

## سازوکارهای پایدارسازی نوری فیلم‌های پوششی

معصومه رشوند<sup>۱</sup>، زهرا رنجبر<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناس ارشد، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۲- دانشیار، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

تاریخ پذیرش: ۹۰/۳/۴

تاریخ دریافت: ۸۹/۱۲/۹

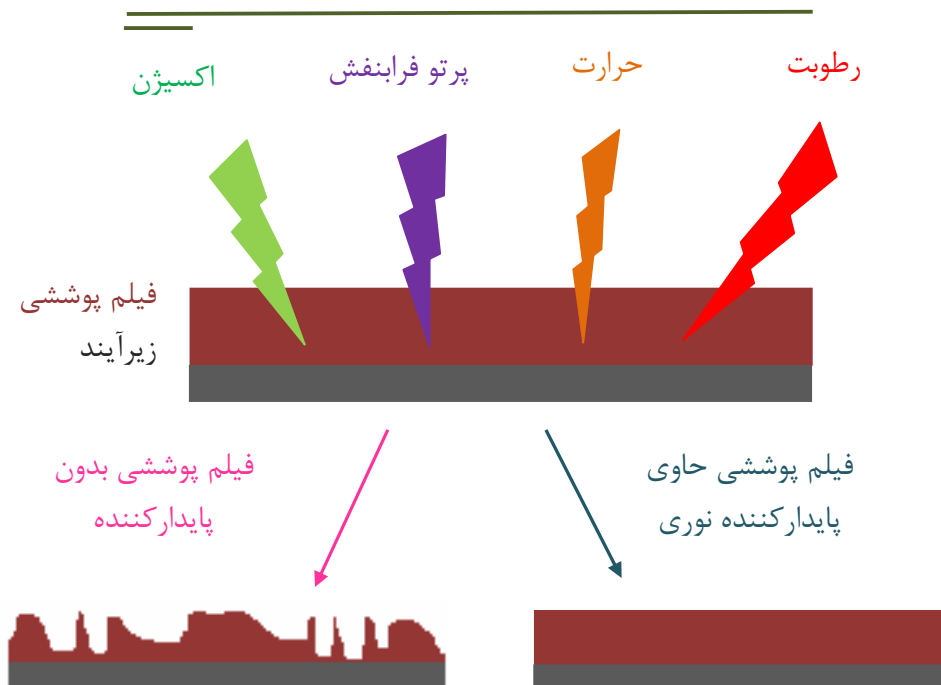
### چکیده

سازوکار پایدار کردن فیلم‌های پوششی در برابر تخریب و اکسایش نوری برحسب چگونگی جذب نور در پوشش‌ها که ممکن است توسط گروه‌های رنگ‌ساز بخش رزینی، رنگدانه‌ها، ناخالصی‌ها و غیره صورت گیرد شامل حذف فرآیندهای فوتوفیزیکی و فوتوشیمیایی گوناگونی است که هنگام اکسایش نوری آنها اتفاق می‌افتد. بطور کلی عمل پایدارکنندگی نوری پایدارکننده‌ها بر مبنای غریبال کردن یا صاف کردن پرتو فرابنفش، جذب پرتو فرابنفش، فرونشاندن حالت برانگیخته گونه‌های برانگیخته شده با پرتو فرابنفش و از بین بردن رادیکال آزاد یا متلاشی کردن هیدروپراکسیدها می‌باشد. از این میان دو روش آخر یعنی فرونشاندن حالت برانگیخته گونه‌های برانگیخته شده با پرتو فرابنفش و از بین بردن رادیکال آزاد یا متلاشی کردن هیدروپراکسیدها، از جمله موثرترین روش‌ها می‌باشند.

### واژه‌های کلیدی

تخریب، اکسایش نوری فیلم‌های پوششی، پایدارسازی پوشش‌ها در برابر تخریب، پایدارکننده‌های نوری.

