

POLIMERO SINTETIKOEN DEGRADAZIOA ERRA- DIAZIOZ. INGURUNE- -BALDINTZAK

J.M. ELORTZA eta M.J. FDZ-BERRIDI

Kimika-Fisikoko departamentua. Kimika-Zientzien Fakultatea. Euskal Herriko Unibertsitatea. P.K. 1072. DONOSTIA

Summary

Most of the investigators in the field of radiative degradation have directed their attention to studies on the effect of ultraviolet or high energy radiation, in the presence or absence of oxygen, on polymers properties. These aspects of radiative degradation are quite pertinent to many of the technological problems encountered in polymer processing and applications. However, a particular interest in the environmental aspects of photodegradation has developed in the last years. This was a logical outcome of the growing concern about the problem of environmental pollution by plastic litter. Hence, this work is intended to provide the reader with an integrated discussion of the basic chemical aspects of radiative degradation in synthetic polymers and their relevance to the environmental problem of polymeric waste.

1.- SARRERA

Erradiazioaren bidezko polimeroen degradazio-eremuan egindako ia

ikerketa denak erradiazio ultramoz edota energia altuko erradiazioz burutu dira; batez ere erradiazio hauek material polimerikoetan duten

eragina ikusiz. Erradiazio bidezko degradazioaren alderdi hauek garrantzi handia dute bai prozesatzeko momentuan bai polimeroen erabilpenean sor daitezkeen arazo teknologikoak erresolbatzeko momentuan.

Azkeneko urteetan ordea, fotodegradazioa, degradazio fotooxidatibo ere deritzona, interes handia hartzen ari da beraiekin lotuta doazen ingurugiro-arazoengatik. Jendea zalantzarik gabe, kontzientzia hartzen ari da polimero-hondarrek ekar ditzaketan kalteez, eta hauxe da ikerketa honek eraman duen aurrepenaren arrazoietakoa bat.

2.- OINARRIZKO PROZESUAK ERRADIAZIOZ GERTATUTAKO POLIMEROEN ERRADIAZIOZKO DEGRADAZIOAN

Lan honetan polimeroen degradazioaren oinarrizko prozesuak ikusten saiatuko gara eta ahalegindu egingo gara polimero-hondarren inguruneke arazoak aztertzen.

Erradiaziozko polimeroen degradazioa erradiazio ultramorearen eraginez gerta daiteke eta orduan fotolisia esaten zaio. Polimeroen fotolisiak aldaketa kimikoak ekar ditzake ondorioz eta orduan degradazio fotokimikoa ere esaten zaio.

Bestalde, degradazio fotokimikoarekin batera oxidazio prozesuak gertatzen badira, degradazio fotooxidatiboa dugu.

Erreakzio kimiko gehienek **15-65 Kcal/mol** aktibazio-energiak izaten dituzte eta honek energiaren ikuspegitik **1900** eta **440 nm**ko uhin-luzera erradiazioak suposatzen ditu. Gainera, lotura kobalente sinpleak apurtzeko behar den energia jeneralean **40-100 Kcal/molekoa** izan ohi da. Hau **710-290 nm**ko uhin-luzerako erradiazioarekin bat dator. Beraz, bai eguzki erradiazioaren ($\lambda > 290$ nm), bai ultramore hurbilaren (200-400 nm) energiak aski dira lotura kobalente gehienak (karbono/hidrogeno eta oxigeno/hidrogeno loturak ezik) apurtzeko.

Hala eta guztiz ere, polimero sintetiko puru gehienek (adibidez polietileno, polipropileno, poli(binilkloruro), poliestireno eta abarrek) ez dute **300 nmtik** gorako erradiaziorik absorbatzen. Beraz ez dute normalean, eguzki-erradiazioaren eraginik jasango. Hala ere, zenbait ezpurutasunen aurrean gerta daiteke absortzio hori eta polimeroa ondorioz degradatu egin daiteke. Ezpurutasun hauek jeneralean zetona taldeak edota peroxido taldeak izaten dituzte. Talde hauek gai dira **300 nmtik** gorako erradiazioak absorbatzeko eta era berean polimeroen degradazioaren hastarazle izan daitezke.

3.- ERRADIAZIOAREN BIDEZ GERTATUTAKO DEGRADAZIO POLIMERIKOAREN INGURUNE-ARAZOAK

Polimero sintetikoak oinarri dituzten hondarrak eliminatzeko gogoak, zenbait metodoren garapena ekarri du ondorio. Metodo hauen arabera polimeroak desintegratu egingo lirateke, baldin eta denbora luzean eguzki-erradiazioaren eraginean jarriko balira, edota denbora motzean argi ultramorearen eraginean jarriz gero.

