

نورتابی شیمیایی پلی امید ۶

Chemiluminescence of Polyamide 6

عباس چرخچی، یلدا اودوان، زاکه وردو

ENSAM (Ecole Nationale Supérieure D'Arts et Metiers) 151, Boulevard de L'Hopital 75013 Paris-France

چکیده

نورتابی شیمیایی یک نمونه خالص پلی امید ۶ طبق سه روش مختلف در محدوده دمایی ۸۰°C تا ۲۵۰°C مورد مطالعه قرار گرفت. طبق روش کلاسیک، دما ثابت نگه داشته شد و منحنیهای نورتابی شیمیایی که شامل دو بخش خود شتاب یافته و خود کند شده بودند، مورد بررسی قرار گرفتند. در روش دوم پس از جایگزینی اکسیژن با نیتروژن، نزول منحنی به وقوع دو پدیده: ترکیب دو مولکولی رادیکالهای پروکسیل ($\text{RO}\dot{\text{O}}$) و تجزیه هیدروپروکسیدها (ROOH) ربط داده شد. در این روش، پس از جایگزینی دوباره نیتروژن با اکسیژن، صعود سریع منحنی و رسیدن به یک نقطه ماکسیمم (که اندازه آن با مدت زمان قرار گرفتن نمونه در اتمسفر نیتروژن نسبت مستقیم دارد) به تولید رادیکال الکیل ($\text{R}\cdot$) و تبدیل آن به رادیکال پروکسیل (در نتیجه ترکیب با اکسیژن) ربط داده شد. در روش سوم، نمونه پیش اکسیده مورد آزمایش قرار گرفت. تابش ضعیف نور (در اتمسفر ازن) به تجزیه هیدروپروکسیدها ارتباط داده شد. آن گاه در این مقاله بر اساس نتایج به دست آمده، تک مولکولی یا دو مولکولی بودن این تجزیه مورد بحث قرار می گیرد.

واژه‌های کلیدی: نورتابی شیمیایی، پلی امید ۶، گرماکالت، گذار دو رادیکالی، پیش اکسیده

Key Words: chemiluminescence, polyamide 6, thermolysis, biradical transition, preoxidized

مقدمه

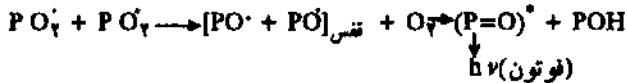
فوتون آزاد شده، نسبت مستقیم با غلظت گروه کربونیل (carbonyl) تولید شده در پلیمر دارد. او به این مسئله نیز اشاره کرد که برای آزاد شدن یک فوتون، تولید ۱۰^2 گروه کربونیل ضروری است.

این نتایج به دست آمده چندی بعد توسط شارپ و روسل مورد تأیید قرار گرفت [۲]. آنها برای پدیده گسیل نور در جریان اکسایش پلیمرها نام نورتابی اکسایشی را انتخاب کردند. این پژوهشگران نشان دادند که در میان پلیمرهای هیدروکربنی، آن دسته که کربن نوع سوم دارند (بجز پلی استیرن)، از قابلیت نورتابی بیشتری برخوردارند. شکل منحنی نورتابی شیمیایی بر حسب ماهیت پلیمر تغییر می کند و زمانی که اکسیژن با یک گاز خنثی (مانند نیتروژن) جابه جا می شود، آزاد شدن فوتون فوراً متوقف نمی شود، ولی سرعت کاهش نورتابی به جنس پلیمر

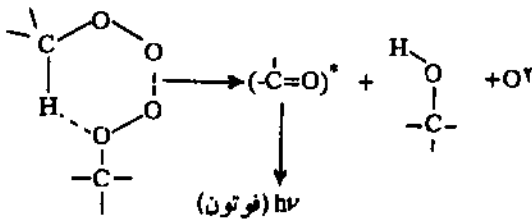
پدیده نورتابی شیمیایی مواد آلی در جریان اکسایش سالهای متمادی است که کشف شده است. نخستین تحقیق توسط اشبی در سال ۱۹۶۰ صورت گرفت [۱]. او نشان داد که پاره‌ای از پلیمرها هنگامی که در هوا و دمای معادل ۱۸۰°C نگه داشته شوند، از خود نور گسیل می دارند و این نورتابی با اکسایش پلیمر همراه است. او همچنین نشان داد که نور گسیل شده در ناحیه آبی - بنفش طیف الکترومغناطیسی قرار دارد و طول موج آن بین ۳۰۰ تا ۵۱۵nm است و ادعا داشت که شدت نور به عواملی مانند دما، میزان اکسیژن در تماس با سطح پلیمر و غلظت و ماهیت ضد اکسنده موجود در پلیمر بستگی دارد و اینکه میزان کل

۳- واکنش پایانی به وسیله ترکیب دو مولکولی (bimolecular)

رادیکالهای پروکسی [A]



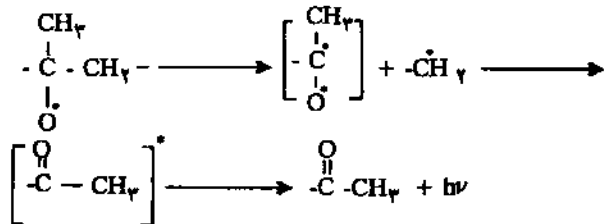
تنها پروکسیدهای نوع اول و نوع سوم مستعد انجام یک کربوکسیل زدایی می‌باشند که به تولید کربونیل (carbonyl) و الکل منجر می‌شود. این فرایند به شدت گرماده است و انرژی واکنش آن برابر ۴۶۰ کیلو ژول بر مول است. بنابراین، این واکنش می‌تواند به عنوان یکی از واکنشهای مسئول نورتایی در نظر گرفته شود. مکانیسم بالا را می‌توان به صورت زیر نشان داد:



اشاره می‌شود که برای پلیمرهای دارای کربن نوع سوم

مکانیسمهای دیگری نیز پیشنهاد شده است:

- تقسیم در محل بتا (β - scission) ی رادیکالهای الکوکی [۹]



- کربوکسیل زدایی دو رادیکال الکوکی [۱۰]

مکانیسمهای یاد شده، برای تفسیر نورتایی شیمیایی محاسن و معایب دارند.