### تغییرات سطحی فیلم پوششی در شرایط جوی



\*Corresponding author: [ranjbar@icrc.ac.ir](mailto:ranjbar@icrc.ac.ir)

## ۱- مقدمه

در طول شش دهه گذشته تخریب و پایدارسازی پوشش‌ها به عنوان موضوعی مهم در کانون اهمیت علوم و فناوری پوشش‌ها درآمده است. مواد آلی بنا بر طبیعت خود آمادگی دارند که تحت تاثیر عوامل محیطی گوناگونی، همچون گرما، نور، تشعشع و آب قرار گیرند. تخریب پلیمرها از دیر باز مورد توجه بوده است. از بین رفتن سلولز در چوب، لاستیک در تایر ماشین‌ها و ترک خوردن و زرد شدن فیلم‌های پوششی از معدود مثال‌های معمولی هستند که می‌توان نام برد. فرآیندهای تخریبی که پوشش‌ها در حین مصرف دستخوش آنها می‌شوند، عمدتاً شامل تخریب حرارتی، تخریب مکانیکی، تخریب با امواج فراصوت، تخریب با آب (تخریب هیدرولیکی)، تخریب ناشی از آلاینده‌های شیمیایی، زیست تخریب شدن، تخریب با تشعشع می‌باشد.

## ۲- پایدارسازی پوشش‌ها در برابر نور

پوشش‌ها زمانی که در شرایط جوی قرار می‌گیرند با عوامل تخریبی گوناگونی مواجه هستند. بدترین و یا مخرب‌ترین آنها نور فرابنفش خورشید می‌باشد که باعث ایجاد نواقصی در فیلم پوششی می‌شود مثل تغییر رنگ که اولین نشانه تخریب بوده و بدنبال آن ترک ایجاد می‌شود و با گسترش ترک‌ها نفوذ عوامل خوردگی مثل آب و اکسیژن و یا سایر یون‌ها به داخل پوشش براحتی انجام می‌گیرد. تقریباً در مورد همه پوشش‌ها شکلی از پایدارسازی در برابر نور الزامی است تا به قدر کافی در برابر اثرات مخرب نور خورشید محافظت گردند. پایدارسازی پلیمرهایی که به نور حساس هستند، شامل حذف فرآیندهای فوتوفیزیکی و فوتوشیمیایی گوناگونی است که هنگام اکسایش نوری آنها رخ می‌دهند. بدیهی است که یک پایدارسازی کامل هرگز در مقیاس تجاری انجام نمی‌گیرد. در بسیاری از مواقع ممکن است که محصولات حاصل از تخریب ضداکسیدکننده‌ها و پایدارکننده‌های نوری از پایداری نهایی یک ماده بکاهند. اولین تلاش‌ها در زمینه توسعه پایدارکننده‌ها در دهه ۱۹۲۰ آغاز شد. در دهه ۱۹۵۰ بطور منسجم در زمینه جاذب‌های نور فرابنفش فعالیت‌هایی انجام دادند، و بدنبال آن در دهه ۱۹۶۰ تلاش‌های زیادی در زمینه مواد واسطه انتقال دهنده و یا خاموش‌کننده‌های انرژی<sup>۱</sup> صورت گرفت [۱،۲]. طی سال‌ها چهار دسته از سیستم‌های پایدارکننده توسعه یافته‌اند. این دسته از پایدارکننده‌ها عمل پایدارسازی را بر مبنای یکی از سازوکارهای زیر انجام می‌دهند:

- غربال کردن<sup>۲</sup> یا صاف کردن پرتو فرابنفش

- جذب پرتو فرابنفش

- فرونشاندن حالت برانگیخته گونه‌های برانگیخته شده با پرتو فرابنفش

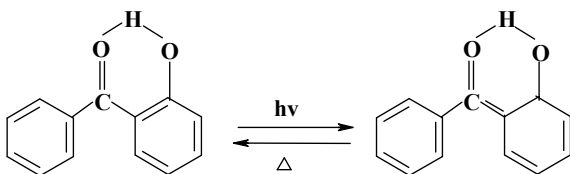
- از بین بردن رادیکال آزاد<sup>۳</sup> و یا متلاشی کردن هیدروپراکسید<sup>۴</sup>

