

بررسی اثر دی بوتیل فتالات بر نور پایداری پلی متیل متا کریلات

The Effect of Dibutyl Phthalate on Photostabilization of Polymethylmethacrylate

سرور حسن پور

سازمان انرژی اتمی ایران، مرکز دانش گاما، آزمایشگاه پلیمر

دریافت: ۱۳۹۵/۴/۲۶، پذیرش: ۱۳۹۵/۵/۲۵

چکیده

پلی متیل متا کریلات از جمله پلیمرهایی است که در ساختن نیتنه ساختمانها، نماهای بیرونی و پوشش لامپها صرف سار دارد. از مزایای این پلیمر شفافیت زیاد، ارزانی، وزن کم و سادگی فرآوری است. با توجه به کاربرد عمده این پلیمر در مجاورت نور، پایداری آن به منظور افزایش دوام آن ضروری به نظر می رسد. یکی از روشهای پایداری متداول در سالهای اخیر، افزودن مواد با وزن مولکولی کم به مونومر پیش از پلیمر شدن است. این مواد با افزایش حجم آزاد درون پلیمر تحرک زنجیرهای آن را زیاد می کنند، در نتیجه سرعت برخورد رادیکالهای آزاد و واکنش پایان افزایش می یابد. این مواد می توانند به عنوان عامل انتقال انرژی عمل کنند و مانع رسیدن انرژی زیان آور به پلیمر شوند. در این پژوهش، پلی متیل متا کریلات با مقادیر مختلف دی بوتیل فتالات به روش رادیکالی تهیه شده و تخریب نور اکسایشی نمونه های حاصل بوسیله پرونده یی با لامپ UV بررسی شده است. همچنین، میزان گروه های هیدروکسی و گروه های سیر شده انتهای ما پلی فنیل زایر فرمز تبدیل فوریه (FTIR) و طیف نوری فرابنفش (UV) معین شده است. در ضمن، میزان تغییرات گرانروی ظاهری و نیز ضریب گرانروی بوسیله رنومتر موین اندازه گیری شده است.

واژه های کلیدی: پلی متیل متا کریلات، نور پایداری، پلاستیسایز، نور اکسایش، انتقال انرژی

Key Words: polymethylmethacrylate, photostabilization, plastisizer, photo-oxidation, energy transfer

مقدمه

نور خورشید و برخی از نورهای مصنوعی دارای امواج فرابنفش اند. طول موج انواع نورهای مصنوعی نظیر قوس جیوه، کربن، زنون و فلوروسمان حدود ۲۵۰ nm به بالاست، که عمدتاً موجب تخریب پلیمر می شوند [۱]. نور خورشید پرتوهایی با تمام طول موجها از اشعه ایکس تا زیر قرمز را دربرمی گیرد. بیشتر این پرتوها در ناحیه فرابنفش است که اغلب مولکولهای آبی در ناحیه ۱۵۰ تا ۴۰۰ nm تابش را

جذب می کنند. اتمسفر زمین تقریباً بطور کامل مانع از رسیدن تابشهایی با طول موج کمتر از ۲۸۵ تا ۳۰۰ nm به زمین می شود. ضمن فرایندهای نور شیمیایی که در بالا و پایین اتمسفر رخ می دهد، تابش یا طول موج حدود ۱۵۰ nm تا ارتفاع ۵۰ کیلومتری بوسیله نیتروژن و اکسیژن جذب می شود و تابش با طول موج ۱۵۰ تا ۲۹۰ nm در ارتفاع ۲۵ تا ۳۰ کیلومتری بوسیله واکنشهای تشکیلی و تجزیه اوزون جذب می شود. غلظت لایه اوزون با تغییر فصل، عرض جغرافیایی و نیز آلودگیهای جوی

جدول ۱- انرژی پرتوهای با طول موجهای مختلف و قدرت پیوندهای شیمیایی در ترکیبات آلی [۳].

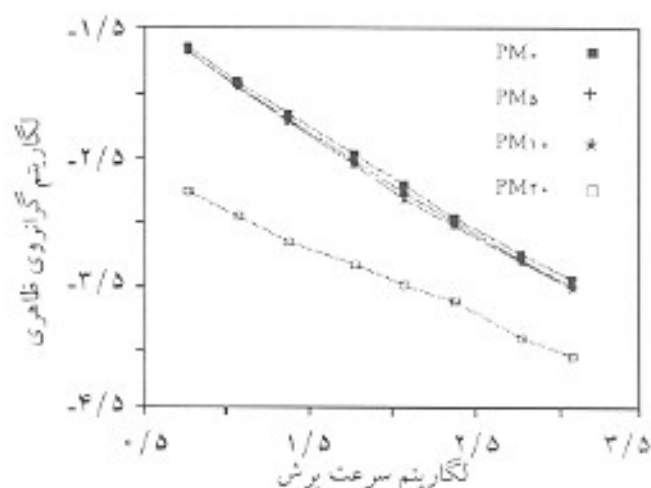
طول موج (nm)	انرژی (Kcal/einstein)	نوع پیوند	انرژی پیوند (Kcal/mol)
۲۹۰	۱۰۰	C-H	۸۵-۱۰۰
۳۰۰	۹۵	C-C	۷۵-۸۰
۳۵۰	۸۱	C-O	۷۵-۸۰
۴۰۰	۷۱	C-Cl	۷۰-۸۰
		C-N	۶۰-۶۵

تغییر می‌کند. کاهش اندک غلظت لایه اوزون سبب تغییر طول موج تابش پرتو فرابنفش از ۲۹۰ nm به ۲۷۰ nm می‌شود که این طول موجهای کوتاه عامل مهمی در تخریب نوراکسایشی پلیمرهاست [۲].