مکانیسم اول اغلب برای توضیح وجود بازده نسبتاً بالای تولید کربونیل در طی اکسایش پلیمر در دمای پایین به ویژه در حین نور اکسایش ارائه می‌شود. با این حال اشکال اساسی مکانیسم اول این است که چون واکنش کربوکسیل زدایی در فقس مولکولی صورت می‌گیرد، رادیکالهای تولید شده HO· به علت کوچک بودن می‌توانند به راحتی از درون آن حتی در دماهای نسبتاً متوسط بگریزند و در نتیجه شرایط لازم برای انجام واکنش موجود نباشد.

مکانیسم دوم به تصادم دو رادیکال بسیار فعال بستگی دارد. بنابراین، برای وقوع این حادثه باید غلظت رادیکالها بسیار بالا باشد، که این خود به یک اکسایش با سرعت بالا نیاز دارد. از این رو، می‌توان در حالتی که اکسایش به صورت ناهمگن انجام می‌گیرد، وجود

بستگی دارد. پژوهشگران یاد شده چنین نتیجه گرفتند که انرژی فعالسازی ظاهری (apparent activation energy) پلی‌اتیلن (PE) و پلی‌متامیل اکریلات (PMMA)، در دماهای بالاتر از نقاط گذار (transition points) و در دماهای پایتتر از این نقاط یکی نیست. آنها ثابت کردند که پلیمر دارای ضد اکسنده از خود نور کمتری گسیل می‌دارد. آنها همچنین نتیجه گرفتند که نورتایی شیمیایی روش بسیار جالبی برای مطالعه سینتیک واکنشهای مختلف اکسایش پلیمرهاست.

این تحقیقات به علت عدم برخورداری دستگاههای اولیه نورتایی شیمیایی از حساسیت لازم، با محدودیتهایی همراه بود. با این دستگاهها انجام آزمایش تنها در محدوده کوچکی از دما عملی بود. در سالهای اخیر با اختراع شمارشگر فوتون می‌توان حتی آزاد شدن چند فوتون در ثانیه را نیز ثبت کرد. در نتیجه، مطالعه پدیده نورتایی شیمیایی، در دماهای پایین نیز ممکن می‌شود.

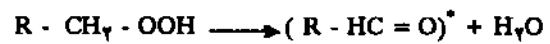
مکانیسمهای نورتایی شیمیایی

برای مطالعه واکنش مسئول نورتایی شیمیایی یک محک مناسب عموماً گرمای آزاد شده در طی واکنش است. چنانچه انرژی حالت سه‌تایی (triplet state) برابر ΔE_T فرض شود، در آن صورت واکنش یاد شده باید گرماده با گرمایی بیشتر از ΔE_T باشد. این انرژی برای تولید کربونیل برانگیخته، معادل ۲۹۰ تا ۳۴۰ کیلو ژول بر مول است.

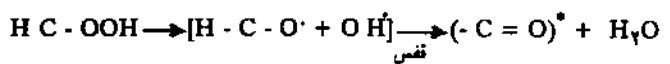
از میان واکنشهای مربوط به اکسایش دارای شرط بالا مؤلفان مختلف بیشتر به موارد زیر اشاره کرده‌اند:

۱- تجزیه تک مولکولی (unimolecular) هیدروپروکسیدها

الف - به وسیله بازآرایی مولکولی [۳ - ۴]



ب - کربوکسیل زدایی (dismutation) در فقس مولکولی



۲- واکنش جابه‌جایی (metathesis) رادیکالهای الکوکی [۷]



یا رادیکالهای پروکسی



برای رادیکالهای الکوکی انرژی واکنش ۳۷۴ کیلو ژول بر مول، ولی برای رادیکالهای پروکسی، این انرژی معادل ۳۲۳ کیلو ژول بر مول است.

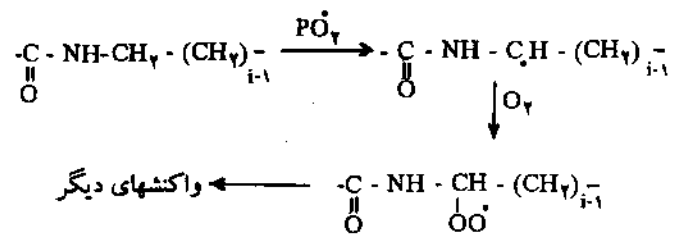
علوم نوین شیمی سال هفتم، شماره اول

چنین مکانیسمی را تصور کرد.

مکانیسم سوم اشکالات دو مکانیسم یاد شده را ندارد، به همین جهت اکثر مؤلفان به آن به عنوان مکانیسم واکنش مسئول نورتابی شیمیایی استناد می کنند. اشکال اساسی مکانیسم سوم این است که در واکنش مربوط، وجود کربن نوع دوم در پلیمر ضروری است. حال آنکه مشاهدات تجربی تاکنون نشان داده اند که نورتابی شیمیایی به ویژه زمانی که پلیمر شامل کربن نوع سوم بوده، نسبتاً قوی است [۱۱].

اکنون پس از این مقدمه عمومی درباره نورتابی شیمیایی، لازم است که قبل از ارائه نتایج کار تحقیقی حاضر و بحث درباره آنها، به چند نکته درباره نورتابی پلی آمیدها، اشاره شود.

تاکنون در زمینه نورتابی شیمیایی پلی آمیدها، مطالعات مختلفی صورت گرفته است. این مطالعات نشان می دهند که پلی آمید در حین اکسایش بیش از سایر پلیمرها از خود نور گسیل می دارد [۱۲]. این پدیده به وجود پیوندها α آمینو اسید (α -aminoacid) نسبت داده می شود [۱۳].



اشاره می شود که سایر پیوندها در جریان اکسایش، از حمله اکسیژن مصون نیستند و همین مسئله مکانیسم اکسایش پلی آمید را بسیار پیچیده می کند.

در تحقیقات مختلف در زمینه نورتابی شیمیایی پلی آمید ۶، روند اکسایش این پلیمر با استفاده از روشهای کلاسیک مورد مطالعه قرار گرفته است. از این رو به نظر می رسد که روشهای غیر کلاسیک می تواند اطلاعات جدیدی در اختیار ما بگذارد. در مقاله حاضر نتایج بررسیهای انجام شده در زمینه نورتابی شیمیایی توسط این روشها گزارش می شود.

تجربی

دستگاه

در دستگاه مورد استفاده برای اندازه گیری جریان فوتون هنگام آزمایش نورتابی شیمیایی، شدت جریان فوتون به صورت تابعی از زمان و دما ثبت می شود.

