مونومر اولفینی یا وینیلی به روش کوئوردینانسی یا رادیکالی

از روش‌های مؤثر که در آن پایدارساز بتواند در بستر پلیمر وجود داشته باشد، کوپلیمرشدن گروه پایدارساز با مونومر اولفینی به‌وسیله کاتالیزگر است. از لحاظ نظری، مزیت این روش عدم تغییر خواص مکانیکی و شیمیایی پلیمر است. در این میان، استفاده از کاتالیزگرهای تک‌موضعی در تهیه پلی‌اولفین‌ها به‌دلیل ایجاد توزیع یکنواخت در گروه‌های پایدارساز در طول زنجیر اهمیت بیشتری دارد، چرا که پلیمر به‌دست آمده دارای خواص یکنواخت‌تری است.

از ابتدای کشف کاتالیزگر زیگلر-ناتا تلاش بسیاری برای کوپلیمرشدن اولفین‌ها و مونومرهای عامل‌دار انجام گرفته است. به‌طور کلی، یکی از مهم‌ترین محدودیت کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا، حساسیت آن‌ها به بازهای لوویس (مونومرهای عامل‌دار، پایدارسازها، ترکیبات حاوی عناصر نیتروژن، اکسیژن و فسفر) است. بنابراین، ترکیبات مزبور برای کاتالیزگر زیگلر نوعی سم به‌شمار می‌روند و می‌توانند بر فعالیت کاتالیزگر تا حد زیادی اثر بگذارد. این پدیده به‌دلیل اتصال الکترون‌های غیرپیوندی به مراکز فعال کاتالیزگر است. جای‌گذاری مونومر عامل‌دار در مراکز کاتالیزگر زیگلر-ناتا وابسته به ممانعت فضایی آن‌هاست. پژوهشگران در عمل روش‌های مختلفی را برای برخی از گروه‌های قطبی مانند استرها، آمیدها، کربوکسیلیک اسیدها و الکل‌ها ارائه کرده‌اند. این روش‌ها شامل افزایش ممانعت فضایی اطراف ناجوراتم‌ها، واکنش مونومر عامل‌دار با یک گروه محافظت‌کننده پیش از پلیمرشدن (نظیر آلومینیم تری‌اتیل)، کاهش الکترون‌دهندگی با اتصال یک گروه الکترون‌کشنده به مونومر، جداسازی‌کردن پیوندهای دوگانه از ناجوراتم به‌وسیله گروه‌های فاصله‌انداز و انتخاب سامانه آغازگر مناسب با حساسیت کمتر نسبت به گروه های قطبی است. با وجود این، نتایج حاصل نشانگر مشارکت بسیار کم مونومر قطبی، کاهش

چشمگیر فعالیت و عدم توزیع یکنواخت کومونومر در طول زنجیر است [۱۲].

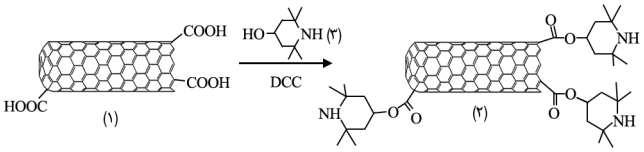
روش سوم: سنتز پایدارسازهای بلندزنجیر از مومها یا هیدروکربن‌ها

فنولیک اسیدها، مخصوصا هیدروکسی سینامیک اسیدها نظیر کوماریک، فرولیک، کافئینیک و سیناپیک اسید، ضداکسنده‌های طبیعی آب‌دوست هستند که به‌طور فراوان در میوه‌ها و سایر محصولات کشاورزی یافت می‌شوند. گروه هیدروکسیل متصل به حلقه فنولی در این ترکیبات به‌دلیل ایفای نقش ضداکسنده و دارابودن خواص ضدمیکروب، ضدحساسیت و کاهش‌دهنده پرتوهای فرابنفش، توجه بسیاری را به‌سمت استفاده از این دسته ترکیبات برای پایدارسازی پلیمرها جلب کرده است. با وجود این، ماهیت آب‌دوست این مواد عملکرد ضداکسندگی را در محیط روغنی و هیدروکربنی به‌طور چشمگیری کاهش می‌دهد. برای افزایش خاصیت چربی دوستی فنولیک اسیدها از استری‌شدن گروه‌های کربوکسیلیک اسید این ترکیبات با الکل‌های بلندزنجیر استفاده می‌شود. با این روش، افزون بر حفظ خواص رادیکال‌زدایی فنولیک اسیدها، امکان استفاده از پایدارسازها در ماتریس پلی‌اولفین‌ها فراهم می‌شود [۱۰،۱۱].