نور تخریب پلیمرها

چنانچه انرژی تابش جذب شده بوسیله مولکول بیشتر از انرژی پیوندها در ساختار مولکول باشد، پیوند گسسته می‌شود. در جدول ۱ انرژی پرتوهای با طول موجهای مختلف و قدرت پیوندهای شیمیایی نشان داده شده است [۳].

میزان نور جذب شده بوسیله پلیمر و نوع واکنشهای تخریبی که در پلیمر رخ می‌دهد به ساختار مولکولی پلیمر و همچنین موادی که در آمیزه آن موجودند بستگی دارد. برخی از پلیمرها مانند پلی سولفونها، پلی استرهای ترفتالات و برخی از پلی یورتانها گروههایی دارند که بیشترین جذب را در ناحیه فرابنفش نشان می‌دهند. پلیمرهای دیگر مانند پلی استیرن، پلی استرهای زنجیری، سلولز استرها، پلی متیل



شکل ۱- تغییرات گرانروی ظاهری بر حسب سرعت برش قبل از پرتودهی.

جدول ۲- پارامترهای موثر بر نور تخریب برخی از پلیمرهای تجاری.

پلیمر	λ_{max} (nm)	ϕ (در ۲۴۵ nm)	بسیار زیان آور λ (nm)
پلی تترافلوئورو اتیلن	< ۲۰۰	< 1×10^{-5}	
پلی اتیلن	< ۲۰۰	4×10^{-2}	۲۵۴
پلی پروپیلن	< ۲۰۰	$\sim 1 \times 10^{-1}$	
پلی وینیل کلراید (بدون نرم کننده)	~ 200	$\sim 1 \times 10^{-4}$	
سلولز استات	< ۲۵۰	$\sim 1 \times 10^{-2}$	۲۵۴
سلولز	< ۲۵۰	$\sim 1 \times 10^{-2}$	۲۵۴
پلی متیل متاکریلات	۲۱۴	2×10^{-2}	۲۵۴
پلی کاپرولاکتام		6×10^{-4}	۲۵۴
پلی استیرن	۲۶۰، ۲۱۰	$\sim 1 \times 10^{-2}$	۲۵۴
پلی کربنات	۲۶۰	2×10^{-4}	
پلی اتیلن ترفتالات	۲۹۰، ۲۴۰	$> 1 \times 10^{-2}$	۲۸۰-۳۶۰
پلی (آریل سولفون)	۳۲۰		

متاکریلات (PMMA) گروههایی دارند که طول موجهای کوتاهتر از ۲۹۰ nm را جذب می‌کنند. این پلیمرها جذبهایی مهمی نیز دارند که تا نواحی فرابنفش ادامه پیدا می‌کند. در جدول ۲ مقادیر λ و بازده کوانتومی ϕ برخی از پلیمرها نشان داده شده است.

