

Photo-oxidation of Polypropylene Fibers and Effective Parameters: A Review

Zahra Ahmadi¹ and Mohamad Haghghat Kish^{2*}

(1) Faculty of Applied Arts, Tehran Art University, P.O. Box: 11155-655, Tehran, Iran

(2) Textile Engineering Department, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413,
Tehran, Iran

Received 24 September 2012, accepted 28 May 2013

ABSTRACT

Production of polypropylene is growing for applications in different types of textiles. The main limitations in some of their applications are attributed to its low photostability and related property changes. There are several factors that have considerable effects on the process of photo-oxidation and the resulting photostability. From polymer production up to its usage the recognition of these parameters is necessary in order to control the degradation and to improve the useful life period of the products. In this paper, first the photo-oxidation mechanism of polypropylene in the presence of air is reviewed and then the effects of different factors including additives are examined. The incorporation of additives and light stabilizers in polymers are important in order to preserve their long-term use in the environment. Besides the complex mechanisms of photostabilization, this review presents an in-depth account of the behavior of the additives with respect to the photochemical oxidation of polypropylene and the interactions involved. Stabilization of polypropylene was improved in the presence of a mixture of photostabilizers, exhibiting an enhanced irradiation resistance. It would appear that the origin and composition of the pigment and its interaction with photostabilizers are all important factors. Several analytical techniques were employed to evaluate the stabilization effectiveness of the additives and degradation process; finally the techniques and the experimental methods for evaluation of photo-oxidation level and photo-oxidation products are introduced. The differences in the views are highlighted and the shortcomings are explained.

Keywords:

photo-oxidation,
photodegradation,
polypropylene,
photostabilization,
additives

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mhkish@aut.ac.ir

مروری بر فرایند نوراکسایش الیاف پلی پروپیلن و عوامل مؤثر بر آن

زهرا احمدی^۱، محمد حقیقت کیش^{۲*}

۱- تهران، دانشگاه هنر، دانشکده هنرهای کاربردی، صندوق پستی ۶۵۵-۱۱۱۵۵

۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

دریافت: ۹۱/۷/۳، پذیرش: ۹۲/۳/۷

چکیده

موارد استفاده از الیاف پلی پروپیلن در صنعت نساجی بسیار زیاد است. اما، کمبود مقاومت این پلیمر در برابر نوراکسایش برخی از کاربردهای آن را با مشکل مواجه کرده است. فرایند اکسایش تحت تأثیر عوامل مختلف شدید و ضعیف می‌شود. در نتیجه، با شناخت کامل چگونگی اثر عوامل مؤثر بر فرایند نوراکسایش پلی پروپیلن، می‌توان آن را کنترل کرد و طول عمر مفید این پلیمر را افزایش داد. در این مقاله، ابتدا واکنش‌هایی که در اثر جذب نور به وسیله پلی پروپیلن در آن اتفاق می‌افتد و سازوکارهای نوراکسایش مرور شده است. سپس، اثر عوامل مختلف بر فرایند نوراکسایش از مرحله تولید پلیمر تا مصرف معرفی شده‌اند. برای کاهش مقدار تخریب از پایدارکننده‌ها استفاده می‌شود که برای دستیابی به بهترین اثر پایدارکنندگی مجموعه‌ای از پایدارکننده‌ها توصیه می‌شود. رنگدانه‌های مصرفی در پلی پروپیلن به دلیل ویژگی‌های ساختاری و برهم‌کنش‌هایی که با سایر پایدارکننده‌ها دارند، از اهمیت زیادی برخوردارند. بنابراین، در بخش بعدی انواع پایدارکننده‌های نوری و برهم‌کنش‌های احتمالی بین آنها به ویژه با رنگدانه‌ها ارزیابی کامل شد. عوامل مؤثر بر تخریب یا افزودنی‌های استفاده شده به روش‌های مختلف خواص پلیمر را دست‌خوش تغییر می‌کند. بنابراین، با توجه به پراکندگی انواع تغییراتی که در اثر اکسایش و تخریب نوری در پلیمر به وجود می‌آید، ارزیابی تغییرات بسیار اهمیت دارد. بنابراین، روش‌ها و تجهیزات استفاده شده برای سنجش مقدار اکسایش و تخریب خواص پلیمر نیز مطالعه شده‌اند. بین روش‌های مختلف سنجش و نتایج پژوهش‌ها در بحث پایدارسازی پلی پروپیلن، تضادها و شباهت‌های موجود برجسته شده و به برخی از کاستی‌ها نیز اشاره شده است.

واژه‌های کلیدی

نوراکسایش،
تخریب نوری،
پلی پروپیلن،
پایداری نوری،
افزودنی‌ها

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mhkish@aut.ac.ir

فهرست مطالب

مقدمه	۱۸۱
انواع فرایندهای نوری	۱۸۲
گروه‌های کربونیل	۱۸۳
اکسیژن یک‌تایی	۱۸۴
گروه‌های هیدروپراکسید	۱۸۴
رنگ‌سازهای انتقال بار اکسیژن- پلیمر	۱۸۴
تخریب نوری پلی‌اولفین‌ها	۱۸۵
عوامل مؤثر بر تخریب نوری پلی پروپیلن	۱۸۶
انواع پلی پروپیلن از نظر روش تولید	۱۸۶
ساختار فیزیکی پلی پروپیلن (آرایش یافتگی، بلورینگی و ضخامت نمونه)	۱۸۷
اثر پایدارکننده‌ها، رنگدانه‌ها، مواد افزودنی و برهم‌کنش‌های بین آنها بر فرایند تخریب	۱۸۹
رنگدانه	۱۹۱
مواد هسته‌زا و پرکننده	۱۹۴
مواد بازدارنده شعله	۱۹۴
شدت و طول موج پرتو تابش	۱۹۵
عمق نفوذ و ابعاد	۱۹۵
نیرو هنگام پرتو دهی (جذب پرتو)	۱۹۶
دما هنگام تابش	۱۹۶
آلاینده‌های جوی	۱۹۷
روش‌های ارزیابی تخریب نوری پلی پروپیلن	۱۹۷
نتیجه‌گیری	۱۹۹
مراجع	۲۰۰

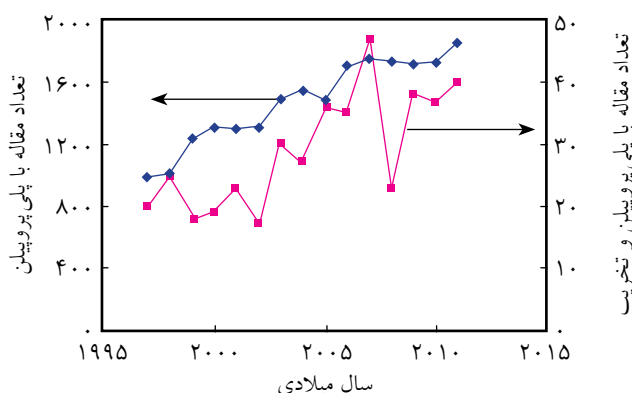
مقدمه

در سال‌های اخیر، محصولات پلی پروپیلنی به دلیل رشد چشمگیر مصرف در صنایع مختلف، بسیار مورد توجه واقع شده‌اند. از جمله این تلاش‌ها پژوهش‌های گسترده‌ای است که درباره این پلیمر انجام شده است. شکل ۱ تعداد مقالات پژوهشی را در پایگاه اطلاعاتی گوگل علمی بین سال‌های ۱۹۹۷ تا سال ۲۰۱۱ نشان می‌دهد که در عنوان آنها پلی پروپیلن و تخریب آن درج شده است. به طوری که ملاحظه می‌شود، رشد مقالات علمی با عنوان دارای پلی پروپیلن بیش از ۱۴۸۱ مقاله در سال است. از این تعداد سالیانه در عنوان حدود

۳۰ مقاله، تخریب پلی پروپیلن وجود دارد. تعداد کل مقالاتی که در عنوان آنها واژه‌های نور، فرابنفش، اکسایش، پایداری یا تخریب و پلی پروپیلن آمده است، برای این دوره زمانی بالغ بر ۹۱۵ مقاله است که تعداد قابل توجهی است و ذکر آنها در این مقاله مروری مجاز نیست. از میان بیش از ۵۰ جلد کتاب‌های پرمحتوا که درباره تخریب پلی پروپیلن تا سال ۲۰۰۰ میلادی چاپ شده برای اختصار فقط ۳ مورد در این مقاله ذکر شده‌اند [۱-۳].

پلی پروپیلن با مصرف سالانه ۳۵ میلیون تن و اختصاص ۲۱ درصد از مصرف جهانی پلیمرهای اساسی، رتبه دوم پرمصرف‌ترین پلیمر را به خود اختصاص داده است. قابلیت افزایش پرکننده، تقویت‌کننده و سایر اصلاح‌کننده‌ها، پلی پروپیلن را مبدل به پلیمری پرمصرف و پرتولید کرده است. به طوری که با بهبود خاصیت‌های قابل توجه در مواردی جایگزین پلیمرهای مهندسی نیز شده است. در سال ۱۹۹۸ ظرفیت تولید جهانی این نوع پلیمر ۲۹/۷ میلیون تن بود که با رشد ۶/۳ درصد در سال ۲۰۰۳ به حدود ۴۰/۳ میلیون تن افزایش یافت. موارد استفاده این پلیمر، صنعت اتومبیل، تزئینات داخلی، پروانه‌ها، کف پوش اتومبیل و جعبه باطری است. همچنین در ساخت کابینت، اجزای رادیو و تلویزیون، اجزای ماشین ظرف شویی، همزن‌های شست‌وشو و لوله‌کشی به کار می‌رود. از پلی پروپیلن در ساخت فیلم‌های مصرفی در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی و نیز ساخت تکرارنده‌ها و الیاف برای ساخت پستی، فرش و گونی استفاده می‌شود. زیلوها، پوشش‌های چمن، طناب ضدپوسیدگی، تورهای ماهیگیری و قلم‌موها سایر موارد مصرف پلی پروپیلن است. پیش‌بینی می‌شود، مصرف جهانی پلی پروپیلن در سال ۲۰۱۳ بالغ بر حدود ۶۰/۸ میلیون تن باشد [۴].

با وجود خواص ویژه، کم‌بودن پایداری نوری پلی‌اولفین‌ها از



شکل ۱- تعداد مقالات درج شده در پایگاه علمی گوگل دارای واژه پلی پروپیلن و تخریب آن در عنوان.

طول موج‌های بیش از ۲۵۰ nm را جذب می‌کنند [۱]. پلی‌اولفین‌های خالص طول موج‌های بیش از ۹۰ nm را جذب نمی‌کنند. بنابراین، طول موج‌های بیش از ۲۹۰ nm که موجب تخریب پلی‌اولفین‌های حاوی رنگ‌ساز می‌شوند، به دلیل وجود ناخالصی‌ها، باقی‌مانده‌های کاتالیزوری یا محصولات حاصل از تخریب گرمایی است.

مناطق بلوری سبب پراش نور برخوردی می‌شود. بنابراین به سبب وجود این مناطق در پلیمرهای بلوری، نور پراکنده شده در آنها نسبت به پلیمرهای بی‌شکل بیشتر است [۱]. طول موج‌های متفاوت از پرتوهای فرابنفش در نور خورشید آثار یکسانی ندارند، در نتیجه محصولات تخریب نوری آنها نیز متفاوت است. طیف فعال‌سازی یک پلیمر حساسیت آن را نسبت به طول موج‌های گسیل یافته از یک منبع تابش خاص نشان می‌دهد و به عنوان معیاری برای اندازه‌گیری تخریب در نظر گرفته می‌شود [۱۳].

با تابش نور، فوتون‌ها به وسیله پلیمر جذب می‌شوند و برانگیخته شدن پیوندهای یک‌تایی از قبیل C-H و C-C (دارای پیوند ساده هستند) که نیاز به انرژی بیشتری نسبت به انرژی پیوند آنها دارد، اتفاق نمی‌افتد (جدول ۱). از این رو، اهمیت انرژی پیوندها برای تخریب نوری مدنظر است. با توجه به زمان انجام فرایندهای یاد شده (حالت برانگیخته سه‌تایی 10^{-6} تا 10^{-3} s و حالت برانگیخته یک‌تایی 10^{-10} تا 10^{-6} s) حالت سه‌تایی از پایداری بیشتری برخوردار بوده و در نتیجه از نظر شیمیایی فعال است. بنابراین، نقش مهمی نیز در تخریب نوری پلیمر دارد. یعنی پیوندهای سه‌گانه برانگیخته شده به وسیله نور، زمان بیشتری در آن وضعیت باقی مانده و فرصت شرکت در واکنش‌های تخریب نوری را دارند [۱].

فرایند اکسایش گرمایی نیز می‌تواند هم‌زمان با واکنش‌های نوراکسایش انجام شود. سازوکاری که برای اکسایش گرمایی پلیمرها پیشنهاد شده است، می‌تواند برای نوراکسایش نیز استفاده

جدول ۱- انرژی تابشی طول موج‌های متفاوت و انرژی پیوند انواع پیوندها در پلیمرها [۱، ۴].

طول موج (nm)	انرژی		نوع پیوند	انرژی پیوند (kJ/mol)
	(kJ/Enstein)	(kcal/Enstein)		
۲۹۰	۱۰۰	۴۱۹	C-H	۳۸۰ تا ۴۲۰
۳۰۰	۹۵	۳۹۸	C-C	۳۴۰ تا ۳۵۰
۳۲۰	۹۰	۳۷۵	C-O	۳۲۰ تا ۳۸۰
۳۵۰	۸۱	۳۳۹	C-Cl	۳۰۰ تا ۳۴۰
۴۰۰	۷۱	۳۰۰	C-N	۳۲۰ تا ۳۳۰

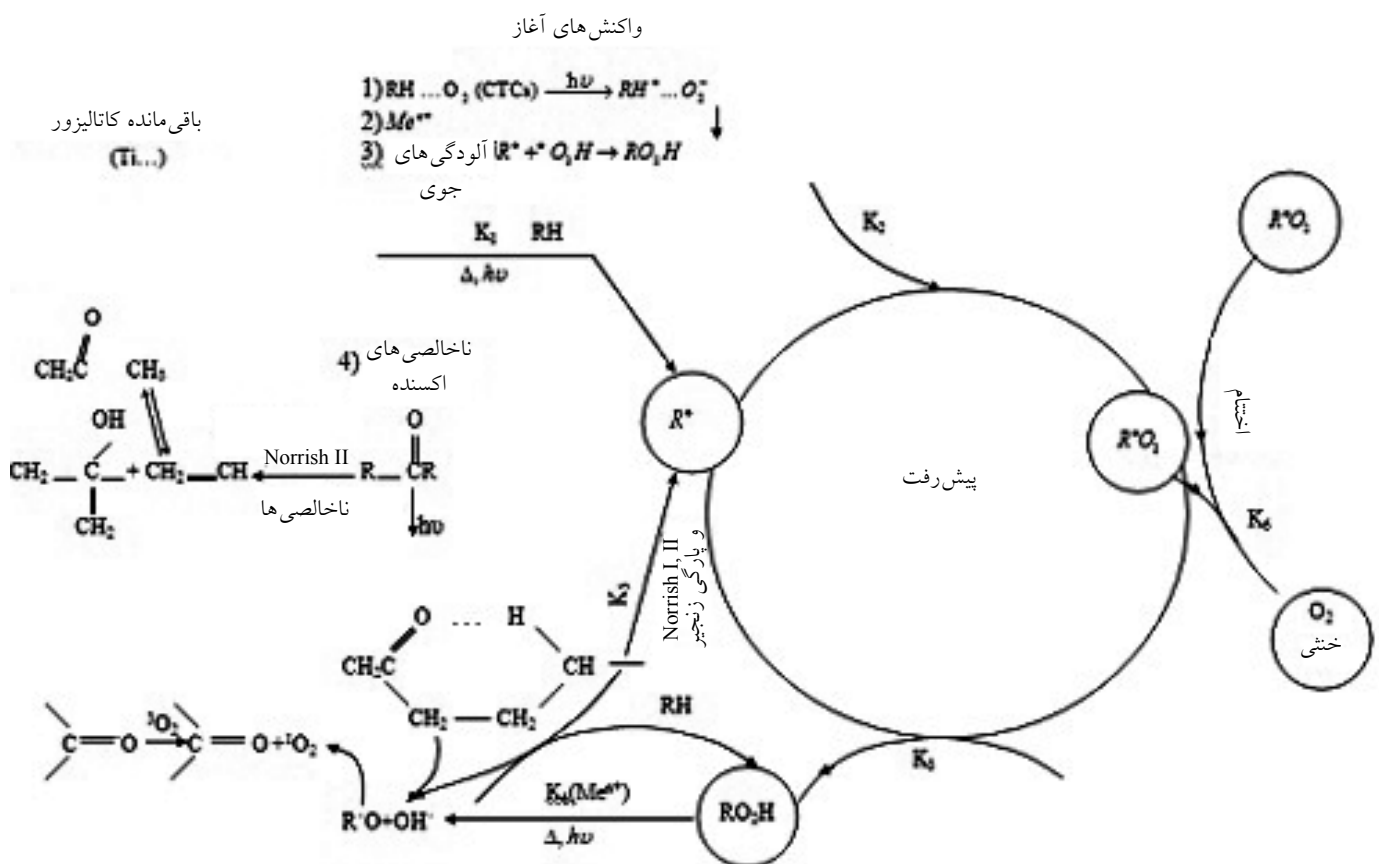
عوامل محدودیت در برخی از مصارف آنها بوده است. پژوهشگران مختلف در سراسر دنیا برای تولید پایدارکننده‌های مناسب یا تغییرات ساختاری در پلیمر به منظور افزایش پایداری، پژوهش‌های بسیاری انجام داده‌اند. گستردگی موضوع تخریب و پایداری پلیمرها موجب شده است که در این مقاله فقط موضوعات محدودی بررسی شود. در بخش اول به نکات عمومی و برجسته مبحث تخریب نوری پلیمرها اشاره شده، سپس تخریب نوری الیاف پلی‌پروپیلن بررسی شده است. به علت سطح مخصوص زیاد الیاف نسبت به قطعات دیگر و نیز تنش‌های نسبتاً شدیدی که پلیمر مذاب حین شکل‌گیری با آن مواجه است، موضوع تخریب نوری الیاف از جهاتی با قطعات و ساخته‌های دیگر متفاوت است. پلی‌اتیلن در تخریب نوری با پلی‌پروپیلن شباهت دارد، اما به علت نوع ناخالصی‌های متفاوت موجود در این دو پلیمر، تخریب نوری غیریکسانی دارند. این موضوعات موجب شده تا به مقالات مربوط به پلی‌اتیلن نیز در حد ممکن توجه شود.

انواع فرایندهای نوری

انواع فرایندهای نوری که تاکنون شناخته شده‌اند، را می‌توان به گروه‌های زیر دسته‌بندی کرد [۱۲-۱]:

الف- نورکافت (photolysis)، این فرایند به واکنش‌های تخریب نوری اطلاق می‌شود که در نبود اکسیژن انجام می‌شود.
ب- نوراکسایش، این فرایند شامل واکنش‌هایی است که از تخریب نوری در مجاورت اکسیژن انجام می‌شود و پیش می‌رود.
ج- تخریب گرمایی - نوری - اکسایشی، این واکنش‌ها در دمای زیاد، اما کمتر از دمایی که برای تخریب گرمایی لازم است و در مجاورت اکسیژن رخ می‌دهد.
د- اکسایش مکانیکی، واکنش‌هایی که هنگام فراورش پلیمر مذاب و تبدیل آن به محصول در اثر وجود اکسیژن و نیروهای برشی در اکسترودر ایجاد می‌شوند.

نوری که به توده پلیمر برخورد می‌کند، ممکن است منعکس، پخش یا جذب شود. طبق قانون اول نورشیمی فقط بخشی از نور که به طور مؤثر جذب می‌شود، می‌تواند واکنش‌های نورشیمیایی یا به عبارت دیگر عمل تخریب را انجام دهد. قانون دوم نورشیمی قانون اول را کامل می‌کند و عبارت از جذب نور به وسیله یک مولکول بوده که فرایندی تک‌کوانتمی است. جذب نور پلیمرها به ساختار آنها مربوط می‌شود. مشخص شده است، هیدروکربن‌های اشباع نشده



طرح ۱- واکنش‌های کلی نوراکسایش پلی پروپیلن [۱۴].

توجهی دارند، عبارت از محصولات حاوی اکسیژن است که نقش آنها در ادامه شرح داده می‌شود.

گروه‌های کربونیل (RO°)

رنگ‌سازهای کربونیلی ارتباط نزدیکی با درگیری هیدروپراکسیدها در نوراکسایش و فرایندهای اکسایش گرمایی دارند. اغلب تصور می‌شود، این عوامل نقش بیشتری را در نوراکسایش پلی اتیلن نسبت به پلی پروپیلن ایفا می‌کنند. ضریب برانگیختگی گروه‌های کربونیل در آلدئیدها و کتون‌ها عامل مهمی است که آنها را در گروه آغازگرهای نوری قرار داده است. با وجود این، هیدروپراکسیدها در تولید رادیکال آزاد مهم‌ترند [۱۹-۱۵، ۳-۱].