دستگاه یاد شده اساساً شامل اجزای زیر است:

۱- کوره آزمایشگاهی: بدنه کوره از آجر نسوز ساخته شده

است. حجم داخلی آن، حجم استوانه‌ای به قطر سه سانتیمتر و به ارتفاع ۵ سانتیمتر است. یک سیستم تنظیم خودکار، دمای کوره را در یک نقطه مشخص ثابت نگه می دارد. البته می توان چنان برنامه ریزی کرد که دما با صعود خطی از دمای محیط تا حدود ۵۰۰ درجه کلون (K) بالا رود. منبع گرما یک جریان هوای گرم است. لوله‌ای که جریان هوا را به سوی کوره هدایت می کند به یک سهراهی وصل است. یک سر این سهراهی به جریان هوای مرکزی و سر دیگر آن به مخزن گاز نیتروژن متصل است. در نتیجه می توان گاز اخیر را نیز به درون کوره هدایت کرد.

۲- تکثیر کننده فوتونی (photomultiplier): این وسیله برای دریافت فوتون به کار برده می شود. این وسیله که دقیقاً بالای کوره تعبیه شده است، توسط یک عدسی با کوره ارتباط دارد. در نتیجه فوتون تولید شده، هنگام اکسایش پلیمر در کوره، از عدسی عبور کرده و به وسیله تکثیر کننده فوتونی گرفته می شود.

تکثیر کننده فوتونی نسبت به نوری که طول موج آن در محدوده طول موج نور مرئی و ماورای بنفش قرار دارد، حساس است و می تواند آن را جذب کند. در این دستگاه سیستمی به کار گرفته شده است که می تواند کاند آن را تا حدود ۲۰°C- سرد نگه دارد. این امر به صاف شدن جریان نور و حذف جریانهای مزاحم آن کمک می کند. تکثیر کننده فوتون، جریان نور دریافتی را به جریان برق تبدیل می کند.

۳- تقویت کننده (amplifier): جریان برق یاد شده که جریان بسیار ضعیف است به وسیله یک تقویت کننده به صورتی قابل ثبت تبدیل می شود. سپس دستگاه ثبت کننده، شدت جریان یاد شده را به صورت تابعی از زمان رسم می کند.

۴- تنظیم کننده دما: با دادن برنامه به این دستگاه می توان دمای کوره را تنظیم کرد. معمولاً دو نوع برنامه به کار گرفته می شود. در برنامه اول دما ثابت نگه داشته می شود. در برنامه دوم، دمای کوره به صورت تابعی خطی از زمان زیاد می شود.

۵- وسیله گرم کردن کوره: عمل گرم کردن کوره توسط جریان هوای داغ صورت می گیرد. هوای داغ از مدخلی وارد کوره شده و از محلی دیگر خارج می شود. این جریان هوا هنگام عبور از کوره از روی نمونه رد می شود و بدین ترتیب شرایط اکسایش آن را فراهم می آورد. روی لوله‌ای که هوا از طریق آن وارد کوره می شود یک سهراهی تعبیه شده است. به وسیله این سهراهی می توان غیر از هوا، گازهای دیگری نظیر نیتروژن را وارد کوره کرد.

ماده

پلیمر مورد استفاده در این کار تحقیقی یک پلی آمید ۶ آلیفاتیک

پس از مدتی به سطح صفر می‌رسد. آن گاه یک بار دیگر، نیتروژن به سرعت جای خود را با اکسیژن عوض می‌کند. منحنی از این نقطه به بعد سیر صعودی پیدا می‌کند. با تغییر مدت زمان قرار گرفتن نمونه در اتمسفر نیتروژن می‌توان تغییرات بعدی منحنی را به هنگام جایگزینی نیتروژن با اکسیژن مورد مطالعه قرار داد. در این روش مانند روش نخست، دما همواره ثابت است.

پ- روش دمای متغیر: این روش به طور عمده برای مطالعه پلیمر پیش اکسیده (preoxidized) به کار گرفته می‌شود. در این روش دمای آزمایش به صورت خطی از یک دمای پائین (دمای محیط) تا یک دمای بالا (مثلاً 220°C) تغییر می‌کند.

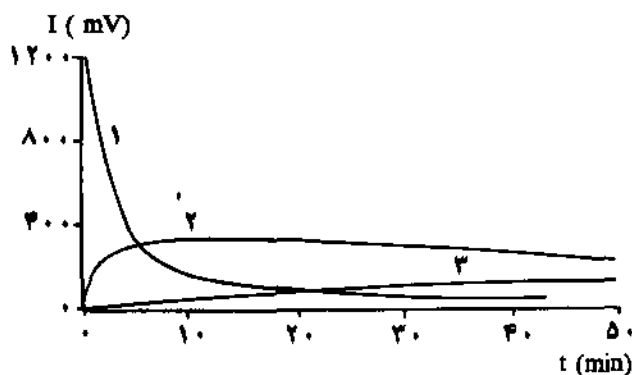
نتایج و بحث

نورتابی شیمیایی طبق روش کلاسیک

منحیهای نورتابی شیمیایی در دماهای مختلف طبق روش کلاسیک در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده از این آزمایشها را می‌توان چنین تفسیر کرد:

الف- در کل، منحنیها از تغییرات عمومی شبیه به هم برخوردارند. قسمت اول آنها به صورت خود شتاب یافته است، آن گاه یک ماکسیمم و سپس یک بخش خود کند شده ظاهر می‌شود. باید توجه داشت که سرعت صعود بخش خود شتاب یافته منحنی و بخش خود کند شده آن تابعی مستقیم از دماست. این سرعت با افزایش دما زیاد می‌شود. منحنیهای نورتابی شیمیایی در مرحله نهایی خود به یک حالت ایستا (stationary state) می‌رسند که در آن تغییرات شدت تابش بسیار کم و ناچیز است.