مکانیسم عمومی تخریب اکسایشی

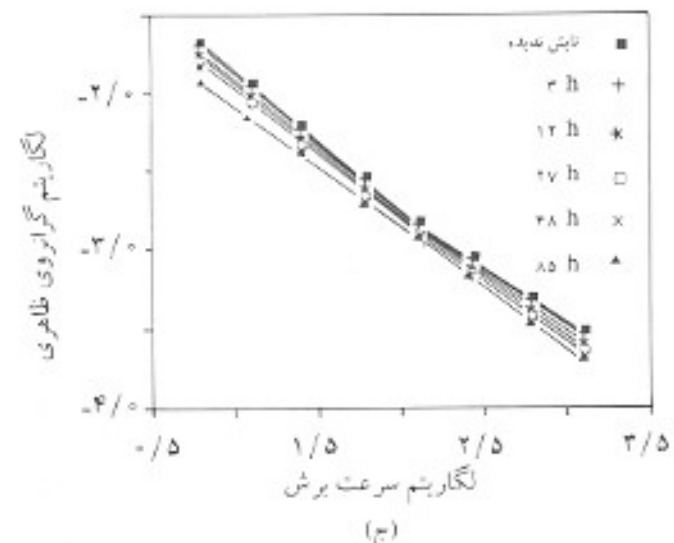
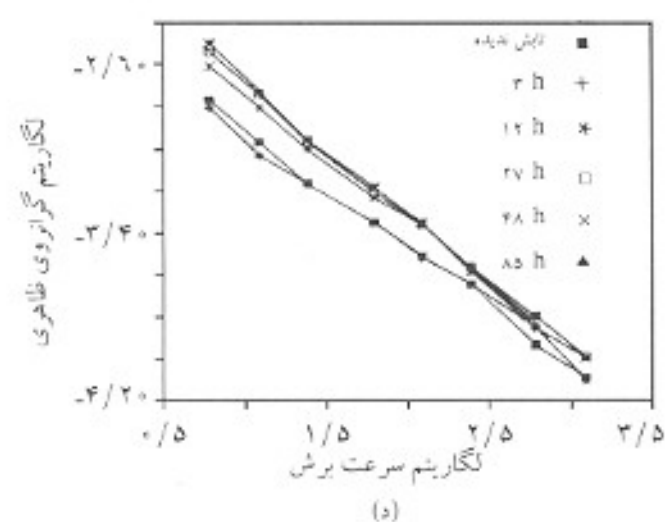
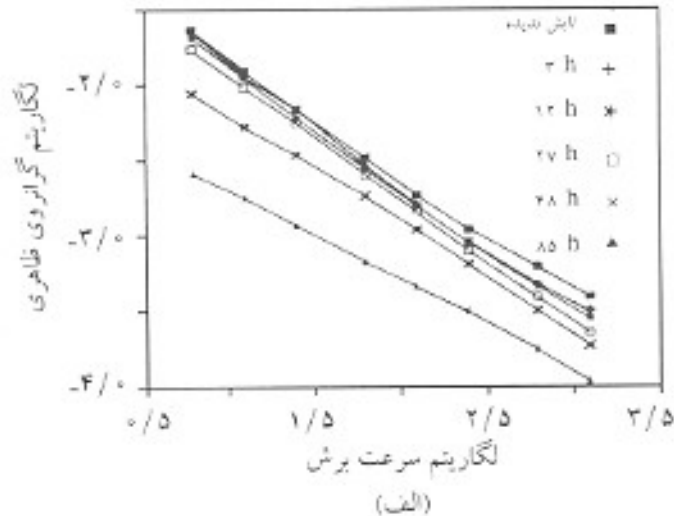
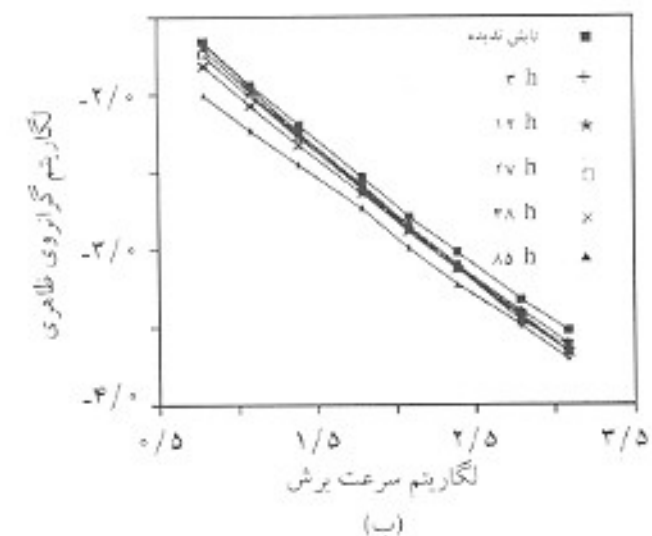
تخریب اکسایشی پلیمرها که شامل واکنشهایی چون شکست زنجیر، ایجاد پیوندهای عرضی و اکسایش ثانویه است بوسیله رادیکالهای آزاد طی مکانیسمی چندمرحله‌ای رخ می‌دهد [۴].

در این مکانیسم تخریب در اثر نور و گرماست، اما مرحله آغاز فرایندها باهم تفاوت دارد:

- مرحله آغاز در تخریب گرمایی، تجزیه گرمایی پیوندهای شیمیایی است.
- مرحله آغاز در نور تخریب، فرایندهای فیزیکی است که شامل تشکیل ذرات برانگیخته الکترونی و انتقال انرژی یا نشر نور است.

نور تخریب پلی متیل متاکریلات

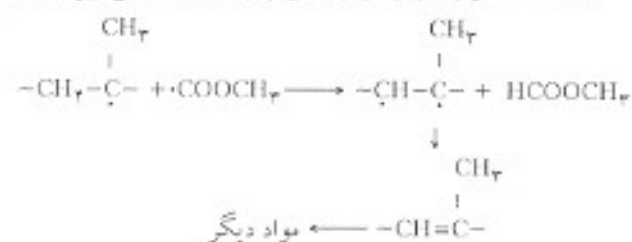
همان طور که قبلاً اشاره شد، یکی از عوامل مهم در تخریب پلیمرها، ساختار شیمیایی آنهاست. مثلاً، پلی پروپیلن به مدت چندماه و پلی متیل متاکریلات برای چند سال در برابر نور پایدارند. با اینکه پلی متیل متاکریلات از جمله پلیمرهای مقاوم در برابر نور



شکل ۲- اثر تابش بر گرانروی ظاهری: (الف) PM۵، (ب) PM۱۰، (ج) PM۲۰ و (د) PM۵۰

محصولات اصلی ناشی از نور تخریب PMMA در حلال متیل فرمات، متانول، مونومر متیل متاکریلات و در هوا متان، هیدروژن، مونوکسید کربن و دیوکسید کربن است.

زرد شدن این پلیمر بر اثر نور تخریب به علت واکنش زیر است:



یکی از روشهای پایداری پلیمرها، استفاده از مواد غیرفعال با وزن مولکولی کم طی پلیمر شدن است. این روش دارای مزایای

است، اما بررسی نور تخریب این پلیمر همواره مورد توجه بوده است [۸-۵].