## ۲-۱- غربال کردن پرتو فرابنفش

در غربال کردن، حفاظت از طریق رنگدانه‌ها و یا یک سامانه پوششی انعکاس‌دهنده صورت می‌گیرد. دوده سیاه رنگدانه‌ای است که اغلب در محصولات مورد استفاده در محیط برون‌گامی بکار می‌رود و به دلیل جذب قوی در کل منطقه فرابنفش قادر است از پوشش در مقابل پرتو فرابنفش محافظت کند. دوده سیاه حتی در مقادیر کم (۰/۰۵%wt) هم محافظت خوبی در مقابل واکنش‌های فوتواکسیداسیون ایجاد می‌کند، که با افزایش این مقدار تا ۵٪، محافظت بیشتر نیز می‌شود [۵-۱]. محصولات حاوی دوده سیاه معمولاً سیاه رنگ می‌باشند و این باعث می‌شود که استفاده از آن برای محصولات متنوع محدود گردد. انواع دیگر رنگدانه‌ها که از لحاظ شیمیایی خنثی هستند و پرتو فرابنفش را حذف می‌کنند و ظاهر غیرفعال دارند شامل: گچ، تالک و الیاف کوتاه شیشه می‌باشند که فام‌های قهوه‌ای و خاکستری ایجاد می‌کنند. بعضی دیگر از رنگدانه‌ها، پلیمر را عملاً نورفعال می‌کنند مثل سولفید کادمیوم در پلی‌اتیلن سبک. رنگدانه‌هایی از جمله اکسید تیتانیوم (در فرم غیر فعال فوتوشیمیایی آن، روتایل)، اکسیدهای آهن (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)، اکسید کروم (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)، اکسید سرب قرمز (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) و اکسیدروی (ZnO) [۶-۱]، رنگدانه‌های آروبی، آنتراکینونی و ترکیبات تیو ایندیگوئیدی نیز از جمله رنگدانه‌های آلی هستند که در این دسته قرار می‌گیرند. رنگدانه‌های متالیک مثل رنگدانه‌های آلومینیومی که در صنعت خودرویی به میزان زیادی استفاده می‌شود بازتابنده‌های قوی پرتو فرابنفش می‌باشند که می‌توانند عملکرد محافظتی خوبی از طریق غربال کردن داشته باشند [۱]. این دسته از پایدارکننده‌ها با توجه به ساختار غیر آلی که دارند با دسته وسیعی از پوشش‌ها سازگاری دارند.

## ۲-۲- جذب پرتو فرابنفش

در این روش از رنگدانه‌هایی که نسبت به نور مرئی شفاف هستند استفاده می‌شود. این رنگدانه‌ها ظاهر محصول را بخاطر نامرئی بودنشان تغییری نمی‌دهند و حتی می‌توان محصولات شفاف حاصل کرد. در واقع انتقال در ناحیه مرئی ۱۰۰ درصد و در ناحیه فرابنفش صفر درصد می‌باشد. پایدارکننده‌های نوری که در این دسته قرار می‌گیرند عمدتاً شامل هیدروکسی بنزوفنون‌ها، هیدروکسی فنیل بنزوتتری آزول‌ها، هیدروکسی فنیل تری آزین‌ها و مشتقات فنیل سالیسیلات‌ها می‌باشند در این نوع پایدارکننده‌ها انرژی حاصل از جذب نور فرابنفش، باعث تغییر ایزومرهای توتومری (تبدیل فرم فنولی به کینونی و برعکس) می‌شود (شکل ۱) و این امر منجر به از بین رفتن انرژی جذب شده می‌شود. این نوع پایدارکننده‌ها بیشتر در پلی‌الفین‌ها استفاده می‌شوند [۴-۱].



