

# مروری بر روش‌های پایدارسازی پلی‌اولفین‌ها در برابر پرتوهای فرابنفش

محمود معصومی\*، بهاره استکی

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی

پیام نگار: [mmasoomi@cc.iut.ac.ir](mailto:mmasoomi@cc.iut.ac.ir)

## چکیده

پلی‌اولفین‌ها به علت قیمت ارزان و خواص قابل قبول جزء پر مصرف‌ترین مواد بسیاری به حساب می‌آیند، اما آزمایش‌ها نشان داده‌اند که بسپارهای این خانواده در مقابل پرتوهای فرابنفش موجود در نور خورشید مقاومت مناسبی ندارند و به همین دلیل نیاز به پایدارسازی نوری شدیداً در آنها احساس می‌شود. در این مقاله به بررسی اثر استفاده از پایدارکننده‌های مختلف در ایجاد پایداری نوری پلی‌اولفین‌ها پرداخته می‌شود. این پایدارکننده‌ها به چهار گروه کلی صافی‌های فرابنفش، جاذب‌های فرابنفش، فرونشاندنده‌های حالت برانگیخته و زداینده‌های رادیکال آزاد تقسیم می‌شوند. از میان این پایدارکننده‌ها زداینده‌های رادیکال آزاد و به ویژه HALS‌ها پایداری نوری قویتری ایجاد می‌کنند. اما برای دستیابی به بهترین نتیجه از سیستم‌های حاوی چند پایدارکننده استفاده می‌شود. آزمایش‌های انجام شده در این زمینه ترکیب سه تایی یک HALS، یک نوع ضد اکسنده و دوده را به عنوان بهترین سیستم پایدارسازی نوری معرفی می‌کند.

کلمات کلیدی: پایدارسازی، پلی‌اولفین، پرتوهای فرابنفش، پایدارکننده‌های نوری، دوده

## ۱- مقدمه

یکی از مهم‌ترین معیارهای عملی به منظور تعیین پایداری بسپارها در هوای آزاد استقامت آنها در برابر نور خورشید می‌باشد. به همین دلیل طی سال‌های اخیر بخش عظیمی از مقالات و تحقیقات در سراسر دنیا به این مبحث معطوف شده است. بسپارهای آلی پایدار نشده همگی در برابر پرتوهای فرابنفش<sup>۲</sup> موجود در نور خورشید و در حضور یا غیاب اکسیژن، اکسیده یا تخریب می‌شوند. سرعت تخریب نوری به طور فاحشی با تغییر شدت تابش نور و ساختمان بسپار تغییر می‌کند به طوری که در هوای آزاد به چند ماه برای پلی‌اتیلن و چند سال برای پلی‌تترافلوئورو اتیلن به طول می‌انجامد [۱،۲]. با توجه به محیطی که بسپار در آن قرار دارد فرایندهای تخریب به سه

دسته زیر تقسیم‌بندی می‌شوند [۲،۳]:

۱. تخریب نوری<sup>۱</sup>: در برگیرنده واکنش‌هایی است که در غیاب اکسیژن صورت می‌گیرند.
۲. اکسایش نوری<sup>۴</sup>: دربرگیرنده واکنش‌هایی است که در حضور اکسیژن صورت می‌گیرند. از آنجایی که قرار گرفتن در معرض تابش غالباً در فضای باز و در حضور اکسیژن انجام می‌شود، در اکثر مواقع تخریب با اکسایش همراه است.
۳. تخریب گرمایی نوری- اکسایشی<sup>۵</sup>: واکنش‌هایی را در برمی‌گیرد که در دماهای بالا، اما پایین‌تر از دمایی که برای تخریب حرارتی لازم است، صورت می‌گیرند.