طول موج لازم برای تخریب این پلیمر کوتاهتر از ۲۹۰ nm است [۹]. پرتو دهی این پلیمر در حلال یا هوا در دمای معمولی سبب شکست زنجیر آن و تشکیل مقدار کمی مواد فرار می شود که سرانجام آن ظاهر شدن رنگ زرد، ترک خوردن و افت خواص مکانیکی این پلیمر است. ضمن فرایند نور اکسایش این پلیمر، معمولاً سه واکنش اصلی به طور همزمان رخ می دهند [۱۰، ۱۱] که عبارتند از:

- ۱- شکست همگن زنجیر اصلی از ناحیه پیوند کربن-کربن،
- ۲- نور تخریب گروه فرعی متیل استر،
- ۳- نور تخریب گروه فرعی متیل.

برای اندازه‌گیری تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای گرماسنج پوشی تفاضلی ساخت کارخانه منتر مدل ۲۰ DSC بکار گرفته شده است. وزن مولکولی پلیمر خالص بوسیله دستگاه کروماتوگراف زل تراوی واترز مدل ۱۵۰ C معین شده است.

روشها

پلی‌متیل متاکریلات با استفاده از مونومر مربوط و ۱/۰ درصد بنزوتیل پروکسید همراه با درصد‌های مختلفی از دی‌بوتیل فتالات از راه پلیمر شدن رادیکالی و به روش ریخته‌گری سلولی (cell casting) تهیه شده است.

بدین منظور مخلوط حاصل به درون قالبهای شیشه‌ای منتقل شده که بوسیله نوار لاستیکی تقسیم‌بندی شده‌اند. پلیمر شدن ابتدا در دمای ۵۰ °C به مدت ۴۸ ساعت و سپس به مدت سه روز در ۸۰ °C انجام شده است. در جدول ۳ درصد نرم‌کننده و کد نمونه‌ها آمده است.

وزن مولکولی پلیمر خالص که بوسیله دستگاه GPC اندازه‌گیری شده است برابر $M_n = 1,833,522$ و $M_w = 496,305$ است.

تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌های مختلف اندازه‌گیری شده به روش DSC در جدول ۴ آمده است.

تغییرات گرانیوی ظاهری بر حسب سرعت برش با استفاده از دستگاه رلوسکوپ در دمای ۲۳ °C و طبق قانون توانی برای کلیه نمونه‌ها قبل و بعد از پرتو دهی اندازه‌گیری شده است.

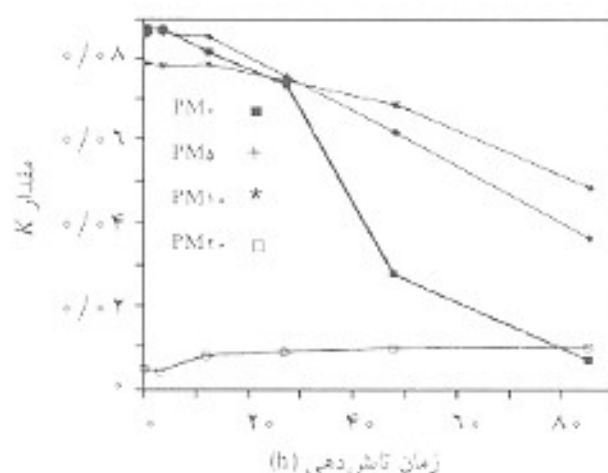
پرتو دهی بوسیله لامپ UV به طول موج بین ۲۵۳۶ تا ۴۳۱۰ Å، که بیشترین شدت آن در طول موج ۲۵۳۶ Å است صورت گرفته است. نمونه‌ها به صورت فیلم و پودر در فاصله ۵ سانتیمتری از لامپ قرار داده و در فاصله زمانی صفر تا ۸۵ ساعت بررسی شده‌اند.

نتایج و بحث

در شکل ۱ تغییرات گرانیوی ظاهری بر حسب سرعت برش برای نمونه‌های تابش تدبیده نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در نمونه‌های PM۰، PM۵، و PM۱۰ اختلاف محسوسی وجود ندارد، اما در مورد PM۲۰ کاهش چشمگیری مشاهده می‌شود. در شکل ۲ الف تا د اثر پرتو فرابنفش بر نمونه‌ها نشان داده شده است. افزایش درصد DBP در جلوگیری از نورتخریب اثر بارزی دارد و سبب کند شدن روند تخریب می‌شود.

جدول ۴ - تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌های مختلف.

کد نمونه	PM۰	PM۵	PM۱۰	PM۲۰
دمای انتقال شیشه‌ای (°C)	۱۱۰	۱۰۵	۹۱	۸۰



شکل ۳ - اثر تابش بر مقدار K

زیر است:

- ۱ - عدم نیاز به ماشین آلات برای مخلوط کردن و پکتواخت‌سازی پلیمر و افزودنی،
- ۲ - کاهش تاریخچه گرمایی پلیمر،
- ۳ - کاهش مهاجرت افزودنی از پلیمر.

