

به نام خدا

تولید پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر و بازیافت شیمیایی پلیمرها

مؤلف :

مطهره آقاییاری

انتشارات ارسطو

(سازمان چاپ و نشر ایران - ۱۴۰۵)

نسخه الکترونیکی این اثر در سایت سازمان چاپ و نشر ایران و اپلیکیشن کتاب‌رسان موجود می‌باشد

Chaponashr.ir



chaponashr.ir



chaponashr.com



سرشناسه: آقایاری، مطهره، ۱۳۷۸
عنوان و نام پدیدآورندگان: تولید پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر و بازیافت شیمیایی پلیمرها/ مولف: مطهره آقایاری
مشخصات نشر: انتشارات ارسطو (سازمان چاپ و نشر ایران)، ۱۴۰۵.
مشخصات ظاهری: ۹۹ ص.
شابک: ۹۷۸-۶۲۲-۱۲۹-۳۸۲-۷
وضعیت فهرست نویسی: فیپا
یادداشت: کتابنامه.
موضوع: تولید پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر و بازیافت شیمیایی پلیمرها
رده بندی کنگره: TP ۹۸۳
رده بندی دیویی: ۶۶۸/۵۵
شماره کتابشناسی ملی: ۸۸۶۹۶۵۸۴
اطلاعات رکورد کتابشناسی: فیپا

نام کتاب: تولید پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر و بازیافت شیمیایی پلیمرها
مولف: مطهره آقایاری
ناشر: انتشارات ارسطو (سازمان چاپ و نشر ایران)
صفحه آرای، تنظیم و طرح جلد: الهام غفاری
ناظر علمی: دکتر مرضیه شمس نیا
تیراژ: ۱۰۰۰ جلد
نوبت چاپ: اول - ۱۴۰۵
چاپ: زیر جلد
قیمت: ۱۷۰۰۰۰ تومان
فروش نسخه الکترونیکی - کتاب رسان:
<https://chaponashr.ir/ketabresan>
شابک: ۹۷۸-۶۲۲-۱۲۹-۳۸۲-۷
تلفن مرکز پخش: ۰۹۱۲۰۲۳۹۲۵۵
www.chaponashr.ir



فهرست

فصل اول: مبانی پلیمرهای زیست تخریب پذیر و ضرورت بازیافت شیمیایی ۷

مقدمه ۷

درس ۱: معماری تخریب: طبقه بندی و سرنوشت زیست محیطی پلیمرها ۹

درس ۲: شیمی ناپدید شدن: مکانیسم های شکست زنجیر پلیمری ۱۳

درس ۳: بازگشت به مونومر: منطق و مرزهای بازیافت شیمیایی ۱۸

فصل دوم: سنتز و فناوری پلاستیک های زیست تخریب پذیر بر پایه منابع تجدیدپذیر ۲۵

مقدمه ۲۵

درس ۱: پلی لاکتیک اسید: از تخمیر تا پلیمریزاسیون حلقه گشا ۲۷

درس ۲: پلی هیدروکسی آلکانوات ها: کارخانه های میکروبی تولید پلاستیک ۳۱

درس ۳: پلیمرهای زیست پایه هیدروفیل: از نشاسته تا کیتوسان ۳۶

فصل سوم: بازیافت شیمیایی پلیمرهای تراکمی: هدف گیری پیوندهای هترواتمی ۴۱

درس ۱: کالبدشکافی پلی اتیلن ترفتالات با حلال کافت ۴۳

درس ۲: بازیابی پلی ال از فوم های پلی یورتان و پلی کربنات ۴۸

درس ۳: دپلمریزاسیون پلی آمیدها: باز کردن حلقه کاپرولاکتام ۵۳

فصل چهارم: بازیافت شیمیایی پلیمرهای افزایشی: شکست پیوند کربن-کربن ۵۹

مقدمه ۵۹

درس ۲: هیدروکراکینگ پسماند پلاستیک: مسیر نفتا به پتروشیمی ۶۶

درس ۳: بازیابی استایرن و چالش کلرزدایی از پلی وینیل کلراید ۷۱

فصل پنجم: چشم انداز آینده، طراحی هوشمند و اقتصاد چرخه ای ۷۹

مقدمه ۷۹

درس ۱: پلیمرهای با قفل شیمیایی: طراحی مولکولی برای بازیافت بی نهایت ۸۱

درس ۲: ردپای واقعی: ارزیابی چرخه حیات دو مسیر سبز ۸۶

منابع: ۹۸

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم،

که با مهر، صبوری و تلاش بی دریغ خود مسیر رشد و آموختن را برای من هموار کردند.