3. Photo Degradation  
4. Photo Oxidation  
5. Photo Thermal Degradation / Oxidation

1. Hidered Amine Light Stabilizers  
2. Ultraviolet (UV) Radiation

بسیار را به شکل مات یا نیمه شفاف در آورده و به این ترتیب پرتوهای فرابنفش را جذب یا منعکس می‌کنند و باعث پایداری بسیار می‌شوند [۹]. انعکاس پرتوهای فرابنفش از سطح بسیار به‌وسیله رنگدانه‌ها به دو شکل امکان‌پذیر است [۲]:

- پوشش دادن سطح بسیار، مانند رنگ کردن یا آبکاری با فلز
  - داخل کردن رنگدانه‌های با انعکاس دهی زیاد پرتوهای فرابنفش، در بسیار
- از جمله صافی‌های فرابنفش می‌توان به اکسید روی (که به‌طرز ویژه‌ای در پایداری پلی پروپیلن مورد استفاده قرار می‌گیرد)، دوده<sup>۶</sup> با غلظت‌های کم (حدود ۱ تا ۲٪)، دی اکسید تیتانیم با غلظت بالا و دیگر رنگدانه‌ها اشاره کرد [۹]. شکل (۱) قدرت پایداری رنگدانه‌های مختلف در پلی پروپیلن را نشان می‌دهد. هنگام استفاده از رنگدانه‌ها در بسیار باید به عواملی که بر پایداری سیستم تأثیر می‌گذارند توجه داشت این عوامل عبارتند از [۱۲]:

- ویژگی‌های ذاتی بسیار
  - محیطی که سیستم در آن قرار می‌گیرد
  - خصوصیات فیزیکی و شیمیایی رنگدانه
  - حضور ضداکسندها و پایدارکننده‌های فرابنفش
- در این میان، مورد آخر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است زیرا با وجود اثر مثبت رنگدانه‌ها بر مقاوم سازی بسیار، هر یک از آنها بسته به نوع و ساختمانشان درصدی از ضداکسنده و یا پایدارکننده‌های دیگر استفاده شده در بسیار را جذب می‌نمایند. به‌طوری که گاهی اوقات نه تنها باعث مقاوم سازی نشده اند، بلکه با مصرف پایدارکننده‌ها اثر تخریبی هم به همراه داشته‌اند. برای کاهش جذب ضداکسنده، سطح رنگدانه توسط عوامل فعال‌کننده<sup>۷</sup> اصلاح می‌شود [۱۰]. شکل (۱) ضریب مقاومت پرتوهای فرابنفش که نسبت پایداری ایجاد شده توسط رنگدانه‌های مختلف را در مقایسه با پایداری نمونه‌های خام بسیاری می‌باشد برای چند رنگدانه مختلف نشان می‌دهد.

با توجه به شکل (۱) مشخص می‌شود که در میان رنگدانه‌ها دوده بهترین مقاومت در برابر پرتوهای فرابنفش را ایجاد می‌کند و این امر دلیل کاربرد وسیع آن در صنعت می‌باشد. لذا در ادامه مقاله به‌طور گسترده‌تری به بررسی نحوه پایداری دوده و تأثیر ویژگی‌های آن بر مقاومت بسیار در برابر پرتوهای فرابنفش می‌پردازیم.

6. Carbon Black  
7. Surfactants

در اثر تخریب و یا اکسایش نوری در بسیارها تغییرات فیزیکی و شیمیایی به وجود می‌آید که اغلب به‌صورت تغییر رنگ و زرد شدن بسیار، ایجاد ترک‌های ریز<sup>۱</sup>، از دست رفتن جلا (براقیت)، ساییدگی، ترک خوردن، تغییر در خواص الکتریکی و افت مقاومت‌های کششی و ضربه‌ای بروز می‌نماید [۶-۴ و ۲]. این تغییرات در اکسایش نوری به دنبال افزایش گروه‌های حاوی اکسیژن از جمله پراکسیدها، هیدروپراکسیدها و گروه‌های کربونیل کتون و همچنین افزایش اندک در میزان بلورینگی رخ می‌دهد [۲، ۷]. با قرار گرفتن بسیار در معرض پرتوهای فرابنفش علاوه بر تخریب، شبکه‌ای شدن نیز به‌طور همزمان در آنها رخ می‌دهد. البته با گذشت زمان از سرعت شبکه‌ای شدن کاسته شده و سرعت تخریب افزایش می‌یابد [۳]. با توجه به مقاومت کم بسیارها به ویژه پلی اولفین‌ها در برابر تخریب نوری و نیز اثرات زیان بار آن بر کارایی بسیارها، نیاز شدیدی به پایداری قطعات بسیاری در برابر پرتوهای فرابنفش احساس می‌شود.