Bestalde, ordukoz kontaminazioaren arazo larria guztiz ezezaguna zela, polimeroak egonkortu egiten ziren prozesaketa errazteko eta material hauen erabilpena sendotzeko. Gaur egun ere, hauxe da zalantzarik gabe, produktoreek duten helbururik inportanteenetariko bat.

Normalean, polimero egonkortu hauek ez dutela eguzki erradiazioaren eraginik jasaten esan beharra dago. Horrela bada, polimero ideial batek propietate hauek behar lituzke izan: Prozesuan eta erabilpenean zehar ez luke degradaziorik jasan behar; hondar-material egindakoan ordea eguzki erradiazioaren eraginez degradatu behar luke.

Bide asko proposatu dira ideialtasun hori lortzeko, baina desarrolatuena eta ondoriorik onenak eman dituenak fotodegradazio oxidatiboaren eraginez sortutako desintegrazio partzialcan du oinarri. Egoera hone-

tan mikroorganismoek erraz eraso dizaiokete polimeroari, hau da, desintegrazio osoa bi urratsetan gertatuko da, bata fotodegradazio oxidatiboa eta bestea biodegradazioa. Degradazio osoari ingurune-degradazioa esaten zaio.

4.- POLIMEROEN-INGURUNE DEGRADAZIOA

Eskari ambientalak, kontsumatzailearen beharrak eta produktorearen interesak beteko dituen polimero ideiala lortzeko dauden bideak baieztatu aurretik, argi-absortzioa eta fotodegradazio oxidatiboaren mekanismoa ulertu beharra dago. Aditiboak edota ezpurutasunak ere kontutan hartzeko gauzak dira, hauek fotodegradazio oxidatiboa, eta ondorioz degradazio ambientala, azkartu edo moteldu egin bait dezakete.

5.- DEGRADAZIO FOTOOXIDATIBOA. OINARRIZKO BEZITASUNAK

Atmosferak egiten duen pantailatze-eraginez 290 nmtik goragoko erradiazioak ezin dira lurrazalera iritsi.

Poliolfina ase puruek beraz, ez dute lehen hurbilketa batez, eraginik jasango; ez bait dira gai esan dugun bezala eguzkitiko horrelako erradiaziorik absorbatzeko. Poliolfina komertzialean izan ohi diren espezieak hala ere, gai dira orohar erradiazio hori absorbatzeko; gai

izango dira beraz degradazio fotooxidatiboari hasiera emateko.

Espezie hauek polimero-kateetan diren zenbait talde kimiko izan daitezke; hala nola talde karboxilikoak, edo bestela ezpurutasunak, (konposatu aromatikoak adibidez), metalikoak, polienoak, hidroperoxidoak eta abar.

Poliolefina komertzial gehienek izan ditzaketen ezpurutasunak direla eta (hauek erreakzio fotokimikoak ere eman bait ditzakete), fluoreszentzia eta fosforeszentziatzko emisioa ageri dute.

Degradazio fotooxidatiboan gertatu ohi diren erreakzio kimikoen hasiera eta propagazioa, talde hauei lotuta doaz:

- a) talde karboxilikoak
- b) hidroperoxidoak
- c) trantsiziozko metalen (burdina eta titanioa adibidez) konplexuen ezpurutasunak
- d) konjokatze altuko konposatu aromatikoak.

6.- FOTOEGONKORTZAILEEN ERAGINA FOTODEGRADAZIO OXIDATIBOAN

Orain arte ezpurutasunek polimero komertzialen degradazio oxidatiboaren bidez ingurune-degradazioan izan dezaketen eraginaz arduratu gara. Gai honen gehigarri bezala fotoegonkortzaileek degrada-

zio fotooxidatiboan (eta ondorioz polimeroen ingurune degradazioan) izan dezaketen eragina aztertuko dugu.

Degradazio fotooxidatiboa inhibitzeko edota desazeleratzeko polimeroei botatzen zaizkien fotoegonkortzaileak hiru motatakoak dira: ultramorezko pantailak, ultramorearen absorbatzaileak eta egora eszitatuen harrapakariak.

Ultramorezko pantailak

Hauen artean *ikatzeko beltza* eta titanio(IV) oxidoa daude eta erradiazio ultramorearen ($\lambda > 300$ nm) puntu aktiboak pantailatzen dituzte. *Ikatzezko beltzak* eta titanio(IV) oxidoak duten pantailatze-efektua, duten gainazaleko energia baxuagatik izan daiteke edota polimeroetan izan daitezkeen espezie fotoaktiboak harrapatzeko duten erraztasunagatik. *Ikatzezko beltzak* gainazalean dituen fenol taldeengatik ere esplikatu daiteke duen antioxidatzaile-giatasuna. Titanio(IV) oxidoa erdieroalea dela eta zerikusi handia izan dezake batzuren ustez fotoegonkortzeko duen funtzioarekin.