ب- شکل ۲ نشان می‌دهد که شدت گسیل فوتون تابعی مستقیم از دماست. نمایش ترسیمی قانون آرنیوس (Arrhenius) برای نقطه



شکل ۲- نورتابی شیمیایی پلی‌امید ۶، در اتمسفر اکسیژن در دماهای مختلف 240°C [الف] 200°C [ب] 180°C [ج] 160°C [د]

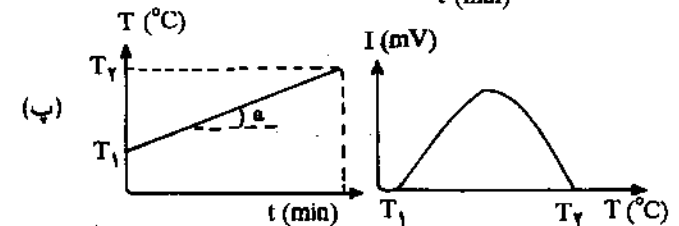
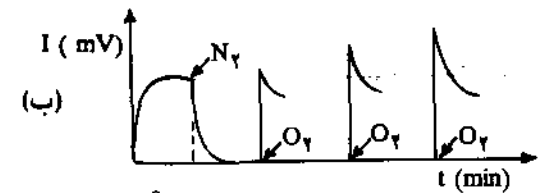
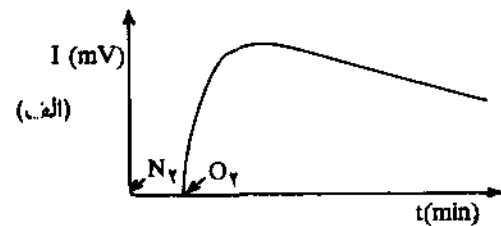
(aliphatic PA6) است. این پلیمر را شرکت آتوکم (ATOCHEM) تهیه کرده است. ماده یاد شده به صورت فیلم با ضخامتی برابر 5 ± 0.1 میکرو متر (μM) است. نقطه ذوب پلیمر که به وسیله دستگاه گرماسنج روشی تفاضلی (DSC) تعیین شده برابر 221°C است.

روشها

در آزمایشهای انجام شده روشهای مختلف زیر به کار گرفته شده است (شکل ۱):

الف- روش کلاسیک: ابتدا نمونه زیر جریان نیتروژن در کوره گذاشته می‌شود. همینکه دمای کوره در نقطه مورد نظر ثابت شد (پس از مدت حدود ۳ دقیقه)، اکسیژن به سرعت جایگزین نیتروژن می‌شود و آزمایش نورتابی شیمیایی در دمای ثابت انجام می‌شود.

ب- روش اکسیژن، نیتروژن، اکسیژن (ONO): در این روش اثر تغییرات ناگهانی و سریع اتمسفر، روی منحنی نورتابی شیمیایی مورد مطالعه قرار می‌گیرد. همینکه از اکسایش پلیمر در اتمسفر اکسیژن مدتی گذشت و منحنی نورتابی شیمیایی به نقطه معینی رسید، گاز نیتروژن به سرعت جایگزین اکسیژن می‌شود. منحنی سیر نزولی را طی می‌کند و



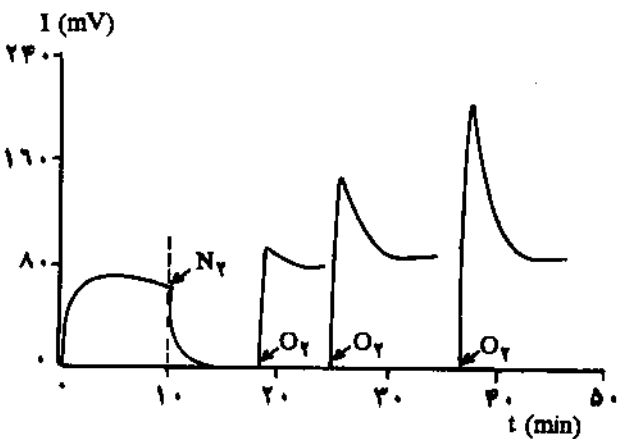
شکل ۱- روشهای مختلف نورتابی شیمیایی (الف) کلاسیک، (ب) اکسیژن، نیتروژن، اکسیژن (ONO)، (پ) دمای متغیر

شدن نیتروژن توسط اکسیژن، منحنی نورتابی شیمیایی به سرعت سیر صعودی پیدا می‌کند و به یک ماکسیمم می‌رسد که سطح زیر منحنی آن بیشتر از سطح منحنی قبل از جایگزینی اولیه اکسیژن با نیتروژن است. پس از این نقطه ماکسیمم، منحنی سیر نزولی می‌یابد و به حالت قبل از این جایگزینی می‌رسد. از این مرحله به بعد آنچه که منحنی نشان می‌دهد مربوط به شدت تابش نور در نتیجه اکسایش عادی نمونه است.

شکل ۴ در عین حال نشان می‌دهد که اندازه این شدت ماکسیمم تابعی مستقیم از مدت زمان قرار گرفتن نمونه در معرض نیتروژن است. نتایج به دست آمده از آزمایش ONO را می‌توان به صورت زیر تفسیر کرد: در مرحله نخست هنگامی که نیتروژن جایگزین اکسیژن می‌شود، منحنی شدت نورتابی سیر نزولی دارد و به سطح صفر می‌رسد. نزول منحنی یاد شده را می‌توان به وقوع دو پدیده مختلف ربط داد، از یک سو $PO_3^{\cdot-}$ موجود می‌تواند طبق واکنش زیر مصرف شود:

$$PO_3^{\cdot-} + PO_3^{\cdot-} \rightarrow \text{محصولات بی‌اثر}$$

از سوی دیگر، هیدروپروکسید تولید شده می‌تواند طبق واکنش تک مولکولی یا دو مولکولی تجزیه شود. درباره این مسئله در بخشهای بعدی بحث خواهد شد.



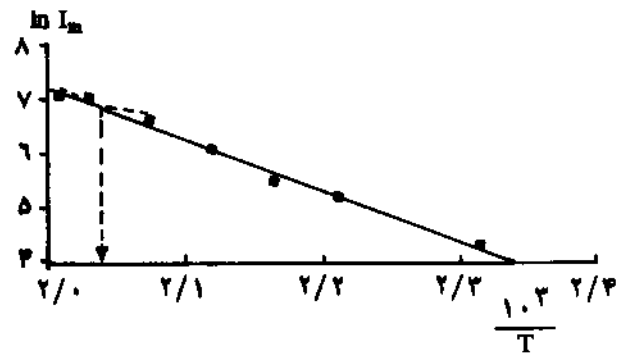
شکل ۴ - منحنیهای نورتابی شیمیایی نتیجه آزمایش ONO در ۱۸۰°C

زمانی که تمام $PO_3^{\cdot-}$ موجود مصرف شد و تمام POOH تولید شده تجزیه گردید و منحنی به مرحله صفر رسید، تنها واکنشی که احتمال وقوع آن وجود دارد واکنش گرماکافت (thermolysis) پلیمر است که طی آن رادیکال R^{\cdot} تولید می‌شود. در مدت زمانی که نمونه در اتمسفر نیتروژن قرار دارد، رادیکال الکیل (R^{\cdot}) انباشته می‌شود. همینکه نیتروژن به سرعت جای خود را با اکسیژن می‌دهد، این رادیکال با اکسیژن ترکیب می‌شود و رادیکال پروکسی RO_2^{\cdot} تولید می‌کند. چون غلظت رادیکال پروکسی در این مرحله به صورت قابل ملاحظه‌ای بیشتر