این اثر را با نهایت احترام و قدردانی به شما تقدیم می کنم.

فصل اول

مبانی پلیمرهای زیست تخریب پذیر و ضرورت بازیافت شیمیایی

مقدمه

عصر پلاستیک، اگرچه نماد پیشرفت و نوآوری در قرن بیستم بود، اما میراثی سنگین از آلودگی پایدار را برای قرن بیست و یکم به جای گذاشته است. معماری مولکولی منحصر به فردی که پلیمرهای سنتزی را بسیار مستحکم، سبک و بادوام ساخته، اکنون به بزرگترین چالش زیست محیطی آنها بدل شده است: مقاومت در برابر تخریب طبیعی. این دوام تحسین برانگیز، به انباشت میلیون ها تن زباله پلاستیکی در اقیانوس ها، خاک و حتی بدن موجودات زنده منجر شده و ضرورت یک تغییر پارادایم در چرخه حیات مواد را فریاد می زند. در قلب این بحران، یک دوگانگی اساسی وجود دارد که محور اصلی این فصل است: از یک سو، پلیمرهای زیست تخریب پذیر به عنوان راهکاری برای گریز از پایداری ابدی طراحی می شوند و از سوی دیگر، بازیافت شیمیایی به عنوان ابزاری قدرتمند برای شکستن هدفمند همین پایداری در پلاستیک های متعارف و بازگرداندن آنها به چرخه ارزشمند مواد اولیه ظهور کرده است. درک عمیق هر دو رویکرد، مستلزم شناخت بنیادین از خود مفهوم "تخریب" در دنیای درشت مولکول هاست.

این فصل، شالوده نظری کتاب را پی‌ریزی می‌کند و خواننده را به سفری مفهومی از ساختار به سرنوشت پلیمرها می‌برد. ابتدا، در درس "معماری تخریب"، از طبقه‌بندی دقیق پلیمرها بر اساس منشأ و زیست تخریب پذیری فراتر رفته و مسیرهای گوناگون و گاه گمراه کننده‌ای را که یک پلیمر در پایان عمر خود طی می‌کند، ترسیم می‌کنیم. در این مسیر، تمایز حیاتی میان تخریب، تجزیه زیستی و صرفاً "ناپدید شدن" فیزیکی روشن خواهد شد. سپس، در "شیمی ناپدید شدن"، به دنیای میکروسکوپی مکانیسم‌های شکست زنجیر پلیمری می‌رویم؛ جایی که پیوندهای شیمیایی در نبردی میان آب، آنزیم‌ها و عوامل اکسیدکننده، گسسته می‌شوند. در این درس، هیدرولیز آنزیمی و غیرآنزیمی، اکسایش نوری و تخریب حرارتی را به عنوان سازوکارهای بنیادین واکاوی می‌کنیم تا زبان شیمیایی تخریب را بیاموزیم. در نهایت، درس سوم، "بازگشت به مونومر"، پلی میان این دو جهان می‌زند و منطق و مرزهای بازیافت شیمیایی را به چالش می‌کشد. این درس استدلال می‌کند که بازیافت شیمیایی، در ذات خود، نوعی تخریب کنترل شده و هدفمند است که به جای تبدیل پلیمر به زیست توده، دی‌اکسید کربن و آب (هدف نهایی تخریب زیستی)، آن را به بلوک‌های سازنده اولیه‌اش بازمی‌گرداند. این فصل، پایه‌ای ضروری برای درک سنتزهای نوآورانه فصل دوم و فناوری‌های پیشرفته بازیافت در فصول سوم و چهارم خواهد بود و خواننده را به این پرسش اساسی مجهز می‌کند: چگونه می‌توانیم پایان عمر یک ماده را آگاهانه، در همان ابتدای طراحی آن، مهندسی کنیم؟

درس ۱: معماری تخریب: طبقه بندی و سرنوشت زیست محیطی پلیمرها

برای درک مسیرهای محو شدن یک ماده پلیمری از زیست کره، نخست باید از دوگانه انگاری ساده انگارانه «تخریب پذیر» در برابر «مقاوم» فراتر رفت. معماری تخریب یک پلیمر، نه یک ویژگی ذاتی صرف، که تابعی پیچیده از ساختار شیمیایی، ریخت شناسی فیزیکی، و شرایط محیطی است که ماده در آن قرار می گیرد. این درس، شالوده های طبقه بندی پلیمرها را بر اساس منشأ و سرنوشت زیست محیطی شان بنا می نهد و مرزهای اغلب مبهم میان «زیست پایه»، «زیست تخریب پذیر» و «کمپوست پذیر» را روشن می سازد.

