

مطالعه پدیده خودهمگرداری در پایدارسازی پلی پروپیلن در برابر تخریب اکسایشی گرمایی

Study of Autosynergism Phenomenon in Stabilization of Polypropylene Against Thermal Oxidative Degradation

موسی قائمی، حسین قاسمی

دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی (ایلمرا)

دریافت: ۷۳/۷/۲۰، پذیرش: ۷۳/۱۱/۵۰

چکیده

برخی ضد اکسندهای با دو گروه عاملی متفاوت در یک مولکول در مقایسه با ضد اکسندهای دارای ساختار مشابه، ولی تنها با یک نوع گروه عاملی اثر پایدارکنندگی خاصی نشان می‌دهند که دلیل آن پدیده خودهمگرداری است.

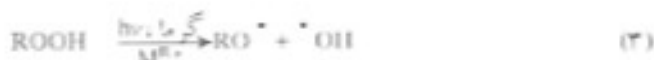
در این مقاله، پدیده یاد شده با مقایسه قدرت پایدارسازی آریل فسفینهای فنولی با یک فول حجم و یک آریل فسفیت مورد بررسی قرار می‌گیرد. همچنین، از نظر قدرت پایدارکنندگی مقایسه‌ای بین هیدروکینون و دو ترکیب هیدروکینون آلکیل‌دار (از وزن مولکولی و تئران مولکولی) انجام می‌شود.

واژه‌های کلیدی: پلی پروپیلن، ضد اکسنده، تخریب اکسایشی گرمایی، پایدارسازی، خودهمگرداری

Key Words: polypropylene, antioxidants, thermal oxidative degradation, stabilization, autosynergism

مقدمه

مدتی استفاده در معرض عوامل محیطی تغییر می‌کند. با توجه به مکانیسم پیشنهاد شده برای تخریب اکسایشی پلیمرها [۱، ۲]، عامل اصلی شروع واکنش تخریب تشکیل هیدروپروکسید و رادیکالهای حاصل از شکستن آن است:



بنابراین با تکرار واکنشهای ۱، ۲ و ۳ زنجیر اکسایش پیشرفت می‌کند. همچنین، واکنشهای متعدد دیگری رخ می‌دهد که سبب شکسته شدن زنجیر پلیمر و تشکیل پیوندهای عرضی، گروهای کربونیل و هیدروکسیل می‌شود. طبق این مکانیسم، گروههای هیدروپروکسید نقش

استفاده از ضد اکسندها و پایدارکننده‌ها در صنایع لاستیک و پلاستیک مسئله‌ای مهم در تولید محصولاتی با کیفیت رضایت بخش است. بدون کشف پایدارکننده‌ها توسعه نایبرهای امروزی، که نقش مهمی در رشد صنایع ماشین‌سازی دارند، ممکن نمی‌شد. از نظر تاریخی توسعه پایدارکننده‌ها در مراحل اولیه خود اغلب از راه کشفیات تجربی صورت گرفته است، ولی امروزه تمام پایدارکننده‌های تجاری با توجه دقیق به ساختار خاص آنها، از میان ترکیبات شیمیایی گوناگون انتخاب می‌شوند. در حال حاضر، سعی پژوهشگران بر این است که پایدارکننده‌هایی تهیه کنند که در مقادیر کم کارایی بیشتری نشان دهند و مطالعه پدیده همگرداری و خودهمگرداری (autosynergism) از جمله مسائلی است که بخشی از این پژوهشها را تشکیل می‌دهد.

انتخاب روشی مناسب برای پایدارسازی پلیمرها بدون توجه دقیق به مکانیسم تخریب آنها امکان‌پذیر نیست. تخریب پلیمر عملی برگشت‌ناپذیر است، بدین ترتیب که خصوصیات اولیه پلیمر پس از

مهمی در اکسایش پلیمر دارند و تشکیل آنها در مراحل مختلف تولید و شکل‌دهی پلیمر امری اجتناب‌ناپذیر است. عواملی نظیر گرما، نور، یونهای فلزی و نیروهای مکانیکی تجزیه هیدروپروکسید را که دارای پیوندهای نسبتاً مستی است شتاب می‌بخشد و سبب گسترش زنجیر اکسایش در پلیمر می‌شود. برخی ترکیبات به عنوان ضد اکسنده اولیه با رادیکال پروکسی واکنش می‌دهند، به عبارت دیگر با واکنش ۲ رقابت می‌کنند و بدین ترتیب سبب کاهش سرعت تخریب می‌شوند. دسته دیگری از پایدارکننده‌ها، ضد اکسنده‌های ثانویه هستند که با هیدروپروکسیدها واکنش می‌دهند و محصولات غیر رادیکالی تولید می‌کنند [۳-۵].