ماکسیمم شدت نور در شکل ۳ نشان داده شده است. خطی بودن این نمایش، نشان دهنده آن است که نقطه ماکسیمم شدت نور به خوبی از این قانون تبعیت می‌کند. باید توجه داشت که شیب تابع لگاریتم شدت نور نسبت به هکس دما، در حوالی نقطه ذوب ($221^{\circ}C$) تغییر می‌کند. بدین ترتیب می‌توان انرژی فعالسازی ظاهری واکنش را برای دماهای بالاتر از نقطه ذوب (T_f) و پایینتر از این نقطه محاسبه کرد:

$$I_m = I_0 \exp(-E_a/RT)$$

در این رابطه I_m شدت نور ماکسیمم، I_0 یک ضریب ثابت، E_a انرژی فعالسازی ظاهری و R ثابت گازهای کامل است.



شکل ۳ - منحنی آرنیوس برای نقطه ماکسیمم منحنیهای نورتابی شیمیایی

در جدول زیر انرژی فعالسازی ظاهری که به ترتیب بالا محاسبه شده نشان داده شده است.

PA6	$T < T_g$	$T > T_g$
E_a (KJ / mol)	۸۱/۹۷	۴۹/۹۲

به نظر می‌رسد که این تغییر انرژی فعالسازی ظاهری به تغییر جنبش پذیری مولکولی (molecular mobility) پلیمر مربوط می‌شود. در دماهای بالاتر از نقطه ذوب جنبش پذیری مولکولی بیشتر از دماهای پایینتر از این نقطه است.

نورتابی شیمیایی طبق روش اکسیژن، نیتروژن، اکسیژن (روش ONO) در شکل ۴ نتایج چند آزمایش طبق روش ONO نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که در هر مرحله، پس از دوباره جایگزین

است. آزمایش نشان می‌دهد که سرعت این سیر نزولی به صورت قابل ملاحظه‌ای برای اپوکسی بیشتر از پلی‌آمید ۶ است. مثلاً اگر در 180°C در مورد اپوکسی شدت تابش در عرض چند ثانیه (در اتمسفر نیتروژن) به سطح صفر نزول کند، در ارتباط با پلی‌آمید این مدت به حدود چند دقیقه می‌رسد.

در مطالعه قبلی در زمینه نورتابی شیمیایی اپوکسی، نزول بسیار سریع منحنی نورتابی شیمیایی به هنگام جایگزینی اکسیژن توسط نیتروژن، به واکنش باز ترکیب دو مولکولی (recombination bimolecular) رادیکال پروکسی نسبت داده شد.

در مورد پلی‌آمید ۶، سرعت این نزول بسیار کمتر است، بنابراین می‌توان چنین تصور کرد که گذشته از واکنش یاد شده باید واکنش دیگری، که احتمالاً تجزیه هیدروپروکسیدهاست، انجام شود.

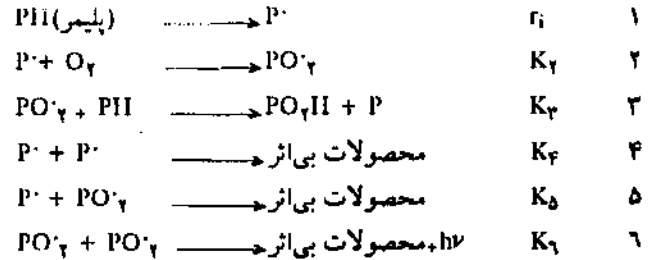
برای بررسی این فرضیه اخیر، بر آن شدیم که پلیمر پیش اکسیده را جهت جلوگیری از تولید RO^{\cdot} (در اتمسفر نیتروژن) مورد مطالعه قرار دهیم.

نورتابی شیمیایی پلیمر پیش اکسیده

در مرحله نخست نمونه پیش اکسیده در دمای ثابت مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۶). در این آزمایش، تابش ضعیف نور در اتمسفر نیتروژن مشاهده شد. این پدیده با آنچه که قبلاً بیلینگهام در مورد یک نمونه از پلی‌آمید ۶۶ (polyamide 66) دیده بود [۱۱]، همخوانی دارد.

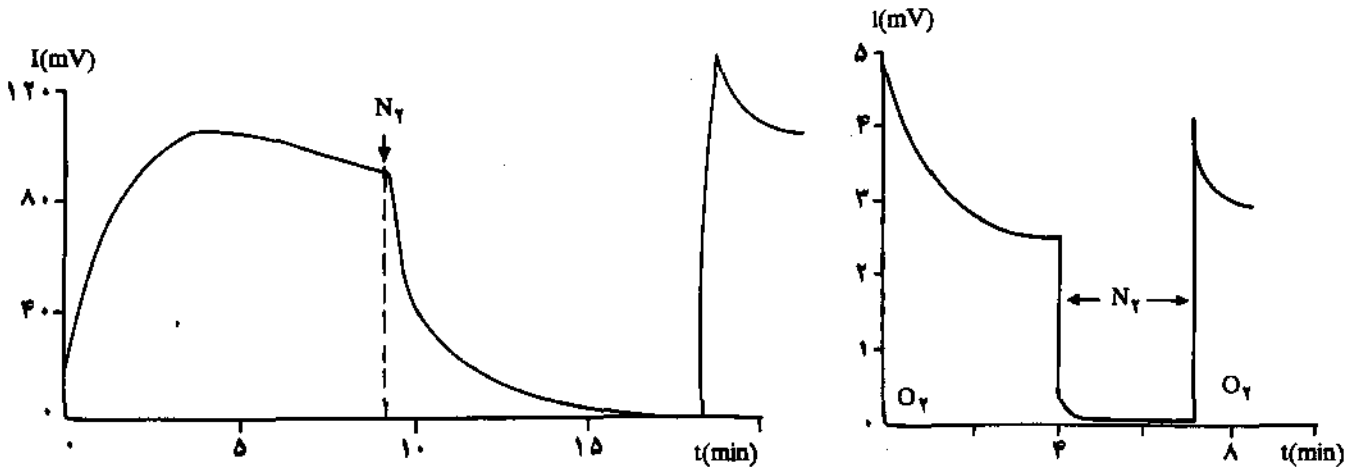
ایسین پدیده نمی‌تواند به واکنش دیگری غیر از تجزیه هیدروپروکسیدها ربط داده شود. باید توجه داشت که در ابتدای آزمایش بالا دما ثابت نیست، زیرا به علت باز کردن در کوره برای قرار دادن