نخستین گام در این مسیر، تفکیک مفهوم «منشأ» از «سرنوشت» است. یک پلیمر «زیست پایه» لزوماً زیست تخریب پذیر نیست و بالعکس. برای نمونه، پلی اتیلن ترفتالات (PET) می تواند به طور کامل از مواد اولیه زیستی سنتز شود (Bio-PET)، اما ساختار شیمیایی آن که از حلقه های آروماتیک و پیوندهای استری تشکیل شده، همچنان در برابر حمله میکروبی مقاومت می کند و برای دهه ها در محیط پایدار می ماند. در مقابل، پلی کاپرولاکتون (PCL) یک پلیمر کاملاً سنتزی و بر پایه مواد فسیلی است که به دلیل ساختار آلیفاتیک خطی و پیوندهای استری هیدرولیز پذیر، به آسانی در محیط های طبیعی تخریب می شود. این تمایز، هسته مرکزی سردرگمی های رایج در سیاست گذاری و بازاریابی سبز است و نشان می دهد که واژه «زیست تخریب پذیر» باید با دقت و بر اساس معیارهای علمی دقیق به کار رود.

از منظر سرنوشت زیست‌محیطی، پلیمرها را می‌توان در یک طیف پیوسته از «پایدار» تا «ذاتاً زیست‌تخریب‌پذیر» قرار داد. در یک سر این طیف، پلیمرهای افزایشی با زنجیره اصلی کربن-کربن مانند پلی‌اتیلن (PE)، پلی‌پروپیلن (PP) و پلی‌استایرن (PS) جای می‌گیرند. استحکام بالای پیوند کووالانسی C-C و نبود گروه‌های عاملی هیدرولیزپذیر در زنجیره اصلی، این مواد را در برابر شکست شیمیایی و آنزیمی بسیار مقاوم می‌سازد. تخریب آنها در محیط، عمدتاً از مسیر اکسایش نوری غیرانتخابی و بسیار کند رخ می‌دهد که منجر به قطعه‌قطعه شدن فیزیکی به ذرات ریز (میکروپلاستیک‌ها) می‌شود، بی‌آنکه کاهش قابل توجهی در وزن مولکولی متوسط یا تبدیل به زیست‌توده رخ دهد. این پدیده، «ناپدید شدن» کاذبی است که خطر آن از آلودگی قابل مشاهده بیشتر است.

در بخش میانی طیف، پلیمرهای تراکمی با پیوندهای هترواتی در زنجیره اصلی قرار دارند: پلی‌استرها، پلی‌آمیدها، پلی‌یورتان‌ها و پلی‌کربنات‌ها. وجود گروه‌های استری، آمیدی، اورتانی و کربناتی، نقاط ضعف کنترل‌شده‌ای در معماری مولکولی ایجاد می‌کند که مستعد حمله آب (هیدرولیز) و آنزیم‌ها هستند. با این حال، سرعت و وسعت تخریب به شدت به عوامل ساختاری بستگی دارد. بلورینگی بالا، مانند آنچه در پلی‌آمید ۶۶ یا PET با درجه تبلور بالا دیده می‌شود، نفوذ آب به نواحی آمورف را محدود کرده و سرعت هیدرولیز را به شدت کاهش می‌دهد. همچنین، وجود حلقه‌های آروماتیک حجیم در ستون فقرات پلیمر، انعطاف‌پذیری زنجیر را کم کرده و دسترسی فضایی آنزیم‌ها به پیوندهای

هدف را مختل می سازد. برای مثال، پلی بوتیلن آدیپات-کو-ترفتالات (PBAT) که یک کوپلی استر آروماتیک-آلیفاتیک است، به دلیل وجود بخش های آدیپاتی انعطاف پذیر در کنار بخش های ترفتالاتی، تعادلی میان خواص مکانیکی مطلوب و زیست تخریب پذیری کنترل شده برقرار می کند.

در انتهای دیگر این طیف، پلیمرهای «ذاتاً زیست تخریب پذیر» جای دارند که بسیاری از آنها محصول متابولیسم میکروارگانیسم ها هستند. پلی هیدروکسی آلکانوات ها (PHAs) که توسط باکتری ها به عنوان منبع ذخیره کربن و انرژی سنتز می شوند، نمونه های درخشان این دسته اند. این پلی استرهای آلیفاتیک طبیعی، به دلیل ساختار کاملاً خطی و فاقد گروه های جانبی حجیم، سوسترای ایده آلی برای آنزیم های PHA دپلیمرز هستند که در محیط های خاکی و دریایی به وفور یافت می شوند. پلی لاکتیک اسید (PLA) نیز با وجود سنتز شیمیایی از مونومر تخمیری، در این دسته قرار می گیرد، اما تخریب آن مسیری دومرحله ای را طی می کند: نخست هیدرولیز غیرآنزیمی زنجیر در دما و رطوبت بالا (مانند شرایط کمپوست صنعتی) که وزن مولکولی را به زیر آستانه بحرانی می رساند و سپس جذب و متابولیسم الیگومرهای لاکتیک اسید توسط میکروب ها.