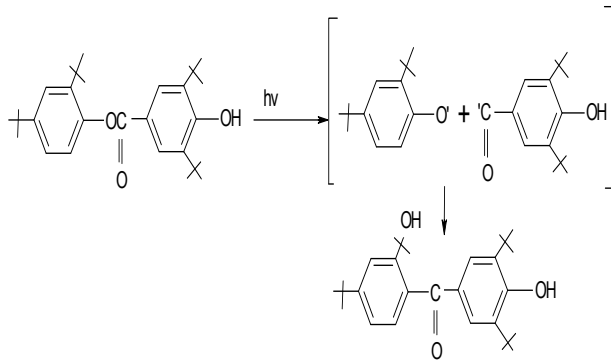
شکل ۱- تبدیل فرم فنولی به کینونی.

<sup>1</sup>Energy quenchers

<sup>2</sup>UV screening

<sup>3</sup> Free radical scavenger

<sup>4</sup>Hydroperoxides decompose

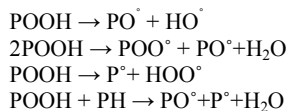


شکل ۳- تغییر آرایش فوتو فرایز- هیدروکسی بنزوات‌ها.

برای انجام این واکنش، پایدارکننده اولیه بایستی در محدوده فرابنفش نزدیک جذب قابل توجهی داشته باشد و به محصول نهایی در شکل ۳ تبدیل شود که درحکم پایدارکننده نوری عمل می‌کند [۷-۱۰].

#### ۴-۲- از بین بردن رادیکال آزاد و هیدروپراکسیدهای تشکیل شده

در تجزیه هیدروپراکسیدها، تجزیه به ترکیب‌های غیرفعال از مهم‌ترین روش‌های پایدارسازی پلی‌الفین‌ها برای جلوگیری از تولید رادیکال‌ها به‌واسطه واکنش‌های زیر می‌باشد. هیدروپراکسیدها نسبت به گروه‌های کربونیلی آغازگر نوری قوی‌تری هستند [۵-۱].

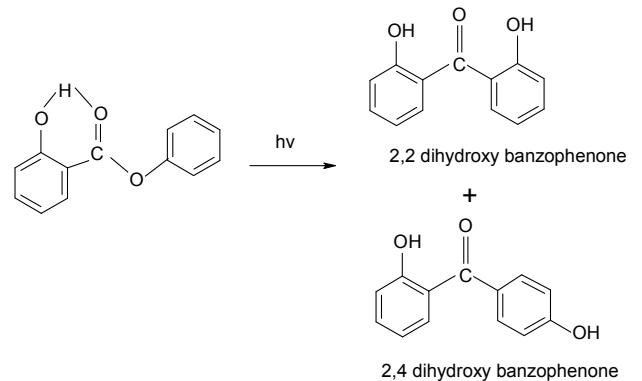


ترکیبات زیادی به این منظور بکار می‌روند، از رادیکال‌های آزادی که نسبتاً پایدار هستند و نمی‌توانند واکنش را با پلیمر تخریب نشده آغاز کنند، می‌توان برای واکنش با رادیکال آلکیل (که توسط واکنش فوتواکسیداسیون ایجاد شده است) استفاده کرد. از جمله رادیکال‌های آزاد مناسب برای این روش نیتروکسیل‌ها و فنوکسیل‌ها می‌باشند. ترکیبات کینونی هم می‌توانند به همین صورت با رادیکال‌های آلکیلی واکنش دهند و تولید رادیکال‌هایی کنند که قادر به شروع واکنش اکسیداسیونی پلیمر نمی‌باشند. برخی از پایدارکننده‌ها به طریق گردشی عمل می‌کنند و دوباره تولید می‌شوند از این رو می‌توانند در غلظت‌های پایین‌تر برای مدت زمان طولانی‌تر عمل کنند مثل یون‌های مس و آمین‌های تاخیرانداز<sup>۵</sup> [۵-۱]. در شکل ۴ سازوکار پایدارکننده‌های نوری مختلف برای حفاظت از یک زنجیر پلیمری آورده شده است.