از غلظت رادیکال یاد شده در حالت استای مربوط به زنجیره اکسایش است، در نتیجه منحنی نورتابی شیمیایی تا نقطه‌ای صعود می‌کند که اندازه آن بیش از سطح منحنی قبل از جایگزینی اکسیژن توسط نیتروژن است. به عبارت دیگر، رادیکال پروکسی به علت غلظت زیاد در حالت ناپایدار قرار دارد. نزول مجدد نسبتاً سریع منحنی، می‌تواند به برگشت به حالت پایدار رادیکال RO^{\cdot} مربوط باشد. هنگامی که رادیکال RO^{\cdot} به حالت پایدار رسید، آن‌گاه اکسایش طبق روال عادی خود صورت می‌گیرد. در این حالت مکانیسم اکسایش را می‌توان به صورت زیر نشان داد:



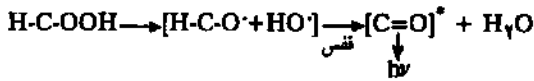
در واقع آزمایش نوع ONO هنگامی که نیتروژن جای اکسیژن را می‌گیرد، پس از مدتی تنها واکنشهای ۱ و ۴ باقی می‌مانند. درباره این پدیده قبلاً شرح مفصلي آمده و مدلی برای تعیین غلظت رادیکالهای R^{\cdot} ارائه شده است [۱۴]. باید توجه داشت که هر چه میزان قرار گرفتن نمونه در معرض نیتروژن زیادتر باشد، غلظت R^{\cdot} و در نتیجه غلظت RO_2^{\cdot} بیشتر و اندازه ماکسیمم نور زیادتر می‌شود.

در شکل ۵ سیر نزولی نورتابی شیمیایی پلی‌آمید ۶ (پس از آنکه نیتروژن جایگزین اکسیژن می‌شود) با سیر نزولی شدت تابش یک نمونه اپوکسی که قبلاً مورد مطالعه قرار گرفته [۱۴]، مقایسه شده

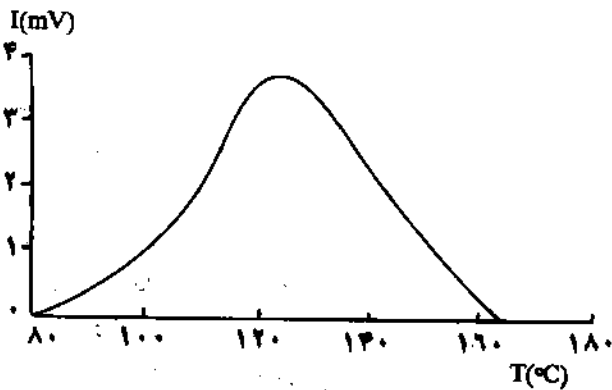
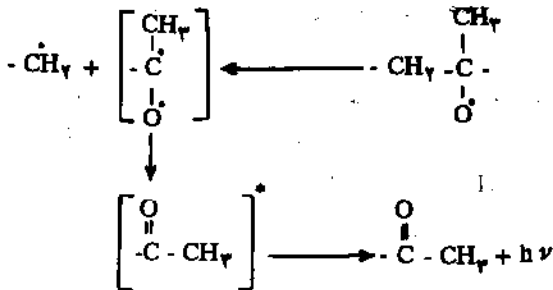


شکل ۵ - مقایسه سینتیک نزول منحنی (پس از جایگزینی سریع اکسیژن با نیتروژن) پلی‌آمید ۶ با یک نمونه اپوکسی که قبلاً مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۴].

است.

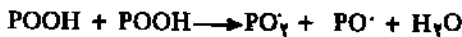


اشکال این طرح، همان طور که قبلاً اشاره شد، این است که رادیکالهای هیدروکسی (HO·) بسیار کوچک‌اند و در نتیجه به راحتی از قفس مولکولی می‌گریزند. با توجه به این مشکل اودوان (Audouin) و وردو (Verdu) مکانیسم دیگری را پیشنهاد کرده‌اند [۹]



شکل ۷- نورتابی شیمیایی یک نمونه از پلی آمید ۶ پیش اکسیده طی به کارگیری روش دمای متغیر (سرعت افزایش دما ۱۰°C در دقیقه است)

بر مبنای این پیشنهاد، پس از انجام تقسیم مولکولی در محل پیوندی که به کربن بتا متصل است، بخشی از مولکول که دارای اکسیژن است از یک مرحله گذرای دو رادیکالی (biradical transition) عبور می‌کند. نتیجه این گذار تابش نور است.
ب- تجزیه دو مولکولی هیدروپروکسیدها:

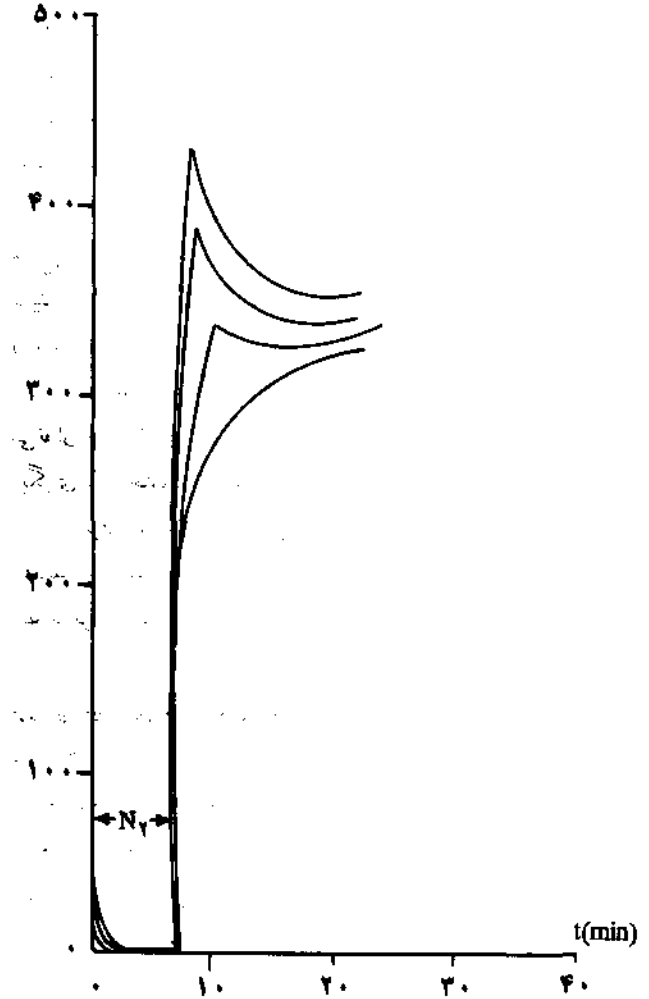


این واکنش امکان واکنشهای متعددی را فراهم می‌آورد که پاره‌ای از آنها می‌توانند منشاء تولید نور باشند:



علوم کنونی شیمی
سال هفتم، شماره اول

I (mV)

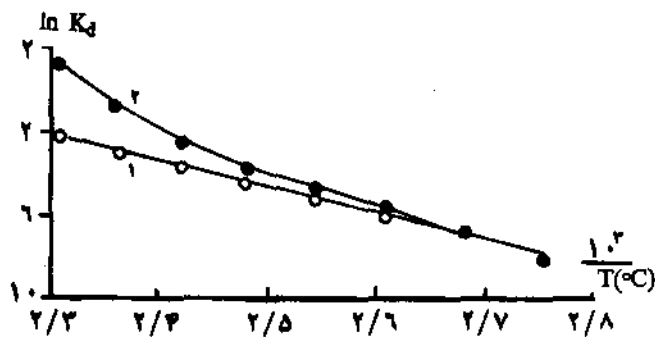


شکل ۶- نورتابی شیمیایی نمونه‌های مختلف پیش اکسیده پلی آمید ۶ در ۱۹۰°C

نمونه در آن دما پایین می‌آید. برای اینکه دمای کوره دوباره بالا رود و در درجه مطلوب ثابت باقی بماند، چند دقیقه طول می‌کشد. در نتیجه، آنچه که منحنی نورتابی شیمیایی نشان می‌دهد از دقت لازم برخوردار نیست. برای حل این مشکل روش دمای متغیر برنامه‌ریزی شده که قبلاً توضیح آن آمد، به کار گرفته شد. نتایج به دست آمده در شکل ۷ نشان داده شده است. این نتایج تابش نسبتاً قوی فوتون را در اتمسفر نیتروژن، که احتمالاً نمی‌تواند پدیده‌ای غیر از تجزیه هیدروپروکسیدها باشد، نشان می‌دهد.

چنانچه طرح استاندارد اکسایش پلیمرها را در نظر بگیریم، انجام دو واکنش زیر را می‌توان محتمل دانست:
الف- تجزیه تک مولکولی هیدروپروکسیدها:
در این حالت مکانیسم زیر به وسیله مؤلفان مختلف [۵ و ۶] پیشنهاد شده

به وسیله یک برنامه ریزی کامپیوتری برای هر یک از دو حالت یاد شده منحنی نورتابی شیمیایی به صورت تابعی از دما رسم شد (شکل ۸) و از روی آنها ثابتهای سرعت واکنش (K_{H1} و K_{H2}) برای هر یک از دو حالت تجزیه تک مولکولی و دو مولکولی در دماهای مختلف محاسبه گردید. آن گاه، با استفاده از قانون آرنیوس، $\ln K_H$ به صورت تابعی از $\frac{10^3}{T}$ رسم شد (شکل ۹). به نظر می رسد که ثابتهای سرعت تجزیه تک مولکولی هیدروپروکسیدها از این قانون بهتر از تجزیه دو مولکولی تبعیت می کند.

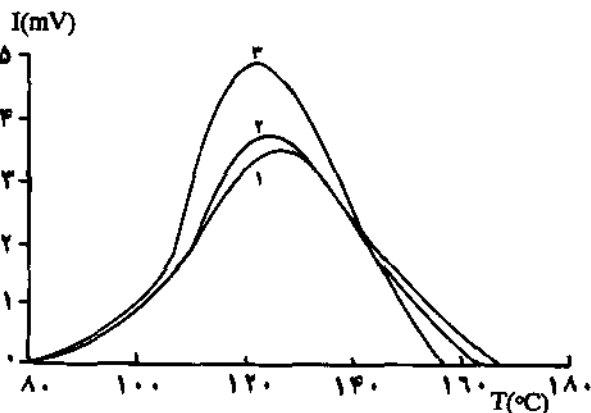


شکل ۸- منحنیهای آرنیوس برای ثابتهای سرعت تجزیه تک مولکولی [۱] و دو مولکولی [۲] هیدروپروکسیدها

ولی، این متابعت نمی تواند به عنوان دلیلی قطعی در نظر گرفته شود. در عین حال، مقایسه دو منحنی یاد شده با منحنی شکل ۸ نیز نتیجه گیری قطعی را در مورد اینکه تجزیه هیدروپروکسیدها تک مولکولی است یا دو مولکولی، دشوار می کند. بنابراین برای روشن شدن این مسئله تحقیقات عمیقتری مورد نیاز است.

نتیجه گیری

از آنچه گفته شد می توان نتیجه گرفت که نورتابی شیمیایی با به کارگیری روش کلاسیک، یعنی قرار گرفتن مستقیم پلیمر در اتمسفر اکسیژن و مطالعه شدت نور، نمی تواند اطلاعات چندان مفیدی درباره مکانیسم اکسایش ارائه دهد. زیرا، این مکانیسم بسیار پیچیده است و علاوه بر آن تعیین دقیق واکنش مسؤل نورتابی کار ساده ای نیست. بر عکس، مطالعه پلیمر پیش اکسیده نشان می دهد که نورتابی شیمیایی وسیله مناسبی برای کسب اطلاعات کیفی در مورد تجزیه هیدروپروکسیدهاست. البته، برای به دست آوردن اطلاعات کمی و تعیین اینکه تجزیه تک مولکولی است یا دو مولکولی، هنوز باید



شکل ۹- مقایسه منحنی نورتابی شیمیایی پلی آمید ۶ پیش اکسیده، نتیجه روش دمای متغیر [۲] با منحنیهای نظری تجزیه تک مولکولی [۱] و دو مولکولی [۲] هیدروپروکسیدها

تحقیقات عمیقتری انجام گیرد.

