

ردیابی تاریخچه مواد پلیمری: رزین‌های پُر کاربرد

در این مقاله، به چگونگی پیدایش رزین‌های پُر کاربرد، یعنی پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، پلی‌استایرن و پلی‌وینیل کلراید خواهیم پرداخت.

1. تأثیر ترموپلاستیک‌ها بر صنایع مختلف

در دهه ۱۹۳۰ میلادی، صنعت لاستیک مدرن تقریباً ۱۰۰ ساله شد. تا آن زمان بیش از نیم قرن از تولید تجاری سلولوئید گذشته و فنولیک نیز به ماده اصلی در بسیاری از صنایع تبدیل شده بود. به جز چند مورد، تمامی پیشرفت‌های مهمی که تا آن زمان در فناوری پلیمر رخ داده بود، شامل پلیمرهای اتصال عرضی شده، بود که با عنوان مواد گرماسخت (ترموست) نیز شناخته می‌شوند.

امروزه، چهره‌ی این صنایع به طور کلی دگرگون شده است. در حال حاضر، ترموپلاستیک‌ها جزو مواد اصلی در صنایع مختلف هستند. از میان ترموپلاستیک‌ها، چهار نوع رزین پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن، پلی‌استایرن و پلی‌وینیل کلراید بیشترین حجم مصرف را در سراسر جهان دارند. باین‌حال، موادی مانند پلی‌آمیدها (نایلون‌ها)، پلی‌کربنات‌ها، پلی‌سولفون‌ها و پلی‌اتراکتون نیز، ترموپلاستیک‌هایی هستند که می‌توانند در دماهای بالا، با عملکرد مناسب با پلیمرهای اتصال عرضی شده و فلزات رقابت نمایند.

2. ترموپلاستیک‌های پر کاربرد، پیدایش تا تجاری‌سازی

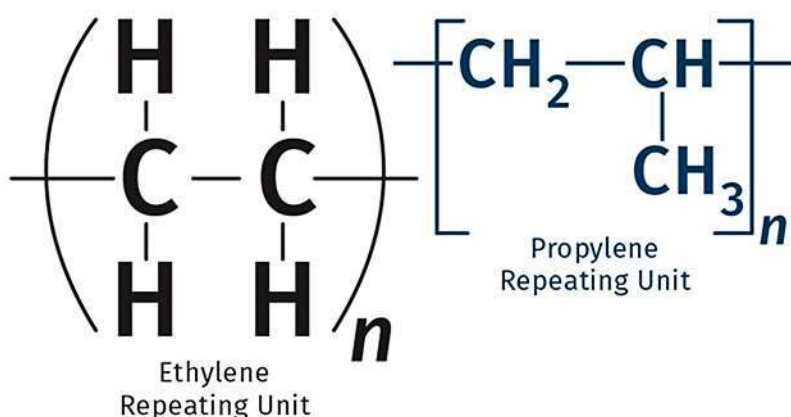
ترسیم تاریخچه توسعه ترموپلاستیک‌ها، چالش‌برانگیز است زیرا اغلب موادی که در آزمایشگاه کشف می‌شدند، سریعاً مسیر تجاری‌سازی را طی نمی‌نمودند. پلی‌استایرن، نخستین بار در سال ۱۸۳۹ کشف شد اما به علت مشکلات ناشی از کنترل واکنش گرماده پلیمریزاسیون، تولید تجاری آن تا سال ۱۹۳۱ به تعویق افتاد. پلی‌وینیل کلراید (پی‌وی‌سی) نیز در سال ۱۸۷۲ کشف شد. به علت محدود بودن پایداری حرارتی پی‌وی‌سی، تلاش‌هایی که در اوایل قرن بیستم برای تجاری‌سازی آن صورت گرفت، موفقیت‌آمیز نبود؛ زیرا دمای مورد نیاز برای تبدیل پی‌وی‌سی به ماده‌ای شکل‌پذیر، بالاتر از دمایی بود که در آن، تجزیه حرارتی پلیمر شروع می‌شد.