وقتی در زنجیر اصلی یک مولکول پلیمری، گروه‌های کربونیل به شکل کتون وجود داشته باشند، احتمال تشکیل دو نوع واکنش نورشیمیایی اصلی وجود دارد. اولین واکنش فرایند Norrish نوع اول است که به تولید رادیکال‌های آزاد منتهی می‌شود. در این واکنش، گروه‌های کربونیلی که به حالت‌های یک‌تایی یا سه‌تایی برانگیخته شده‌اند، به شکلی که در واکنش نشان داده شده است، آغازگر واکنش

شود. واکنش‌های کلی نوراکسایش پلی پروپیلن که مجموعه‌ای از سازوکارهای مختلف موجود برای واکنش‌های تخریب نوری است، در طرح ۱ نشان داده شده است. در این طرح سعی شده است تا اثر تمام عوامل مؤثر بر فرایند زنجیری اکسایش یک‌جا نشان داده شود، درحالی‌که در سازوکارهای نشان داده شده در سایر مراجع [۵، ۳-۱] چگونگی اثر ناخالصی‌های مختلف در فرایند زنجیری اکسایش یک‌جا بیان شده‌اند [۱۴].

در طرح ۱، RH مولکول زنجیری پلی پروپیلن، Me^{n+} باقی‌مانده کاتالیزورهای فلزی و Ti مشتقات تیتان است که مصرف زیادی در فراورش پلیمرها دارد. به ترتیب واکنش‌های آغاز با دخالت ناخالصی‌ها و اکسیژن، مرحله پیش‌رفت با تشکیل گروه‌های اکسایش طبق واکنش‌های زنجیری اکسایش و مرحله اختتام که منجر به تشکیل گروه‌های اکسایش می‌شوند، نشان داده شده‌اند. در مرحله شروع، آغازگرهای واکنش و سازوکارهای واکنش‌های Norrish I و Norrish II نیز آمده است. سازوکار واکنش‌های Norrish (به نام شیمی دان) از مهم‌ترین واکنش‌های تخریب نوری پلیمرهاست. همان‌طور که در طرح ۱ نشان داده شده است، مهم‌ترین اجزا که در نوراکسایش پلیمرهای تجارتي نقش قابل

به وجود می آیند.

در پلی پروپیلن، هیدروپراکسیدها مهم ترین آغازگرهای نوری تلقی می شوند، چون می توانند به سرعت با فرایند جذب اتم هیدروژن درون مولکولی به وجود آیند و در اثر واکنش با هیدروپراکسیدهای پلی پروپیلنی یک گروه کتون درون زنجیر یا انتهای زنجیر ایجاد کنند [۲۶-۲۳]. گروه های هیدروپراکسی در دمای کمتر از ۸۰°C نسبتاً پایدارند [۲۷].

رنگ سازهای انتقال بار اکسیژن - پلیمر (CTCs)

رنگ سازهای دیگری که در سال های اخیر مطالعه شده اند، رنگ سازهای انتقال بار اکسیژن - پلیمر (charge transfer chromophors) هستند. چنین کمپلکس هایی در القای نوراکسایش در بسیاری از پلیمرها به ویژه در پلی اولفین ها و پلی استیرن اهمیت دارند. سازوکار دقیق عملکرد این نوع رنگ سازها خیلی روشن نیست، اما پژوهش هایی که روی اولفین ها انجام شد، مشخص می کند هنگامی که این مواد با گاز اکسیژن اشباع می شوند، جذب زیادی را تا ۴۰۰ nm نشان می دهند. این اجزا با جذب نور فرابنفش به کمک سازوکار نشان داده شده در طرح ۱ هیدروپراکسید تولید می کنند. گمان می رود، کارایی این سازوکار کم باشد، اما می توان اظهار داشت که تنها یک گروه جدول ۲- مهم ترین آغازگرهای تخریب نوری پلی اولفین ها [۴-۱].

مرحله	آغازگرهای نوراکسایش
تولید پلیمر	گروه های غیراشباع، یون فلزات واسطه، باقی مانده های کاتالیزور مرحله پلیمر شدن، ترکیب های کربونیل و هیدروپراکسیدهای تشکیل شده حین تولید پلیمر
فراورش و ساخت محصول	ترکیبات کربونیل و هیدروپراکسیدهای تشکیل شده در اکسایش تصادفی در دمای زیاد، یون های فلزی حاصل از اجزای آمیزه و دستگاه
عوامل محیطی	ترکیبات آروماتیک حاصل از آلودگی های جوی، ترکیبات کربونیل به دست آمده از نورکافت هیدروپراکسیدها، گروه های غیراشباع واکنش های Norrish، اکسیژن یک تایی و هیدروپراکسیدهای حاصل از گرفتن انرژی ترازهای بالای کربونیل های سه تایی به وسیله اکسیژن موجود در اتمسفر

هستند. این واکنش همان طور که نشان داده شده است، به دلیل شکستن زنجیر مولکولی موجب کاهش سریع وزن مولکولی پلیمر می شود. دومین واکنش، فرایند Norrish نوع دوم است. این واکنش فقط هنگامی رخ می دهد که گروه کتون مربوط حداقل دارای یک اتم هیدروژن روی اتم کربن ۷ نسبت به گروه کربونیل باشد. در واکنش مزبور با تشکیل یک ترکیب حلقوی شش گوش حاوی پیوند هیدروژنی که با جذب یک اتم هیدروژن درون مولکولی، به وقوع می پیوندد، یک گروه اولفینی و یک گروه انولی تولید می شود. همان طور که در واکنش نشان داده شده است، استون به عنوان محصول جانبی واکنش است. زیرا گروه انول ناپایدار است و بر اثر تغییر آرایش به کتون تبدیل می شود [۱۹-۱۵، ۳-۱].

اکسیژن یک تایی

گروه های کربونیل ممکن است، به روش غیرمستقیم در نوراکسایش پلیمرها شرکت کنند. گروه های کربونیل در حالت سه تایی که با جذب نور برانگیخته می شوند، ممکن است به وسیله مولکول های اکسیژن، به حالت پایه فرونشانی شده و یک مولکول اکسیژن برانگیخته یک تایی تشکیل دهند. اکسیژن یک تایی (1O_2 , singlet oxygen) تولید شده ممکن است، با یک پیوند غیراشباع در پلیمر مربوط، مثل گروه های وینیلی تولید شده در فرایند Norrish نوع اول وارد واکنش شود و به طوری که در طرح ۱ نشان داده شده، هیدروپراکسید ایجاد کند. این واکنش با کشف مقدار بسیار جزئی از هیدروپراکسیدها در فیلم های پلیمری نظیر پلی اتیلن و پلی پروپیلن در پی عملیات با گاز اکسیژن یک تایی تأیید شده است. با وجود این، اهمیت اکسیژن یک تایی در نوراکسایش بسیاری از سامانه های پلیمری هنوز مورد بحث است. از انواع پلیمرها فقط پلی دی ان ها هستند که اکسیژن یک تایی می تواند روی آنها نقش مهمی ایفا کند [۲۲-۱۹].

گروه های هیدروپراکسید (RO_2)

در موضوع تخریب پلی پروپیلن اغلب به شیمی دان هایی به نام های Gee، Boland و Norrish اشاره می شود. آنها نشان دادند، هیدروپراکسیدها محصول خوداکسایش اند [۲۲، ۴-۱]. هیدروپراکسیدها امواج نوری با طول موج های حدود ۳۵۰ nm را جذب کرده و گروه های کربونیل را تولید می کنند که در محدوده ۲۵۰ nm جذب دارند. امروزه، عادی ترین و مهم ترین رنگ ساز ناخالصی، به ویژه در تمام پلیمرها که حاوی کربن اند، هیدروپراکسیدها یا گروه های پراکسیدی هستند. این اجزا هنگام تولید پلیمر یا شرکت در فرایندهای بعدی با سازوکار مشهور اکسایش خودبه خود Gee، Boland و Norrish

جذب می‌کند، طول موج‌های بلندتری را جذب کنند. بنابراین، از نظر شیمیایی فعال هستند. همچنین، اگر هیدروپراکسیدها وجود نداشته باشند، کمپلکس‌های انتقال بار بین اکسیژن و پلی پروپیلن می‌توانند گروه‌های هیدروپراکسید را به عنوان آغازگر تشکیل داده و در مرحله شروع نوراکسایش نیز نقش مهمی ایفا کنند.

رادیکال‌های کربن تشکیل شده از فرایند نورشیمیایی اولیه می‌توانند به سرعت با اکسیژن ترکیب شوند. رادیکال‌های آلکیل پراکسی (RO_2°) تشکیل شده به این روش نقش کلیدی دارند، به طوری که موجب حذف هیدروژن از پلیمر می‌شوند و رادیکال پلیمر تولید می‌کنند که برای مرحله انتشار و پیش‌رفت لازم است. پس، واکنش‌پذیری پلیمرها فقط تابع ساختار یعنی حذف راحت هیدروژن نیست، بلکه به وسیله انحلال‌پذیری و نفوذ اکسیژن به داخل ساختار نیز معین می‌شود. در پلی‌اولفین‌های نیمه‌بلوری، بخش بلوری پلیمر نسبت به اکسیژن نفوذناپذیرتر است، بنابراین واکنش‌های اکسایش در بخش بی‌شکل بیشتر و سریع‌تر انجام می‌شود [۲۵-۲۷، ۲۹-۳۲].

حین تخریب پلی پروپیلن در مراحل اکسایش بین‌مولکولی و درون‌مولکولی، گروه‌های هیدروپراکسید مجزا و نیز گروه‌های هیدروپراکسید متوالی تشکیل می‌شوند [۱، ۳]. بنابراین، پس از مدت کوتاهی که پلیمر در معرض نور قرار می‌گیرد، رنگ‌سازهای موجود در ساختار پلیمر از نظر نورشیمیایی فعال می‌شوند و ممکن است، مقادیر قابل توجهی هیدروپراکسید تشکیل شود و به دنبال آن تخریب در اثر تجزیه هیدروپراکسیدها آغاز شود.

گسستگی نوع بتا، β (هنگامی که گسستگی زنجیر پلیمر از محل پیوند کربن نوع سوم اتفاق بیفتد) به عنوان واکنش اصلی که باعث کاهش وزن مولکولی پلی پروپیلن می‌شود، قابل توجه است. نتایج پژوهش‌های انجام شده [۳۰] روی کوپلیمر پلی پروپیلن - اتیلن نشان می‌دهد، هنگامی که نمونه در معرض نور UV در 365 nm قرار می‌گیرد، هیچ کتونی تشکیل نمی‌شود. افزون بر این، کتون‌هایی که قبلاً وجود داشته‌اند، نیز از بین می‌روند. این موضوع نمی‌تواند به نورکافت آنها مربوط باشد. زیرا این پدیده در 365 nm رخ نمی‌دهد. هم‌زمان با کاهش غلظت کتون، تشکیل اسیدهای کربوکسیلیک، استرها و پراکسی استرها مشاهده می‌شود. اگر رادیکال‌های آلکوکسی و هیدروکسی تشکیل شده از نورکافت هیدروپراکسیدها با کتون‌ها واکنش دهند، اسیدهای کربوکسیلیک و استرها را تولید می‌کند. بدین‌گونه که کمپلکس تشکیل شده بین گروه هیدروپراکسید و کتون نورکافت می‌شود، کربوکسیلیک اسید و گروه‌های اتری تولید می‌کند و رادیکال‌های هیدروکسی آن دیده نمی‌شود. هنگامی که پیوندهای هیدروژنی بین کتون‌ها و گروه‌های هیدروپراکسید تشکیل

هیدروپراکسید لازم است تا فرایند زنجیری اکسایش خودبه‌خود را شروع کند. در طول موج‌های بلندتر سازوکار تخریب نوری بر اساس رنگ‌سازهای انتقال بار اکسیژن - پلیمر پیش می‌رود که منجر به تشکیل آب و گروه‌های استر می‌شود [۲۸، ۲۹]. در جدول ۲ مهم‌ترین آغازگرهای واکنش‌های تخریب و نوراکسایش نشان داده شده‌اند.

تخریب نوری پلی‌اولفین‌ها

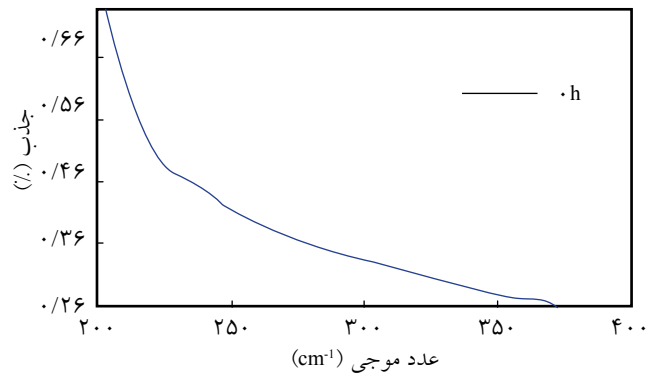
تخریب نوری پلی‌اولفین‌ها در مجاورت باقی‌مانده‌های کاتالیزور، گروه‌های هیدروپراکسید، گروه‌های کربونیل و گروه‌های دارای پیوندهای دوگانه باقی‌مانده در جریان ساخت پلیمر، انجام می‌شود [۳۰-۱]. همه این گروه‌ها، نور UV با طول موج بیش از 290 nm را جذب کرده و در تعدادی از واکنش‌های نورشیمیایی نیز شرکت می‌کنند.

هیدروپراکسیدها و احتمالاً پراکسیدها بازده کوانتومی زیاد (تقریباً ۱) دارند که تجزیه شده و رادیکال آزاد را به وجود می‌آورند. گروه‌های کربونیل قابلیت کمتری در تولید رادیکال آزاد نشان می‌دهند. در واکنش Norrish نوع دوم، ابتدا یک ترکیب حلقوی حاوی پیوند هیدروژنی به وجود می‌آید که این ترکیب به گروه‌های غیراشباع تجزیه و در نهایت کتون‌ها حاصل می‌شوند. محصولات واکنش Norrish نوع دوم ناشی از برش زنجیر است که به عنوان آغازگرهای نوری مؤثر نیستند. واکنش‌های Norrish نوع اول رنگ‌ساز درون مولکول زنجیری با جذب تابش نور گسسته شده و موجب تشکیل رادیکال بزرگ و کوچک می‌شود. این رادیکال‌ها به گاز کربن مونواکسید تبدیل می‌شوند. با توجه به آغاز واکنش‌های نوراکسایش به وسیله گروه‌های کربونیل، گروه‌های کربونیل آلفا و بتای غیراشباع مورد توجه قرار می‌گیرد [۱-۳].

طول عمر اکسیژن یک‌تایی در پلیمرها به اندازه‌ای است که فرصت واکنش با پیوندهای دوگانه را دارد و هیدروپراکسید آلیلی را به وجود می‌آورد. نقش هیدروپراکسیدهای آلیلی در تخریب نوری پلی‌اولفین‌ها مورد بحث است [۱، ۲۶]. تشکیل اکسیژن یک‌تایی با افزایش مقادیر کمی از ترکیبات آروماتیک چندهسته‌ای (نفتالین و آنتراسن) موجود در پلی پروپیلن [۱-۳]، افزایش می‌یابد. این ترکیبات چندهسته‌ای به وسیله کینون‌های به دست آمده از تخریب ضداکسندها یا رنگدانه‌ها به دست می‌آیند.

نتایج پژوهش‌ها نشان می‌دهد [۲۷-۲۹]، کمپلکس‌های انتقال بار بین اکسیژن و پلی پروپیلن می‌توانند نسبت به طول موج‌هایی که پلیمر

پایداری نوری پلی پروپیلن به فرایند جذب امواج الکترومغناطیسی و نورشیمی مربوط است. طبق قانون اول نورشیمی، فقط پرتوی که جذب شود، در تغییر شیمیایی ماده مؤثر است. طیف جذبی فیلم پلی پروپیلن در شکل ۲ نشان داده شده است. انتهای باریکه طیف جذبی در اثر پراکنده شدن نور به وسیله مناطق بلوری در فیلم پلی پروپیلن است و نشانه‌ای از جذب نیست. انرژی‌های کوانتومی امواج با طول موج‌های ۳۰۰ nm تا ۴۰۰ nm که در نور خورشید وجود دارد، می‌تواند پیوندهای شیمیایی را بشکند. اما این طور نیست، چون در ابتدا باید پرتو جذب شود تا واکنش تبدیل شیمیایی رخ دهد.



شکل ۲- طیف جذبی فیلم پلی پروپیلن [۱۴].

می‌شود، انرژی الکترونی از کتون برانگیخته به هیدروپراکسید منتقل می‌شود. در این حالت، کتون‌ها به عنوان حساس کننده برای تجزیه هیدروپراکسیدها عمل می‌کنند. در ضمن، پدیده نوراکسایش در پلی پروپیلن که منجر به تشکیل گروه‌های کربونیل و هیدروپراکسید می‌شود، سبب قطع و پارگی زنجیر (کوتاه شدن زنجیر پلیمری و کاهش وزن مولکولی) یا شبکه‌ای شدن (پیوند مجدد رادیکال‌های تشکیل شده در گسستگی نوع β با یکدیگر و شکننده شدن پلیمر با وجود کم‌نشدن محسوس وزن مولکولی یا حتی افزایش آن) می‌شود که به دنبال آن خواص فیزیکی مواد تغییر می‌یابد.

رنگ‌سازهایی که در اغلب پلی پروپیلن‌های خام وجود دارند [۱، ۲۰-۲۲، ۳۳] کتون‌ها و هیدروپراکسیدها هستند که حاصل فرایندهای انجام شده روی مذاب پلیمری‌اند. در بحث تخریب پلی پروپیلن اکسیژن یک‌تایی اهمیت ویژه‌ای دارد. اکسیژن یک‌تایی با کربن دارای پیوند دوگانه (پیوند غیراشباع کربن - کربن) در زنجیر پلیمر واکنش داده و موجب به وجود آمدن هیدروپراکسید می‌شود. بدیهی است، پلیمرهای حاوی گروه‌های هیدروپراکسید پایداری نوری و گرمایی کمی دارند. غلظت اکسیژن یک‌تایی در هوای معمولی ناچیز است، اما منابع مختلفی می‌توان برای به وجود آمدن آن تصور کرد که عبارت‌اند از: تجزیه آزوئیدها، اختتام رادیکال‌های پراکسی و ترکیبات حلقوی چندهسته‌ای که از فرایندهای احتراق حاصل می‌شوند و در اثر نور طبیعی اکسیژن یک‌تایی تولید می‌کند. برای مثال، آنتراسن می‌تواند طول موج نور UV را جذب کرده و اکسیژن یک‌تایی تولید کند [۱۸، ۱۹].

مراحل واکنش اکسایش در دمای کم را که پژوهشگران ارائه کرده‌اند [۲۷-۳۱] نشان می‌دهد، دو نوع پراکسید در اثر اکسایش در دمای ۵۰°C تا ۹۰°C تشکیل می‌شود. یکی از پراکسیدها به سرعت و دیگری آهسته تجزیه می‌شود که سرعت اکسایش به وسیله گروهی که سریع‌تر تجزیه شده، کنترل می‌شود [۲۹].

عوامل مؤثر بر تخریب نوری پلی پروپیلن

- عوامل مؤثر بر تخریب نوری پلی پروپیلن را می‌توان در دسته‌های متفاوت نوری، محیطی و پلیمری قرار داد. این عوامل به قرار زیرند:
- انواع پلی پروپیلن از نظر ساختار داخلی و روش تولید [۱-۳]،
 - فرایند تبدیل و ساختار فیزیکی محصول مورد استفاده [۱-۳، ۳۳]،
 - پایدارکننده‌ها، رنگدانه‌ها، مواد افزودنی و برهم کنش‌های بین آنها [۱-۳]،
 - عمق نفوذ نور و ابعاد قطعات،
 - تنش هنگام پرتودهی و تغییر شکل‌های موضعی [۱-۳]،
 - شدت و طول موج تابش،
 - دما و رطوبت محیط و
 - آلاینده‌های جوی [۱-۳، ۳۳].

انواع پلی پروپیلن از نظر روش تولید

گرانول پلی پروپیلن به حالت مخلوط شده با انواع پایدارکننده‌های گرمایی و نوری تهیه می‌شود و در اختیار سازندگان الیاف قرار می‌گیرد [۱]. معمولاً هنگام تولید، روش‌های تولید و کاتالیزورهای فلزی به کار رفته متفاوت‌اند. وزن مولکولی و توزیع آن نیز در پلیمرهای تولیدی یکسان نیست. یکی دیگر از خواصی که در پلی پروپیلن‌های ساخته شده توسط تولیدکنندگان مختلف متفاوت است، درجه نظم ساختاری یا مقدار پلی پروپیلن بی‌نظم (پلی پروپیلن بی‌آرایش) است که از نظر پایداری نوری و گرمایی با پلی پروپیلن هم‌آرایش مورد استفاده در تولید الیاف متفاوت است.

شرایط تولید، وجود ناخالصی‌ها هنگام پلیمرشدن و خواص ساختاری روی تخریب نوری و گرمایی پلی پروپیلن اثر می‌گذارد [۳۴]. بنابراین به نظر می‌رسد، مروری کوتاه بر چگونگی و شرایط تولید پلیمر، ناخالصی‌های موجود و ساختارهای مختلف پلی پروپیلن و شناخت این عوامل، مطالعه تخریب را در مراحل مختلف ساده‌تر می‌کند.