هدف این پژوهش بررسی اثر دی‌بوتیل فتالات در پایدارسازی پلی‌متیل متاکریلات در برابر نورتخریب اکسایشی با استفاده از روش بالاست.

تجربی

مواد

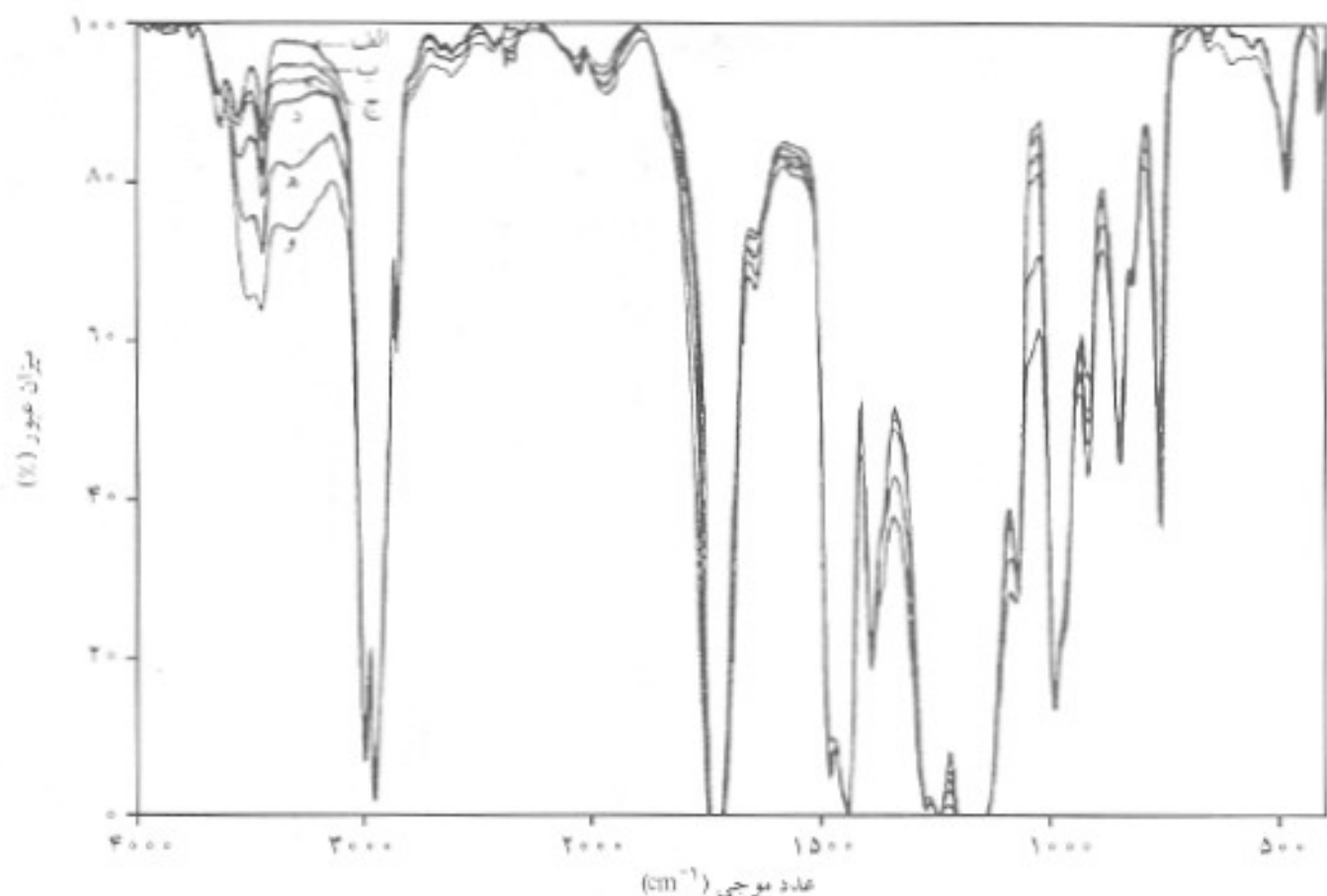
همه مواد مصرفی در این پژوهش از جمله مونومر متیل متاکریلات، نرم‌کننده دی‌بوتیل ترفتالات و بنزوتیل پروکسید از شرکت مرک تپه شده‌اند.

دستگاهها

از طیف‌سنج زیرفریز تبدیل فوریه (FTIR) مدل IFS-۴۵ ساخت شرکت بروکر و طیف‌سنج فرابنفش فیلیپس مدل ۸۸۰۰ و دستگاه رلوسکوپ مدل ۱۰۰۰ ساخت سیت جهت بررسی تغییرات استفاده شده است.

جدول ۳ - درصد نرم‌کننده و کد نمونه‌ها.

کد نمونه	PM۰	PM۵	PM۱۰	PM۲۰
درصد نرم‌کننده	۰	۵	۱۰	۲۰



شکل ۴- طیف FTIR نمونه PM₁₀: (الف) تابش ندیده و تابش دیده به مدت (ب) ۳ ساعت، (ج) ۶ ساعت، (د) ۱۲ ساعت، (د) ۲۷ ساعت و (و) ۴۸ ساعت.