Ultramorearen absorbatzaileak

Hauek jeneralean, hidroxizetonak izan ohi dira; oso absorbantzia handia ageri bait dute degradazio fotooxidatiboan eraginik haundiena duen uhin-luzera tartean. Beraz, ultramorezko pantailen antzerakoak dira izatez, kasu bietan gauza bera

egiten dutelako. Adibideak hauexek dira: 2-hidroxibentzofenona eta 2,2'-dihidroxibentzofenona.

Egoera eszitatuen harrapakariak

Trantsiziozko metalen zenbait kelato, nikelaren zenbait konplexu adibidez, egonkortzaile bezala erabili izan da. Hauen eragina, polimeroetan erradiazio ultramorea absorbatu ondoren sortzen diren puntu eszitatuak desaktibatzea da degradazioa sor dadin baino lehen. Puntu fotoaktibo fotoeszitatu hauek, edo bere egoera singletetik edo bere egoera tripletetik desaktiba daitezke.

Triplete egoeran dauden puntu fotoaktiboek oxigenoa ere eszita dezakete beren egoera singletera. Bada kelatoak kasu honetan ere, gai dira oxigenoaren honelako egoerak harrapatzeko.

Nolanahi ere egonkortzaileen erabilera zuzen eta zehatzak, polimeroek erradiazioaren aurrean duten sentikortasuna ezagutzea eskatzen du; sentikortasun hau egitura kimikoaren menpe izaten bait da.

7.- FOTODEGRADAZIO SENTIKORTUA

Zenbait bide dago fotodegradazio sentikortua lortzeko:

a) Gehigarri fotoaktiboak nahastuz polimeroarekin.

b) Talde fotoaktiboen inkorporazio kimikoa polimero-katean.

c) Katea nagusian sekuentzia fotoaktiboak dituzten polimeroak sintetizatuz.

Espezie guzti hauek azeleratu egiten dute degradazio fotooxidatiboa eta ondorioz polimeroen ingurune degradazioa ere bai.

Oso adibide ezagunak, gehigarri eransten direnak, aldehido aromatikokoak, zetonak eta kinonak dira, eta baita trantsiziozko metalen gatzak eta konplexuak ere.

Talde karboxilotan oinarri duten sentikortzaileen oinarriko mekanismoa, hidrogeno atomoen hartzean datza. Honen bidez kateen prozesu oxidatiboak hasiko dituzten erradikalak formatzen bait ditu.

Estearato ferrikoa bezalako trantsiziozko metalak polimeroen fotooxidazioa sentikortzeko; horretarako lehendabizi argi ultramorea absorbatuko du, ondoren transferentzia elektronikoko baten bidez karboxilo talde bat emanez. Karboxilo honek ondoren, alkil erradikala emango du eta honek fotodegradazio polimerikoari hasiera emango dio.

Ikerketa asko egin izan dira gehigarri hauen erabilpenari buruz, batez ere plastikoko biniliko biodegradagarriak lortzeko asmoz. Adibide gisa PS-ari, PP-ari eta PE-ari gehitu zaizkien N-halogeno motako gehigarriak daude. Izan ohi diren

esperimentuetan *N-bromosukzinimida* zuen polimerozko geruza degradatu zen horretarako, 60-200 orduan eguzki-lanpara baten erradiazioaren bidez. Degradazioa IR-az segitu ahal izan zen, karbonilo taldeak ematen zuen aborazioaren gorakada neurtuz. Biskositatearen aldaketa ere erabil daiteke degradazioa segitzeko. Gehigarriak zituzten polimeroak gehiago degradatzen ziren gehigarriarik ez zutenak baino.

Argi ultramoreak eta eguzkitiko argiak duten eragina aztertuz, zera ikusi da: fotodegradazioa handiagoa dela afontuan dauden polimeroetan, laborategian daudenetan baino.

8.- DEGRADAZIOA ERRADIAZIO KONTROLATUAZ

Sail honetan sistema ideiala lortzeko egin diren saiok ikusten saiatuko gara. Dakigun bezala, fotoegonkortasuna eta fotodegradazio erreakzioak orekatzea da saio hauen helburuetan inportanteena.

Degradazio kontrolatuetan erabiltzeko diren espezie kimikoek baldintza hauek bete behar dituzte:

- Prozesatua izatea eta erabilpen-baldintzak gainditu beharra.
- Polimeroen degradazio fotooxidatiboari hasiera eman behar diote eta propagazioa aurrera eramanez. Mikroorganismoen gehikuntza jasan dezaketen produktu hidrolitikoak eman behar dituzte gainera.

tikoak eman behar dituzte gainera.

- Degradazio fotooxidatiboaren produktuen biodegradazioan ez dute interferentziarik ipini behar.