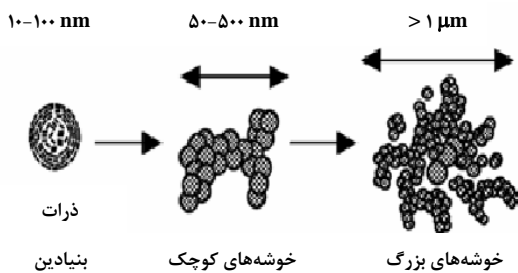
- موادی که به این منظور در بسیارها به کار می‌روند به چهار گروه کلی زیر دسته‌بندی می‌شوند: [۹-۸ و ۲]
۱. صافی‌ها یا ال‌کننده‌های فرابنفش<sup>۲</sup> که نحوه عملکردشان بر پایه جذب و یا بازتاب پرتوهای فرابنفش قرار دارد.
  ۲. جاذب‌های فرابنفش<sup>۳</sup> که مکانیزم پایداری در آنها بر پایه جذب پرتوهای مضر فرابنفش و دفع آن به شکلی غیر مضر برای بسیار، استوار است. لازم به ذکر است که گاهی عنوان جاذب فرابنفش به صافی‌های فرابنفش هم اطلاق می‌شود [۶].
  ۳. فرونشاندنده‌های حالت برانگیخته<sup>۴</sup> که انرژی را جذب و آن را به شکل گرما یا تابش‌های فلوئورسنت و فسفرسنت دفع می‌کنند.
  ۴. زداینده‌های رادیکال آزاد و یا متلاشی‌کننده‌های هیدروپراکسید<sup>۵</sup> که باعث توقف اکسایش بسیار می‌شوند.
- از بین این چهار گروه، فرونشاندنده‌های حالت برانگیخته و زداینده‌های رادیکال آزاد بیشترین تأثیر را در پایداری بسیارها بر عهده دارند [۲].

## ۲- صافی یا ال‌کننده فرابنفش

صافی یا ال‌کننده‌های فرابنفش در حقیقت رنگدانه‌هایی هستند که

1. Crazing
2. UV Screener
3. UV Absorber
4. Excited State Quencher
5. Free Radical Scavenger / Hydro Peroxide Decomposer

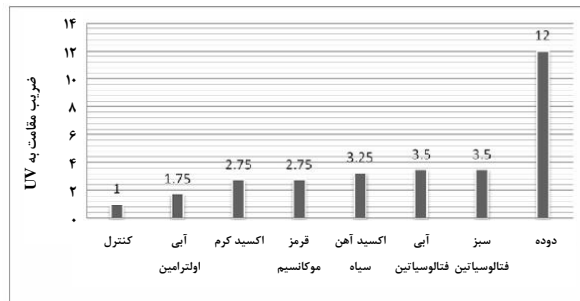
می‌دهد. ذراتی که به رشد خود ادامه داده و خوشه‌های کوچک<sup>۷</sup> دوده را به وجود می‌آورند. و در نهایت خوشه‌های تجمع یافته<sup>۸</sup> از تجمع متراکم همین خوشه‌های کوچک حاصل می‌شوند. شکل (۲) طرح اجمالی از این سه حالت را نشان می‌دهد. خوشه‌های کوچک دوده غیر قابل تقسیم بوده و به‌عنوان واحد مبنا در نظر گرفته می‌شوند، اما با وجود این از اندازه ذرات اولیه، برای رتبه‌بندی اندازه دوده‌ها استفاده می‌شود [۱۶].



شکل ۲- نحوه بوجود آمدن خوشه‌های کوچک و خوشه‌های تجمع یافته از اتصال ذرات اولیه [۱۶]

پیش از بیان تأثیر دوده بر پایداری نوری بسپارها لازم است ابتدا به معرفی برخی مشخصات دوده بپردازیم.