این مشکل در سال ۱۹۲۶ توسط والدو سیمون که در شرکت بی‌اف گودریچ کار می‌نمود، حل شد. او تلاش می‌نمود تا ماده‌ای را برای چسباندن لاستیک به فلز بسازد و برای این کار از هیدروهالوژن‌زدایی پی‌وی‌سی در یک حلال با نقطه جوش بالا کمک می‌گرفت. در حین انجام کار

متوجه شد که حلال، موجب نرم شدن پی وی سی شده است. این واکنش، حرارت مورد نیاز برای نرم شدن پی وی سی را کاهش داد و بدین ترتیب، فرآیند مذاب پی وی سی امکان پذیر شد.

شیمیدان آلمانی هانس وُن پچمن، نخستین بار در سال ۱۸۹۸ میلادی، پلی اتیلن را در آزمایشگاه و از طریق تجزیه دی آزومتان، یعنی ماده ای که چهار سال قبل تر از پلی اتیلن کشف شده بود، تولید نمود. اما دی آزومتان، گازی سمی و قابل انفجار بود؛ بنابراین به هیچ وجه گزینه تجاری مناسبی برای تولید انبوه پلیمری که امروزه میزان مصرف سالانه آن بیش از ۱۰۰ میلیون تن است، نبود.

Repeating Units for Polyethylene and Polypropylene



در مقایسه با پلی اتیلن، هر واحد پروپیلن در ساختار پلی پروپیلن، دارای سه اتم هیدروژن و یک گروه متیل بسیار بزرگتر است.

3. تاریخچه پلی اتیلن: از کشف تا تولید تجاری

پلی اتیلن نخستین بار در سال 1898 توسط هانس وُن پچمن در آزمایشگاه تحقیقاتی صنایع شیمیایی آلمان تولید شد. اما استفاده از دی آزومتان برای تولید پلی اتیلن به دلیل خطرناک بودن و قابلیت انفجار آن، مناسب نبود. بنابراین، تولید تجاری پلی اتیلن تا سال 1933 به تعویق افتاد.

اریک فاوست و رگینالد گیسون، که در آزمایشگاه تحقیقاتی صنایع شیمیایی انگلستان مشغول به کار بودند، در سال 1933 موفق به کشف مجدد پلی اتیلن شدند. این دانشمندان که به بررسی

گازهای مختلف در حالت فشرده می‌پرداختند، متوجه شدند مخلوط گاز اتیلن و بنزآلدهید تحت فشار زیاد، ماده‌ای سفید و موم‌مانند که امروزه با عنوان پلی‌اتیلن با چگالی کم شناخته می‌شود، تولید می‌نماید. تکرار و تجاری‌سازی این واکنش در ابتدا دشوار بود. دو سال بعد شیمیدانی به نام مایکل پیرین واکنش را به‌اندازه کافی بهبود بخشید و بدین ترتیب، بیش از 40 سال پس از آنکه پلی‌اتیلن برای نخستین بار در سال 1898 ساخته شد، تولید تجاری آن آغاز گردید.

سنتز پلی‌اتیلن با چگالی بالا، تا زمان معرفی کاتالیزورهای جدید در اوایل دهه 1950 میلادی، به تعویق افتاد. در این زمان، پائول هوگان و رابرت بانکز، دو شیمیدان کارآزموده در شرکت نفت فیلیپس، سیستمی بر پایه اکسید کروم برای تولید پلی‌اتیلن با چگالی بالا توسعه دادند. این سیستم در سال 1953 به ثبت رسید و در سال 1957 تجاری‌سازی شد و هنوز با عنوان کاتالیزور فیلیپس شناخته می‌شود.