دسته مهمی از ضد اکسنده‌هایی که با مکانیسم اولیه عمل می‌کنند فنولهای استخلاف‌دارند و فسفیتها در گروه ضد اکسنده‌هایی قرار می‌گیرند که با مکانیسم ثانویه عمل می‌کنند [۶]. در این کار پژوهشی سعی شده است که ضد اکسنده‌هایی سنتز و به کار گرفته شوند که دارای هر دو عامل پایدارکننده یاد شده در یک مولکول واحد باشند و اثر پایدارکنندگی آنها با مولکولهای مقایسه شده است که به‌طور جداگانه دارای یک نوع عامل پایدارکننده‌اند.

تجربی

در این بخش مواد مورد استفاده، دستگاهها و روشهای تهیه پلی فسفیتهای فنولی، بیس (۲، ۶، دی - ۱ - بوتیل - ۴ - متیل فنیل) هیدروکسی فسفیت و فیلم پلیمری و روش افزودن پایدارکننده بررسی می‌شود.

مواد

پودر پلی پروپیلن از شرکت هوخست آلمان (بدون پایدارکننده با M_n برابر ۴۰۰۰۰۰) و اورتودی کلروبنزن، نولوئن، تری اتیل آمین، فسفوتری کلرید، هیدروکینون و ۲، ۶، دی - ۱ - بوتیل - ۴ - متیل فنول (BHT) از شرکت فلوکا تهیه شد. بوتیل نوع سوم با محدوده دمای ذوب $127^{\circ}C - 125^{\circ}C$ محصول کارخانه روغن نیانی اسرم (کشت و صنعت شمال) و اتیل الکل و دی اتیل اتر از شرکت ریدل مورد استفاده قرار گرفت.

دستگاهها

از دستگاه رزونانس مغناطیسی هسته نوع واریان EM-۳۶۰، ۶۰ MHz، طیف‌بین زیر قرمز نوع پای پونیکام SP-۱۱۰۰ و

علوم کتوژوری

سال هشتم، شماره اول، اردیبهشت ۱۳۷۴

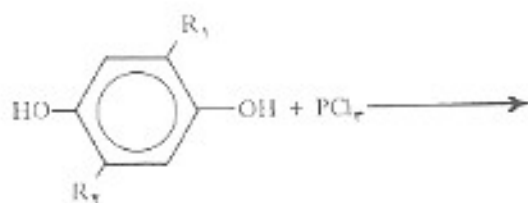
طیف‌سنج جرمی واریان MAT و همچنین دستگاه پرس هیدرولیک با فشار ماکسیمم ۱۵ تن از شرکت پرکین المر و آون با سیستم تهویه استفاده شد.

روشها

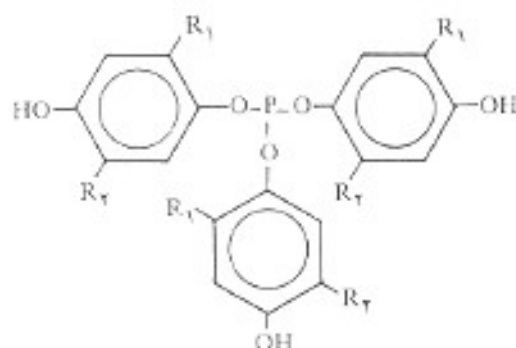
در این بخش تهیه پلی فسفیتهای فنولی و بیس (۲، ۶، دی - ۱ - بوتیل - ۴ - متیل فنیل) هیدروکسی فسفیت به ترتیب بحث می‌شود.

تهیه پلی فسفیتهای فنولی

از تراکم تری هالید فسفر با ترکیبات هیدروکینون استخلاف شده ۲، ۱ می‌توان پلی فسفیتهای فنولی ۴، ۵، ۶ با گروه هیدروکسیل آزاد تهیه کرد [۷].



ساختارهای ۱، ۲، ۳



ساختارهای ۴، ۵، ۶

که در ساختارهای ۱ و ۴، R_1 و R_2 هیدروژن در ۲ و ۵، R_1 هیدروژن و R_2 برابر $t-Bu$ در ۳ و ۶، R_1 و R_2 برابر گروه $t-Bu$ است. برای تهیه ماده یاد شده ۱/۰ مول هیدروکینون مربوط به یک بالن سه دهانه ۲۵۰ میلی لیتری منتقل شد که مجهز به همزن مکانیکی، قیف چکاننده و رفلاکس (با خشک کن) حاوی ۵۰ میلی لیتر کلروبنزن بود. آن‌گاه، در دمای معمولی محلول ۰/۰۵ مول فسفوتری کلرید در ۱۰ میلی لیتر کلروبنزن توسط قیف به تدریج طی یک ساعت و در حال همزدن مخلوط به آن اضافه شد. وقتی دما به حدود $90^{\circ}C$ رسید،