- اندازه ذرات (nm): میانگین عددی قطر تعداد مناسبی از ذرات اولیه دوده که از ۵ تا ۵۰۰ nm متغیر است [۱۱، ۱۶].
- ساختار یا DBP جذب شده (mLit/۱۰۰g): مقدار دی بوتیل فتالات جذب شده توسط ۱۰۰ گرم دوده است. این عدد بیانگر خواص فرایندی دوده بوده و تابع حفره‌های موجود در خوشه‌های کوچک است. ساختار دوده در حقیقت نشان‌دهنده میزان بهم فشردگی ذرات اولیه برای تشکیل خوشه‌های کوچک می‌باشد [۱۶-۱۸].
- PH: این عدد در اصل PH آب در تماس با دوده بوده و نشان‌دهنده میزان نسبی اسیدی بودن یا قلیایی بودن دوده می‌باشد [۱۹].
- چگالی ریزشی (g/cc): برای تبدیل‌های جرم و حجم استفاده می‌شود و علاوه بر تأثیری که در پایداری دارد، برای تعیین میزان دوده مورد نیاز در هر پیمانیه مورد استفاده قرار



شکل ۱- تأثیر رنگدانه‌ها بر پایداری سازی PP در برابر

### پرتوهای فرابنفش [۱۲]

#### ۱-۲ دوده صنعتی

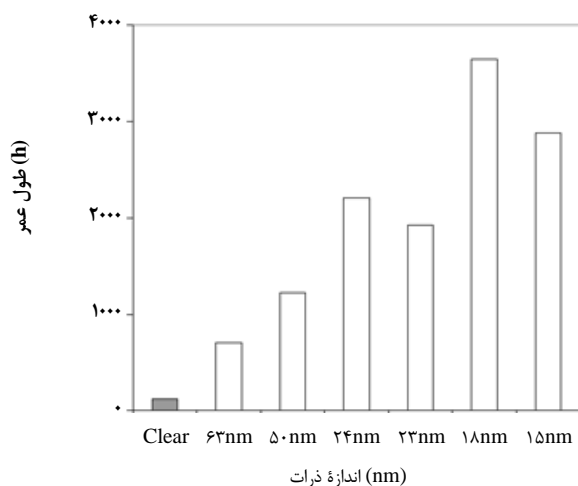
دوده که از دیر باز برای ایجاد مقاومت طولانی مدت و ارزان در بسپارها استفاده می‌شد [۱۶، ۱۳]، مؤثرترین صافی پرتوهای فرابنفش به حساب می‌آید. اما این تنها نقش دوده در پایداری سازی بسپارها نیست، دوده علاوه بر قرار گیری در گروه صافی‌های پرتوهای فرابنفش، به‌عنوان زداینده رادیکال آزاد، جاذب پرتوهای فرابنفش و نور مرئی، فرونشاندن حالت برانگیخته، متلاشی‌کننده هیدروپراکسید و ضد اکسند نیز عمل می‌کند. در حقیقت علت برتری دوده استفاده از مکانیزم‌های مختلف آن در پایداری سازی بسپارها می‌باشد. نقش دوده به‌عنوان یک ضد اکسند به علت متلاشی کردن کاتالیزی پراکسیدها و زداینده رادیکال بودن آن است. این نقش به وسیله خاصیت اکسند بودن دوده، که تحت شرایط خاصی عمل می‌کند، تعدیل می‌شود. توجیه‌کننده اثر دوده بر مقاومت حرارتی، وجود مجموع این دو ویژگی در کنار یکدیگر است [۱۲-۱۶].

دوده صنعتی به وسیله تجزیه حرارتی یا احتراق ناقص هیدروکربن‌ها به وجود می‌آید و بر حسب نوع فرایند تولید به پنج دسته دوده‌های کوره‌ای<sup>۱</sup>، دالانی یا گازی<sup>۲</sup>، حرارتی<sup>۳</sup>، استیلنی<sup>۴</sup> و لامپی<sup>۵</sup> تقسیم‌بندی می‌شوند [۱۱]. دوده، ساختاری گرافیت مانند دارد و هر بلور آن از روی هم قرار گرفتن چند لایه مسطح تشکیل شده است. تجمع این بلورها در کنار هم ذرات اولیه<sup>۶</sup> و کروی شکل دوده را تشکیل