#### ۳-۲- فرونشاندن حالت برانگیخته

خنثی‌سازی حالت برانگیخته روشی دیگر برای پراکنده کردن انرژی جذب شده توسط گروه رنگ‌ساز می‌باشد، ولی برخلاف جاذب‌های فرابنفش نیاز به ضریب تحریک بالایی در ناحیه ۳۰۰-۴۰۰ نانومتر ندارند. تمایل موجود برای واکنش نوری گروه کربونیل است که باعث ایجاد شکاف در زنجیر اصلی پلیمر می‌شود، این نوع پایدارکننده‌ها می‌توانند با خنثی کردن یا بی‌اثر کردن گونه‌های کربونیلی تحریک شده باعث جلوگیری از تخریب اکسیداسیونی شوند [۵-۱]. فرونشاندن‌های حالت برانگیخته بطور معمول باعث از بین رفتن یک حالت برانگیخته الکترونی و تبدیل آن به حالت پایه و یا یک حالت برانگیخته الکترونی دیگر می‌شوند. حضور اتم‌های سنگین در ساختار پایدارکننده باعث فرونشاندن حالت برانگیخته می‌شود، این اتم‌ها ممکن است به شکل حلال‌هایی مثل یدید اتیل و یا به صورت اتم‌های سنگین استخلافی در مولکول باشند. حضور این اتم‌های سنگین در ساختار، چرخش<sup>۱</sup> الکترون در حالت برانگیخته را تغییر می‌دهد و از این رو سرعت گذر بین سیستمی<sup>۲</sup> افزایش می‌یابد.

۲- هیدروکسی بنزوفنون‌ها ترکیباتی هستند که انرژی جذب شده پرتو فرابنفش را از طریق یک یا تعداد بیشتری از فرآیندهای غیر نوری به گونه‌ای بی‌ضرر مثل تبدیل درونی<sup>۳</sup> کاهش می‌دهند. برای مثال ۲- هیدروکسی بنزوفنون‌ها (شکل ۱) انرژی جذب شده را با تغییر شکل توتومری کاهش می‌دهند. بعضی از انواع اولیه جاذب‌های سالیسیلات آروماتیکی هم که جز این دسته از مواد قرار می‌گیرند به گونه‌ای متفاوت ایفای نقش می‌کنند، به این صورت که ابتدا با تغییر آرایش فوتو-فریز<sup>۴</sup> تبدیل به هیدروکسی بنزوفنون شده (شکل ۲) و سپس با تبدیل فرم توتومری باعث کاهش انرژی جذب شده می‌شوند [۷-۱].



شکل ۲- تغییر آرایش فوتو فرایز سالیسیلات آروماتیک.

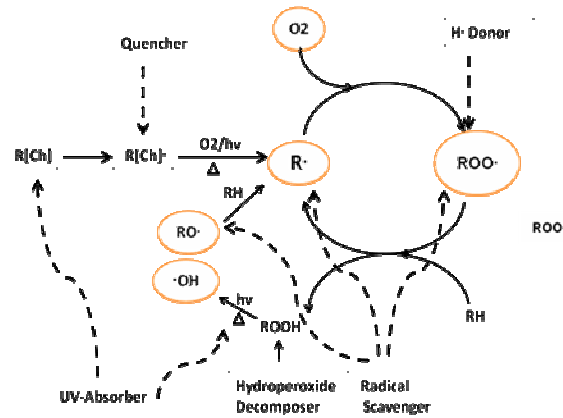
p- هیدروکسی بنزوات‌های استخلاف شده با فنیل هم در بعضی مواقع به عنوان پایدارکننده‌های نوری در پلی‌الفین‌ها مصرف می‌شوند که از طریق آرایش فوتو - فرایز محصولات ۲- هیدروکسی بنزوفنون‌ها را تولید می‌کنند.