Ekintza atzeratuko aktibatzaileen erabilpena oso bide ona dela ikusi da degradazio kontrolatua lortzeko. Polimeroen modifikazioa fotosentikorrako egiteko edota polimero fotosentikorraren sintesia degradazio kontrolatua lortzeko, esanak esan, bere hasieretan dago oraindik.

Ekintza atzeratuko aktibatzaileak

Trantsiziozko zenbait metalen *ditiokarbamato*ak oso argi-sentikorak dira eta ondorioz, bai egonkortzaile bai aktibatzaile bezala erabil daitezke. Kontzentrazio baxuetan eta prozesuan, fenoxidoen deskonposatzaile gai dira hauek. Beraz, prozesuan zehar egonkortu egiten dituzte polimeroak, baina argi ultramorearen aurrean, osteratuz, degradazio fotooxidatiboarekin has daitezke eta propagazioari ekin. Honela bada, polietilenotan burdina (III) dinonilditiokarbamatoa dagoeanean, polimero urtuaren biskositatea patroilaginarenaren berdina da.

Argi ultramorearen aurrean degradazio fotooxidatiboaren azelerazio izan daiteke ordea, eta hau karbonilo taldeen formazioarekin erlaziona daiteke.

Orohar, degradazio fotooxidatiboarekiko indukzio periodoa izan

dezakaten polimeroak lor daitezke. Indukzio-periodo honek inportantzia teknologiko handia du, batez ere hondar polimeroekiko, zeren bizitza denbora mugatuz izango dute baina aurreraz daitekeena.

Fotosentikortasun altuko kopolimeroak

Sekuentzia fotosentikorrek dituzten kopolimeroen sintesia suposatzen da hemen.

Adibide tipikoa, estirenoaren eta binilfenil zetonaren kopolimerizaioa izan daiteke. Lortutako kopolimeroaren C=O taldeen eszitazioak (erradiazio ultramoreen bidez) katearen apurketa dakar ondorio.

9.- POLIMEROEN SINTESIA: FOTODEGRADAZIO KONTROLATUAREN IKERKETA

Afrontuan jartzerakoan ehunen eta plastikoen degradazio-abiadura kontrolatzeak gero eta interes tekniko handiagoa du. Hori dela eta ikertzaileak ahalegindu egin dira inportantzia komertziala duten polimeroen bizkarrezurra ez aldatzen, nahiz eta polimero berrien sintesia bilatzen ihardun.

Hala, poliakrilonitrilozko ehunen kasurako, fotodegradazio-abiadura kontrolatzeko metodoak desarroilatuak dira jadanik; beste horrenbeste kopolimero binil zetonikoentzat, etileno eta karbono(II) oxidozko kopolimeroentzat, poli(etilen tereftalato)zko geruza eta ehunentzat, eta abar.

BIBLIOGRAFA

GARTON, A., CARLSSON, D.J., and WILES, D.M., *Role of Polymer Morphology in the Oxidation of Polypropylene*. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed* **16**, 33 (1978).

GEUSKENS, G., BAEYENS-VOLANT, D., DELAUNOIS, G., LU-VINH, Q., *Photo-oxidation of Polymers I*. *European Polym. J.* **14**, 291 (1978)

GEUSKENS, G., BAEYENS-VOLANT, D., DELAUNOIS, G., LU-VINH, Q., PIRET, W., and DAVID, C., *Eur. Polym. J.* **14**, 299 (1978)

GILEAD, D., *A Controllable, Photodegradable Polyethylene Film for Agriculture*. *Int. J. Polym. Mater.* **6** 185 (1978)

NEGISHI, A., OGIWARA, Y., and OSAWA, Z., *Photodegradation of Polypropylene in the Presence of Ferric Chloride*. *J. Appl. Polym. Sci.* **22**, 2953 (1978)

- DOLE, M., *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, Vol. 1, Dole, Ed. Academic, New York, Chap. 12 (1972)
- LYONS, B. J., and WEIR, F. E., *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, Vol. 1, Dole, Ed. Academic, New York, Chap. 4 (1973)
- MOREAU, W., and VISWANATHAN, N., *Light-Induced Reactions in Polymers, Symposium Series*. Vol. 25, Labana Ed. Chemical Society, Washington D.C. (1976)
- RANBY, B., and RABEK, J. F., *Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymers*. Wiley, New York (1975).
- SCOTT, G., *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*. Elsevier, London (1965)
- VAN KREVELEN, D. W., *Properties of Polymers. Correlation with Chemical Structures*
- ALEXANDRU, L., and GUILLET, J. E., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **13**, 483 (1975)
- ALEXANDRU, L., and GUILLET, J. E., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **14**, 2791 (1976)
- SCHANABEL, W., *Polymer Degradation*. Wolfram Schabel-Munchen Wien, Hanser (1981)
- FOX, R. B., *Photophysical Processes and their Role in Polymer Photochemistry*. *Pure App. Chem* **30**, 87 (1972)