در روش دوم که در این کار پژوهشی نیز مورد استفاده قرار گرفت، ابتدا ۱۰ میلی گرم پایدارکننده موردنظر در اثر معمولی حل می‌شود. سپس ۱۰ گرم پلی پروپیلن به صورت ذرات ریز به این محلول اضافه می‌گردد و مخلوط به سرعت و به‌طور کامل هم زده می‌شود تا ضمن اختلاط، حلال به تدریج تبخیر شود. بدین ترتیب، ترکیب پایدارکننده به‌طور یکپارچه بین ذرات پلیمر پخش می‌شود.

در آزمایشهای انجام شده مواد پایدارکننده به میزان یک درصد وزنی در نمونه‌های پلیمر وارد شد و با توجه به تفاوت وزن مولکولی

جدول ۱ - درصد فسفر و وزن مولکولی هر یک از ترکیبات.

شماره نمونه	درصد فسفر	وزن مولکولی
۴	۸/۸	۳۶۰
۵	۷/۲	۱۱۰۰
۶	۴/۳	۶۵۰
۸	۶/۶	۴۸۶

پایدارکننده‌های مصرفی، نمونه‌های پلیمری با درصد مولی یکسان (10^{-3}) تهیه شدند. آن‌گاه، پودر پلیمر بین دو لایه نازک از سلولان موجود بین دو صفحه آلومینیومی قرار گرفت و زیر فشار یک پرس هیدرولیک (۱۰ تن) و دمای 175°C به صورت فیلمهای نازک 0.12 میلی متری درآمد.

اکسایش گرمایی

تخریب اکسایشی فیلمهای پلیمری در یک آون برقی دارای سیستم تهویه هوا و در دمای 115°C انجام گرفت. برای مطالعه اکسایش از طیف‌سنج زیر فرمز استفاده شد.

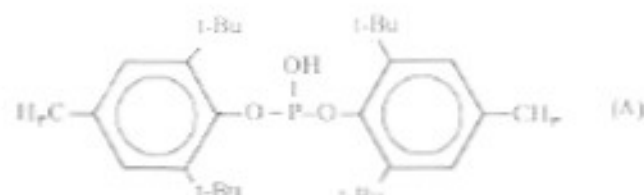
تعیین گروه کربونیل

طیف IR فیلمهای پلیمری قبل از شروع تخریب اکسایشی و سپس در فواصل زمانی مشخص گرفته شد. در این طیفها، پس از یک دوره تاخیر، جفتی در ناحیه 1710cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل مشاهده شد. برای بررسی تغییر جذب گروه کربونیل طیف نمونه فیلم پلیمر تا جایی گرفته شد که فیلم شکسته برای کاهش خطای احتمالی، معمولاً از روش استاندارد داخلی استفاده می‌شود که در آن نسبت مقدار جذب گروه کربونیل به میزان جذب یک مرجع (که باید در طول تغییرات جذب گروه کربونیل ثابت ماند) به عنوان شاخص کربونیل انتخاب می‌شود [۹]. در مورد پلی پروپیلن، یک مرجع در طول موج 2972cm^{-1} در نظر گرفته شد (شکل ۱).

مخلوط برای مدت ۴ ساعت در این دما هم‌زده شد و در مرحله بعد در دمای 130°C عمل هم‌زدن مخلوط برای مدت ۲ ساعت دیگر ادامه یافت. در این شرایط، که با خروج گاز هیدروژن کترید همراه بود، محلول شفاف حاصل شد. مخلوط برای مدت ۸ ساعت رفلاکس شده و سپس حلال در خلأ خارج شد تا سرانجام مایع گزاترو و چسبنده زرد رنگی به دست آمد. این مایع پس از سرد شدن جامد شد. دمای ذوب محصولات ۵.۴ و ۶ به ترتیب 145 ، 110 و 140°C به دست آمد. وزن مولکولی متوسط و تقریبی این محصولات از طریق اندازه‌گیری فسفر موجود در آنها مشخص و در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به طیفهای IR و جرم‌سنجی این ترکیبات ساختارهای ۵ و ۶ تایید شد.