پایدارکننده مشخص در هوموپلیمر پلی‌پروپیلن‌ها، کوپلیمر قطعه‌ای و کوپلیمر تصادفی، رفتار متفاوتی را نشان می‌دهد. مقدار پایدارکنندگی آن نیز فرق می‌کند که به ساختار پلیمر ارتباط دارد. سازوکار تخریب (واکنش‌های مختلف نوراکسایش) یا اهمیت نسبی سازوکارهای مختلف با تغییر پارامترهای ساختاری پلیمر، تغییر می‌کند [۳۹، ۴۰].

ساختار فیزیکی پلی‌پروپیلن (آرایش یافتگی، بلورینگی و ضخامت نمونه)

ساختار فیزیکی قطعات یا الیاف تولید شده از پلی‌پروپیلن وابسته به فرایند تبدیل پلیمر به محصول و عوامل مؤثر بر تولید است. این دو موضوع جدا از یکدیگر نیست و یک‌جا بررسی می‌شوند. دما، سرعت و عملیات مکانیکی که روی پلیمر مذاب اعمال می‌شود، سبب اکسایش گرمایی و مکانیکی (پارگی زنجیر در اثر اعمال نیروهای برشی به همراه اکسیژن موجود در محیط موجب اکسایش مکانیکی می‌شود) می‌شوند. انتظار می‌رود این موضوع، مقدار ناخالصی‌هایی را که موجب تخریب می‌شوند، زیاد کند. تبلور، آرایش مولکولی و تاخوردگی‌های مولکول‌های زنجیری که در ارتباط با ساختار فیزیکی پلیمر است نیز بر اکسایش پلیمر اثر دارند [۴۳-۴۱]. آثار این عوامل همه با هم مشخص شده است، اما مشخص نیست که تبلور، آرایش‌یافتگی و تاخوردگی، جداگانه و به‌طور مستقل چه اثری بر تخریب نوری می‌تواند داشته باشد [۴۴].

اکسایش پلیمرهای نیمه‌بلوری از جمله پدیده‌های مهمی است که به‌واسطه پارگی زنجیرها در نواحی بی‌شکل باعث افت شدید خواص مکانیکی می‌شود. روش تولید الیاف پلی‌پروپیلن و نحوه سردکردن محصول در شکل‌گیری، مقدار، اندازه و نوع بلورها بسیار مؤثر است. بلورهای شناخته شده در پلی‌پروپیلن در شرایط متفاوت حاصل می‌شوند [۴۵]. از آنجا که در فرایندهای وابسته به نفوذ، سرعت نفوذ اکسیژن با افزایش نفوذپذیری آن به درون ماده افزایش می‌یابد، انتظار می‌رود اندازه بلورها و بلورینگی آنها از عوامل مؤثر بر تخریب و پایداری پلی‌پروپیلن باشند [۳۶-۳۸].

در مطالعه‌ای که روی اکسایش و تخریب نوری انواع ساختارهای پلی‌پروپیلن انجام شد [۴۶]، نتایج نشان داد، اکسایش پلی‌پروپیلن تک‌آرایش (IPP) از اکسایش پلی‌پروپیلن بی‌آرایش (APP) کمتر است و فرایند اکسایش پلی‌پروپیلن تک‌آرایش همراه با افزایش بلورینگی است. در این پژوهش، ثابت واکنش تشکیل محصولات اصلی واکنش هیدروپراکسیدها (PO_2H)، دی‌آلکیل پراکسید (P_2O_2) و ترکیبات کربونیل (CO) نیز معین شد. مشخص شد افزایش غلظت (PO_2H)، سرعت از بین رفتن رادیکال پراکسید را در پلی‌پروپیلن

پروپیلن که مونومر پلی‌پروپیلن است، گاز هیدروکربن قابل مایع شدن است و در $47^\circ C$ - می‌جوشد. ساختار شیمیایی پلی‌پروپیلن نشان می‌دهد، این پلیمر با نظم‌های فضایی مختلف و واحدهای ساختاری متعدد از مونومر پروپیلن می‌تواند تولید شود [۱].

پلی‌پروپیلن در شکل‌های هم‌آرایش، بی‌آرایش و تک‌آرایش تولید می‌شود. پلی‌پروپیلن تولید شده در شکل تک‌آرایش که ساختار نیمه‌بلوری دارد، برای تولید الیاف با خواص قابل قبول، مناسب است. پلی‌پروپیلن تک‌آرایش که پلیمر شدن آن با کاتالیزورهای زیگلر - ناتا انجام می‌شود، به شکل ساختار تک‌شیب (α)، شش‌وجهی (β) و تری‌کلینیک (γ) بلوری می‌شود. شکل تک‌شیب در دمای محیط مقاوم است. در حالی که شکل شش‌وجهی در شرایط سردکردن تولید می‌شود و به‌راحتی به شکل تک‌شیب تبدیل می‌شود [۳۸-۳۵-۱]. از آنجا که مناطق بلوری مانع جذب نور UV و سبب پراش آن می‌شوند و نیز برخی از افزودنی‌ها یا محصولات نوراکسایش سبب هسته‌گذاری و رشد نوع خاصی از بلورها می‌شوند، مطالعه ساختار بلوری از روش‌های مهم ارزیابی مقدار تخریب نوری است. افزایش زمان تابش نور UV منجر به تغییر مقدار بلورهای نوع α و β می‌شود [۱۴]. این مسئله به نوع افزودنی‌های موجود در پلیمر و شکل ساختاری پلیمر (فیلم، الیاف و مقدار آرایش‌یافتگی) بستگی دارد. به عبارت دیگر، مقدار تخریب نوری در پلیمر حاوی بلورهای نوع α و β متفاوت است. هنگامی که درصد بیشتری از بلورها نوع α باشند، تخریب نوری کمتر مشاهده می‌شود [۱۴].

پلی‌پروپیلن پلیمر هیدروکربنی اشباع شده بلوری است. وجود گروه‌های جانبی متیل در پلی‌پروپیلن اتم‌های نوع سوم را به وجود آورده است. فعالیت اتم‌های هیدروژن در هیدروکربن‌های اشباع به ترتیب زیر افزایش می‌یابد:

هیدروژن نوع سوم < هیدروژن نوع دوم < هیدروژن نوع اول

یعنی احتمال تشکیل رادیکال‌های نوع سوم بیش از دو نوع دیگر است. می‌توان این‌گونه نتیجه‌گیری کرد که هیدروژن نوع سوم مرکز شروع واکنش اکسایش در پلی‌پروپیلن است و اتم کربن نوع سوم نسبت به سایر مناطق زنجیر، حساسیت بیشتری به حمله اکسایشی دارد [۱۴-۱].

در پژوهش‌های انجام شده روی اثر وزن مولکولی و ساختار مولکولی مشخص شد، در نمونه فیلم‌های پایدار نشده پلی‌پروپیلن اثر وزن مولکولی پلیمر از اثر شدت تابش و نوع منبع نوری در طول عمر مفید نمونه‌های پرتو دیده بیشتر است [۱۴]. همچنین، یک

وابسته است [۵۳،۵۴]. در حالت نیمه بلوری امکان دسترسی اکسیژن به مناطق بلوری وجود ندارد. نواحی بلوری، تحرک زنجیرهای پلیمر در نواحی غیر بلوری را کاهش می دهند، یعنی تبلور مانند یک اتصال شیمیایی عمل می کند. مولکول‌هایی که بلورها را در ناحیه بی نظم به یکدیگر متصل می کنند، در فرایند اکسایش گسیخته می شوند. افزون بر تبلور در نمونه‌های ضخیم، تولید رادیکال پلیمر آلکیل در لایه‌های داخلی به دلیل آهستگی نفوذ اکسیژن محدود می شود. ترکیب مجدد رادیکال‌های آلکیل و افزایش پیوندهای جانبی به دلیل کمبود اکسیژن اتفاق می افتد. در این مرحله از تخریب، معمولاً افزایش وزن مولکولی مشاهده می شود. نظرهای متفاوتی درباره چگونگی اثر تبلور و جهت گیری مولکولی بر تخریب در مراجع مختلف وجود داشته است. در مطالعه‌ای [۵۹-۵۳،۳۰] که درباره اثر آرایش یافتگی و تبلور روی تخریب پلیمر انجام شد، نتایج زیر به دست آمده است:

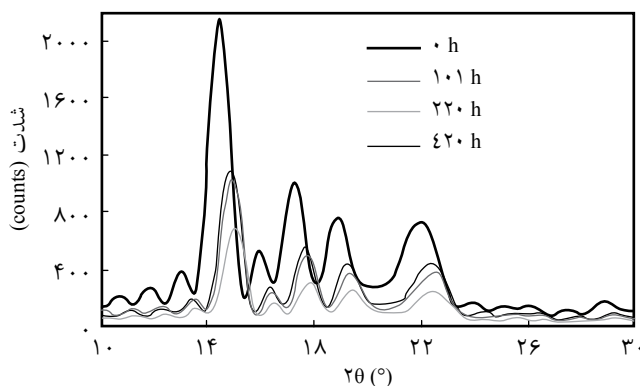
الف- مقدار تبلور عامل اصلی ساختاری بوده که بر تخریب مؤثر است. با افزایش تبلور، سرعت تخریب کاهش می یابد.

ب- خواص مکانیکی نمونه‌ها نه تنها به مقدار تخریب انجام شده در آنها بلکه به ویژگی‌های ساختاری (اندازه گویچه‌ها) وابسته است. زیرا نفوذ اکسیژن به ناحیه بی شکل را معین می کند.

ج- شکل شکاف‌هایی که روی سطح نمونه ظاهر می شد، بستگی به چگونگی و شرایط تولید نمونه دارد. شکاف‌ها معمولاً در نمونه‌های آرایش یافته به شکل طولی در امتداد الیاف و در سایر نمونه‌ها در سطح عمود بر زنجیر پلیمر رخ می داد.

د- همراه با تخریب، تغییر در ماهیت جذب نور زیرقرمز (تشکیل پیک‌های جدید مربوط به گروه‌های اکسایش در طیف FTIR)، کاهش دمای ذوب، وزن مولکولی و خواص مکانیکی ملاحظه شد.

بررسی اثر اعمال کشش با نسبت‌های مختلف هنگام فرایند تولید



شکل ۳- تغییر در الگوی پراش پرتو X در فیلم پلی پروپیلن طی زمان‌های مختلف پرتودهی [۱۴].

پراکسیددار شده کاهش می دهد. بنابراین، افزایش ۲۵۰۰ برابری در غلظت هیدروپراکسید به وجود می آید. مقدار ثابت سرعت پایان از ۱۷۰ به ۵/۳ kg/mol.s می رسد. البته سرعت کاهش هنگامی کمتر می شود که غلظت گروه‌های هیدروپراکسید ۱۶ برابر می شود.

در سه مقاله متوالی [۴۷-۴۹] تغییر خواص مکانیکی و شیمیایی تک‌رشته‌های پلی پروپیلن در اثر نوراکسایش بررسی شد. نتیجه اینکه ازدیاد طول تا پارگی تک‌رشته‌های بسیار آرایش یافته کمتر از تک‌رشته‌های نیمه آرایش یافته و کشیده نشده تحت تأثیر نوراکسایش قرار می گیرد. زیرا، در تک‌رشته‌ها با آرایش مولکولی زیاد چسبندگی جانبی زیادی بین لیفچه‌ها وجود ندارد. در نتیجه، تغییرات و شکاف برداشتن به لایه سطحی رشته محدود می شود. اما، در پژوهشی دیگر [۵۰،۵۱] با بررسی اثر شرایط تولید نتیجه متفاوتی ارائه شد:

الف - فقط غلظت ناخالصی‌های جاذب نور فرابنفش در مرحله شروع اکسایش مؤثرند و مقدار آنها بستگی به شرایط تولید دارد.

ب - فرایند اکسایش با حذف اکسیژن از محل تغذیه پلیمر با تزریق گاز نیتروژن (N_2) در محل فرایند و کاهش دمای تولید، کاهش می یابد.

ج - رادیکال‌های آزاد به علت گسستن مولکول‌های زنجیری در فرایند کشش تولید می شوند که مقدار آنها وقتی سرعت کشش زیاد و دما کم باشد، به بیشترین مقدار می رسد. یعنی در نمونه‌های با آرایش یافتگی بیشتر، پارگی زنجیر بیشتر اتفاق می افتد.

در پژوهشی [۱۴] که روی نوراکسایش رشته‌های کشیده نشده و فیلم پلی پروپیلن انجام شده بود، مشخص شد، عدم اعمال کشش سبب می شود تا ساختار مغزی - پوسته در رشته‌ها تشکیل نشود. بنابراین، شکل و جهت ترک‌های ایجاد شده در نمونه‌های فیلم و رشته مشابه بود. اما، مقدار گروه‌های هیدروپراکسید در نمونه‌های رشته نسبت به نمونه‌های فیلم بیشتر است و برای نمونه‌های رشته کامل و نیمه کشیده شده پلی پروپیلن نیز خیلی بیشتر از مقادیر گزارش شده پیشین [۴۷] است. مقدار کشش اعمال شده به رشته‌های تولیدی سبب تغییر آرایش یافتگی و در پی آن نفوذ اکسیژن به درون پلیمر می شود. در پژوهشی دیگر [۵۲] با استفاده از تابش گاما زنجیرهای جانبی استیلن را روی پلی پروپیلن قرار دادند. طول عمر نمونه‌های تولید شده به این روش زیر لامپ UV-C در مقایسه با پلیمر معمولی با وجود استحکام زیاد مذاب، خیلی کمتر است و گسستگی زنجیر بسیار شدیدتر اتفاق می افتد. زیرا، در این شرایط گسستگی نوع β در رادیکال‌های آلکوکسی منجر به تشکیل هیدروپراکسیدها و کاهش خواص مکانیکی پلیمر می شود.

تخریب نوراکسایشی پلی پروپیلن به نفوذ اکسیژن به درون نمونه

پایدارکننده‌ای هستند که با سازوکار شکستن زنجیر عمل می‌کنند. همان‌طور که گفته شد، اکثر تخریب‌ها ماهیت رادیکالی دارند و اکسیژن یک‌تایی در سامانه‌های رادیکالی فعال است، گروه‌های هیدروپراکسید به دلیل تجزیه رادیکالی سبب پیش‌رفت تخریب پلیمر می‌شوند. همچنین، یون‌های فلزی تجزیه گروه‌های هیدروپراکسید را حتی در دمای 0°C انجام می‌دهند. پس باید از موادی که بتوانند با درشت‌رادیکال‌ها واکنش داده و رادیکال‌ها را بگیرند، استفاده کرد تا با سازوکار جذب و ربایش (حذف به شکل غیررادیکالی) رادیکال‌های مختلف تشکیل شده حین تخریب پلیمر، از پیش‌روی تخریب جلوگیری کنند [۱-۳].

اثر بیشتر تجزیه‌گرهای هیدروپراکسید و رباینده‌های رادیکال‌های تولید شده برای پایداری پلیمر در فرایند اکسایش گرمایی است. به همین دلیل، تجزیه‌گرهای هیدروپراکسید به عنوان پایدارکننده‌های ثانویه شناخته شده‌اند [۷۲].

مهم‌ترین گروه پایدارکننده‌ها شامل جاذب‌های UV، فرونشاندنده‌های انرژی (energy quenchers)، رباینده‌های رادیکال‌های آزاد و تجزیه‌گرهای هیدروپراکسید هستند. هیدروکسی بنزوفنون‌ها و هیدروکسی بنزوتری‌آزول‌ها از جمله مهم‌ترین جاذب‌های UV به‌شمار می‌آیند. پیوند هیدروژنی گروه ارتوهیدروکسی اثر مهمی بر خواص نورشیمیایی و در نهایت روی خواص پایدارکنندگی آنها دارد. فرونشاندنده‌ها پایدارکننده‌های نوری هستند که قابلیت گرفتن انرژی جذب شده به‌وسیله رنگ‌سازهای موجود در پلیمر را دارند و بدین ترتیب از تخریب جلوگیری می‌کنند. هیدروپراکسیدها نقش معین‌کننده‌ای در تخریب نوری پلیمر دارند. بنابراین، امکان محافظت پلیمر به‌واسطه تجزیه هیدروپراکسیدهای تشکیل شده به‌وسیله کمپلکس‌های فلزی ترکیبات شامل سولفور از قبیل دی‌آکیل دی‌تیوکاربامات، دی‌آکیل دی‌تیو فسفات و تیوبیس فنولات میسر شده است [۷۳].

در واکنش‌های پایدارسازی نوری پلیمر به‌وسیله پایدارکننده‌ها و ضداکسنده‌ها برای جذب رادیکال‌های ایجاد شده در واکنش‌های نوراکسایش و گرمایی پلی‌پروپیلن، رنگدانه‌های مدنظر نیز باید بتوانند به گونه‌ای از پیش‌رفت واکنش‌های اکسایش جلوگیری کنند، در این حالت پدیده هم‌افزایی مشاهده می‌شود. اگر رنگدانه‌ها با پایدارکننده‌ها ترکیب شوند و کمپلکس تشکیل دهند، عملاً کارایی آنها را کاهش می‌دهد و پدیده پادکرداری (antagonism) مشاهده می‌شود [۷۴-۷۷].

شرط وجود اثر مضاعف در مخلوط پایدارکننده‌ها با معادله (۱) مشخص می‌شود [۷۸]:

الیاف پلی‌پروپیلن در تخریب و نوراکسایش [۵۳،۵۵] نشان داد، کاهش تحرک قطعه‌های زنجیر در ناحیه بی‌شکل در الیاف با نسبت کشش زیاد، به دلیل تبدیل ساختار گویچه به لیفچه اثر پایدارکنندگی دارد و مقدار محصولات اکسایش را کاهش می‌دهد.

پژوهشی که روی اثر ضخامت نمونه‌های پلی‌پروپیلن در نوراکسایش پلی‌پروپیلن [۶۳-۶۰] انجام شد، نشان می‌دهد که اولاً مقدار تخریب در لایه‌های مختلف از نمونه‌های مورد آزمون متفاوت است. ثانیاً مقدار گسستگی‌های زنجیر یا پیوندهای عرضی در ضخامت‌های مختلف از نمونه‌های تخریب شده فرق دارد. همچنین، ساختار بلوری پلی‌پروپیلن در اثر پرتودهی تغییر می‌کند. شکل ۳ تغییر ساختار بلوری فیلم پلی‌پروپیلن را در زمان‌های مختلف پرتودهی نشان می‌دهد.

بررسی‌های انجام شده حاکی از آن است که مقدار تخریب شیمیایی عملاً به شرایط اکسایش از جمله نوع تخریب، دما، غلظت اکسیژن و ساختار مولکولی پلیمر بستگی دارد.

اثر پایدارکننده‌ها، رنگدانه‌ها، مواد افزودنی و برهم‌کنش‌های بین آنها بر فرایند تخریب پایدارکننده‌ها

پایدارکردن پلی‌پروپیلن طی آماده‌سازی پلیمر برای فراورش و طول مصرف با استفاده از پایدارکننده‌ها، موضوع پژوهش نسبتاً گسترده‌ای است. در سال‌های اخیر، تعداد قابل توجهی مقاله و کتاب درباره آنها منتشر شده است که گویای کوشش مستمر در ارائه یک پایدارکننده ارزان، مؤثر و کارآمد است [۶۹-۶۴، ۳-۱].

پایدارکننده‌های نوری که برای جلوگیری از تخریب نوری پلی‌پروپیلن استفاده می‌شوند، در واکنش‌های آغاز نقش بسزایی دارند [۷۰، ۷۱]، آنها می‌توانند به یکی از دو روش زیر واکنش‌های آغازی را به تأخیر بیندازند:

- کاهش سرعت آغاز (به تأخیر انداختن) و
- غیرفعال کردن محل‌های برانگیخته.

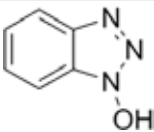
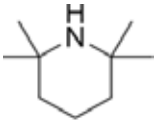
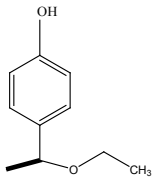
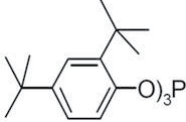
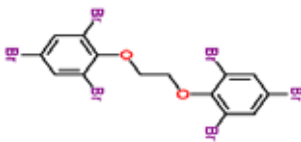
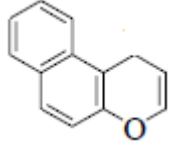
گروه اول را "بازدارنده" می‌نامند که شامل پایدارکننده‌هایی هستند که باید بتوانند پرتوهای فرابنفش را زودتر از پلیمر جذب کنند یا انرژی جذب شده به‌وسیله پلیمر را از پلیمر گرفته و به شکل غیرمضر نظیر نور فلئورسانس یا فسفرسانس که پلیمر آنها را جذب نمی‌کند، آزاد کنند یا اینکه به شکل پودرهایی برای پوشش و محافظت پلیمر به کار روند (تیتان اکسید) تا مانع جذب پرتوهای مضر شوند [۱-۳].