<sup>۱</sup>Spin<sup>۲</sup>Intersystem crossing<sup>۳</sup>Internal conversion<sup>۴</sup>Photo-Fries<sup>۵</sup>Hindered amine

افزایش پایدارکننده‌ها باعث کاهش و یا جلوگیری از تخریب و افزایش طول عمر مصرف پوشش می‌شود. بطور کلی انواع پایدارکننده‌های نوری از چهار دسته سازوکار غربال کردن پرتو فرابنفش، جذب پرتو فرابنفش، فرونشاندن حالت برانگیخته گونه‌های برانگیخته شده با پرتو فرابنفش و از بین بردن رادیکال آزاد یا هیدروپراکسیدهای تشکیل شده، پیروی می‌کنند

#### ۴- مراجع

1. S. Allen, Alfonso, "The photo- stabilisation of polypropylene", *polym. degrade. Stab. Review*, 13, 31-76, **1985**.
2. J. R. White, A. Turnbull; Waethering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategied and modeling; *J. Mat. Sci.*, 29, 584-613, **1994**.
3. F. Gugumus, "Re-evaluation of the stabilization mechanisms of various light stabilizer classes", *polym. degrade. stab.* 39, 117-135, **1993**.
4. J. E. Guillet; *Fundamental Processes in the UV Degradation and Stabilization of Polymers*, *Pure. Appl. Chem.*, 30, 135-44, **1972**.
5. H. J. Heller, H. R. Blattmann, "Some aspects of the light protection of polymers", *Pure. Appl. Chem.*, 30, 145-163, **1972**.
6. H. C. Tang, T. Nguyen, T. J. Chuang, " Temperature effects on fatigue of polymer composites", *NIST*, 7, 860-862, **2000**.
7. N. S. Allen, M. Edge, "Fundamental of polymer degradation and stabilization", Elsevier *Appl. Sci.* **1992**.
8. M. Fechinec, M. S. Rabello, "Surface characterization of photodegraded poly (ethylene terephthalate). The effect of ultraviolet absorbers", *Polym.*, 45, 2303-2308, **2004**.
9. J. Fonseca de Lima, R. F Martins, Cla'udio Roberto Neri, O. Antonio Serra, "ZnO:CeO<sub>2</sub>-based nanopowders with low catalytic activity as UV absorbers", *Appl. Surf. Sci.*, 255, 9006-9009, **2009**.
10. K. M. Grant, S. Krämer, J. P. A. Löfvander, C. G .Levi, " degradation of environmental barrier coatings", *Surf. Coat. Technol.*, 202, 653-657, **2007**.



شکل ۴- سازوکارهای مختلف پایدارکننده‌های نوری.

#### ۳- نتیجه گیری

زمانی که یک فیلم پوششی در شرایط جوی برونی مورد استفاده قرار می‌گیرد، با توجه به گستردگی عوامل تخریبی در شرایط جوی، حامل‌های بسیاری را باید در طراحی این نوع پوشش‌ها مورد توجه قرار داد. بطور کلی عوامل متعددی که در تعیین درجات مختلف تخریب یک فیلم پوششی سهیم هستند، عبارتند از: تابش پرتوهای فرابنفش، جذب رطوبت و آب، تخریب شیمیایی (توسط آلاینده‌های شیمیایی)، تغییرات دما، اکسیژن رادیکالی و اکسیژن مولکولی، اوزون، سایش و دیگر تنش‌های مکانیکی و غیره. مهم‌ترین و اصلی‌ترین تنش‌های جوی که باعث ایجاد تخریب در پوشش‌های آلی می‌شوند چهار مورد اول می‌باشند که در این میان پرتو فرابنفش مخرب‌ترین عامل برای پوشش است. لذا ایجاد راهی برای حفاظت از فیلم پوششی در مقابل پرتو فرابنفش ضروری می‌باشد. در این میان