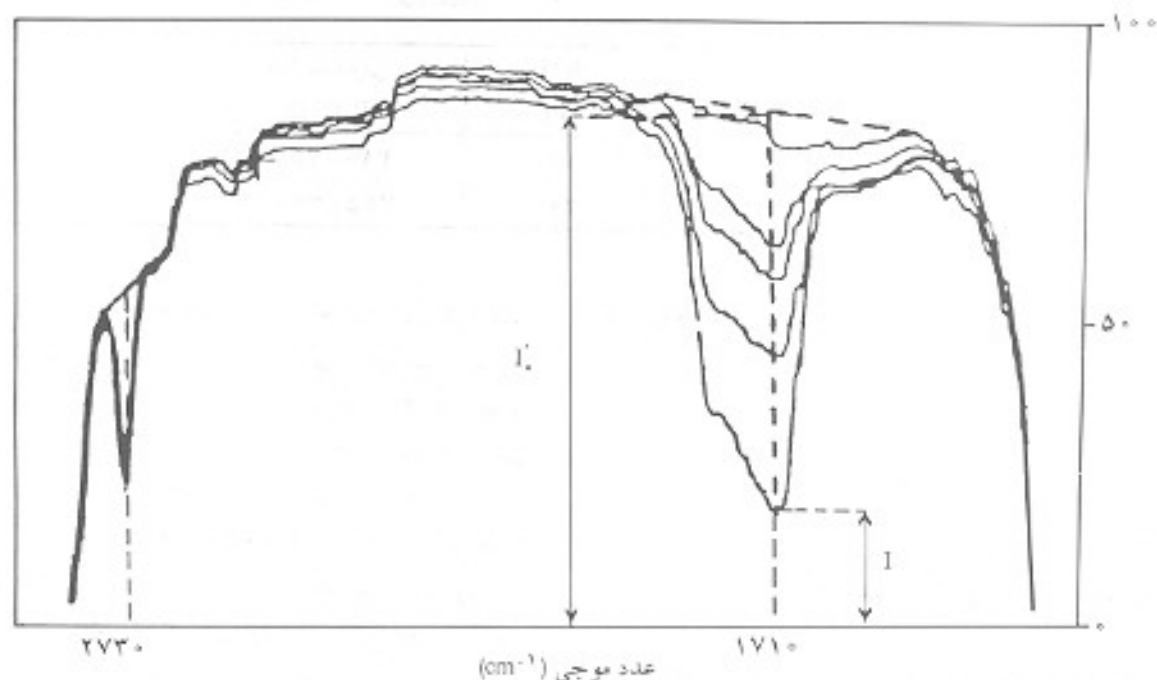
نمونه ۲ (۲.۲) دی - ۱ - بوبل - ۲ - بابل قبل هیدروکسی فسفیت

۹ گرم BHT (۷) و ۹ گرم نری ائیل آمین تازه تقطیر شده به یک بالن 100 میلی لیتری سه دهانه که دارای 20 میلی لیتر تولون خشک شده با سدیم بود منتقل شد. این بالن مجهز به لوله ورودی گاز نیتروزن، رفلاکس (با خشک کن) و همزن مکانیکی بود. سپس از طریق اتصال دوراهی مربوط به رفلاکس که دهانه آزاد آن به یک قیف چکاننده متصل بود، به تدریج محلول $2/74$ گرم فسفروتری کلرید در 200 میلی لیتر تولون خشک در مدت ۲ ساعت و در دمای معمولی به مخلوط اضافه شد. ابتدا طی مدت ۲ ساعت دما تا حدود 50°C افزایش و سپس به مدت ۲۴ ساعت رفلاکس ادامه یافت. در مرحله بعدی، مخلوط صاف و حلال محلول زیر صافی در خلأ خارج شد و ماده جامدی به دست آمد که در اثر تبلور آن در محلول آب و اتانول جامد سفید رنگی (۸) با محدوده دمای ذوب $156-158^{\circ}\text{C}$ به وزن $1/5$ گرم حاصل شد. با اندازه‌گیری فسفر محصول [۸] و با توجه به طیفهای IR، NMR و جرمی آن ساختار زیر تایید گردید. درصد فسفر و وزن مولکولی ترکیبات سنتز شده در جدول ۱ ارائه شده است.



تهیه فیلم پلیمری و روش افزودن پایدارکننده

برای تهیه فیلمهای پلیمری دارای مواد افزودنی (به جز نمونه شاهد) می‌توان به دو روش عمل کرد. در روش اول ماده پلیمری در حالت مذاب با ماده افزودنی موردنظر درون یک مخلوط کن به خوبی مخلوط و با استفاده از آن فیلم پلیمری تهیه می‌شود.



شکل ۱ - طیف IR فیلمهای پلی پروپیلن.