یکی از نتایج بسیار مهم در زمینه نورتابی شیمیایی پلی آمید ۶ این است که روش یاد شده می تواند برای مطالعه پدیده گرماکافت پلیمرها در دماهای نسبتاً کم، هنگامی که سایر روشها قادر به ارائه اطلاعات زیادی نیستند، به کار گرفته شود. تحقیق حاضر نشان می دهد که با به کارگیری روش ONO، نقطه ماکسیم شدت نور، درست پس از جایگزینی نیتروژن با اکسیژن، تابعی از غلظت رادیکالهای الکیل (R^{\cdot}) تولید شده است و این خود به مدت زمان قرار گرفتن پلیمر در اتمسفر نیتروژن بستگی دارد. البته، باید توجه داشت که در به کار گرفتن این روش برای کسب اطلاعات کمی درباره غلظت رادیکال الکیل باید جزئیات تابع یاد شده به دقت تعیین شود.

مراجع

- 1 Ashby G. E., *J.Pol.Sci.*, **50**, 99-109, 1961.
- 2 Schard M. P., Russell C.A., *J.App.Pol.Sci.*, **8**, 985-995, 1964.
- 3 Lloyd R. A., *Trans.Farady.Soc.*, **61**, 2173-2182, 1995.
- 4 Reiche L., Stivala S., *J.Polym.Sci.Part A*, **3**, 4299, 1695.
- 5 Vassil'ev R.F. and Vichutinskli A.A., *Dolk.Akad.Nauk. SSSR*, **142**, 615, 1962.
- 6 Vassil'ev R.F., *Makromol.Chem.*, **126**, 231, 1969.
- 7 George G. A., "Luminescence Technique in Solid State Polymer Research", Ed. ZlatkevichedL., M. Dekker Inc.,

- 11 Billingham N. C., Burdon J. W., Kaluska I. W., O' Keefe E. S. and Then E. T. H., Project Report, University of Sussex, 27-38, 1985.
- 12 George G. A., *Polym. Deg. Stab.*, **1,234**, 1979.
- 13 Tcharkhtchl A., Audouin L. and Verdu J., *J. Polym. Sci. Part A*, **31**, 683-690, 1993.
- New York and Basel, **93**, 1969.
- 8 Russell G.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1047, 1995.
- 9 Audouin L.-Jirackova and Verdu J., *J. Pol. Sci. Part A*, **25**, 1205-1217, 1987.
- 10 Quinga E. M. Y. and Mendenhall G. D., *J. Amer. Chem. Soc.*, **105**, 6520 1983.

Roy H. Kienle

ری کنل

ری کنل نخستین ایده‌ها در زمینه ماهیت کلوییدی فیلمها و پژوهشهای بنیادی روی پلیمرها و رزینها را بنیان نهاد که مهمترین نتیجه آنها تولید تجارتي طبقه مهمی از رزینهای الکید بود. وی همچنین سهم عمده‌ای در کاربرد روشهای فیزیکی شیمیایی مانند میکروسکوپی و طیف سنجی در پژوهشهایش در زمینه رزینهای سنتزی داشته است.

ری هرمان کنل در ۲۷ آوریل ۱۸۹۶ در ماساچوست متولد شد و پس از گذراندن تحصیلات ابتدایی و متوسطه با استفاده از بورس تحصیلی در مؤسسه پلی تکنیک ورکستر به تحصیلات خود ادامه داد. وی جایزه سالیسبوری در شیمی را از آنجا دریافت کرد و در ۱۹۱۶ با درجه لیسانس شیمی فارغ التحصیل شد.

ری به دلیل ضعف مالی به جای ادامه تحصیل با سمت شیمیدان در شرکت جنرال الکتریک، واحد ماساچوست، مشغول به کار شد. وی در ۱۹۱۷ با امید ادامه تحصیلات دانشگاهی در کنار فعالیتهای صنعتی، به آزمایشگاههای تحقیقاتی جنرال الکتریک در نیویورک منتقل شد، ولی فعالیتهای وی برای ادامه تحصیل با درگیر شدن ایالات متحده در جنگ جهانی اول بی نتیجه ماند.

کنل پس از پایان جنگ در آزمایشگاههای تحقیقاتی شرکتادی مشغول بررسی رزینهای سنتزی، پلیمرها، پوششها، عایقهای الکتریکی، روکشهای سیم و پلاستیکها شد. وی در آنجا به مطالعه مواد عایق ساخته شده از روغن بزرک پرداخت و نخستین ایده‌ها درباره ماهیت کلوییدی فیلمها را پیشنهاد کرد و نظریه بنیادی ساختار پلیمرهای خطی و دارای پیوند عرضی را تکامل بخشید.

کنل در جنرال الکتریک در زمینه توسعه تجارتي طبقه مهمی از رزینها به نام الکیدها تحقیق کرد. کار مهمتر و بنیادی تر وی در ارتباط با پلیمر شدن تراکمی و سه پذیره (postulate) مشهور وی در مورد واکنشهای پلیمر شدن بود. وی دارای کشفیات و اختراعات ثبت شده در زمینه‌های گوناگون از جمله پوشش دهی سیمها، تولید رزینهای سنتزی، محصولات ترکیبی و تراکمی رزینی و همچنین ترکیبات رزینی ثبت کرده است. سرانجام، وی توانست در جنرال الکتریک نقشه خود را برای ادامه تحصیل به طور نیمه وقت با شرکت در کلاسهای شبانه و انجام تحقیقات آزمایشگاهی لازم در تعطیلات آخر هفته عملی سازد.

وی درجه فوق لیسانس شیمی را از کالج یونیون در ۱۹۲۷ گرفت و در حالی که در شرکتی کار می‌کرد، درجه دکترا را از دانشگاه روتجرز در ۱۹۳۷ دریافت کرد. بیشتر مطالعات برجسته و کسب وجهه بین‌المللی وی قبل از دریافت درجه دکترا صورت پذیرفت.

کنل در ۱۹۳۳، به عنوان شیمیدان در شرکت شیمیایی کالکو مشغول تحقیق شد (این شرکت بعدها به صورت شرکت سیانامید آمریکا درآمد) و در آنجا بخش شیمی فیزیک را سازماندهی کرد. یکی از اصول مدیریتی وی دادن اعتبار زیاد به افرادی بود که زیر نظر وی کار می‌کردند. بنابراین، به ندرت نام وی به عنوان همکار مؤلف در انتشارات متعدد مربوط به تحقیقات وسیع در آزمایشگاههای وی دیده می‌شد. وی در ۱۹۵۴ به آزمایشگاههای استانفورد در بخش پژوهشی سیانامید آمریکا منتقل شد و سرپرستی بخش خدماتی پژوهشی تازه تأسیس شده آنجا را به عهده گرفت که تا هنگام مرگ در سن ۶۱ سالگی در دوم سپتامبر ۱۹۵۷ این مقام را حفظ کرد. بقیه در پاورقی صفحه ۳۸