گروه دوم که سرعت پیش‌روی را کاهش می‌دهند، سامانه‌های

خواص مختلف مانند جذب اکسیژن، زمان القا و خواص مکانیکی پلیمر متفاوت است و غالباً در آزمایش‌ها فقط به یک ویژگی توجه می‌شود.

گروه بسیار معروف پایدارکننده‌های نوری آمینی ممانعت شده (hindered amine light stabilizer, HALS) از ماده شیمیایی با نام ۶،۶،۲،۲-تترامتیل پی‌پیریدین تولید شده‌اند. تاکنون بیش از ۸۰۰ نوع آمین ممانعت شده ثبت شده است که به سه نوع پلیمری، با وزن مولکولی زیاد و کم دسته‌بندی می‌شوند. فقط آمین‌هایی که به شکل رادیکال پایدار تترامتیل پی‌پیرونیوکسی (نیتروکسی) باشند، به شکل پایدارکننده‌های نوری مؤثر عمل می‌کنند. پی‌پیریدین‌های بازدارنده با رنگدانه‌های رنگی سازگاری بسیار خوبی دارند، اما در رنگدانه‌های سفید به‌ویژه رنگدانه‌های تیتانیم اکسید (TiO₂) پوشش داده نشده، پایدارسازی با مشکل مواجه می‌شود. همچنین، کارایی این دسته از پایدارکننده‌ها در مقایسه با سایر پایدارکننده‌ها و افزودنی‌ها

جدول ۳- ساختار شیمیایی برخی از پایدارکننده‌ها [۱۴].

نام ماده شیمیایی	ساختار شیمیایی
۱- هیدروکسی بنزوتری‌آزول	
۶،۶،۲،۲-تری‌متیل پی‌پیریدین	
هیدروکسی بنزوات	
Irgafos 168	
۲،۱- بیس (۲، ۴، ۶-تری‌بروموفنوکسی) اتان	
نفتو (β-۲،۱) پیران	

$$\{(t_{AB}-1)/[t_A-t] + (t_B-t)\} > 1 \quad (1)$$

در این معادله، t_{AB} زمان مقدار معینی تغییر در خاصیتی مشخص، وقتی پایدارکننده‌های A و B با هم به کار برده شده باشند. t_A و t_B زمان مقدار معینی تغییر در خاصیتی مشخص وقتی پایدارکننده‌های B و A به تنهایی به کار رفته باشند. t زمان مقدار معینی تغییر در خاصیتی مشخص وقتی هیچ یک از پایدارکننده‌های A و B استفاده نشده باشند. این معادله را به شکل ساده شده زیر نیز بیان کرده‌اند.

اگر دو جزء A و B با نیمه عمر t_A و t_B با یکدیگر مخلوط شوند و نیمه عمر ماده مخلوط به شکل معادله (۲) تعریف شود [۷۸]:

$$(t_{AB}) = \frac{t_A + t_B}{2} \quad (2)$$

اگر $t_{AB} > \frac{t_A + t_B}{2}$ در مخلوط اثر هم‌افزایی دارند.

اگر $t_{AB} < \frac{t_A + t_B}{2}$ در مخلوط اثر پادکرداری دارند.

هنگام انتخاب اجزای مخلوط از پایدارکننده‌ها، عوامل زیر را باید مورد توجه قرار داد [۸]:

- ۱- وزن مولکولی افزودنی، ضریب نفوذ، ضریب انتشار و فرایت آن،
- ۲- ساختار شیمیایی و مولکولی افزودنی (گروه‌های فعال برای تشکیل پیوند)،
- ۳- سطح فعال و حجم افزودنی،
- ۴- نحوه تولید پلی پروپیلن و شکل نمونه مورد آزمون،
- ۵- ساختار مولکولی و پلیمری انواع پلی پروپیلن‌ها،
- ۶- نوع کاربرد مدنظر از پلی پروپیلن،
- ۷- نحوه ترکیب افزودنی‌ها و وجود افزودنی‌هایی غیر از پایدارکننده‌ها و
- ۸- شرایط نوردی و گرمایی.

پلیمر پایدار نشده باید بتواند در مراحل کاربرد، قالب‌گیری، فرایندهای تولید و انبارداری پایدار بماند. تخریب پلیمر زمانی است که واکنش‌های تخریب شروع شده و پیش‌روی کنند. پس باید پلیمر را برای جلوگیری از شروع و پیش‌روی واکنش‌های تخریب پایدار کرد. در سال ۱۹۵۷، اولین پایدارکننده تجاری به نام Tinuvin OP توسط شرکت Ciba Geigy [۷۱] تولید و به بازار عرضه شد. این شرکت علاوه بر تولید پایدارکننده، مخلوط‌های چندتایی از آنها را نیز عرضه کرده است. زیرا، پیروی نکردن خواص مجموع دو افزودنی از قانون ساده مخلوط‌ها منجر به اثر هم‌افزایی یا پادکرداری می‌شود (به دلیل برهم‌کنش‌های مختلف). رابطه بین مقدار افزودنی و اثر آنها بر پایدارسازی به روش تجربی مشخص می‌شود. اثر مضاعف برای

اهمیت بیشتری دارد. چگونگی ترکیب انواع افزودنی‌ها و برهم‌کنش آنها در پلی‌اولفین بسیار مؤثر است.

در اکسایش گرمایی پلی‌پروپیلن تک‌آرایش که محتوی ترکیبی از پایدارکننده‌های نوع آمینی HALS، پودر تالک (پرکننده) و آبی فتالوسیانین بود، مشاهده شد [۹۶] که در نمونه‌های مزبور نسبت به پلی‌پروپیلن تک‌آرایش بدون پایدارکننده، تخریب بیشتری رخ داده است. دلیل تخریب بیشتر این گونه توجیه شده که مقدار زیادی از پایدارکننده به‌وسیله رنگدانه و ماده پرکننده مورد استفاده، جذب می‌شود که اثر پایدارکننده استفاده شده را کاهش می‌دهد. تشکیل نیتروژن اکسید در تخریب نوری پلیمر بیانگر کارایی HALS در فرایند پایدارسازی است. واکنش *NOP با PC(O)OO سریع‌تر از رادیکال پراکسی آلکیل است.

رنگدانه‌ها

در پژوهشی‌هایی که طی سال‌های ۲۰۰۷-۱۹۷۵ روی ترکیبات مختلف از پایدارکننده‌ها به همراه مواد افزودنی استفاده شده در پلیمر و رنگدانه‌ها انجام شد، نتایج قابل توجهی به‌دست آمده است [۱۰۷-۱۰۱، ۳-۱]. با توجه به نوع کاربرد نهایی انواع مختلفی از مواد افزودنی به کار گرفته می‌شود. همچنین، شرایط تولید پلیمر و محصول نهایی متفاوت است. از این رو، پژوهشگران مخلوط‌های بسیاری را مطالعه کرده‌اند. مواد افزودنی نیز انواع ضداکسنده‌ها و کاتالیزورهای استفاده شده در تولید، مواد پرکننده و رنگدانه‌ها هستند. در بیشتر پژوهش‌های انجام شده در زمینه برهم‌کنش‌های افزایشی یا کاهش‌ی بین رنگدانه‌ها و پایدارکننده‌ها، تیتانیم اکسید و دوده با ساختار شیمیایی متفاوت در اولویت بوده است.

به‌طور کلی، رنگدانه‌ها در تمام پلیمرها انحلال‌ناپذیرند و رنگ با پراکنش ذرات رنگدانه (محدوده اندازه ذرات رنگدانه‌ها $1-0.1 \mu\text{m}$) در سرتاسر پلیمر حاصل می‌شود. معمولاً این مواد در محصول نهایی، کدری ایجاد می‌کنند که مقدار کدری سامانه به اختلاف بین ضریب شکست ذرات رنگدانه با پلیمر وابسته است [۱۰۳، ۱۰۲].

به‌کارگیری رنگدانه در مذاب پلیمر بر خواص محصول نهایی اثر می‌گذارد. تغییر خواص ساختاری الیاف به دلیل وجود رنگدانه‌ها از جمله درجه بلورینگی، نوع و اندازه بلورها، ظرفیت، تجمع رنگدانه‌ها، توزیع نایکنواخت آنها و تغییر خواص مکانیکی از عوامل بسیار مهم و معین‌کننده پیش‌روی یا کنترل واکنش‌های نوراکسایش‌اند [۱۱۲-۱۰۸].

نوع رنگدانه می‌تواند بر پایداری نوری الیاف پلی‌پروپیلن اثر بگذارد. مطالعات پیشین نشان می‌دهد، رنگدانه‌های خاصی می‌توانند با تولید رادیکال آزاد، به مقدار قابل ملاحظه‌ای ثبات نوری الیاف و

نیز موضوع مورد پژوهش بسیاری از دانشمندان بوده است که فقط تعدادی از آنها در اینجا ذکر می‌شود [۸۶-۷۹].

برای اینکه پلی‌پروپیلن در دمای زیاد فرایندهای شکل‌دهی پایدار باشد، به آن ضداکسنده افزوده می‌شود. معمولاً اغلب این ضداکسنده‌ها نوع فنولی‌اند. گاهی اوقات برهم‌کنش‌های ناخواسته بین ضداکسنده‌های فنولی و پایدارکننده‌های نوری منجر به کاهش بازده پایدارسازی پایدارکننده‌های نوری می‌شود [۸۷].

جاذب‌های نور UV نوع هیدروکسی بنزوفنون با ساختار ۲-هیدروکسی بنزوفنون، با توجه به ساختار شیمیایی می‌توانند با جذب نور UV، واکنش‌های نوراکسایش را به تأخیر بیندازند یا آنها را حساس کنند [۹۰-۸۸]. در پژوهشی که روی اثر افزودنی‌ها در واکنش‌های نوراکسایش پلی‌پروپیلن انجام شده بود [۱۶] مشخص شد، سایر افزودنی‌ها که دارای ساختار شیمیایی مشابه با ۲-هیدروکسی بنزوفنون هستند، می‌توانند به عنوان جاذب UV عمل کنند. ساختار شیمیایی پایدارکننده‌های ذکر شده در جدول ۳ آمده است.

ضداکسنده‌ها و پایدارکننده‌هایی با ساختار شیمیایی غیر از ترکیبات فنولی یا آمینی و هیدروکسی بنزوفنون نیز در واکنش‌های نوراکسایش پلی‌پروپیلن مورد توجه قرار گرفته و کارایی آنها به تنهایی یا با وجود سایر پایدارکننده‌ها ارزیابی شده است [۹۷-۹۱]. افزودنی‌های ضداکسنده اولیه نظیر فنول‌های بازدارنده و ضداکسنده‌های ثانویه نظیر فسفات‌ها که در پلی‌پروپیلن استفاده می‌شوند، به دلیل وجود کربن‌های نوع سوم در پلی‌پروپیلن اثر بهتری را بر افزایش طول عمر نمونه‌های در معرض تابش نشان می‌دهند [۹۸].

در بررسی نقش پایدارسازی پایدارکننده نوری Tinuvin 770 در غلظت‌های مختلف و وجود رنگدانه‌های آلی با ساختار شیمیایی و ترکیب درصد متفاوت مشخص شد، اثر محافظتی پایدارکننده وابسته به غلظت پایدارکننده و رنگدانه و نیز نوع رنگدانه مصرفی (نوع روتیل یا آنتاز) تغییر می‌کند [۹۹]. برخی از پژوهشگران اظهار می‌دارند، پایدارکننده‌های نوری نوع Tinuvin 770 HALS به تنهایی برای الیاف (PP) مناسب نیستند (احتمالاً به دلیل وزن مولکولی کم آنها و وجود در سطح پلیمر) [۸۹، ۱۰۰].

Gugumus [۷۶-۳۹، ۴۰، ۷۴] در پژوهش‌هایی که روی اثرهای مختلف پایدارکننده‌های نوری نوع آمین‌های ممانعت شده (HALS) در پلی‌پروپیلن انجام داده است، به این نتیجه رسید، ترکیب پایدارکننده‌های نوری HALS با وزن‌های مولکولی کم و زیاد اثر افزایشی بیشتری را نسبت به ترکیب چند HALS با وزن مولکولی کم نشان می‌دهند. وی این پدیده را به اثر نفوذ سریع پایدارکننده با وزن مولکولی کم به سطح نمونه نسبت داده است که وجود پایدارکننده

تکرار شده‌های حاوی رنگدانه را کاهش دهند. اگر رنگدانه مصرفی ثبات کافی در برابر نور نداشته باشد، موجب می‌شود تا پلیمر نیز پایداری مطلوبی در برابر نور نداشته باشد. در چنین مواردی باید مقدار پایدارکننده مصرفی برای پلیمر را افزایش داد یا اینکه پایداری رنگدانه را با روش‌های مختلف بهبود بخشید. لازم است از سامانه پایدارسازی چندعاملی (جاذب‌های UV، ضد اکسندها و پایدارکننده‌های نوری) استفاده کرد تا بتوان تغییر رنگ را به حداقل رساند و عمر مفید پلیمر را افزایش داد [۱۱۵-۱۱۳، ۱۴].

از سوی دیگر، برخی از رنگدانه‌ها می‌توانند پایداری در برابر UV را با جذب نور، انعکاس و پخش آن افزایش دهند که بدین ترتیب موجب افزایش عمر مفید کالا می‌شوند. زمانی که سامانه پلیمری محتوی رنگدانه‌ها در معرض نور قرار می‌گیرد، مواد رنگزا دست‌خوش تخریب نوری و گرمایی می‌شوند. در اثر این تخریب، مواد مزبور از حالت رنگی به ماده بی‌رنگ تبدیل می‌شوند. افزون بر این، مواد رنگزا در موقعیتی قرار می‌گیرند که باعث تخریب پلی پروپیلن در معرض نور و گرما می‌شوند. البته رنگدانه‌هایی هم هستند که عمل تخریب پلیمرها را کند می‌کنند. اغلب رنگدانه‌های غیرآلی، فعالیت کاتالیزوری قابل توجهی روی پایداری پلی پروپیلن دارند، درحالی‌که برخی رنگدانه‌های آلی به عنوان تسریع‌کننده تخریب پلی پروپیلن شناخته می‌شوند. زیرا این رنگدانه‌ها در مجاورت نور، رادیکال آزاد تولید می‌کنند و باعث تخریب زنجیر پلیمر می‌شوند. قلع اکسید و به‌ویژه دوده، به دلیل داشتن خاصیت صاف کردن فوق‌العاده، الیاف را از تخریب نوری محافظت می‌کنند [۱۱۷، ۱۱۶].

اوزلمیر در کتابی که Ahmed [۱] نگارش کرده است، جزئیاتی را درباره اثر رنگدانه روی پایداری نوری و گرمایی پلی پروپیلن پایدار شده مطرح کرد. به‌طور مثال، هیچ یک از رنگدانه‌های به‌کار گرفته شده در ارزیابی، پایداری گرمایی پلی پروپیلن را در مجاورت ضد اکسنده فنولی بهبود نمی‌بخشند. در بسیاری از موارد، رنگدانه‌ها در پلی پروپیلن پایدار شده (محتوی پایدارکننده) باعث افت دوام پایداری می‌شوند. این مسئله به برهم‌کنش‌های بین رنگدانه‌ها و پایدارکننده‌ها، مثل جذب پایدارکننده به وسیله رنگدانه برمی‌گردد که اثر آن بیشتر از تخریب پراکسیدی زنجیرهاست.

مطالعه‌ای که روی اثر رنگدانه و پایدارکننده در پایداری نوری تکرار شده‌های پلی پروپیلن انجام شده [۱۱۸] نشان داد، رفتار پایدارکننده‌های مختلف، غلظت و نیز وزن مولکولی پایدارکننده‌ها در فرایند پایدارسازی بسیار مهم است. بازده پایدارسازی پایدارکننده‌های نوری با وزن مولکولی کم، که تمایل به مهاجرت در آنها زیاد است، با اصلاح گرمایی کاهش می‌یابد.

Allen [۷۸، ۸۷] در مطالعه روی اثر افزودنی‌ها در پایداری نوری پلی پروپیلن اثرهای متفاوت (اثر افزایشی یا کاهش) را در پایداری پلی پروپیلن ملاحظه کرد. کارایی ضد اکسنده‌های فنولی و پایدارکننده‌های نوری HALS که در پلی پروپیلن به‌کار می‌روند، در مجاورت رنگدانه‌های تیتانیم اکسید تغییر می‌یابد. همچنین، وی برهم‌کنش‌های مختلف نوراکسایش و گرمایی فیلم‌های پلی پروپیلن محتوی رنگدانه تیتانیم اکسید را همراه با پایدارکننده‌های مختلف بررسی و ملاحظه کرد، طی نوراکسایش، پایدارکننده‌های HALS نوع پلیمری (زنجیر مولکولی پایدارکننده پلیمری است) اثر بهتری به عنوان ضد اکسنده گرمایی نسبت به HALS نوع غیر پلیمری دارند. استفاده از نانوذرات تیتانیم اکسید سبب افزایش مقاومت گرمایی پلی پروپیلن می‌شود. افزایش غلظت نانوذرات تیتانیم اکسید سبب کاهش محصولات اکسایش در طیف IR شد [۱۰۴].

برخی رنگدانه‌های آلی [۱۰۲، ۱۰۱، ۱۴] ممکن است، روی پایداری نوری HALS اثر منفی داشته باشند. برای بهبود اثر پایدارسازی می‌توان از ترکیب یک HALS و یک جاذب UV از نوع بنزوتتری‌آزول استفاده کرد. در این حالت نه تنها پایدارسازی بهتر می‌شود، بلکه بی‌ثباتی رنگ (photofading) به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد.

عملیات تثبیت گرمایی که پس از مذاب‌ریسی الیاف پلی پروپیلن انجام می‌شود، می‌تواند بر مقاومت الیاف در برابر نور اثرگذار باشد. در پژوهشی روی الیاف پایدار نشده حاوی رنگدانه [۱۰۶]، عملیات تثبیت گرمایی در 120°C به مدت ۲۰ min انجام شد. نتایج نشان داد، پس از عملیات تثبیت گرمایی، وجود رنگدانه‌های بر پایه فتالوسیانین، کوئین آکریدون و دی‌آزو می‌تواند موجب تسریع تخریب الیاف پلی پروپیلن در برابر UV شوند. اما اگر الیاف پلی پروپیلن حاوی ترکیب HALS تحت عملیات تثبیت گرمایی یکنواخت قرار گیرند، در برابر UV پایدار خواهند بود.

مقدار رنگدانه‌های مصرفی در صنعت برای پلی پروپیلن حدود ۷۵٪ رنگدانه‌های غیرآلی و حدود ۲۵٪ رنگدانه‌های آلی هستند. از رنگدانه‌های غیرآلی حدود ۷۰٪ به تیتانیم اکسید و از رنگدانه‌های آلی ۲۰٪ به دوده اختصاص دارد [۱۰۳، ۱۰۲]. مقدار بسیار کمی از رنگدانه‌ها نیز برای پلی پروپیلن استفاده می‌شود. رنگدانه‌هایی با ثبات نوری کم تخریب نوری شدیدتری را در پلیمر ایجاد می‌کنند [۲۹]. رنگدانه‌های غیرآلی تا به امروز پایدارترین نوع برای مصارف بیرونی و فرایند گرمایی‌اند. گرچه استثناهایی نیز وجود دارد که به‌طور عمده ترکیبات مختلفی از یک یا مخلوطی از اکسیدها، سولفیدها، سولفات‌ها، کرومات‌ها، مولیبدات‌ها، سیلیکات‌ها و آلومینات‌های فلزی هستند. رنگدانه‌های سفید بر پایه اکسیدهای تیتانیم (نوع روتیل) بیشترین

برخی دیگر از رنگدانه‌ها، منجر به ایجاد پیوندهای عرضی در سامانه پلیمر می‌شوند که باز هم بر خواص فیزیکی پلیمر اثر دارد. کم‌دوامی رنگ در اثر نور (phototendering)، زمانی که رنگ یا پلیمر گسستگی ساختار مولکولی پلیمر را حساس یا تسریع می‌کند، اتفاق می‌افتد. حالت برانگیخته در اثر نور فعال شده به وسیله اکسیژن حالت پایه فرو نشانده شده و اکسیژن یک تایی حاصل می‌شود. این مسئله خود سبب پیش‌برد واکنش‌های زنجیری اکسایش پلیمر، تشکیل گروه‌های هیدروپراکسی و کربونیل شده و در نهایت منجر به گسستن زنجیر پلیمر می‌شود. اغلب رنگ‌های زرد و نارنجی و نیز تعدادی از آبی‌ها و قرمزها دچار کم‌دوامی (tendering) می‌شوند. البته برخی از زردها و نارنجی‌ها هم دچار کم‌دوامی و بی‌ثباتی نشده و در برابر نور پایدارند (nontendering) [۱۰۲، ۱۱۵].

گرانروی پلی پروپیلن در مجاورت رنگدانه‌های از نوع فتالوسیانین آبی، دوده (کربن سیاه) و تیتانیوم اکسید افزایش می‌یابد، اما با قرمز BR و نارنجی GL کاهش می‌یابد [۱۱۳]. دلیل آن احتمالاً به خاصیت هسته‌گذاری متفاوت رنگدانه‌ها برمی‌گردد. مثلاً رنگدانه فتالوسیانین که هسته‌گذار β است، سبب افزایش دمای ذوب و بزرگ‌تر شدن اندازه بلورها در پلی پروپیلن می‌شود [۱۰۹، ۱۱۰].