روش چهارم: اصلاح سطح نانوذرات برای پیوندزنی پایدارساز به سطح نانو و اختلاط فیزیکی با پلیمر

در سال‌های اخیر آمیزه‌های به‌دست‌آمده از پلیمر و نانوذرات، توجه بسیاری در بخش صنعت و پژوهش‌های علمی را به‌خود جلب کرده‌اند. به‌علت مقیاس نانویی این ذرات، کامپوزیت‌های به‌دست‌آمده از آن‌ها خواص مکانیکی، گرمایی و فیزیکی-شیمیایی بهبودیافته‌ای را نسبت به پلیمرهای پایه و کامپوزیت‌های متداول نشان می‌دهند. این ذرات به‌علت پخش مناسب، به‌ویژه در درصدهای مشارکت کم، قابلیت توزیع مناسب ضداکسنده را در بستر پلیمر دارند. همچنین، نانوذراتی نظیر نانولوله‌های کربنی (CNT) و گرافن به‌طور ذاتی خواص پایدارکنندگی دارند و می‌توانند به‌عنوان پرکننده‌های با قابلیت رادیکال‌زدایی در سامانه عمل کنند [۱۲،۱۳].

برای اولین بار Watts گزارش داد، نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNT) می‌توانند به‌عنوان ضداکسنده ضعیف در بستر پلی‌استیرن، پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن و پلی‌وینیلیدن فلوئورید عمل کنند و سبب جلوگیری از تخریب این پلیمرها شوند. همچنین



شکل ۱۵- اصلاح نانولوله کربنی با پایدارساز نوری [۱۷].

Zeynalov و Friendrich، خاصیت رادیکال‌زدایی MWCNT و نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره (SWCNT) را آزمایش کردند. آن‌ها نتیجه گرفتند، پایداری گرمایی MWCNT در جلوگیری از تخریب پلی‌اتیلن بازده بیشتری دارد [۱۶].

مطالعات نظری درباره نانولوله‌های کربنی نشان داد، بازدهی این نانوذرات به قطر لوله، نوع ساختار، نقص سطحی و گروه‌های عاملی وابسته است. با وجود اینکه نانولوله‌های کربنی، گرافن و گرافن اکسید خاصیت رادیکال‌زدایی ذاتی دارند، به‌دلیل ضعیف‌بودن پایدارکنندگی، عدم توزیع مناسب در بستر پلیمر در اثر تمایل به هم‌چسبی و مقدار درخور توجه مورد نیاز از این نانومواد برای پایدارسازی پلی‌اولفین‌ها (۵٪ wt از SWCNT برای پایداری ۹ min پلی‌اتیلن در دمای ۲۰۰ °C) به‌تنهایی برای این کار استفاده نمی‌شوند. پژوهش‌های گسترده‌ای درباره عامل‌دارکردن این ذرات با گروه‌های دارای خاصیت ضداکسندگی، انجام شده است.

Dintcheva و همکاران، طی پژوهشی موفق به پیوندزنی HALS به سطح نانولوله کربنی شدند. سپس، آن‌ها ترکیب آن را با پلی‌اتیلن پرچگالی تهیه کردند. آن‌ها مشاهده کردند، افزودن ۱٪ از نانوذرات به پلیمر اثر بسیار زیادی بر مقاومت آن دربرابر تخریب نوری دارد. شکل ۱۵، طرحواره‌ای از فرایند اصلاح نانولوله کربنی را نشان می‌دهد [۱۷].

نتیجه‌گیری

انواع مختلف پلی‌اتیلن برای داشتن عملکرد مناسب چه در زمان شکل‌دهی و چه در زمان سرویس‌دهی، نیازمند افزودنی‌های مختلف هستند. در این راستا، پایدارسازهای نوری یکی از مهم‌ترین افزودنی‌ها هستند. این مواد با توجه به سازوکارهای مختلف تخریب نوری انتخاب می‌شوند. ترکیبات آمینی ممانعت‌شده از جمله کاربردی‌ترین پایدارسازهای نوری مقاوم دربرابر انواع مختلف سازوکارهای مخرب نوری هستند. این در حالی است که این مواد به‌دلیل وزن مولکولی کم و ناسازگاری با پلیمر عموما از بستر پلیمر