اما گره پایانی و حیاتی در معماری تخریب، تفاوت میان «زیست تخریب پذیری» و «کمپوست پذیری» است. هر ماده کمپوست پذیر، لزوماً زیست تخریب پذیر است، اما عکس

آن صادق نیست. استانداردهای کمپوست‌پذیری مانند EN ۱۳۴۳۲ یا ASTM D۶۴۰۰، الزامات سختگیرانه‌ای را تحمیل می‌کنند: دست کم ۹۰ درصد از جرم ماده باید در مدت ۱۸۰ روز در یک محیط کمپوست کنترل‌شده با دمای ۵۸ درجه سانتی‌گراد، به دی‌اکسید کربن، آب و زیست‌توده تبدیل شود، بدون آنکه هیچ‌گونه اثر سمی بر جانداران خاک یا کیفیت کمپوست نهایی باقی بگذارد PLA. نمونه بارزی است که این شکاف را نشان می‌دهد: در یک گودال کمپوست خانگی با دمای پایین و نوسانی، ممکن است سال‌ها دست‌نخورده باقی بماند، حال آنکه در یک تأسیسات کمپوست صنعتی، در عرض چند هفته ناپدید می‌شود. این وابستگی به شرایط محیطی، مفهوم «زیست‌تخریب‌پذیری ذاتی» را به چالش می‌کشد و تأکید می‌کند که سرنوشت یک ماده، پیش‌بینی‌پذیر نیست مگر آنکه بستر تخریب به دقت تعریف شده باشد.

در نهایت، باید پذیرفت که خودِ واژه «تخریب» نیز نیازمند تشریح دقیق است. تخریب کامل (معدنی‌شدن) به معنای تبدیل کل کربن آلی پلیمر به CO_2 (در شرایط هوازی) یا CO_2 و CH_4 (در شرایط بی‌هوازی) است. اما مسیرهای ناقصی نیز وجود دارند: قطعه‌قطعه شدن فیزیکی که منجر به تولید میکرو و نانوپلاستیک‌های پایدار می‌شود، یا تخریب شیمیایی که گروه‌های عاملی قطبی مانند کربوکسیلیک اسیدها را روی سطح ایجاد می‌کند، اما وزن مولکولی را به طور چشمگیری کاهش نمی‌دهد. این مسیرهای میانی، که اغلب از دیدگان پنهان می‌مانند، تهدیدی خاموش برای اکوسیستم‌ها هستند؛ چرا که ذرات

ریزتر، توانایی نفوذ به سطوح پایین تر غذایی و انتقال آلاینده های همراه را دارند. بنابراین، طراحی یک ماده جدید برای بازار، نمی تواند صرفاً بر پایه گواهی نامه های استاندارد در شرایط آزمایشگاهی ایده آل باشد، بلکه نیازمند درک عمیق از معماری تخریب آن ماده در محیط های واقعی و متنوعی است که در نهایت به آنها راه خواهد یافت. این درک، پیش نیاز حرکت به سوی طراحی هوشمندانه پلیمرها در فصل های آتی خواهد بود.

درس ۲: شیمی ناپدید شدن: مکانیسم های شکست زنجیر پلیمری

ناپدید شدن یک قطعه پلاستیک در طبیعت، برخلاف تصور عامه، یک رویداد ساده و آنی نیست، بلکه یک سفر شیمیایی پیچیده و چندمرحله ای است که در مقیاس مولکولی رخ می دهد. این سفر با شکستن پیوندهای کووالانسی در ستون فقرات پلیمر آغاز می شود و در نهایت به معدنی شدن کامل ختم می گردد. در این درس، ما به قلب این فرایند می رویم و مکانیسم های بنیادینی را واکاوی می کنیم که یک درشت مولکول عظیم را به قطعات کوچک تر و قابل جذب برای میکروارگانیسم ها تبدیل می کنند. این مکانیسم ها، بسته به ماهیت شیمیایی پلیمر و شرایط محیطی، به سه دسته اصلی تقسیم می شوند: هیدرولیز، اکسایش، و تخریب حرارتی. در این میان، تخریب آنزیمی به عنوان زیرمجموعه ای تخصصی از هیدرولیز، شایسته توجه ویژه است.