در همین زمان، کارل زیگلر نیز سیستمی بر اساس هالیدهای تیتانیوم و ترکیبات آرگانوآلومینیوم معرفی نمود. همچنین، جولیو ناتا، شیمیدانی ایتالیایی، تغییراتی در سیستم شیمیایی زیگلر اعمال نمود. هر دو این سیستم‌ها باعث کاهش دما و فشار مورد نیاز برای تولید پلی‌اتیلن با چگالی بالا شدند. پلی‌اتیلن تولید شده از این سیستم‌ها به طور قابل توجهی محکم‌تر و سخت‌تر بود و مقاومت حرارتی بیشتری نسبت به پلی‌اتیلن با چگالی کم داشت.

4. پلی‌اتیلن با چگالی بالا و تأخیر در تولید تجاری: کاتالیزور فیلیپس و پیشرفت‌های

دیگر

پلی‌اتیلن با چگالی بالا تا زمان معرفی کاتالیزورهای جدید در اوایل دهه 1950 سنتز نشد. سپس در سال ۱۹۵۱، پائول هوگان و رابرت بانکز، شیمیدان‌هایی که در شرکت نفت فیلیپس مشغول به کار بودند، سیستمی را بر پایه اکسید کروم توسعه دادند که به نام کاتالیزور فیلیپس شناخته می‌شود. همچنین کارل زیگلر و جولیو ناتا نیز در همین زمان سیستم‌های دیگری را توسعه دادند. این پیشرفت‌ها منجر به تولید پلی‌اتیلن با چگالی کم و پُرشاخه شد که مقاومت حرارتی بیشتری داشت و محکم‌تر بود. تولید تجاری پلی‌پروپیلن نیز با توسعه کاتالیزورهای جدید امکان‌پذیر شد.

این اتفاق، نمونه دیگری است از مواردی که در آن گروه‌های مختلفی به‌طور مستقل بر روی مسئله‌ای کار کرده و تقریباً هم‌زمان، راه‌حل‌های متفاوتی را توسعه دادند. مانند نمونه‌های قبلی که به

آن‌ها اشاره نمودیم، نتیجه اجتناب‌ناپذیر چنین همزمانی‌هایی، وقوع دعوای قانونی بر سر اینکه چه کسی اولین نفر بوده است و حق مالکیت اختراع به او تعلق دارد، است. در این مورد نیز این اختلاف تا سال ۱۹۸۳ به درازا کشید و در نهایت دادگاه حکم خود را به نفع دانشمندان شرکت فیلیپس صادر نمود. با این حال، از آنجایی که ابتدا زیگلر و ناتا نتایج تحقیقات خود را دو دهه قبل‌تر و در سال ۱۹۶۳ در زمینه کاتالیزورها در مجلات علمی منتشر کرده بودند، آن‌ها برای این دستاورد موفق به دریافت جایزه نوبل شدند.

با توسعه این کاتالیزورهای جدید، تولید تجاری انواع سودمند چهارمین عضو خانواده پلیمرهای پُرکاربرد، یعنی پلی‌پروپیلن نیز امکان‌پذیر شد. در حقیقت، پلی‌پروپیلن در اواسط دهه ۱۹۳۰ توسط فاوست و گیبسون تولید شده بود. آن‌ها پس از انجام آزمایش‌های موفقیت‌آمیزی که منجر به تولید پلی‌اتیلن شد، به‌طور طبیعی تحقیقات خود را به سایر گازهای دارای خواص شیمیایی مشابه گسترش دادند. اما تلاش‌های آن‌ها برای تولید پلی‌پروپیلن، موفقیت‌آمیز نبود. در این واکنش، به جای تولید ماده‌ای که در دمای اتاق، جامد بوده و ویژگی‌های مکانیکی سودمندی داشته باشد، توده چسبناکی به دست آمد که تنها به‌عنوان چسب قابل‌استفاده بود. ماده‌ای که فاوست و گیبسون تولید نموده بودند، بعدها پلی‌پروپیلن بی‌آرایش (یا آتکتیک) نامیده شد.

کشف هر کدام از این چهار ماده و همچنین، بهینه‌سازی‌هایی که منجر به تجاری‌سازی آن‌ها شدند، تصادفی بوده است.