نتایج و بحث

پایدارکننده‌های گرمایی اغلب طول دوره تاخیر را افزایش می‌دهند و تنها در مواردی که اکسایش در شرایط ملایمی از نظر دما انجام شود، روی شیب منحنی اکسایش تاثیر می‌گذارند و آن را کند می‌کنند [۲]. ترکیبات آلی فسفردار، به ویژه فسفیتها، کاربرد زیادی به عنوان ضد اکسنده در پایدار کردن مواد پلیمری، از جمله پلی اولفینها، طی فرایند تولید و قالبگیری دارند. در حال حاضر، ترکیبات یاد شده در مقایسه با فنولهای حجیم اهمیت زیادی یافته‌اند. [۱۲ - ۱۵] و به دلیل دارا بودن مقاومت گرمایی زیاد، پلیمر را در حالت مذاب نیز محافظت می‌کنند [۱۳ - ۱۵].

در این کار پژوهشی سعی شده است تا از راه تهیه آرپیل فسفیتهای فنولی دارای ساختار عمومی ۴، ۵، ۶ و مقایسه اثر پایدارکنندگی آنها در پلی پروپیلن با پایدارکننده‌های دارای گروه فنولی (۷)، مثلاً BHT یا فسفیت، پدیده خود همگرداری بررسی شود. در ضمن مقایسه‌ای بین هیدروکینون و دو مشتق آلکیل دار آن (۱، ۲، ۳) در پایدار کردن پلی پروپیلن نیز انجام می‌شود. نتایج به دست آمده در جدول ۲ و شکل ۲ ارائه شده است.

در سالهای اخیر، تلاشهای زیادی برای تلفیق دو نوع فعالیت پایدارکنندگی در یک مولکول واحد انجام گرفته است [۱۸ - ۱۶]. در صورت استفاده از دو ترکیب ضد اکسنده در پلیمر، سه حالت ممکن

است پیش آید:

- ۱- ترکیبات مصرفی هر یک به طور مستقل عمل پایدارسازی پلیمر را انجام دهند.
- ۲- ترکیبات اثر منفی بر عمل یکدیگر داشته باشند که در نتیجه کارایی هر یک به حالت مخلوط کمتر از حالت انفرادی خواهد بود. این اثر را پادگرداری (antagonism) می‌گویند.
- ۳- دو ترکیب ضد اکسنده اثر یکدیگر را تقویت کنند که در نتیجه اثر هر کدام به حالت ترکیب بیشتر از تاثیر آنها به تنهایی خواهد بود، که این اثر را خود همگرداری گویند.

در نتایج به دست آمده اثر خود همگرداری بین دو گروه عاملی مختلف موجود روی یک مولکول واحد مشاهده می‌شود، با وجود اینکه BHT یک ضد اکسنده معروف تجاری است و سبب قطع زنجیر اکسایش در پلیمر می‌شود [۱۱]، ولی نتایج نشان می‌دهد که در شرایط آزمایش اثر چندانی بر پایداری پلی پروپیلن ندارد. یکی از عوامل موثر بر قدرت پایدارکنندگی ضد اکسنده‌ها، نفوذ آنهاست. از آنجا که مولکولهای BHT در مقایسه با مولکولهای پلیمر کوچک‌اند از لایه‌های سطحی پلیمر به طرف بیرون نفوذ می‌کنند و خارج می‌شوند. در عمل، برای کاهش نفوذ مواد ضد اکسنده و از دست رفتن آنها معمولاً مقدار مناسبی پایدارکننده به مخلوط اضافه می‌شود [۱۶].

جدول ۲- اثر پایداری‌کنندگی انواع ضد اکسندها در پلی‌پروپیلن در ۱۱۵°C.