هیدرولیز، بنیادی‌ترین و فراگیرترین مکانیسم شکست زنجیر در پلیمرهای تراکمی و زیست‌تخریب‌پذیر است. این واکنش، حمله یک مولکول آب به یک پیوند ناپایدار در زنجیره اصلی را توصیف می‌کند که منجر به گسست آن پیوند و ایجاد دو گروه انتهایی جدید (معمولاً هیدروکسیل و کربوکسیلیک اسید، یا آمین و کربوکسیلیک اسید) می‌شود. از منظر سینتیکی، هیدرولیز می‌تواند به دو شکل غیرکاتالیزی و کاتالیزی رخ دهد. در هیدرولیز غیرکاتالیزی، سرعت واکنش صرفاً تابعی از دما، pH، و استعداد ذاتی پیوند برای حمله هسته‌دوستی آب است. پیوندهای استری، به دلیل قطبش بالای گروه کربونیل و پایداری نسبی حد واسط چهاروجهی، بسیار مستعد هیدرولیز هستند، در حالی که پیوندهای آمیدی به دلیل رزونانس بین جفت الکترون نیتروژن و گروه کربونیل، پایداری بیشتری دارند. این تفاوت ذاتی، دلیل اصلی آن است که پلی‌استرهای مانند PLA و PCL بسیار سریع‌تر از پلی‌آمیدهای مانند نایلون تخریب می‌شوند.

هیدرولیز کاتالیزی، به ویژه در محیط‌های بیولوژیک، اهمیت فوق‌العاده‌ای دارد. آنزیم‌های هیدرولاز، کاتالیزورهای پروتئینی شگفت‌انگیزی هستند که با کاهش انرژی فعال‌سازی، سرعت هیدرولیز را تا میلیون‌ها برابر افزایش می‌دهند. این آنزیم‌ها دارای جایگاه فعالی با هندسه فضایی دقیق و اسیدهای آمینه کاتالیزی خاص (اغلب سه‌گانه Ser-His-Asp در سرین پروتئازها و استرازها) هستند که حمله هسته‌دوستی آب به پیوند هدف را تسهیل می‌کنند. نکته کلیدی در تخریب آنزیمی پلیمرها، «قابلیت دسترسی» پیوندهاست. یک

آنزیم با وزن مولکولی ده‌ها هزار دالتون، برای نفوذ به ماتریس متراکم و بلورین پلیمر با چالشی بزرگ روبروست. به همین دلیل، تخریب آنزیمی مؤثر، مستلزم یک مرحله پیش‌نیاز غیرآنزیمی است که معمولاً هیدرولیز شیمیایی سطحی یا اکسایش، زبری و تخلخل لازم را ایجاد می‌کند. این هم‌افزایی بین تخریب غیرزیستی و زیستی، یک اصل راهنما در طراحی پلیمرهای زیست تخریب پذیر است. برای مثال، تخریب PLA در کمپوست، ابتدا با هیدرولیز غیرآنزیمی در دمای بالا آغاز می‌شود که وزن مولکولی را کاهش داده و زنجیرهای کوتاه‌تری تولید می‌کند؛ سپس این الیگومرها می‌توانند توسط آنزیم‌های میکروبی جذب و متابولیزه شوند.

دومین مکانیسم عمده، اکسایش است که مسیر غالب تخریب برای پلیمرهای افزایشی با زنجیره کربن-کربنی (مانند پلی‌الفین‌ها) در محیط‌های هوازی به شمار می‌رود. این فرایند، که اغلب با عنوان «خوداکسایش» شناخته می‌شود، یک واکنش زنجیره‌ای رادیکالی است که با تشکیل رادیکال‌های آزاد بر روی زنجیره پلیمری آغاز می‌شود. عوامل آغازگر می‌توانند نور فرابنفش (فتوکسایش)، گرما (ترمواکسایش)، یا تنش‌های مکانیکی باشند. مکانیسم خوداکسایش شامل سه مرحله کلاسیک است: آغاز (تشکیل رادیکال آلکیل)، انتشار (واکنش سریع رادیکال با اکسیژن مولکولی برای تشکیل رادیکال پروکسی و سپس انتزاع هیدروژن از زنجیر مجاور برای تشکیل هیدروپراکسید و یک رادیکال آلکیل جدید)، و پایان (ترکیب دو رادیکال). محصولات میانی هیدروپراکسیدی (ROOH) ناپایدارند و در معرض