گروه‌های هیدروکسیل به کمک طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوره نشان داده شده است. این تغییرات در ناحیه 3438 cm^{-1} دنبال شد. میزان گروه‌های هیدروکسیل در PM_{2.5} که دارای بیشترین مقدار نرم کننده است از سایر نمونه‌ها کمتر است.

نتایج بدست آمده از طیف‌سنجی فرابنفش نیز افزایش جذب در ناحیه 220 nm را نشان می‌دهد که این جذب مربوط به تشکیل گروه‌های سیر نشده مزدوج در زنجیر اصلی پلیمر است [۱۰]. در نمونه‌های حاوی DBP جذب در این ناحیه کاهش می‌یابد (شکل ۸ الف و ب).

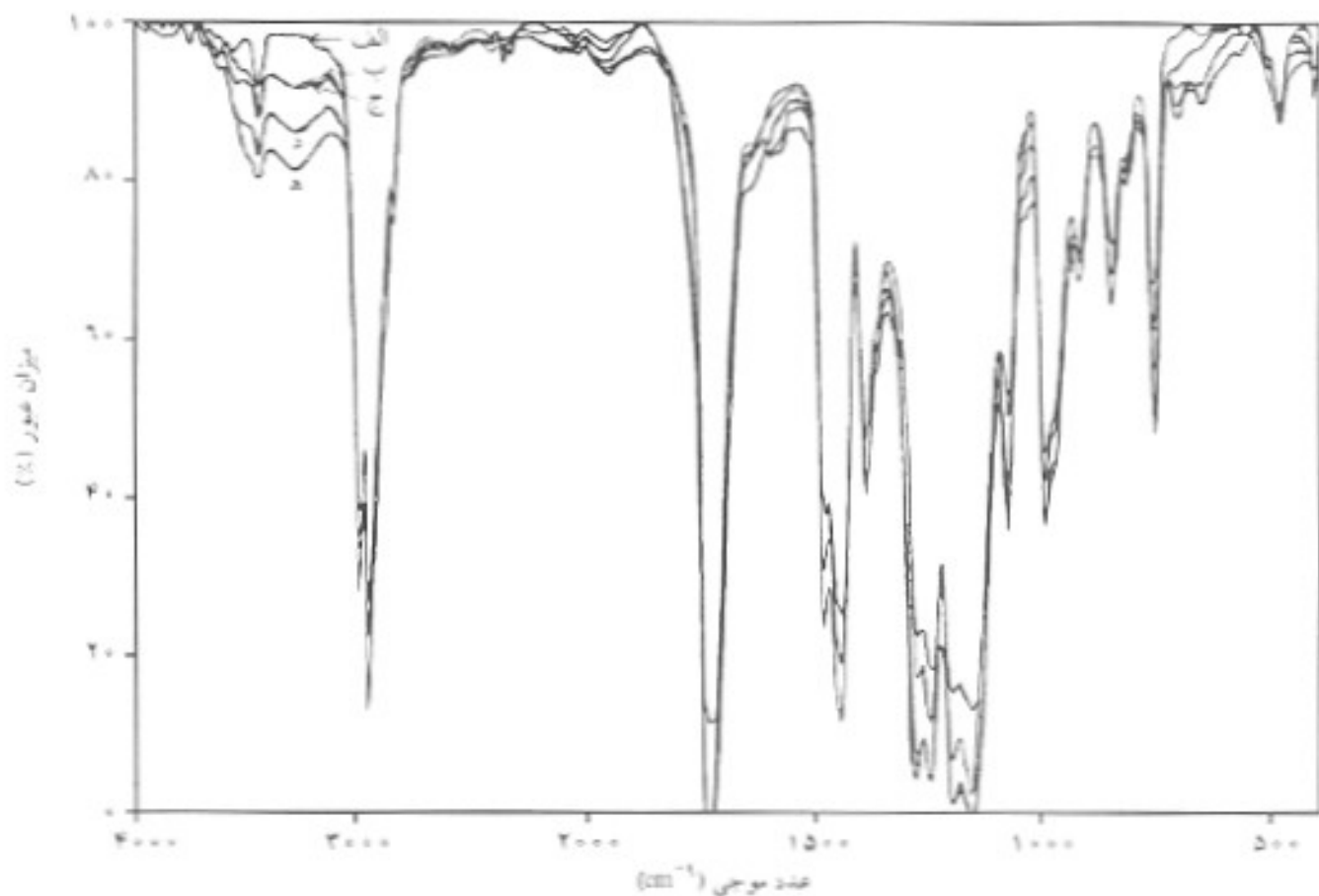
یادآور می‌شود که افزایش DBP به PMMA در درصدهای بالا، علی‌رغم نور پایداری باعث کاهش گرانی و افت خواص فیزیکی و مکانیکی می‌شود. از سوی دیگر، با زیاد شدن DBP میزان جذب رطوبت نیز افزایش می‌یابد. از این رو، با انتخاب درصد بهینه برای کاربردهای مورد نظر به نحوی که به کارایی پلیمر لطمه وارد نشود

این مطلب با نتایج بدست آمده از محاسبه مقدار K نیز تایید می‌شود که روند تخریب برای نمونه PM₁₀ پس از ۶ ساعت و برای PM_{2.5} و PM₁₀ برتیب پس از ۲۷ و ۴۸ ساعت کاهش می‌یابد، اما در مورد PM_{2.5} کاهش مشاهده نمی‌شود (شکل ۳).