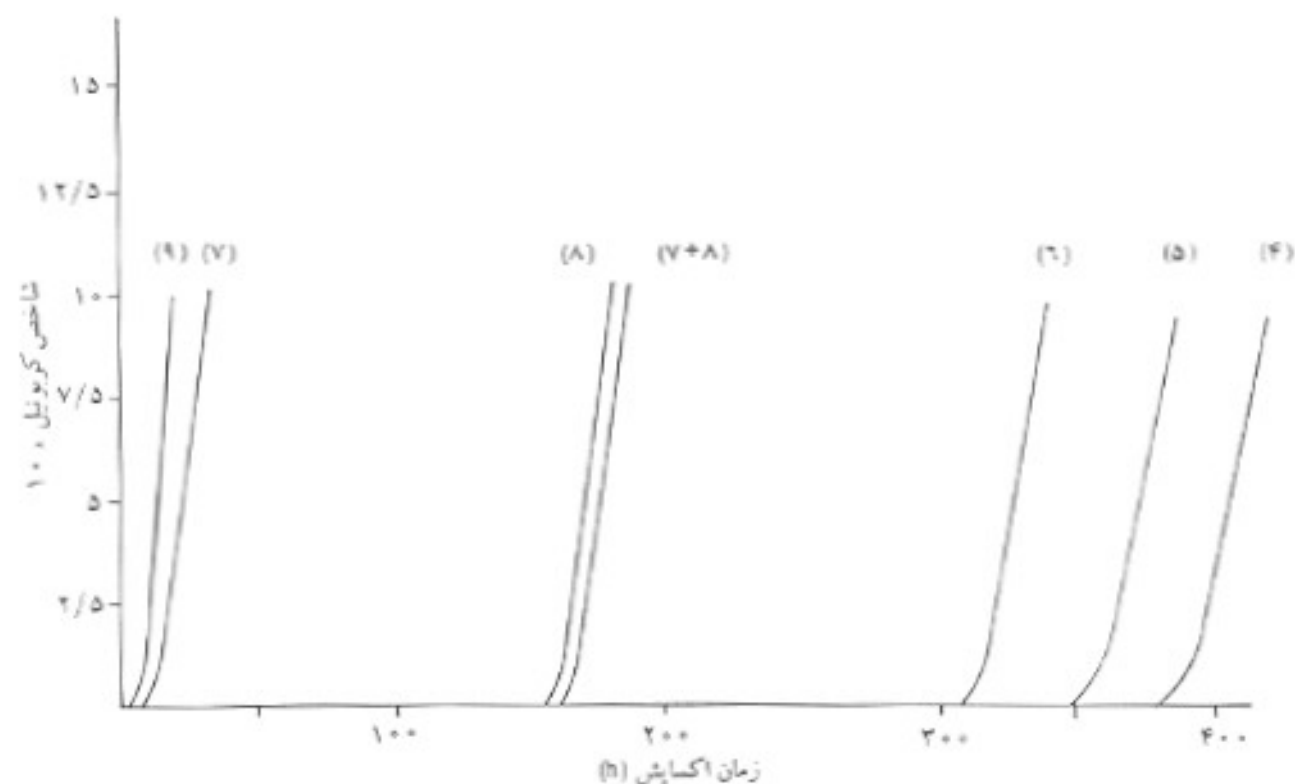
شماره	آریل فسفیت + BHT (۷ + ۸)	آریل فسفیت (۸)	BHT (۷)	آریل فسفیت فنولی (۴) (۵) (۶)	نمونه
۶	۱۶۵	۱۶۰	۱۶	۲۱۰ ۲۵۰ ۲۸۰	زمان تاخیر (h)
۲۰	۱۸۵	۱۷۵	۲۰	۳۴۵ ۳۷۰ ۴۱۰	زمان شکنندگی (h)

کند به وسیله مکانیسم زیر توضیح داده می‌شود [۱۲]:



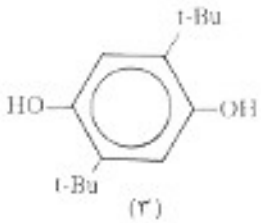
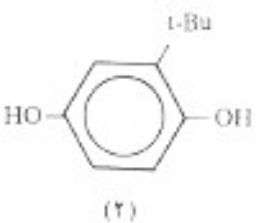
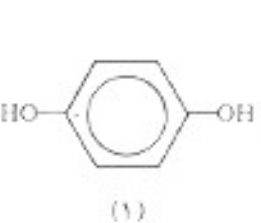
از آنجا که فسفیتها در مجاورت عوامل اکسنده به فسفاتها تبدیل می‌شوند، بنابراین از آنها به عنوان ضد اکسندهای ثانویه یا تجزیه

ضد اکسنده دیگری که جهت مقایسه انتخاب شد، آریل فسفیت (۸) است. فسفیتها به عنوان ضد اکسندهای ثانویه سبب تجزیه هیدروپروکسیدها به محصولات غیر رادیکالی می‌شوند [۱۳]. در ضمن پیشنهاد شده است که برخی از فسفیتها می‌توانند به عنوان ضد اکسندهای اولیه رادیکالهای پروکسی (ROO[•]) و آلکوکسی (RO[•]) را از محیط واکنش خارج کنند [۱۲، ۵]. البته معلوم شده است [۱۹] که فسفیتها به تنهایی نه فقط پلی‌پروپیلن را در مقابل نور فرابنفش پایدار نمی‌کنند، بلکه واکنش نور اکسایش را شتاب می‌بخشند، زیرا خود در برابر نور ناپایدارند و رادیکال آزاد تولید می‌کنند. این ویژگی که فسفیتها می‌توانند رادیکالهای پروکسی را به نحو مطلوب از محیط واکنش خارج