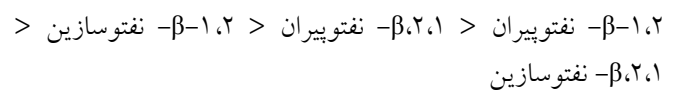
در فیلم‌های نازک اغلب رنگدانه‌ها خاصیت محافظتی کمی دارند. اندازه ذره و غلظت آن در پخش شدن رنگ در بستر پلیمر و در نتیجه غربالگری نور اثر می‌گذارد. برای مثال اندازه بهینه $25-15 \mu\text{m}$ در غلظت $2-5\%$ وزنی - وزنی خاصیت پایدارسازی نوری دارد. غلظت بیشتر رنگدانه می‌تواند اثر منفی بر خواص پلیمر داشته باشد. درجه پایدارسازی رنگدانه‌ها در پلیمرهای مختلف به دلیل تفاوت در طیف جذبی پلیمرها فرق دارد [۱۰۳].

دوده به دلیل داشتن خواص ویژه می‌تواند به تنهایی برای پایدارسازی پلیمر به کار رود، درحالی‌که سایر رنگدانه‌ها هم به ضداکسنده و هم به پایدارکننده نوری نیاز دارند. ضداکسنده نوع فنولی مقاومت پلیمر را در برابر تخریب نوری در مجاورت رنگدانه‌های کادمیم زرد، نارنجی، قرمز و فتالوسیانین آبی و قرمز افزایش می‌دهد [۸۷، ۱۰۱، ۱۰۳، ۱۲۲]. برای جلوگیری از فعالیت نورکاتالیزوری رنگدانه‌های غیرمعدنی، استفاده از پایدارکننده‌ای به نام بتا - هیدروکسی بنزوات (با نام تجاری سیازرب) توصیه شده است [۱۲۳].

در نتیجه گیری کلی نمی‌توان توضیح ساده‌ای را برای برهم‌کنش‌های ناخواسته بین پلیمر و رنگدانه بیان کرد. زیرا رنگدانه‌های آلی اغلب ساختار پیچیده‌ای دارند. در این رنگدانه‌ها در اثر تابش ممکن است، واکنش‌های ایزومر شدن، نظم‌گیری مجدد نوری، نوراکسایش و واکنش‌های کاهش نوری رخ دهد. به دلیل این پیچیدگی‌های ساختاری و

مصرف را دارند. نوع آنتاز حساس‌کننده نوری شناخته شده است [۲]. رنگدانه‌های مختلف سفیدرنگ رفتار متفاوتی در برابر جذب یا انعکاس نور UV نشان می‌دهند. مثلاً منگنز اکسید و باریوم سولفات در محدوده $400-300 \text{ nm}$ قابلیت زیادی برای انعکاس UV دارند، درحالی‌که مقدار انعکاس برای روی اکسید و تیتانیوم اکسید کمتر است [۹۶، ۹۷، ۱۱۹، ۱۲۰]. از رنگدانه‌های سفید نظیر TiO_2 ، ZnO یا CaCO_3 که در سامانه‌های پلیمری خشی یا قلیایی ضعیف پایدارند، به عنوان حساس‌کننده یا پایدارکننده نوری استفاده می‌شود. استفاده از نانوذرات سیلیکات به‌ویژه وقتی اصلاح سطحی روی آن انجام شده باشد، کارایی سایر ضداکسنده‌ها را افزایش می‌دهد که در این حالت پایداری نوری پلیمر افزایش می‌یابد [۱۲۱].

رنگزهای نوررنگ سبب افزایش طول عمر پلی پروپیلن می‌شوند. پارامترهای سرعت واکنش‌های نوررنگی، شدت و توزیع طیفی منبع تابش و تغییر رنگ پس از طولانی شدن اثر تابش UV می‌تواند به عنوان شناساگر وضعیت پلیمر محتوی رنگزای نوررنگ به کار گرفته شود. ترتیب اثرگذاری ساختار شیمیایی رنگزا به شکل زیر است [۱۱۴]:



رنگدانه زرد کادمیم و رنگدانه‌های قرمز از پایدارکننده‌های نوری خوب‌اند [۵]. اگرچه سایر پژوهشگران [۱۰۸، ۱۱۱] نظر مخالف دارند. اختلاف نظر بین نتایج پژوهش‌های مختلف می‌تواند ناشی از تفاوت در تاریخچه ساخت رنگدانه‌ها، درصد مصرف رنگدانه یا سامانه پایدارکننده موجود در پلیمر باشد.

اندازه ذرات رنگدانه یا افزودنی‌ها و نحوه پراکنش آنها در بستر پلیمر در آثار محافظتی آنها در برابر تابش نور بسیار مهم است. Allen [۱۰۲] در پژوهشی اثر ابعاد و چگونگی توزیع ذرات رنگدانه را در تخریب و پایدارسازی پلی پروپیلن بررسی کرده است. معمولاً تجمع رنگ خاصیت ثابت بهتری نسبت به رنگ‌های کاملاً پخش شده دارد. رنگ‌هایی که در پلیمرهایی با درصد ناحیه بی‌شکل بیشتر استفاده می‌شوند، ثابت نوری بهتری نسبت به پلیمرهای بلوری‌تر دارند. تجمع رنگ اثر پوششی (screening) دارد، یعنی به عنوان پوشش مانع ورود نور به درون پلیمر می‌شود. با افزایش غلظت رنگ، اثر پوششی بیشتر می‌شود.

سازوکار کاهش مقاومت رنگ در برابر نور به ساختار و ماهیت شیمیایی - فیزیکی پلیمر بستگی دارد. رنگدانه یا پلیمر در موقعیت برانگیخته، واکنش‌هایی را طی می‌کند که منجر به کاهش وزن مولکولی پلیمر می‌شود. این واکنش‌ها گسستگی زنجیر نام دارد.

بازی کند [۱۲۵، ۱۲۹].

Rabello در پژوهش خود [۱۲۴] نشان داد، وقتی عوامل هسته‌زا مانند پودر تالک در پلی پروپیلن به کار می‌روند، پایداری آن در هوا به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. این پژوهش به منظور کاهش عمر پلی پروپیلن مانند لوازم یک‌بار مصرف برای جلوگیری از آلودگی محیط‌زیست انجام شده است.

مواد بازدارنده شعله

گاهی اوقات لازم است، پلی پروپیلن در برخی مصارف دارای ایمنی زیادی باشد. بنابراین، در این شرایط افزودنی‌هایی با عنوان بازدارنده شعله نقش مهمی ایفا می‌کنند. این خاصیت برای کف‌پوش‌ها در ساختمان‌های پر رفت و آمد و نیز برای منسوجات مصرفی در اتومبیل‌ها و هواپیما از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. برای این منظور از مواد بازدارنده شعله استفاده می‌کنند. اغلب بازدارنده‌های شعله در فاز جامد ماده در حال سوختن فعال هستند و برخی از آنها نیز در فاز گاز فعالیت دارند. برخی از این مواد به زنجیر پلیمر می‌چسبند و برخی دیگر به عنوان افزودنی به پلیمر اضافه می‌شوند. افزون بر این، به دلیل محدودیت‌ها و مقررات استفاده از بازدارنده‌های شعله، امروزه تقاضا برای محصولات حاوی برم نظیر ۲،۱- بیس (۲،۴،۶- تریس برموفنوکسی) اتان افزایش یافته است [۱۲۹، ۱۳۰]. به کارگیری مواد بازدارنده شعله حاوی هالوژن بر عملکرد پایدارکننده‌های نوری اثر منفی می‌گذارد. استفاده از ترکیبات HALS به همراه بازدارنده‌های شعله در فرمول‌بندی الیاف پلی پروپیلن مشکل‌ساز است.

برهم‌کنش ترکیبات HALS به همراه بازدارنده‌های شعله، بر پایه هالوژن می‌تواند منجر به غیرفعال شدن HALS شود. تجزیه مواد بازدارنده شعله هالوژنی به دلیل زیادبودن بیش از حد دمای فراورش و قرارگیری در معرض نور UV و در ادامه حذف هیدروژن از پلیمر به وسیله رادیکال‌های هالوژن، منجر به تشکیل اسیدهای معدنی می‌شود. این اسیدها با HALS واکنش می‌دهند و فرایندهای زدایش رادیکال آزاد را مختل می‌کند. اسیدها می‌توانند از تجزیه یا آبکافت بازدارنده شعله بر پایه فسفات نیز تشکیل شوند [۱۳۱-۱۳۳] رادیکال‌های برومین نیز می‌توانند به روش مشابه و به‌طور مستقیم با آمین ممانعت شده واکنش داده و نمک غیرفعال تشکیل دهند. کاهش حفاظت در برابر UV به همراه وجود مقادیر قابل ملاحظه‌ای از رادیکال آزاد منجر به تخریب سریع و کاهش خواص فیزیکی پلیمر، می‌شود. هنگامی که ترکیبات برم‌دار به عنوان بازدارنده آتش استفاده شود، مقدار HALS بیشتری مورد نیاز است. زیرا کارایی پایدارکننده‌های از نوع HALS در مجاورت ناخالصی‌های اسیدی نظیر HBr کاهش

رفتار رنگدانه، اثر آن بر پایداری نوری پلیمر به سادگی قابل توضیح نیست [۱۱۴]. به‌طور خلاصه، اثرهای رنگدانه در الیاف پلی پروپیلن یا نحوه مشارکت آنها در کاربرد به شرح زیر است [۱۰۸-۱۰۱، ۲، ۳]:

- ۱- جاذب نور،
- ۲- انتشاردهنده نور،
- ۳- همکاری در نوراکسایش به عنوان ناخالصی و مکانی برای شروع واکنش‌های تخریب،
- ۴- اثر سوء بر خواص الیاف،
- ۵- اثر در ریسندگی، خروج از الیاف هنگام اعمال کشش، اثر بر فرایند خنک‌کردن الیاف با هوا،
- ۶- تخریب در اکسترودر،
- ۷- تجمع در اکسترودر و عدم پخش هماهنگ در سطح لیف،
- ۸- ترکیب با کاتالیزورهای فلزی، ضد اکسندرها و پایدارکننده‌های نوری،
- ۹- اثرپذیری از شرایط تولید الیاف،
- ۱۰- افزایش پایداری انبارداری کالا،
- ۱۱- تقویت‌کننده و
- ۱۲- بهبود خواص جریان مذاب و فرایند بعدی.

مواد هسته‌زا و پرکننده

از رایج‌ترین روش‌ها برای اصلاح ساختار پلیمر و شکل‌شناسی آن استفاده از مواد هسته‌زا و پرکننده است. از پرکننده‌های مختلف در فرمول‌بندی الیاف پلی پروپیلن استفاده می‌شود. برخی از پرکننده‌های متداول عبارت‌اند از: تالک، کلسیم کربنات، دوده و میکا که هر یک خواص ویژه‌ای به محصول می‌دهند [۱۲۹-۱۲۴، ۳]. با افزودن حدود ۱٪ وزنی از این ترکیبات می‌توان سرعت هسته‌گذاری در مذاب پلیمر را افزایش داد. معمولاً وجود این هسته‌زاها و پرکننده‌ها موجب کاهش پایداری کالا در برابر نور می‌شود. علت این کاهش می‌تواند ماهیت فیزیکی یا شیمیایی داشته باشد. در حالت جذب پایدارکننده‌ها روی سطح مواد پرکننده، کارایی آنها کاهش می‌یابد. این اثر به‌ویژه در پرکننده‌هایی با مساحت سطح زیاد مثل کلسیم کربنات، دوده و نیز سیلیکات‌ها مشاهده می‌شود. اگر پایدارکننده‌ها بی‌حرکت شوند، نمی‌توانند وظیفه خود یعنی حفاظت از پلیمر را به‌خوبی انجام دهند. معمولاً با افزایش مقدار پایدارکننده تا حد کافی می‌توان بر اثر منفی پرکننده غلبه کرد.

تالک حاوی ناخالصی‌هایی بر پایه آهن است که تجزیه هیدروپراکسیدها را تسریع می‌کند و واکنش شاخه‌دار شدن را سرعت می‌بخشد. این ماده می‌تواند طی تخریب نوری نقش رنگ‌ساز را

می‌یابد [۹۱].

جذب گروه‌های متیل، متناسب با زمان می‌شود) به دست آمده است. مشاهده شد، سرعت اکسایش با جذر شدت تابش تغییر می‌کند. در پژوهشی که روی اثر طول موج تابش بر تخریب نوری فیلم‌های پلی‌پروپیلن فاقد پایدارکننده نوری انجام شده بود [۱۴۸] معلوم شد، با تغییر طول موج تابش و به همراه آن تغییر در شدت تابش انرژی، واکنش‌های تخریب تغییر می‌کند که در هر یک محصولات اکسایش متفاوت‌اند. واکنش‌های نوراکسایش زیر منبع نور فرابنفش با طول موج کوتاه منجر به تشکیل گروه‌های کربونیل و هیدروپراکسید می‌شود. درحالی‌که طول موج‌های بلندتر، کمپلکس‌های انتقال بار را بیشتر تولید می‌کند. در پژوهش دیگری گزارش شده است [۱۴۹]، متغیرهای مؤثر در نتایج پرتودهی عبارت از شرایط و روش پرتودهی، روش آزمون خواص فیزیکی، تغییرات پارچه (فیلم یا نخ) و ضخامت‌اند. متغیرهای اصلی پرتودهی شامل طول مدت پرتودهی، طول موج و شدت نور استفاده شده هستند.

در پژوهشی [۱۴۶] با استفاده از صافی‌های مختلف مقدار و شدت پرتو خروجی از لامپ‌های مختلف UV تغییر داده شد که نتایج متفاوت از نوراکسایش فیلم‌های پلی‌پروپیلن در هر شرایط حاصل شد.

عمق نفوذ و ابعاد

مطالعات انجام شده توسط پژوهشگران مختلف نشان می‌دهد، پدیده تخریب نوری در شروع به شکل پدیده‌ای سطحی است [۱۵۵-۱۵۰]. این موضوع با اندازه‌گیری شدت تخریب در لایه‌های متفاوت و محصولات اکسایشی ناشی از تخریب و اندازه‌گیری خواص مکانیکی و دینامیکی مشخص شده است. ناخالصی‌ها که آغاز اکسایش را آسان می‌سازند، طی تبلور پلیمر در نواحی بی‌نظم جای می‌گیرند. این مسئله سبب سرعت زیاد واکنش‌های آغاز در فاز بی‌نظم می‌شود. پایدارکننده‌ها نیز که به پلیمر اضافه می‌شوند، در ناحیه بی‌نظم جای می‌گیرند.

در آزمون‌های فیلم و الیاف پلی‌پروپیلن با تابش UV [۶۱، ۶۰] ملاحظه شد که:

- ۱- ضخامت فیلم روند سینتیکی نوراکسایش را معین می‌کند.
- ۲- تخریب از چند مرحله تشکیل شده است، در مرحله اول تخریب اثری بر خواص مکانیکی ندارد. در مرحله دوم با گذشتن زمان انرژی شکاف برداشتن کاهش یافته و با افزایش ترک‌های سطحی استحکام نمونه‌ها کاهش می‌یابد و در مرحله سوم کاهش شدید استحکام ادامه می‌یابد.

در پژوهشی [۶۱] مقدار گروه‌های اکسایش کربونیل در دو نمونه فیلم پلی‌پروپیلن پایدار شده و نشده براساس عمق نفوذ در

به عنوان یک اصل، بازدارنده‌های شعله آلیفاتیک هالوژن‌دار در مقایسه با ترکیبات آروماتیک پایداری بیشتری در برابر پرتو UV دارند. مواد بازدارنده شعله آروماتیک قابلیت زیادی برای جذب پرتو UV دارند. قرارگیری کالا در برابر پرتو UV موجب می‌شود تا بازدارنده شعله در اثر نور شکسته شده و رادیکال‌های هیدروژن آزاد شود. رادیکال‌های هالوژن، یک هیدروژن از پلیمر جدا می‌کنند و در نتیجه شکستن زنجیر پلیمر با ایجاد اتصالات عرضی به همراه کاهش سریع خواص فیزیکی پلیمر حتمی خواهد بود [۱۲۹]. با استفاده از جذب‌های UV تا اندازه‌ای سرعت آزادسازی هالوژن و مقدار تولید اسید کاهش می‌یابد که در عین حال بهبود عملکرد نیز حداقل می‌شود. در پژوهشی [۱۴] مشخص شد، کارایی رنگدانه‌های آلی محتوی هالوژن نیز مانند بازدارنده‌های شعله در ترکیب با پایدارکننده‌های نوری نوع HALS کاهش می‌یابد.

از لحاظ تجاری ابتدا مواد ضدآتش فاقد هالوژن و نیز پایدارکننده در برابر UV برای الیاف پلی‌پروپیلن عرضه شدند. این مواد بر پایه N-آلکوکسی (NOR HALS) هستند. عملکرد این مواد در پایداری نوری مانند آمین‌های ممانعت شده با وزن مولکولی زیاد است که برای منسوجات بی‌بافت و الیاف پلی‌پروپیلن از آنها استفاده می‌شود. کاربرد این دسته از منسوجات بی‌بافت در صنعت ساختمان است [۹۱]. کارایی پایدارکننده‌های نوری نوع HALS در محیط‌های با ناخالصی‌های اسیدی که قبلاً شرح داده شد، تضعیف می‌شود، در حالی که این مشکل با استفاده از NOR HALS برطرف می‌شود.

انتخاب ترکیب مناسبی از بازدارنده شعله به همراه جاذب UV اهمیت زیادی دارد، زیرا احتمال تشکیل ترک سطحی و از بین رفتن رنگ هنگام قرارگرفتن الیاف در محیط بیرون وجود دارد. بازدارنده‌های شعله آروماتیک و آلیفاتیک متداول به همراه ترکیبات HALS متداول قابلیت حفظ جلای سطح را برای یک دوره زمانی قابل ملاحظه ندارند و در اثر تغییر جلای لیف در اثر تابش، سطح پلیمر گچ مانند شده و ترک در آن تشکیل می‌شود [۱۳۱، ۱۳۰].

شدت و طول موج پرتو تابش

شدت و طول موج پرتو نور تابشی بر پلی‌پروپیلن مطابق با قوانین نورشیمیایی بر خواص مکانیکی و تشکیل محصولات حاصل از اکسایش مؤثر است. این اثر با پژوهش‌های متفاوت [۱۴۹-۱۳۴] نشان داده شده است. در آزمونی با نور چندرنگ با طول موج بیش از ۳۰۰ nm [۱۴۳] رابطه خطی بین عکس شدت نور و زمان القا (زمانی که افزایش جذب در 1712 cm^{-1} در طیف زیرقرمز مربوط به

آثار کشش در تخریب کمتر است. زیرا، رادیکال‌های آزاد حاصل با گسستگی زنجیر اصلی طی کشش با اکسیژن واکنش داده و گروه‌های رنگ‌ساز اکسایش را به وجود می‌آورند. محصول شاخص اکسایش پس از اعمال کشش گروه‌های هیدروپراکسید هستند. با تخریب نوری تسریع شده مقدار هیدروپراکسیدی که تشکیل می‌شود، در مقایسه با تکرشته پایدار شده مشابه و کشیده نشده قابل ملاحظه است. در شکل ۴ عمق ترک‌های حاصل از نوراکسایش لیف پلی پروپیلن تحت تنش و آزاد بر حسب زمان اکسایش، نشان داده شده است. با اعمال تنش در مدت زمان کمتر، ترک‌ها پیش‌رفت بیشتری را نشان می‌دهند. این مسئله اثر یکسان تنش و گرما را بر تخریب گرمایی پلی پروپیلن تأیید می‌کند.

اثر تنش بر سرعت اکسایش فیلم‌های پلی اتیلن و پلی پروپیلن با اوزون [۱۶۴] نیز بررسی شده و به‌طور تجربی مشخص شد، سرعت اکسایش فیلم‌های پلی اتیلن و پلی پروپیلن با اوزون در اثر تنش مکانیکی افزایش می‌یابد. این موضوع به افزایش واکنش پذیری پلی پروپیلن تحت نیرو نسبت داده شد. تنش مکانیکی به‌کار گرفته شده روی نوسان گرمایی اثر می‌کند و منجر به پارگی پیوندهای شیمیایی و شکل‌گیری ترک‌ها می‌شود. البته به‌کارگیری تنش هنگام نوردهی سبب کاهش عمر مفید پلیمر می‌شود. رابطه تنش به‌کار رفته و تغییر خواص پلیمر طبق معادله (۳) است [۱۶۷]:

$$r = r_0 e^{U_0 - \gamma \alpha / KT} \quad (3)$$

که در این معادله، r عمر مفید پلیمر تحت بار، γ تنش مکانیکی به‌کار گرفته شده، T دمای مطلق، r_0 دوره نوسانات گرمایی اتم‌ها، U_0 انرژی گسستگی یک پیوند درون اتمی، K ثابت بولتزمن و α ضریب تنش اضافی در پیوند گسسته است.