5. توسعه و بهبود ساختار پلی‌پروپیلن: مواد کریستالی و تأثیر آن‌ها در صنعت پلیمر

همانگونه که در شکل فوق نشان داده شد، برخلاف پلی‌اتیلن که در ساختار آن، تمامی گروه‌های متصل شده به زنجیره کربنی را اتم‌های هیدروژن تشکیل می‌دهند، هر واحد پروپیلن در ساختار پلی‌پروپیلن، دارای سه اتم هیدروژن و یک گروه متیل بسیار بزرگتر است. در پلی‌پروپیلن بی‌آرایش، گروه متیل می‌تواند در هر یک از چهار موقعیت ممکن داخل واحد تکراری قرار بگیرد و در نتیجه، از کریستاله شدن ماده جلوگیری می‌نماید. کاتالیزورهای جدید، ساختاری را ایجاد نمودند که در تمامی واحدهای تکراری آن، گروه متیل در موقعیت یکسانی قرار می‌گیرد.

این نظم ساختاری منجر به تولید ماده‌ای شد که قابلیت کریستاله شدن را داشت و پس از آن پنت‌ها به پروپیلن کریستالی استناد می‌نمودند. پروپیلن کریستالی در مقایسه با پلی‌اتیلن با چگالی بالا مستحکم‌تر بود و سختی و نقطه جوش بالاتری داشت و توسعه سریع آن، منجر به ساخت دو ماده‌ای شد که بیش از 50 درصد تولید سالانه پلیمر جهان را به خود اختصاص می‌دهند. جالب است بدانید همسر جولیو ناتا، یعنی رزیتا بیاتی، که هیچ سررشته‌ای از شیمی نداشت، کسی بود که واژه‌های بی‌آرایش (یا آتکتیک)، تک‌آرایش (یا ایزوتکتیک) و هم‌آرایش (یا سیندیوتکتیک) را برای توصیف ساختارهای مختلفی که هنگام پلیمریزاسیون پلی‌پروپیلن ایجاد می‌شوند، ابداع نمود. امروزه این واژه‌ها عموماً برای اشاره به ساختارهای ایزومری که هنگام تولید پلیمرها با استفاده از انواع مختلف کاتالیزورها تشکیل می‌شوند، به کار می‌روند.

نکته جالب اینجاست که کشف هر کدام از این چهار ماده و فرآیند بهینه‌سازی‌هایی که به تجاری‌سازی آن‌ها منجر شد، تصادفی بوده است. با دنبال کردن تاریخچه مواد پلیمری، متوجه خواهیم شد که بسیاری از موادی که امروزه از آن‌ها استفاده می‌نماییم نیز به صورت تصادفی کشف شده‌اند. اما همزمان با تمامی این فعالیت‌ها، بخشی از علم شیمی که در سال 1850 میلادی توسط هی‌آت¹ پایه‌گذاری شد، به توسعه خود ادامه داده و زمینه‌ساز شکل‌گیری پیشرفت‌های مهم دیگری شد.

درست است که این پیشرفت‌ها به تولید مقادیر بالای چهار پلیمر پُرکاربرد منجر نشد، اما برخی از مسائل مهم و کلیدی را حل نموده و در بخشی از علم شیمی که امروزه تحت عنوان بیوپلیمر شناخته می‌شود، مورد استفاده قرار گرفت و در نهایت تلاش‌های ما برای ایجاد اقتصادی پایدار را تکمیل نمود. در مقاله‌ی بعد، به تشریح این پیشرفت‌ها خواهیم پرداخت.

منبع

www.ptonline.com

ترجمه و ویرایش

مریم مهاجر

¹ Hyatt

کلمات کلیدی

ترموپلاستیک‌ها؛ صنعت لاستیک؛ قابلیت قالب‌گیری؛ مقاومت حرارتی؛ قابلیت بازیافت؛ خواص مکانیکی؛ مقاومت شیمیایی؛ سبک‌وزن.

Key words

Thermoplastics; Rubber industry; Moldability; Heat resistance; Recyclability; Mechanical properties; Chemical resistance; Lightweight.