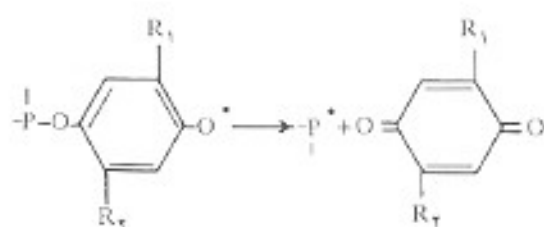
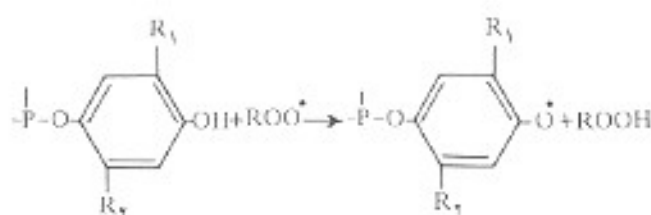


شکل ۲- اثر خودسوزندگی بین عوامل ضد اکسنده با غلظت یک درصد وزنی در پلی‌پروپیلن و دمای ۱۱۵°C و در مجاورت هوا شاخص کربونیل برابر نسبت جذب نمونه به جذب مرجع (A/A₀) است.

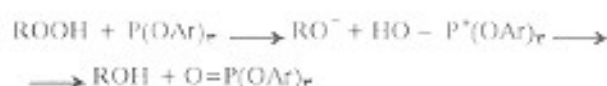
جدول ۳ - اثر تقارن و وزن مولکولی ضد اکسنده با خلطت مولی یکسان بر پایداری پلی پروپیلن در 115°C .

			نمونه
۲۲۲ ۲۱۲-۲۱۴ ۳۸	۱۶۶ ۱۲۵-۱۲۷ ۲۰	۱۱۰ ۱۷۲-۱۷۵ ۳۳	وزن مولکولی (g) نقطه ذوب (C) زمان تاخیر (h)

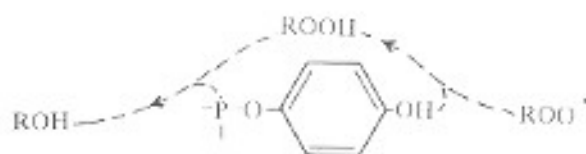
است:



کننده‌های پروکسید پاد می‌شود [۱۳]. اتم فسفر به عنوان یک هسته دوست با احتمالاً به وسیله مکانیسم Sp^2 با هیدروپروکسید واکنش می‌دهد و الکل و فسفات مربوط را تولید می‌کند:



بنابراین دوره تاخیر 160 ساعت که در مورد ترکیب ۸ در پلی پروپیلن مشاهده می‌شود می‌تواند به وسیله مکانیسمهای بالا توضیح داده شود. از طرفی، مخلوط کردن ترکیب ۷ و ۸ با نسبت‌های وزنی مساوی اثر چندانی بر قدرت ضد اکسندگی ندارد. به عبارت دیگر، مخلوط کردن ترکیبی دارای گروه فنول با ترکیبی حاوی گروه فسفیت اثری بر یکدیگر ندارند، ولی وقتی این دو گروه عاملی در یک مولکول قرار می‌گیرند (۴، ۵ و ۶) قدرت ضد اکسندگی آنها به مراتب بیشتر می‌شود. یکی از عوامل مؤثر در بروز چنین تغییری نزدیکی دو گروه فعال به عنوان پایدارکننده در یک مولکول است. بدین ترتیب که گروه فنولی به عنوان یک ضد اکسنده اولیه رادیکال پروکسی را به شکل هیدروپروکسید درمی‌آورد و گروه فسفیت با تجزیه هیدروپروکسید محصولات غیر رادیکالی ایجاد می‌کند. اثر خود همگرداری با قرار گرفتن این دو گروه فعال در یک مولکول امکان‌پذیر می‌شود:



مکانیسم پیشنهادی دیگر بر اساس واکنش رادیکال فنوکسی تشکیل شده

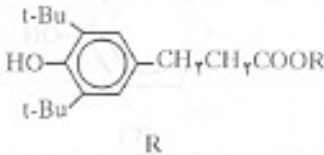
طبق این مکانیسم گروه فسفیت دوباره بازیابی می‌شود. اثر افزایش وزن مولکولی بر قدرت پایدارکنندگی ضد اکسنده‌ها نیز مورد بررسی قرار گرفته است [۱۶]. جدول ۴ اثر وزن مولکولی ضد اکسنده بر پایداری پلی پروپیلن را نشان می‌دهد.