در پژوهشی دیگر [۱۶۳] اثر تنش بر نوراکسایش نخ‌های BCF پلی پروپیلن که محتوی رنگدانه‌ها و پایدارکننده‌های متفاوتی بودند، بررسی و این نتایج حاصل شد: اولاً نمونه‌های تحت تنش سریع‌تر تخریب شده و مقدار تخریب نیز در آنها بیشتر بوده است، ثانیاً نوع رنگدانه استفاده شده در روند فرایند تخریب نمونه‌های تحت تنش اثر می‌گذارد.

دما هنگام تابش

در مطالعه‌ای [۱۶۸-۱۶۹] اثر دما بر تخریب گرمایی پلی پروپیلن بررسی و مشخص شد که وجود گرما تخریب پلی پروپیلن را سرعت می‌بخشد. کاهش در انرژی فعال‌سازی ظاهری پیوندها منجر به

زمان‌های مختلف اکسایش اندازه‌گیری شد. در نمونه پایدار شده در لایه سطحی افزایشی در مقدار گروه‌های کربونیل ملاحظه شد. اما با افزایش عمق نمونه، مقدار گروه‌های کربونیل کاهش یافت. این مسئله حاکی از نقش پایدارکننده و عدم دسترسی اکسیژن به لایه‌های داخلی است. افزایش گروه‌های اکسایش در لایه‌های نزدیک سطح به دلیل مصرف بیشتر اکسیژن به‌وسیله پایدارکننده بود. اما، در نمونه پایدار نشده مقدار گروه‌های کربونیل در لایه‌های داخلی زیادتر بود. در پژوهشی دیگر [۱۴] مشخص شد، عملکرد رنگدانه‌ها در فرایند پرتودهی در نمونه‌های فیلم و الیاف پلی پروپیلن متفاوت است. ضخامت نمونه‌های فیلم و ظرافت الیاف و همچنین اختلاف نمونه‌های فیلم و الیاف در ویژگی‌های ساختاری نتایج متفاوتی را حاصل می‌کند.

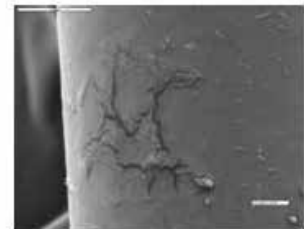
نیرو هنگام پرتودهی (جذب پرتو)

در بحث تخریب پلی پروپیلن، اثر تنش بر فرایند تخریب نوراکسایشی آن نیز مورد توجه قرار گرفته است [۱۶۶-۱۵۶]. کاربرد تنش مکانیکی تخریب پلیمر را تسریع می‌کند، زیرا سبب تغییر شکل شناسی پلیمر می‌شود. تنش علاوه بر تغییر در ساختار بلوری موجب به‌وجود آمدن رادیکال‌های آزاد و تغییر در سرعت نفوذ اکسیژن می‌شود [۱۵۹]. پژوهشگران مختلف، الیاف و فیلم پلی پروپیلن را هنگام پرتودهی به‌ویژه تحت تنش قرار داده و اثر تنش را بر تخریب و سرعت آن بررسی کرده‌اند. همچنین، محصولاتی که در شرایط مصرف تحت تنش و پرتو بوده‌اند، مطالعه شده است. ملاحظه شد [۱۵۵]، در پارچه پلی پروپیلنی (روکش صندلی اتومبیل) که تحت تأثیر نور خورشید بودند، در بخش‌های تاخورده و خم شده که زیر تنش قرار داشتند، تخریب بیشتری انجام شده است.

در پژوهش دیگری [۱۶۱] نیز مشاهده شده است که در نوراکسایش پلی پروپیلن زیر کشش هنگامی که اکسیژن از محیط خارج می‌شود،



(ب)



(الف)

شکل ۴- تشکیل ترک در: (الف) لیف پلی پروپیلن کشیده نشده و ۳۲۰ h پرتو دیده زیر لامپ زنون [۱۴] و (ب) لیف کاملاً کشیده شده پرتو دیده زیر لامپ UV با طول موج ۲۵۴ nm [۱۴۲].

گازهای آلاینده هوا رو به افزایش است. بنابراین، الیاف پلی‌پروپیلن در این هوا پایداری خود را سریع‌تر از دست می‌دهند. به همین علت، اثر اوزون بر تخریب الیاف پلی‌پروپیلن به هنگام قرار گرفتن در شرایط محیطی مورد توجه قرار گرفته است [۱۸۲-۱۸۰]. در آزمون‌ها، اثر اوزون به دلیل فعالیت بیشتر آن نسبت به اکسیژن و وجود آن در اتمسفر شهرهای صنعتی بررسی شده است. برای ارزیابی اثر اوزون روی الیاف پلی‌پروپیلن مقدار تغییر رنگ و زردی نمونه‌ها و خواص مکانیکی کششی و خمشی بررسی شد. نتایج به‌دست آمده به شرح زیر است:

الف - در شرایط جوی مانند شرایط شهرهای صنعتی الیاف پلی‌پروپیلن سریع‌تر اکسید می‌شوند.

ب - گروه‌های هیدروپراکسید پلی‌پروپیلن را سفیدتر می‌کنند، اما در نهایت افزایش گروه‌های کربونیل موجب زردی الیاف می‌شود.

ج - در اثر آلاینده‌های هوا سطح نمونه‌ها زبر و خشن شده و شکاف‌های سطحی به‌وجود می‌آید که موجب نفوذ بیشتر اوزون می‌شوند.

د - مقاومت پیچشی الیاف کاهش یافته، الیاف شکننده شده و در نهایت استحکام کششی آنها کاهش می‌یابد.

ه - تغییرات ایجاد شده از نظر ساختاری سبب کاهش عمر مفید محصولات می‌شود که شدت نور فرابنفش در این تغییرات نیز عامل مهمی است.

با توجه به اهمیت موضوع، پژوهش‌های زیادی در این باره انجام نشده است. در شهرهای مختلف نوع آلاینده‌ها و اثر آنها بر فرایند تخریب متفاوت است که برای بررسی آنها نیاز به مطالعه در این زمینه است.

روش‌های ارزیابی تخریب نوری پلی‌پروپیلن

تغییراتی که حین تخریب نوری اتفاق می‌افتد، را می‌توان به دو گروه فیزیکی و شیمیایی تقسیم کرد [۱۸۶-۱۸۳]:

روش شیمیایی: کاهش وزن مولکولی، تغییر توزیع وزن مولکولی، تبلور، انعطاف‌پذیری زنجیر، تغییر دمای ذوب و روش فیزیکی: استحکام کششی، ازدیاد طول تا پارگی، کاهش جلا و خوردگی سطح [۱۸۷، ۱۲].

در اثر تخریب، تغییر در ساختار شیمیایی پلیمر به‌وجود می‌آید که به شکل‌های مختلف ظاهر می‌شود. اگر تخریب پیش‌روی زیادی داشته باشد، کل ساختار پلیمر تغییر می‌یابد. اینکه کدام تغییر اهمیت

تسریع در تشکیل ترک‌ها می‌شود. نمونه‌ها در شرایط تابش یکسان با افزایش دمای محیط، محصولات اکسایش بیشتری تولید می‌کنند [۱۷۶]. واکنش‌های اکسایش گرمایی نیز مشابه واکنش‌های زنجیری نوراکسایش پلی‌پروپیلن است که قبلاً توضیح داده شد. وجود گرما سبب تولید رادیکال آزاد شده و واکنش‌های اکسایش را پیش می‌برد. اثر دما بر نوراکسایش فیلم پلی‌پروپیلن با در نظر گرفتن معادلات سینتیکی واکنش مورد توجه قرار گرفته است [۱۷۶] و تخریب کلی نمونه را می‌توان با استفاده از معادله‌های آرنیوس تخمین زد.

در مطالعه‌ای مشابه [۱۷۸] نمونه‌های پلی‌پروپیلن در دماهای مختلف به مدت ۵۰ هفته زیر تابش قرار گرفتند. سپس، وابستگی شکل‌گیری ترک‌ها به زمان تابش به کمک معادله‌های آرنیوس محاسبه شد. برای به‌دست آوردن زمان تشکیل ترک در شرایط محیطی مختلف دخالت دادن اثر شرایط محیط مثل رطوبت، معادله آرنیوس را پیچیده می‌کند. طبق معادله (۴) فرض شد، در ساده‌ترین حالت ثابت سرعت واکنش (r) به دما (T) و شدت نور (I) بستگی دارد [۱۸۶-۱۷۸]:

$$r = KI^{\alpha} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

که در آن، I شدت تابش، R ثابت گازها و E، α و K مقادیر ثابت در محدوده تغییرات معمول دما و شدت نور است.

مقایسه نتایج حاصل از آزمون‌هایی که در فرقی (۵۰، ۶۰ و ۷۰°C) یا زیر نور فلئوئورسانس (۴۰، ۵۵ و ۷۰°C) انجام شد، نشان داد که وزن نمونه‌ها در نوراکسایش و اکسایش گرمایی ابتدا افزایش (اضافه‌شدن اکسیژن به مجموعه) و پس از زمان معینی که بستگی به دما دارد، کاهش می‌یابد (به دلیل خروج گازهای فرار). سرعت افزایش گروه‌های کربونیل و هیدروکسیل نیز پس از زمان معینی افزایش شدید داشت. مقایسه نتایج تجربی با نظری نشان می‌دهد، شروع تخریب با گروه‌های ROOH است و با استفاده از مدل حلقه بسته، می‌توان پیروی نکردن از معادله آرنیوس و وابستگی سرعت اکسایش ظاهری را به دما توضیح داد [۱۷۹]. در این مدل پارافین‌های حلقوی به عنوان مدلی از پلی‌اولفین‌های اشباع شده در نظر گرفته شده‌اند. نسبت ثابت سرعت برای واکنش عضو α حلقه و سیکلوهاگزان (۶ kJ/K) با یک پذیرنده هیدروژن در نظر گرفته شده است.

آلاینده‌های جوی

ترکیبات آروماتیک، گازهای ناشی از صنایع مختلف، ترکیبات فلزی موجود در جو و نیز غلظت اوزون جو در اثر فرایندهای نورشیمیایی

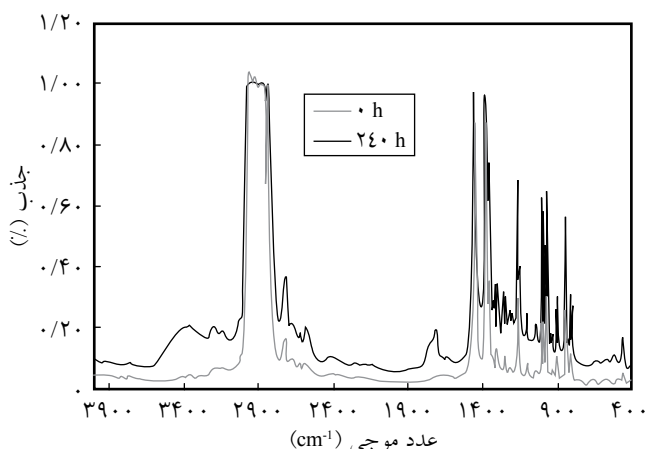
جدول ۴- روش های ارزیابی تخریب پلیمرها [۱۴].

تعیین درصد تخریب	اندازه گیری خواص	
	شیمیایی	فیزیکی
اندازه گیری کاهش وزن LSC تعیین مقدار CO ₂ (زیست تخریب پذیری)	شناسایی محصولات تخریب با GC، GCMS، MALDI-TOF، LC و HPLC	بررسی سطح با SEM و ESCA
	تغییرات وزن مولکولی با GPC (SEC) و گرانروی سنجی	
تجزیه دینامیکی مکانیکی (DMA)	تغییر در گروه های اکسایش در طیف سنجی زیر قرمز، طیف سنجی فرابنفش، نورفوسفورسانس و نورتایی شیمیایی	مطالعه شکل شناسی با SEM TEM
	رادیکال ها و یون ها، ESR و نورشیمی	
	تغییرات شیمیایی با DSC، XRD و TGA	

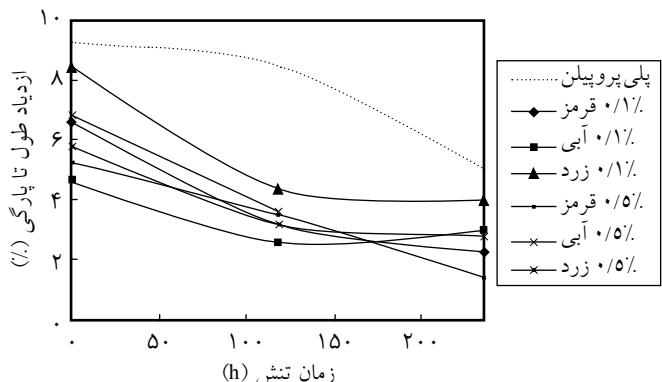
از نظر شیمیایی تشکیل گروه های اکسایش نظیر کربونیل و هیدروپراکسید نمایانگر مقدار تخریب است. اندازه گیری گروه های هیدروپراکسید به روش های متفاوت نظیر تیت کردن گروه های OOH یا اندازه گیری جذب گروه های کربونیل و هیدروپراکسید از طیف های زیر قرمز امکان پذیر است [۱۸۶-۱۸۳]. در شکل ۶ افزایش مقدار گروه های کربونیل و هیدروپراکسید در اثر نوراکسایش نشان داده شده است. افزون بر روش طیف سنجی زیر قرمز، روش نورشیمی نیز برای اندازه گیری غلظت گروه های هیدروپراکسید کارآمد به کار می رود. این روش نسبت به روش های FTIR یا ESR ساده تر و ارزان تر است. شدت نور از شیمی حاصل از تابش نور معادل مربع تعداد درشت رادیکال های آزاد پراکسی طی تابش است [۲۹]. همچنین، تشکیل ترک که منجر به کاهش خواص مکانیکی پلی پروپیلن می شود، در اثر نوراکسایش، جمع شدگی سطحی و

بیشتری دارد، به نوع پلیمر، شکل فیزیکی و افزودنی های موجود در آن بستگی دارد. جدول ۴ انواع تخریب پلیمر و روش های ارزیابی آنها را نشان می دهد.

تغییر خواص مکانیکی پلیمر مهم ترین عامل در تعیین مقدار تخریب است. در این شرایط ازدیاد طول و نیرو تا پارگی در اثر نوراکسایش تغییر می کند. زمان کاهش خواص تا ۵۰٪ خواص اولیه، زمان القا نام دارد که معمولاً برای سنجش مقدار تخریب و کاهش خواص مکانیکی به کار می رود. همچنین، M_w و M_n و نیز توزیع آنها طی واکنش های نوراکسایش تغییر می کند که بیانگر مقدار تخریب و پارگی زنجیرهای مولکولی است. رنگ نگاری ژل تراوایی (GPC) از کارآمدترین روش ها برای سنجش این مقادیر است [۱۳۴، ۳-۱]. خواص مکانیکی نیز یک ویژگی مناسب در ارزیابی مقدار تخریب پلیمر است. شکل ۵ کاهش ازدیاد طول تا پارگی فیلم های مختلف پلی پروپیلن را در زمان های مختلف اکسایش نشان می دهد [۱۸۲].



شکل ۶- طیف FTIR برای نمونه پیش و پس از پرتو دهی به مدت ۲۴۰ h، تغییرات در محدوده جذب گروه های کربونیل و هیدروپراکسید [۱۴].



شکل ۵- ازدیاد طول تا پارگی فیلم های پلی پروپیلن محتوی رنگدانه در زمان های مختلف پرتو دهی (اکسایش) [۱۴].

- ۱۶- مطالعات میکروسکوپی و ارزیابی ترک‌های سطحی با SEM [۲۱۳، ۲۱۲، ۲۰۴، ۱۹۳] و
 ۱۷- روش‌های نور رسانی و ریزموج [۱۸۶-۱۸۴].

نتیجه گیری

شرایط تولید مثل دما، سرعت و عملیات مکانیکی، وجود ناخالصی‌ها هنگام پلیمرشدن و خواص ساختاری پلیمر روی تخریب نوری و گرمایی پلی پروپیلن اثر می‌گذارند. مقدار تبلور، نوع بلورها، آرایش مولکولی، ظرافت و تاخوردگی‌های مولکول‌های زنجیری که در ارتباط با ساختار فیزیکی پلیمر است، بر اکسایش پلیمر اثر دارند. با افزایش تبلور و آرایش یافتگی سرعت تخریب کاهش می‌یابد. وجود گرما، آلودگی‌های جوی یا نیرو و تنش عامل مؤثر در تسریع واکنش‌های نوراکسایش در پلیمر است. همچنین، شدت و طول موج پرتو نورتابشی مطابق با قوانین نورشیمیایی بر خواص مکانیکی و تشکیل محصولات حاصل از اکسایش مؤثر است. افزودنی‌های موجود در پلیمر به دلیل برهم‌کنش‌هایی که با یکدیگر دارند، اثر متفاوتی بر تخریب یا پایدارسازی پلیمر نشان می‌دهند که برای نتیجه بهتر از پایدارسازی معمولاً مجموعه‌ای از پایدارکننده‌ها استفاده می‌شود. استفاده از رنگدانه‌ها در تولید الیاف اجتناب‌ناپذیر است و به دلیل اثر غلظت و اندازه ذرات رنگدانه و نیز وجود برهم‌کنش بین رنگدانه و سایر افزودنی‌ها باید به دقت انجام شود. البته ویژگی‌های محصول و شرایط مصرف نیز در انتخاب مجموعه پایدارکننده‌ها مؤثر است. همراه با تخریب، تغییر در ماهیت جذب نور زیرقرمز به دلیل تشکیل گروه‌های اکسایش، کاهش دمای ذوب و وزن مولکولی و تضعیف خواص مکانیکی به وجود می‌آید. برای مطالعه فرایند اکسایش و تخریب در پلیمر و بررسی آثار آن، تغییرات حاصل را به دو گروه تغییرات فیزیکی و شیمیایی (ساختاری و خواص پلیمر) دسته‌بندی می‌کنند.

قدردانی

از حمایت‌های قطب علمی هویت‌یابی‌های نوین در نساجی که انجام برخی از آزمون‌ها و پژوهش‌های مربوط به مقاله حاضر را تسهیل کردند، تشکر و قدردانی می‌شود.

پاره‌شدن زنجیرهای مولکولی اتفاق می‌افتد [۱۹۰-۱۸۸]. در شکل ۴ تشکیل ترک و پیش‌روی آن در اثر اکسایش در فیلم و الیاف پلی پروپیلن نشان داده شد.

مطالعه تغییرات ساختاری با روش‌های طیف‌سنجی فرابنفش (UV)، طیف‌سنجی زیرقرمز (IR)، پراش پرتو X (X-Ray)، طیف‌سنجی انتشاریون (ISS)، طیف‌سنجی جرمی یون ثانویه (IMS) و تجزیه تحلیل انرژی نفوذی پرتو X (EDXA) و مطالعه تغییرات خواص پلیمر نیز با اندازه‌گیری‌های دینامیکی، کششی، ضربه‌ای، سختی، شاخص جریان مذاب، مدول، رنگ و خواص الکتریکی انجام می‌شود.

تعدادی از آزمون‌ها و تجهیزاتی که پژوهشگران [۱۹۳-۱۸۴] استفاده کرده‌اند، عبارت‌اند از:

- ۱- آزمون‌های جریان هوا [۱۹۶-۱۹۴].
- ۲- آزمون‌های پایداری فرایند، زمان دادن در دستگاه‌های تسریع‌کننده، قابلیت شست‌وشو، احتراق خودبه‌خود و از بین رفتن درخشندگی [۱۹۹-۱۹۷، ۱۸۹].
- ۳- اندازه‌گیری شدت نور ایجاد شده در واکنش‌های شیمیایی [۲۰۰].
- ۴- طیف‌سنجی نورصوتی، FTIR و ATIR [۲۰۰].
- ۵- طیف‌سنجی تشدید چرخش الکترون و طیف‌سنجی الکترونی برای تجزیه شیمیایی [۲۰۰].
- ۶- روش‌های تجزیه‌ای برای تعیین گروه‌های هیدروپراکسید [۲۰۱].
- ۷- مطالعه سینتیک اکسایش با استفاده از سنجش مصرف اکسیژن [۲۰۳-۲۰۱].
- ۸- اندازه‌گیری فرونشانی اکسیژن یک‌تایی از رابرن (rubrene).
- ۹- استفاده از مواد رادیواکتیو.
- ۱۰- تعیین گسستگی مولکول زنجیر [۲۰۵، ۲۰۴].
- ۱۱- روش‌های اندازه‌گیری تخریب گرمایی درجا [۲۰۶].
- ۱۱-۱ روش پایا با اندازه‌گیری وزن نمونه در حالت هم‌دما و هم‌فشار [۱۹۰].
- ۱۱-۲ روش‌های اندازه‌گیری انرژی مانند گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) و تجزیه گرمایی تفاضلی (DTA) [۲۰۷].
- ۱۱-۳ روش پایا با استفاده از گرماوزنسنجی [۲۰۸].
- ۱۲- مدل‌سازی رایانه‌ای [۲۱۰، ۲۰۹].
- ۱۳- رنگ‌نگاری مایع و گاز کارآمد [۱۸۶].
- ۱۴- تغییرات انرژی سطحی و زاویه تماس.
- ۱۵- تیتراژ و ارزیابی پتانسیل [۲۱۱].