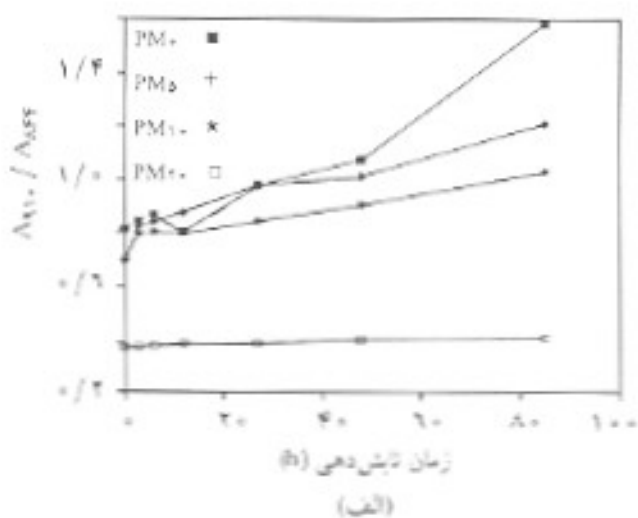
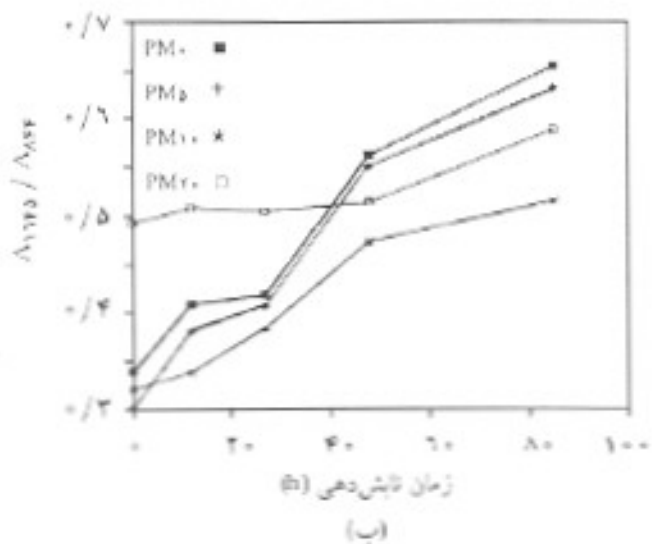
مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که تخریب اکسایشی در پلیمرهای آکریلیک، به دلیل ترکیب رادیکالهای آزاد با اکسیژن، به تشکیل هیدروپروکسیدها منجر می‌شود [۱۲، ۱۳]. طیف‌های FTIR نمونه پلی‌میل‌متاکریلات خالص و دارای ۱۰٪ بویل‌فنالات تابش ندیده و تابش دیده در مدت زمانهای مختلف در شکل‌های ۴ و ۵ آمده است.

تغییرات در نواحی جذبی 1645 و 910 cm^{-1} دل بر تشکیل گروه‌های سیر نشده از فیل ترانس-وینیل و وینیل استهای $(-\text{CH}=\text{CH}-)$ و $(-\text{CH}=\text{CH}_2)$ است که در نمونه‌های حاوی نرم کننده بسیار کمتر است (شکل ۶ الف و ب).

در نمودار شکل ۷ ارتباط بین زمان تابش‌دهی و افزایش



شکل ۵- طیف FTIR نمونه PM10 تابش ندیده و تابش دیده به مدت (ب) ۳ ساعت، (ج) ۶ ساعت، (د) ۱۲ ساعت و (ه) ۲۷ ساعت.



شکل ۶- اثر تابش دهی بر تشکیل گروههای سیرتند: (الف) 910 cm^{-1} و (ب) 1645 cm^{-1} .

می‌توان از DBP به عنوان نور پایدارکننده استفاده کرد که با توجه به نتایج، میزان ۱۰ درصد DBP پیشنهاد می‌شود.

نتیجه‌گیری

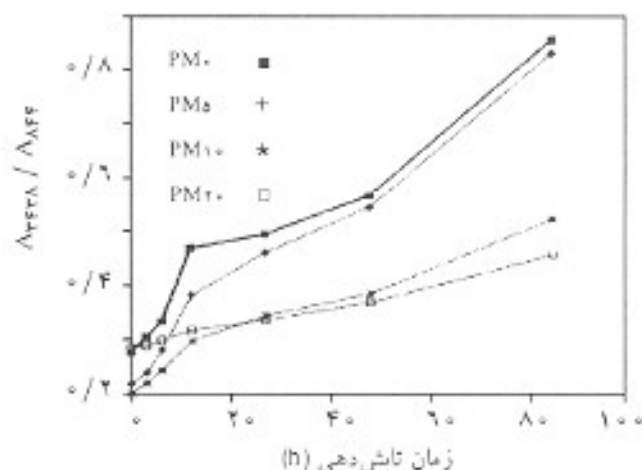
استفاده از مواد غیرفعال دارای وزن مولکولی کم ضمن پلیمردادن برای پایداری پلیمرها، به دلیل سهولت آمیزه‌سازی و کاهش مهاجرت از سطح، سبب افزایش دوام پلیمر می‌شود. از این رو، با انتخاب درصد بهینه به نحوی که به کارایی پلیمر لطمه وارد نشود می‌توان از این گونه مواد استفاده کرد.