نتایج حاصل از مقایسه سه ضد اکسنده ۱، ۲ و ۳ در جدول ۳ آمده است که اثر ساختار و تقارن مولکولی ضد اکسنده‌ها را بر میزان پایدارکنندگی آنها نشان می‌دهد. از بین رفتن تقارن مولکولی در ترکیب ۲ نقطه ذوب را چنان تحت تاثیر قرار می‌دهد که کارایی ترکیب را کاهش می‌دهد. از طرفی، افزایش وزن مولکولی همراه با حفظ تقارن سبب بالا رفتن نقطه ذوب و قدرت پایدارکنندگی می‌شود. علت بروز چنین تفاوتی را می‌توان در درجه اول به مسئله ذوب و سرعت نفوذ

مراجع

- 1 Scott G., *Chemistry and Industry*, 271, Feb. 16 1963.
- 2 Hawkins, *Polymer Stabilization*, Wiley Interscience, 1972.
- 3 Hansen R.H., Martin W.M. and De Benedictis T.; *Transaction*; **30**; Dec. 1963.
- 4 Shelton J.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, 6, 345-350, 1959.
- 5 Schwetlick K., *Pure & Appl. chem.*, **55**, 10, 1629 - 1636, 1983.
- 6 Posposil J., *Development in Polymer Degradation*, Grassie N. (Ed.), Applied Science Publication Ltd., London, 1978.
- 7 *Chemical Abstracts*, **70**, P 48265n, 1969.
- 8 *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 4th. ed., Longman.
- 9 George G. and Ghaemy M., *Polym. Deg. Stab.*, **33**, 411 - 428, 1991.
- 10 *Chemical Abstracts*, **103**, P 179480 b, 1985.
- 11 *Chemical Abstracts*, **103**, P 196923, 1985.
- 12 *Chemical Abstracts*, **103**, P 5124 y, 1985.
- 13 *Chemical Abstracts*, **102**, P 46832 a, 1985.
- 14 *Chemical Abstracts*, **102**, 26126 v, 1985.
- 15 *Chemical Abstracts*, **101**, 172390 x, 1984.
- 16 Scott G.; *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*; **35**; 123-146, 1979.
- 17 Scott G., *S. Afr. J. Chem.*, **32**, 4, 1979.
- 18 Mc Kellar J.F. and Allen N.S., *Photochemistry of Man-Made Polymers*, Applied Science Publication Ltd., London, 1979.
- 19 George G. and Ghaemy M., *Polym. Deg. Stab.*, **34**, 37-53, 1991.

جدول ۴. اثر وزن مولکولی ضد اکسنده بر پایداری پلی پروپیلن در 140°C (۱۶).

دوره تاخیر (h)	وزن مولکولی (g)	 R
۲	۲۹۲	-CH _۲
۲	۳۶۲	-(CH _۲) _۵ -CH _۲
۲	۴۴۶	-(CH _۲) _{۱۱} -CH _۲
۱۶۵	۵۳۰	-(CH _۲) _{۱۷} -CH _۲

* مشابه نمونه شاهد (بدون ضد اکسنده).

ضد اکسنده مربوطه نسبت داد. با اینکه گروه بوتیل نوع سوم در ترکیب ۲ وزن مولکولی را افزایش می دهد، ولی بر اثر از بین رفتن تقارن مولکولی نقطه ذوب ترکیب کاهش زیادی پیدا می کند.

نتیجه گیری

نتایج به دست آمده نشان می دهد که به کار بردن مخلوطی از ترکیب دارای گروه فنولی و ترکیبی با گروه فسفیت به عنوان ضد اکسنده اثر چندانی در پایداری پلی پروپیلن ندارد، در حالی که ترکیب فسفیت (۸) به تنهایی موثرتر از ترکیب فنولی (۷) است. هنگامی که این دو گروه در یک مولکول قرار دارند (۴، ۵، ۶) قدرت ضد اکسنده آنها به مراتب افزایش می یابد. این موضوع نشان می دهد که نزدیکی دو گروه فعال در یک مولکول، خود همکرداری آنها را در تبدیل رادیکال پروکسی به هیدروپروکسید و تجزیه آن به محصولات غیر رادیکالی امکان پذیر می سازد.

همچنین، نتایج ارائه شده در جدول ۳ و شکل ۲ پایداریکنندگی مؤثر ترکیبات ۴، ۵ و ۶ را نشان می دهد که می تواند در اثر افزایش اندازه مولکولی و در نتیجه کاهش نفوذ این مولکولها به خارج از فیلم پلیمری نیز باشد.