مراجع

- Ahmed M., *Polypropylene Fibers-Science and Technology*, Elsevier Scientific, Amsterdam, 36-93, 1982.
- Allen N.S., *Degradation and Stabilization of Polyolefines*, Applied Science, New York, 1983.
- Allen N.S. and Edge M., *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization*, Elsevier Applied Science, London, 1992.
- Petrochem, Department, *Review News*, Autumn 2012.
- Bhowmick A.K. and White J.R., Thermal, UV- and Sunlight Ageing of Thermoplastic Elastomeric Natural Rubber-Polyethylene Blends, *J. Mater. Sci.*, **37**, 5141-5155, 2002.
- Pandey J.K., Reddy R.K., Kumar A.P., and Singh R.P., An Overview on the Degradability of Polymer Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stabil.*, **88**, 234-250, 2005.
- Feldman D., Polymer Weathering: Photo-oxidation, *J. Polym. Env.*, **10**, 2002.
- Bonkowski E.J., Practical Approaches to the Light Stabilization of Polypropylene Multifilament, *Text. Res. J.*, **39**, 243-247, 1969.
- Tozzi A. and Cantatore G., Recent Progress in the Stabilization of Polypropylene Fibers, *Text. Res. J.*, **48**, 433-436, 1978.
- Titus J.B. Weather Ability of Polyolefin, *Plastec*, **32**, 84, 1968.
- Billingham N.C., Degradation and Stabilization of Polymers, *Mater. Sci. Technol.*, **9**, Part 2, *Corrosion Environmental Degrad.*, **2**, 469-507, 2000.
- Gugumus F., New Trends in the Stabilization of Polyolefin Fibers, *Polym. Degrad. Stabil.*, **44**, 273-297, 1994.
- Andrady A.L., Wavelength Sensitivity in Polymer Photodegradation, *Adv. Polym. Sci.*, **128**, 49-94, 1997.
- Ahmadi Z., Haghighat Kish M., and Katbab A.A., *Evaluation the Effect of Kind, Level and Structural Parameters of Pigments on the Photodegradation and Photostabilization Mechanism in the Polypropylene Fibers*, PhD Thesis, Amirkabir University of Technology, Textile Department, December, 2007.
- Livanova N.M. and Zaikov G.E., The Initiation of Polypropylene Oxidation, *Polym. Degrad. Stabil.*, **57**, 1-5, 1997.
- Subowo W.S., Barmawi M., and Liang O.B., Growth of Carbonyl Index in the Degradation of Polypropylene by UV Ir radiation, *J. Polym. Sci., Polym. Chem., Ed.*, **24**, 1351-1362, 1986.
- Faucitano A., Buttafava A., Martinotti F., Gratani F., and Bortolus P., Nature and ESR Anisotropy of Trapped Radicals in UV-Irradiated Isotactic Polypropylene at 4.2 K and 77 K, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 635-648, 1985.
- Garton A., Carlsson D.J., and Wiles D.M., Photoreactions of Radicals During Polyolefin Photo-oxidation, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 3245-3251, 1980.
- Carlsson D.J. and Wiles D.M., The Involvement of Singlet Oxygen (1 g) in the Photodegradation of Polypropylene. Speculation on the Origin of 1O_2 in the Polymer, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **11**, 759-765, 1973.
- Ivanov V.B. and Shlyapintokh V.Ya., Singlet Oxygen and Photooxidation of Polymers, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 899-909, 1978.
- Ballardini R., Beggiato G., Bortolus P., Faucitano A., Buttafava A., and Gratani F., Quenching of Singlet Oxygen by Hindered Amine Light Stabilisers. A Flash Photolytic Study, *Polym. Degrad. Stabil.*, **7**, 41-53, 1984.
- Kulik E.A., Ivanchenko M.I., Kato K., Sano Sh., and Ikada Y., Peroxide Generation and Decomposition on Polymer Surface, *J. Polym. Sci., Polym. Chem., Ed.*, **33**, 323-330, 1995.
- Gugumus F., Mechanisms of Photo-oxidation of Polyolefins, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **176**, 27-42, 1990.
- Bousquet J.A. and Fouassier J.P., Hydroperoxides as Intermediates Responsible for Wavelength Effects in Photo-oxidation Reactions, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 3865-3876, 1984.
- Kikkawa K., New Developments in Polymer Photostabilization, *Polym. Degrad. Stabil.*, **74**, 135-143, 1995.
- Tüdös F., Kelen T., and Bálint G., Study of Photo-oxidation Processes During the Induction Period, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **137**, 227-247, 1985.
- Millington K.R., Zhang H., Jones M.J., and Wang X., The Effect of Dyes on Photo-induced Chemiluminescence Emission from Polymers, *Polym. Degrad. Stabil.*, **95**, 34-42, 2010.
- Gijsman P., The Role of Charge Transfer Complexes in the Photodegradation of Polyolefins, *Die Angew. Makromol.*

- Chem.*, **252**, 45-54, 1997.
29. Tidjani, A., Photo-oxidation of Polypropylene under Natural and Accelerated Weathering Conditions, *J. Appl. Polym. Sci.* **64**, 2497-2503, 1997..
 30. Wiles D.M., The Effect of Light on Some Commercially Important Polymers, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 74-77, 1973.
 31. Gijsman P. and Hennekens J., The Mechanism of the Low-Temperature Oxidation of Polypropylene, *Polym. Degrad. Stabil.*, **42**, 95-105, 1993.
 32. Moghaddam L., Blinco J.P., Colwell J.M., Halley P.J., Bottle S.E., Fredericks P.M., and George G.A., Investigation of Polypropylene Degradation During Melt Processing Using a Profluorescent Nitroxide Probe: A Laboratory-Scale Study, *Polym. Degrad. Stabil.*, **96**, 455-461, 2011.
 33. Allen N.S., Fatinikun K.O., and Henman T.J. Some Important Factors which Influence the Photo-oxidation of Polypropylene, *Polym. Degrad. Stabil.*, **4**, 59-67, 1982.
 34. La Mantia F.P., Spadaro G., and Acierno D., Effect of Morphology on the Photo-oxidation of Polypropylene Films, *Polym. Photochem.*, **6**, 425-435, 1985.
 35. Chen X., Wang Y., Wang X., and Wu Z., Study on the Formation of β -Crystalline from Isotactic Polypropylene Fiber, *Int. Polym. Proc.*, **6**, 337-341, 1991.
 36. Lv Y., Huang Y., Kong M., and Li G., Improved Thermal Oxidation Stability of Polypropylene Films in the Presence of β -Nucleating Agent, *Polym. Test.*, **32**, 179-186, 2012.
 37. Tavanai H., Morshed M., Zarebini, M., and Salehi Rezve A., A Study of the Nucleation Effect of Pigment Dyes on the Microstructure of Mass Dyed Bulked Continues Filament Polypropylene, *Iran. Polym. J.*, **14**, 267-276, 2005.
 38. Zhang X., Zhang D., and Liu T., Influence of Nucleating Agent on Properties of Isotactic Polypropylene, *Energy Procedia*, **17**, 1829-1835, 2012.
 39. Gugumus F., Aspects of the Impact of Stabilizer Mass on Performance in Polymers 2. Effect of Increasing Molecular Mass of Polymeric HALS in PP, *Polym. Degrad. Stabil.*, **67**, 299-311, 2000.
 40. Gugumus F., Aspects of Impact of Stabilizer Mass on Performance in Polymers 1. Performance of Low and High Molecular Mass HALS in PP, *Polym. Degrad. Stabil.*, **66**, 133-147, 1999.
 41. Tang L., Wu Q., and Qu B., The Effects of Chemical Structure and Synthesis Method on Photodegradation of Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 270-279, 2005.
 42. Aslanzade S. and Haghghat Kish M., Effects of Melt Processing Conditions on Photo-oxidation of PP/PPgM/OMMT Composites, *Polym. Degrad. Stabil.*, **95**, 1800-1809, 2010.
 43. Gijsman P., Meijers G., and Vitarelli G., Comparison of the UV-Degradation Chemistry of Polypropylene, Polyethylene, Polyamide 6 and Polybutylene Terephthalate, *Polym. Degrad. Stabil.*, **65**, 433-441, 1999.
 44. Blais P., Carlsson D.J., and Wiles D.M., Surface Changes During Polypropylene Photo-oxidation: A Study by Infrared Spectroscopy and Electron Microscopy, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **10**, 1077-1092, 1972.
 45. Broda J., Structure of Polypropylene Fibers Colored with a Mixture of Pigments with Different Nucleating Ability, *Polymer*, **44**, 6943-6949, 2003.
 46. Decker C., Mayo F.R., and Richardson H., Aging and Degradation of Polyolefines, III. Polyethylene and Ethylene-Propylene Copolymers, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 2879-2898, 1973.
 47. Carlsson D.J., Clark F.R.S., and Wiles D.M., Photo-oxidation of Polypropylene Monofilaments, Part I: Chemical Changes and Mechanical Deterioration, *Text. Res. J.*, **46**, 590-598, 1976.
 48. Blais P., Carlsson D.J., Clark F.R.S., Sturgeon P.Z., and Wiles D.M., The Photo-oxidation of Polypropylene Monofilaments, Part II: Physical Changes and Macrostructure, *Text. Res. J.*, **46**, 641-648, 1976.
 49. Garton A., Carlsson D.J., Sturgeon P.Z., and Wiles M.D., The Photo-oxidation of Polypropylene Monofilaments, Part III: Effects of Filament Morphology, *Text. Res. J.*, **47**, 423-428, 1977.
 50. Carlsson D.J., Garton A., and Wiles D.M., The Weatherability of Polypropylene Monofilaments. Effect of Fiber Production Conditions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2963-2978, 1977.
 51. 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**, 33-40, 1978.
 52. Oliani W.L., Parra D.F., and Lugao A.B., UV Stability of HMS-PP (High Melt Strength Polypropylene) Obtained by Radiation Process, *Radiat. Phys. Chem.*, **79**, 383-387, 2010.
 53. Rabello M.S. and White J.R., The Role of Physical Structure and Morphology in the Photodegradation Behavior of Polypropylene, *Polym. Degrad. Stabil.*, **56**, 55-73, 1997.

54. Ogler L., Rabello M.S., and White J.R., Influence of Morphology and Surface Preparation on the Weather Ability of Polypropylene, *J. Mater. Sci.*, **30**, 2364-2376, 1995.
55. Billingham N.C., Prentice P., and Walker T.J., Some Effects of Morphology on Oxidation and Stabilization of Polyolefin, *J. Polym. Sci.*, **57**, 287-297, 1976.
56. La Mantia F.P., Influence of Processing on the Photo-oxidation of Polypropylene Films, *Polym. Degrad. Stabil.*, **15**, 283-290, 1986.
57. Fayolle B., Tcharkhtchi A., and Verdu J., Temperature and Molecular Weight Dependence of Fracture Behavior of Polypropylene Films, *Polym. Test.*, **23**, 939-947, 2004.
58. Raab M., Kotulak L., Kolarik J., and Pospisil J., The Effect of Ultraviolet Light on the Mechanical Properties of Polypropylene and Polyethylene Films, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2456-2466, 1982.
59. Carlsson D.J. and Wiles D.M., Photodegradation of Polypropylene Films: II. Photolysis of Ketonic Oxidation Products, *Macromolecules*, **2**, 587-597, 1969.
60. Girois S., Delprat P., Audouin L., and Verdu J., Oxidation Thickness Profiles During Photo-oxidation of Non-photo Stabilized Polypropylene, *Polym. Degrad. Stabil.*, **56**, 169-177, 1997.
61. Schoonenberg G.E. and Vink P., Ultraviolet Degradation of Polypropylene: 1. Degradation Profile and Thickness of the Embrittled Surface Layer, *Polymer*, **32**, 432-437, 1991.
62. Castejon M.L., Tiemblo P., and Gomez-Elvira J.M., Photo-oxidation of Thick Isotactic Films I. Characterization of Heterogeneous Degradation Kinetics, *Polym. Degrad. Stabil.*, **70**, 357-364, 2000.
63. White J.R. and Shyichuk A.V., Macromolecular Scission and Crosslinking Rate Changes During Polyolefin Photo-oxidation, *Polym. Degrad. Stabil.*, **92**, 1161-1168, 2007.
64. Scott G., Some Fundamental Aspects of the Photo-oxidation and Stabilization of Polymers, *British Polym. J.*, **16**, 271-283, 1984.
65. Crompton T.R., *Chemical Analysis of Additives in Plastics*, 2nd ed., Pergamon, New York, USA, 1977.
66. Vulic I., Stretanski J., and Sanders B., UV Stabilization of Polyolefin System, *Polym. Polym. Compos.*, **8**, 529-536, 2000.
67. Henman T.J., *World Index of Polyolefin Stabilizers*, Imperial Chemical Industries England, PLC, 1982.
68. Choudhary V., Varshney S., and Varma I.K., Degradation of Polypropylene: Effect of Stabilizers, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **150**, 137-150, 1987.
69. Carlsson D.J. and Wiles D.M., Photostabilization of Polypropylene, II: Stabilizers and Hydroperoxides, *J. Polym. Sci.*, **12**, 2217-2233, 1974.
70. Gray R.L. and Neri C., Increasing the Performance and Permanence of Polymer Stabilizers, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **252**, 55-68, 1997.
71. Hodgem D.K.C., *Development in Polymer Degradation*, Grassie M. (Ed.), Applied Science, London, UK, **4**, 189-234, 1982.
72. Scott G. and Islam S., Polymer-bound UV Activators for Polyolefins, *Polym. Degrad. Stabil.*, **63**, 61-64, 1999.
73. Shlyapnikov Y.A., Kiryushkin S.G., and Mar'in A.P., *Antioxidative Stabilization of Polymers*, Taylor and Francis, London, England, 1996.
74. Gugumus F., Possibilities and Limits of Synergism with Light Stabilizers in Polyolefins 1- HALS in Polyolefins, *Polym. Degrad. Stabil.*, **75**, 295-308, 2002.
75. Ibid, 309-320.
76. Gugumus F., Re-Evaluation of the Stabilization Mechanisms of Various Light Stabilizer Classes, *Polym. Degrad. Stabil.*, **39**, 117-135, 1993.
77. Pauquet J.R., Krohnke C., Todesco R.V., and Zingg J., *Stabilization of Polypropylene Fibers a New Era Has Begun*, Ciba Pamphlet, Ciba-Geigy, Basle, Switzerland, 1996.
78. Allen N.S. and Parkinson A., Photostabilizing Action of a Polymeric Hindered Piperidine Compound in Polypropylene Film: Influence of Processing, *Polym. Degrad. Stabil.*, **4**, 161-166, 1982.
79. Gugumus F., Mechanisms and Kinetics of Photostabilization of Polyolefins with HALS, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **176**, 241-289, 1990.
80. Jia H., Wang H., and Chen W., The Combination Effect of Hindered Amine Light Stabilizers with UV Absorbers on the Radiation Resistance of Polypropylene, *Radiat. Phys. Chem.*, **76**, 1179-1188, 2007.
81. Haacke G., Longordo E., Brinen J.S., Andrawes F.F., and Campbell B.H., Chemisorption and Physical Adsorption of Light Stabilizers on Pigment and Ultrafine Particles in Coatings, *J. Coat. Technol.*, **71**, 87-94, 1999.

82. Bauer I., Habicher W.D., Korner S., and Al-Malaika S., Anti-oxidant Interaction Between Organic Phosphites and Hindered Amine Light Stabilizers: Effects During Photo-oxidation of Polypropylene- II, *Polym. Degrad. Stabil.*, **55**, 217-224, 1997.
83. Vink P., Changes in Concentration of Some Stabilizers During the Photo-oxidation of Polypropylene Films, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **40**, 169-173, 1973.
84. Gijisman P. and Dozeman A., Comparison of UV- Degradation Chemistry of Unstabilized and HALS- Stabilized Polyethylene and Polypropylene, *Polym. Degrad. Stabil.*, **53**, 45-50, 1996.
85. Lau Y.W. and Pan J.Q., Photostabilizing Effectiveness of New HALS Produced by Isocyanation of Hindered Piperidine Derivatives, *Polym. Degrad. Stabil.*, **60**, 459-464, 1998.
86. Wang H. and Chen W., Effect of Penta - and Tetramethyl HALS on the Radiation of Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 2649-2656, 1998.
87. Billingham C.N., Calvert P.D., and Manke A.S., Solubility of Phenolic Antioxidants in Polyolefins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3543-3555, 1981.
88. Allen N.S., Gardette J.L., and Lemaire J., Interaction of a Hindered Piperidine Stabilizer with Hydroxy-Substituted Aromatic Carbonyl Compounds in the Photostabilization of Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2761-2772, 1982.
89. Allen N.S., Horspool W.M., and Gilbert A., *Photochemistry: A Review of the Literature*, **32**, July 2001 and June 2002, Royal Society of Chemistry, UK, 2003.
90. Asquith R.S., Gardner K.L., Geehan T.G., and McNally G., Benzophenone-catalyzed Photodegradation of Polypropylene Film, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **15**, 435-437, 1977.
91. Pilar J., Michálková D., Sed enková I., Pflieger J., Pospíšil J., NOR and Nitroxide - based HAS in Accelerated Photo-oxidation of Carbon-Chain Polymers; Comparison with Secondary HAS: An ESRI and ATR FTIR Study, *Polym. Degrad. Stabil.*, **96**, 847-862, 2011.
92. Shanina E.L., Konradov A.A., and Zaikov G.E., Synergy Effects in Binary and Ternary Mixtures of Inhibitors in Polypropylene Autooxidation, *Polym. Degrad. Stabil.*, **63**, 177-181, 1999.
93. Schutz B.T., Introduction of a New Stabilizing System for Textile Products from the Viewpoint of a PP Producer, *Chem. Fibers Int.*, **50**, 472-476, 2000.
94. Allen N.S., Chirinos-Padron A., and Appleyardt J.H., Photo-stabilizing Action of Metal Chelate Stabilizers in Polypropylene, Part VIII: Pigment Interactions, *Polym. Degrad. Stabil.*, **9**, 15-22, 1984.
95. Vaillant D., Lacoste J., and Lemaire J., Stabilization of Isotactic Polypropylene. Problems Bound to the Interaction of Stabilizers with Pigments and Fillers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 609- 615, 1997.
96. Wishman M. and Halger G.E., *Handbook of Fiber Science and Technology*, **IV**, Lewin M. and Pearce E.M. (Eds.), 1985.
97. Kikawa K. and Nakahara Y., Antagonism Between Hindered Amine Light Stabilizers and Sulfur-Containing, *Polym. Degrad. Stabil.*, **18**, 237-245, 1987.
98. Ojeda T., Freitas A., Birck K., Dalmolin E., Jacques R., Bento F., and Camargo F., Degradability of Linear Polyolefins Under Natural Weathering, *Polym. Degrad. Stabil.*, **96**, 703-707, 2011.
99. Steinlin F., and Saar W., Influence of Pigments on the Degradation of Polypropylene Fibers on Exposure to Light and Weather, *Melliand Textil Berichte*, **61**, 941-945, 1980.
100. Horsey D., Leggio A., and Reinicker R., Hindered Amine Light Stabilizers (HALS)/Pigment Interactions-HALS Structural Effects on Color Strength, Ciba Additives, Ciba Pigments, Oak Brook, II, 20-22 September, 209-16.52, 1994.
101. Rex K., Color and UV Stabilization in Pigmented Injection-Molded Polypropylene, *J. Eng. Technol.*, Spring, 2005.
102. Allen N.S., Photo-fading and Light Stability of Dyed and Pigmented Polymers, *Polym. Degrad. Stabil.*, **44**, 357-374, 1994.
103. Klemchuk P.P., Influence of Pigments on the Light Stability of Polymers: A Critical Review, *Polym. Photochem.*, **3**, 1-27, 1983.
104. Esthappan S.K., Kuttappan S.K., and Joseph R., Effect of Titanium Dioxide on the Thermal Ageing of Polypropylene, *Polym. Degrad. Stabil.*, **97**, 615-620, 2012.
105. Miraftab M., Horrocks A.R., and Mwila J., The Influence of Carbon Black on Properties of Oriented Polypropylene 3- Thermal Degradation Under Applied Stress, *Polym. Degrad. Stabil.*, **78**, 225-235, 2002.
106. Eng M., Samuels S.B., and Vulic I., Development in UV Stabilization of PP Fibers, *Chem. Fibers Int.*, **48**, 514-517, 1998.
107. Peter S., Reinicker R., Baebler F., Horsey D.W., Puuglisi J.S., Schumann K., Suhadolink J., Stabilization of Pigmented Fiber with a Synergistic Mixture of Hindered Amine and UV Ab-