در این پژوهش اثر دی‌بوتیل فتالات بر پلی‌متیل متاکریلات در مجاورت تابش نور فرابنفش بررسی شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که پلیمرهای دارای درصدهای مختلف DBP دارای مقاومت خوبی در برابر تابش فرابنفش‌اند و در مقایسه با پلیمرهای تجارتي که دارای افزودنیهای جاذب تابش‌اند، پایداری بیشتری دارند.

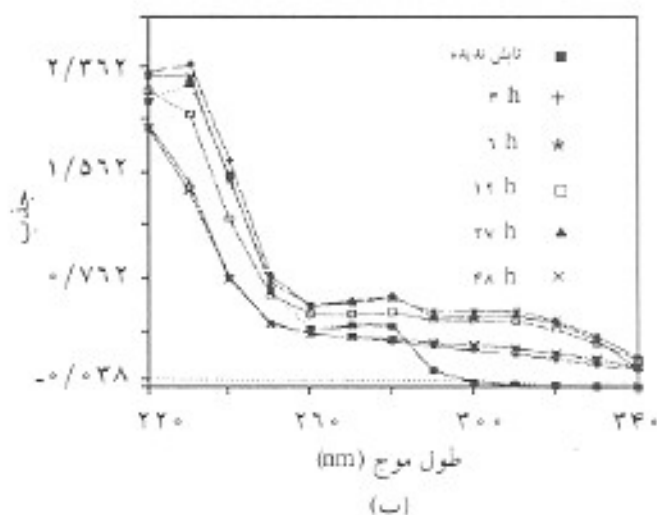
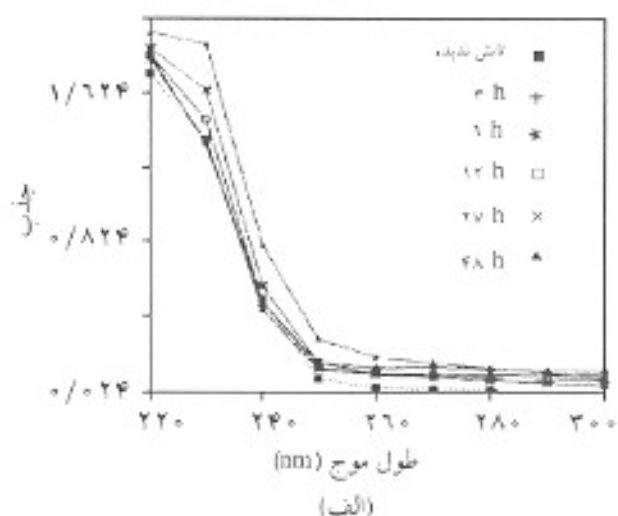
شایان ذکر است که چند ساعت پرتودهی با لامپ UV مورد استفاده در این پژوهش معادل با چندین سال پرتودهی در محیط بیرون است [۱۴].

مراجع

- 1 Hawkins W. L.; *Polymer Stabilization*; Wiley Interscience, New York, 1975.
- 2 *Encyclopedia of Polymer Science & Technology*; John Wiley & Sons, 14, 125, 1971.
- 3 Kerns J. and Durby J. R.; *The Technology of Plastics*; John Wiley & Sons, 1982.
- 4 Rabek J. F.; *Photostabilization of Polymers*; Elsevier Applied Science, New York, 1990.
- 5 Belichenko A. S. et al.; *6th Symposium on Radiation Chemistry*, Budapest, Hungary, 1986.
- 6 Abouelezz M. and Waters P. F.; *Struc. Mater.*; Washington, DC., 61; *Chem. Abs.*, 216130e, **89**, 1978.
- 7 Abouelezz M. and Waters P. F.; *Struc. Mater.*; Washington, DC.; 55; *Chem. Abs.*, 23242u, **92**, 1979.
- 8 Nobuo U.; *Polym. Mater. Sci.*; **60**, 69-73; *Chem. Abs.*, 7950d, **111**, 1989.
- 9 Yasushi F. and Osawa Z.; *Polym. Deg. Stab.*; **34**, 75-84, 1991.
- 10 Ranby and Rabek J. F.; *Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers*; Wiley



شکل ۷ - تغییرات گروه هیدروکسیل بر اثر تابش دهی.



شکل ۸ - اثر تابش دهی بر تشکیل گروههای سیرنشده: (الف) PM0 و (ب) PM10.

13 Chandra R. and Saini R.; *Polym. Deg. Stab.*; **37**, 131-144, 1992.

۱۴ - حسن پور معروف، بررسی تخریب PMMA توسط پرتو فرابنفش، گزارش داخلی، مرکز تابش گاما، سازمان انرژی اتمی ایران، ۱۳۷۲.

Interscience, New York, 1975.

11 McKellar J. F. and Allen N. S.; *Photochemistry of Man-Made Polymers*; Applied Science, London, 1979.

12 Iram P.; *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1, Wiley Interscience, New York, 1966.