مهاجرت می‌کنند و بر ادامه سرویس‌دهی پلیمر، به‌ویژه در ساختار فیلم که ضخامت کمی دارد، اثر می‌گذارند. بررسی‌های انجام‌شده در این زمینه نشان می‌دهد، روند پژوهش‌ها درباره پایدارسازها به‌سمت سنتز و توسعه ترکیباتی که قابلیت شرکت در واکنش پلیمرشدن را داشته باشند، سوق یافته است. چرا که در این روش، پایدارساز به‌دلیل تماس با حلال امکان خروج از پلیمر را از طریق مهاجرت یا شویش ندارد. از سوی دیگر، استفاده از این روش موجب کاهش مشکلات محیط زیستی محصولات پلیمری نیز می‌شود. استفاده از ترکیبات آمینی ممانعت‌شده با وزن مولکولی زیاد در ساختار فیلم‌های پلی‌اتیلنی با امکان اصلاح ساختار و افزایش برهم‌کنش با بستر پلیمر، کاهش مهاجرت از سطح را درپی خواهد داشت. در این مطالعه، پس از مرور سازوکارهای پایدارکنندگی نوری ترکیبات آمینی ممانعت‌شده، روش‌های مختلف افزایش سازگاری میان این دسته از پایدارسازها و پلی‌اتیلن بررسی شد تا راه‌کارهای موجود برای کاهش مهاجرت و افزایش کارایی و زمان سرویس‌دهی پایدارساز نوری در فیلم‌های پلی‌اتیلنی مشخص شود.

مراجع

1. Mir Mohamad Sadeghi G. and Abzan M.S., *Polymer Degradation and Stabilization: Principles, Concepts, and Application (Persian)*, Jahad Daneshgahi Amirkabir, Tehran, 171-200, 2021.
2. Chanda M., *Plastics Technology Handbook*, 5 ed., Taylor and Francis, USA, 75-99, 2017.
3. Allen N.S. and Edge M., *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation*, Springer, USA, 101-134, 1992.
4. Cangelosi F.A., Davis L.H., Gray R.L., Stretanski J.A., and Jakiela D.J., UV Stabilizers, *Encycl. Polym. Sci. Technol*., **8**, 269-310, 2002.
5. Al-Malaika S., *Reactive Modifiers for Polymers*, Springer, Netherlands, 1-84, 2012.
6. Liauw C.M., Quadir A., Allen N.S., Edge M., and Wagner A., Effect of Hindered Piperidine Light Stabilizer Molecular Structure and UV-Absorber Addition on the Oxidation of HDPE. Part 1: Long-Term Thermal and Photo-oxidation Studies, *J. Vinyl Addit. Technol*., **10**, 79-87, 2004.
7. Klampfl C.W. and Himmelsbach M., Advances in the Determination of Hindered Amine Light Stabilizers-A Review, *Anal. Chim. Acta*, **933**, 10-22, 2016.
8. Hawkins W. L., Polymer Degradation, *In Polymer Degradation and Stabilization*, Polymers - Properties and Applications Academic Series, vol. 8, Springer, USA, 3-34, 1984.
9. Chakraborty K.B., The Nature of the Initiation Process in the Photo-oxidation of Polypropylene, *Polymers*, **18**, 98-99, 1977.
10. Yousif E. and Haddad R., Photodegradation and Photostabilization of Polymers, Especially Polystyrene: A Review, *SpringerPlus*, **2**, 1-32, 2013.
11. Wypych G., *Handbook of UV Degradation and Stabilization*, Elsevier, Canada, 73-149, 2020.
12. *Antioxidant Polymers*, Cirillo G. and Iemma F. (Eds.), Wiley, New Jersey, USA, 87-114, 2012.
13. Losio S., Tritto I., Boggioni L., Mancini G., Luciano G., Tofani L. et al., Fully Consistent Terpolymeric Non-Releasing Antioxidant Additives for Long Lasting Polyolefin Packaging Materials, *Polym. Degrad. Stab*., **44**, 167-175, 2017.
14. Riasat S. and Lewucha C., Reactive Antioxidants for Peroxide Crosslinked Polyethylene SC, *Polym. Degrad. Stab*., **145**, 11-24, 2017.
15. Kim T.H., Song Y., and Kim J.N., Synthesis and Properties of New Polymer Having Hindered Phenol Antioxidants, *Bull. Korean Chem*. **24**, 1853-1855, 2003.
16. Kamal M.S., Mamoor G.M., Qamar N., Farooq M., and Muhammad S., Free Radical Graft Modification of Polyethylene with Methacrylic Acid and Styrene Monomer, *Eng. Res. Bull*., **15**, 34-38, 2011.
17. Dintcheva N.T., Arrigo R., Morici E., Gambarotti C., Carroccio S., Cicogna F. et al., Multi-Functional Hindered Amine Light Stabilizers-Functionalized Carbon Nanotubes for Advanced Ultra-High Molecular Weight Polyethylene-Based Nanocomposites, *Compos. Part B Eng*., **82**, 196-204, 2015.