- sorber, *Eng. Pat.* 199608, 1996.
108. Ahmadi Z., Haghghat Kish M., and Kotek R., Crystallinity Variation of Polypropylene Fibers Containing Quinacridone Pigments During Uvexposure, *1th Internatinal and 7th national Textile Conference*, Rasht, Iran, October 2009.
 109. Ahmadi Z. and Haghghat Kish M., Photo-oxidation of Isotactic Polypropylene Containing of Remafix Green Pigment, *Indo Chezk Conference*, 2004.
 110. Ahmadi Z., Haghghat Kish M., Kotek R., and Katbab A.A., Effect of Phtalocyanine Pigment on the Photostability of Polypropylene Fibers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **20**, 561-574, 2007.
 111. Ahmadi Z., Haghghat Kish M., Freeman H., Katbab A.A., and Kotek R., Photo-oxidation of Isotactic Polypropylene Containing Mono Azo Pigment, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 2950-2957, 2008.
 112. White J.R., Shyichuk A.V., Turton T.J., and Syrotyn I.D., Effect of Stabilizer and Pigment on Photodegradation of Polypropylene as Revealed by Macromolecule Scission and Crosslinking Measurements, *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 1755-1760, 2006.
 113. Lee R.E., Kuvshinnikova O.I., and Zenner J.M., UV Stabilization of Pigmented Polypropylene Fiber Using Hindered Amine Light Stabilisers, Great Lakes Chemical Crop, Nashville, Tn., 27-29 September, 58- 65, 1999.
 114. Nechwatal A. and Nicolai M., Interactions Between Polypropylene and Photochromic Dyestuffs, *Polym. Degrad. Stabil.*, **96**, 1648-1652, 2011.
 115. Danko M., Hrdlovi P., and Chmela S., The Photolysis in Polymer Matrices of Dyes Containing a Benzo-Thioxanthene Chromophore Linked with a Hindered Amine, *Polym. Degrad. Stabil.*, **96**, 1955-1960, 2011.
 116. Allen N.S., Edge M., Corrales T., and Catalina F., Stabilizer Interactions in the Thermal and Photo-oxidation of Titanium Dioxide Pigmented Polypropylene Films, *Polym. Degrad. Stabil.*, **61**, 139-149, 1998.
 117. Horrocks A.R., Mwila J., Mirafab M., Liu M., and Cohan S.S., the Influence of Carbon Black on Properties of Oriented Polypropylene 2. Thermal and Photodegradation, *Polym. Degrad. Stabil.*, **65**, 25-36, 1999.
 118. Egerton G.S., Photochemical Stability of Dyes in Solid State, *Nature*, **180**, 1349-1350, 1957.
 119. Zhao H. and Li R.K.Y., A Study on the Photodegradation of Zinc Oxide (ZnO) Filled Polypropylene Nanocomposites, *Polymer*, **47**, 3207-3217, 2006.
 120. Spano J. and Steen W., Pigmentation Evaluation of Talc in Polypropylene, *J. Vinyl Add. Technol.*, **3**, 237-241, 1997.
 121. Chen J., Yang M.S., and Zhang S.M., Immobilization of Antioxidant on Nanosilica and the Aging Resistance Behavior in Polypropylene, *Composites: Part A*, **42**, 471-477, 2011.
 122. Allen N.S., Parkinson A., Loffleman F.F., and Susi P.V., Mechanistic Action of a New P-Hydroxybenzoate Light Stabiliser in Polypropylene Film: A Spectroscopic Study, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **116**, 203-219, 1983.
 123. Allen N.S., Edge M., Corrales T., Childs A., Liauw C.M., Catalina F., Peinado C., Minihan A., and Aldcroft D., Ageing and Stabilization of Filled Polymers: An Overview, *Polym. Degrad. Stabil.*, **61**, 183-199, 1998.
 124. Rabello M.S., White J.R., Photodegradation of Polypropylene Containing a Nucleating Agent, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2505-2517, 1996.
 125. Negishi A. and Ogiwara Y., ESR Study of the Effect of Ferric Chloride on the Photodegradation of Model Compound for Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1095-1104, 1980.
 126. Xingzhou H., Hongmei X., and Zhenfeng Z., Influence of Fillers on the Effectiveness of Stabilizers, *Polym. Degrad. Stabil.*, **43**, 225- 228, 1994.
 127. Výchopřová J., Ěermák R., Obadal M., Raab M., Verney V. and Commereuc S., The Role of Specific Nucleation in Polypropylene Photodegradation, *Polym. Degrad. Stabil.*, **92**, 1763-1768, 2007.
 128. Bocchini S., Morlat-Thérias S., Gardetteand J., and Camino G., Influence of Nanodispersed Boehmite on Polypropylene Photo-oxidation, *Polym. Degrad. Stabil.*, **92**, 1847-1856, 2007.
 129. Ali N., Dirtu A.C., Eede N.V., Goosey E., Harrad S., Neels H., Mannetje A., Coakley J., Douwes J., and Covaci A., Occurrence of Alternative Flame Retardants in Indoor Dust from New Zealand: Indoor Sources and Human Exposure Assessment, *Chemosphere*, **88**, 1276-1282, 2012.
 130. Torikai A., Kato H., Fueki K., Suzuki Y., Okisaki F., and Nagata M., Photodegradation of Polymer Materials Containing Flame-Cut Agents, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 2185-2190, 1993.
 131. Gray R.L., Lee R.E., and Sanders B.M., The Influence of Flame Retardant Structure on UV Stabilization Approaches in Polypropylene, *J. Vinyl Add. Technol.*, **2**, 63-68, 1996.

132. Van der Veen I. and Boer J. de, Phosphorus Flame Retardants: Properties, Production, Environmental Occurrence, Toxicity and Analysis, *Chemosphere*, **88**, 1119-1153, 2012.
133. Enescu D., Frache A., Lavaselli M., Monticelli O., and Marino F., A Novel Phosphorous Nitrogen Intumescent Flame Retardant System. Its Effects on Flame Retardancy and Thermal Properties of Polypropylene, *Polym. Degrad. Stabil.*, **98**, 297-305, 2012.
134. Gugumus F., The Performance of Light Stabilizers in Accelerated and Natural Weathering, *Polym. Degrad. Stabil.*, **50**, 101-116, 1995.
135. Soebianto Y., Kusuhata I., Katsumura Y., Ishigure K., Kubo J., Kudoh H., and Seguchi T., Degradation of Polypropylene Under Gamma Irradiation: Protection Effect of Additives, *Polym. Degrad. Stabil.*, **50**, 203-210, 1995.
136. Hirt R.C. and Searle N.D., Energy Characteristics of Outdoor and Indoor Exposure Sources and Their Relation to the Weatherability of Plastics, *Appl. Polym. Sympos.*, **4**, 61-83, 1967.
137. Zhang Z., Hu X., and Luo Z., Wavelength Sensitivity of Photo-Oxidation of Polypropylene, *Polym. Degrad. Stabil.*, **51**, 93-97, 1996.
138. Kollmann T.M. and Wood D.G.M., The Effect of Variations in Light Intensity on the Photo-oxidation of Polypropylene, *Polym. Degrad. Stabil.*, **20**, 684-687, 1980.
139. Freedman B., Photodegradable Vinyl Plastics., III Comparison of Ultraviolet Light and Sunlight Exposure, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 921-929, 1976.
140. Pickett J.E., Gardner M.M., Gibson D.A., and Rice S.T., Global Weathering of Aromatic Engineering Thermoplastics, *Polym. Degrad. Stabil.*, **90**, 405-417, 2005.
141. Aslanzade S. and Haghight Kish M., Photodegradation of Polypropylene Thermal Bonded Non-woven Fabric, *Polym. Degrad. Stabil.*, **90**, 461-470, 2005.
142. Aslanzade S. and Haghight Kish M., Photo-oxidation of Polypropylene Fibers Exposed to Short Wavelength UV Radiation, *Fibers Polym. J.*, **11**, 710-718, 2010.
143. Philippart J.L., Sinturel C., and Gardette J.L., Influence of Light Intensity on the Photo-oxidation of Polypropylene, *Polym. Degrad. Stabil.*, **58**, 261-268, 1997.
144. Hegazy E.S., Seguchi T., Arakawa K., and Machi S., Radiation-Induced Oxidative Degradation of Isotactic Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1361-1372, 1981.
145. Benavides R., Gonzalez-Hernandez R., Gonzalez-Cantu M.C., Reyes-Vielma B., and Billingham N.C., Accelerated Degradation of Highly Loaded Polypropylene, *J. Vinyl Add. Technol.*, **9**, 41-49, 2003.
146. Philippart J.L., Sinturel C., Arnaud R., and Gardette J.L., Influence of the Exposure Parameters on the Mechanism of Photo-oxidation of Polypropylene, *Polym. Degrad. Stabil.*, **64**, 213-225, 1999.
147. Ahmadi Z. and Haghight Kish M., Photostability of Isotactic Polypropylene Under Different UV Source, *8th ATC*, Tehran, May 2004.
148. Baker T.L. and Marienfeld M.L., Correlation of Outdoor Exposure to Xenon-Arc Weatherometer Exposure, *Geosynthetics*, **3**, 829-839, 1995.
149. Andraday A.L., *Ultraviolet Radiation and Polymers*, in *Physical Properties of Polymers Handbook*, Part IX, 1996.
150. Knight J.B., Calvert P.D., and Billingham N.C., Localization of Oxidation in Polypropylene, *Polymer*, **26**, 1713-1718, 1985.
151. Yakimets I., Lai D., and Guigon M., Effect of Photo-oxidation Cracks on Behaviour of Thick Polypropylene Samples, *Polym. Degrad. Stabil.*, **86**, 59-67, 2004.
152. Skrypnik I.D., Hoekstra H.D., and Spoomaker J.L., Modeling of Localized Degradation in Polymers Under Stress, *Polym. Degrad. Stabil.*, **60**, 21-31, 1998.
153. Qayyum M.M. and White J.R., Effect of Stabilizers on Failure Mechanisms in Weathered Polypropylene, *Polym. Degrad. Stabil.*, **41**, 163-172, 1993.
154. Tong L. and White J.R., Residual Stress Distribution Modification Caused by Weathering in Polypropylene and Polystyrene, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 321-328, 1997.
155. Baumhardt-Neto R. and De Paoli M.A., Photo-oxidation of Polypropylene Under Load. *Polym. Degrad. Stabil.*, **40**, 53-58, 1993.
156. Schoolenberg G.E. and Meijer H.D.F., Ultraviolet Degradation of Polypropylene: 2. Residual Strength and Failure Mode in Relation to the Degradation Surface Layer, *Polymer*, **32**, 438-444, 1991.
157. Busfield W.K. and Taba P., Photo-oxidative Degradation of Mechanically Stressed Polyolefines, *Polym. Degrad. Stabil.*, **51**, 185-196, 1996.
158. O' Donnell B. and White J.R., Stress-Accelerated Photo-oxidation of Polypropylene and Glass-Fiber-Reinforced Polypropyl-

- ene, *Polym. Degrad. Stabil.*, **44**, 211-222, 1994.
159. Benavides R., Ponce-Ibarra V.H., Reyes-Vielma B., and Billingham N.C., Environmental Degradation of Highly Loaded Polypropylene, *J. Vinyl Add. Technol.*, **9**, 32-40, 2003.
 160. Ammala A., Bateman S., Dean K., Petinakis E., Sangwan P., Wong S., Yuan Q., Yu L., Patrick C., and Leong K.H., An Overview of Degradable and Biodegradable Polyolefins, *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 1015-1049, 2011.
 161. Shyichuk A.V., Stavychna D.Y., and White J.R., Effect of Tensile Stress on Chain Scission and Crosslinking During Photo-oxidation, *Polym. Degrad. Stabil.*, **72**, 279-285, 2001.
 162. Guan R. and Xu X., Structure and Properties of Isotactic Polypropylene Functionalized by Ultraviolet Irradiation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 1456-1466, 2001.
 163. Ahmadi Z. and Haghghat Kish M., Effect of Tension on the Photostability of Polypropylene Fibers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **15**, 155-166, 2002.
 164. Popov A.A., Blinov N.N., Krisyuk E., Karpova S.G., Privalova L., and Zaikov G.E., Oxidative Destruction of Polyolefins Under Stress, The Action of Ozone on Polyethylene and Polypropylene, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 1017-1027, 1983.
 165. Cunko R., Gambiroz A-Jukic M., and Pezelj E., The Influence of Light on the Thermal Decomposition of Polypropylene Fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 2237-2244, 1999.
 166. Astruc A., Bartolomeo P., Fayolle B., Audouin L., and Verdu J., Accelerated Oxidative Ageing of Polypropylene Fibers in Aqueous Medium Under High Oxygen Pressure as Studied by Thermal Analysis, *Polym. Test.*, **23**, 919-923, 2004.
 167. Czerny J., Thermo-oxidative and Photo-oxidative Aging of Polypropylene Under Simultaneous Tensile Stress, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 2623-2632, 1972.
 168. Wyzgoski M.G., Effect of Oven Aging on Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1689-1704, 1981.
 169. Hoff A. and Jacobson S., Thermal Oxidation of Polypropylene in the Temperature Range of 120-280°C, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 465-480, 1984.
 170. Hoff A. and Jacobsson S., Thermal Oxidation of Polypropylene Close to Industrial Processing Condition, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2539-2551, 1982.
 171. Gugumus F., Effect of Temperature on the Lifetime of Stabilized and Unstabilized PP Films, *Polym. Degrad. Stabil.*, **63**, 41-52, 1999.
 172. Gugumus F., Thermo-oxidative Degradation of Polyolefins in the Solid State. Part 2: Homogenous and Heterogeneous Aspects of Thermal Oxidation, *Polym. Degrad. Stabil.*, **52**, 145-157, 1996.
 173. Chan J.H. and Balke S.T., The Thermal Degradation Kinetics of Polypropylene: Part I. Molecular Weight Distribution, *Polym. Degrad. Stabil.*, **57**, 113-125, 1997.
 174. Roginsky V.A., *Development in Polymer Degradation*, 5, Grassie M. (Ed.), Applied Science, London, UK, 193-225, 1984.
 175. Audouin L., Girois S., Achimsky L., and Verdu J., Effect of Temperature on the Photo-oxidation of Polypropylene, *Polym. Degrad. Stabil.*, **60**, 137-143, 1998.
 176. Andrady A.L., Harnid S.H., and Torikai A., Effect of Increased Solar Ultraviolet Radiation on Materials *J. Photochem. Photobiol. B.*, **48**, 96-103, 1998.
 177. Achimesky L., Audouin L., Verdu J., Rychly J., and Matisova-Rychla L., On a Transition at 80°C in Polypropylene Oxidation Kinetics, *Polym. Degrad. Stabil.*, **58**, 283-289, 1997.
 178. Butler C.H. and Whitmore P.M., Measurement of Peroxides in the Volatile Degradation Products of Polypropylene, Photo-oxidation, *Polym. Degrad. Stabil.*, **98**, 471-473, 2012.
 179. Geburtig A. and Wachtendorf V., Determination of the Spectral Sensitivity and Temperature Dependence of Polypropylene Crack Formation Caused by UV-Irradiation, *Polym. Degrad. Stabil.*, **95**, 2118-2123, 2010.
 180. Qin Y., Bryond D.L., and Mather R.R., Production of Thermally Stable Polypropylene Fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1287-1292, 1996.
 181. Lundberg W.O., *Auto-oxidation and Antioxidants*, Interscience, New York, 1961.
 182. White R. and Shyichuk A.V., Effect of Stabilizer on Scission and Crosslinking Rate Changes During Photo-oxidation of Polypropylene, *Polym. Degrad. Stabil.*, **92**, 2095-2101, 2007.
 183. Pezelj E.A. and Cunko R., Influence of Ozone as an Air Pollutant on Polypropylene Fiber Properties, *Text. Res. J.*, **70**, 537-541, 2000.
 184. Rabek J.F., *Polymer Degradation: Mechanisms and Experimental Methods*, Chapman and Hall, London, New York, 1995.
 185. Schnable W. and Muchen, H., *Polymer Degradation: Principle and Practical Application*, Hanser Gardner, New York, 1981.
 186. Crompton T.R., *Analysis of Polymers an Introduction*, Per-

- gamon, Oxford, UK, 1989.
187. Rabek J.F., *Photodegradation of Polymers. Physical Characteristics and Applications*, Springer, New York, USA, 1996.
 188. Allen N.S., Degradation and Stabilization: Reflections and Significance, *J. Vinyl Add. Technol.*, **8**, 1-4, 2002.
 189. Fechine G.J.M. and Demarquette N.R., Cracking Formation on the Surface of Extruded Photodegraded Polypropylene Plates, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 365-372, 2008.
 190. Pena J.M., Allen N.S., Edge M., Liauw C.M., Noiset O., and Valange B., Factors Affecting the Adsorption of Stabilizers on to Carbon Black (flow Micro-Calorimetry Studies). Part II. Hindered Amine Light Stabilizers (HALS), *J. Mater. Sci.*, **36**, 4419-4431, 2001.
 191. Lee R.E., Kuvshinnikova O.I., and Schumm J., Stabilization of Polypropylene with Yellow 93 and Yellow 110 Using Silicone Based Hindered Amine Light Stabilizers, Great Lakes Chemical, Cleveland, Oh, 27th- 29th September, Paper 4, 1998.
 192. Hubert S. and Krystyna T.S., Effect of Pigments on the Photo-oxidative Degradation of Polypropylene Fibers, *Fibers Text. Eur.*, 51-52, 1997.
 193. Rysavy D. and Tkadleckova H., Surface Photo-oxidation of Filled Polypropylene, *Polym. Degrad. Stabil.*, **37**, 19-23, 1992.
 194. Hu X., Wavelength Sensitivity of Photo-oxidation of Polyethylene, *Polym. Degrad. Stabil.*, **55**, 131-134, 1997.
 195. Pospisil J., Pilar J., Billingham N.C., Marek A., Horak Z., and Nespurek S., Factors Affecting Accelerated Testing of Polymer Photo-stability, *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 417-422, 2003.
 196. Yoshii F., Meligi G., Sasaki T., Makuuchi K., Rabie A.M., and Nishimoto S.I., Effect of Irradiation on the Degradability of Polypropylene in the Natural Environment, *Polym. Degrad. Stabil.*, **49**, 315-321, 1995.
 197. Yang X. and Ding X., Prediction of Outdoor Weathering Performance of Polypropylene Filaments by Accelerated Weathering Tests, *Geotext. Geomembr.*, **24**, 103-109, 2006.
 198. Hirt R.C. and Searle N.Z., Artificial Sources and Weatherability of Plastics, *Modern Plast.*, **69**, 1981-1989, 1998.
 199. Navarro R.F., d'Almeida J.R.M., and Rabello M.S., Elastic Properties of Degraded Polypropylene, *J. Mater. Sci.*, **42**, 2167-2174, 2007.
 200. Jipa S., Setnescu R., Zaharescu T., Setnescu T., Kaci M., and Touati N., Chemiluminescence of Isotactic Polypropylene Induced by Photo-oxidative Degradation and Natural Weathering, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 4623-4629, 2006.
 201. Carlsson D.J. and Wiles David M., Photo-oxidation of Polypropylene Films. IV. Surface Changes Studied by Attenuated Total Reflection Spectroscopy, *Macromolecules*, **4**, 174-179, 1971.
 202. Domke W.D. and Steinke H., Oxidative Structures in Polyolefins: FTIR Method of Quantitative Determination, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **24**, 2701-2705, 1986.
 203. Jelle B.P. and Nilsen T.N., Comparison of Accelerated Climate Ageing Methods of Polymer Building Materials by Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Radiation Spectroscopy, *Const. Build. Mats.*, **25**, 2122-2132, 2011.
 204. Fechine G.J.M. and Demarquette N.R., Cracking Formation on the Surface of Extruded Photodegraded Polypropylene Plates, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 365-372, 2008.
 205. MacManus L.F., Walzak M.J., and McIntyre N.S., Study of Ultraviolet Light and Ozone Surface Modification of Polypropylene, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 2489-2501, 1999.
 206. Gutiérrez G., Fayolle F., Régner G., and Medina J., Thermal Oxidation of Clay-Nanoreinforced Polypropylene, *Polym. Degrad. Stabil.*, **95**, 1708-1715, 2010.
 207. Ouldmetidji Y., Gonon L., Commereuc S., and Verney V., A Differential Scanning Calorimetry Method to Study Polymer Photoperoxidation, *Polym. Test.*, **20**, 765-768, 2001.
 208. Rychlý J., Matisová-Rychlá L., Csomorová K., Janigová I., Schilling M., and Learner T., Non-isothermal Thermogravimetry, Differential Scanning Calorimetry and Chemiluminescence in Degradation of Polyethylene, Polypropylene, Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) *Polym. Degrad. Stabil.*, **96**, 1573-1581, 2011.
 209. Kozicki M. and Sa,siadek E., Textile UV Detector with 2,3,5-Triphenyltetrazolium Chloride as an Active Compound, *Radiat. Measur.*, **46**, 510-526, 2011.
 210. Bijl P., Heikkilä A., Syrjälä S., Aarva A., and Poikonen A., Modelling of Sample Surface Temperature in an Outdoor Weathering Test, *Polym. Test.*, **30**, 485-492, 2011.
 211. Manabe N., Kawamura K., Ishikawa M., Suzuki S., Liu B., Terano M., and Nakatani H., Development of a Novel Potentiometric Titration Method For Determination of Polypropylene Degradation, *Polym. Test.*, **24**, 994-997, 2005.
 212. Barish L., Sunlight Degradation of Polypropylene Textile Fibers: A Microscopical Study, *J. Text. Inst.*, **32**, 107-119, 1989.

213. Ahmadi Z., Kotek R., and Haghight Kish M., Crystallinity of Isotactic Polypropylene Containing Organic Pigments During

UV Exposure, 10th ATC, Ueda, Japan, 2009.