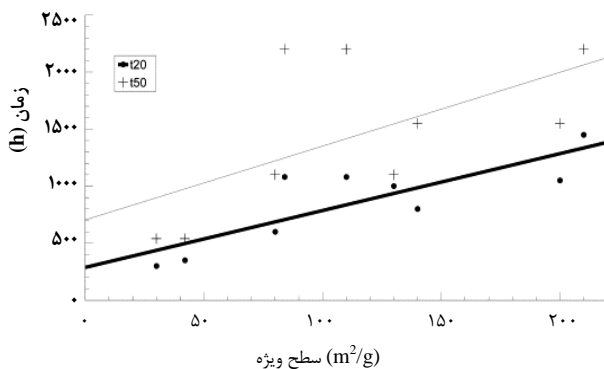
1. Furnace Black
2. Channel /Gas Black
3. Thermal Black
4. Acetylene Black
5. Lamped Black
6. Primary Particles

7. Aggregate  
8. Agglomerate

افزایش سطح ویژه دوده زمان لازم برای کاهش کرنش شکست نمونه‌ها به میزان ۲۰٪ و ۵۰٪ بهبود می‌یابد [۱۳]. نتایج این آزمایش در شکل (۴) نشان داده شده است.



شکل ۳- تأثیر اندازه ذرات دوده بر طول عمر پلی اتیلن سبک خطی تحت تابش فرابنفش (75 μm, 2.5% CB) [۱۶]



شکل ۴- تأثیر سطح ویژه دوده بر زمان کاهش کرنش شکست به میزان ۲۰٪ و ۵۰٪

بهبود کیفیت پخش دوده نیز از دیگر عواملی است که باعث تقویت مقاومت نوری و خواص مکانیکی بسیار می‌گردد [۱۶]. البته باید توجه داشت که کیفیت پخش تحت تأثیر اندازه ذرات است به این معنی که دست یافتن به اختلاط پراکنشی مناسب با کاهش اندازه ذرات سخت‌تر می‌شود [۱۶-۱۵]، اما راه‌هایی نیز برای بهبود پخش دوده وجود دارد، از جمله پیوند زدن بسیار روی سطح دوده یا اصلاح دوده، [۲۶، ۲۷] استفاده از پایدارکننده حاوی رادیکال‌های آزاد و

می‌گیرد [۲۰]. این مقدار برای انواع مختلف دوده بین ۱/۸ تا ۲/۱ تغییر می‌کند [۱۱].

• کاهش جرم در اثر گرما (%): نشان‌دهنده میزان رطوبت موجود در دوده می‌باشد و برای اندازه‌گیری آن دوده را به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۲۵ درجه سلسیوس حرارت می‌دهند. دوده نم‌گیر است و میزان رطوبت آن تابع سطح ویژه، دما و رطوبت نسبی است [۲۱].

• فراربت دوده: کاهش وزن دوده در زمانی است که در دمای ۹۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۷ دقیقه سوزانده شود که نشان‌دهنده میزان حضور گروه‌های جانبی اکسیژنه دوده است [۱۱].

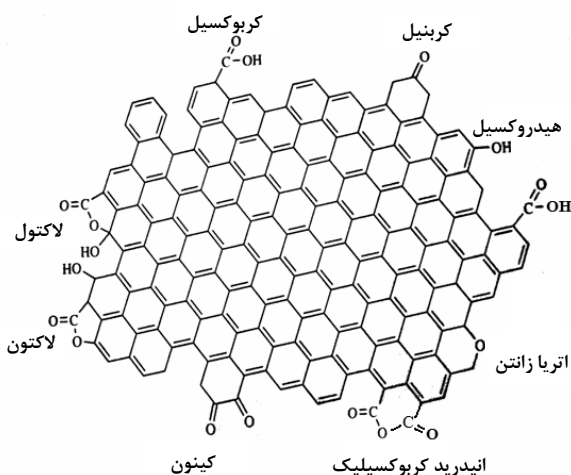
• سطح ویژه: سطح ویژه یکی از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار بر کارایی دوده است که سطح تماس بین دوده و ماتریس بسیاری را مشخص می‌کند. اندازه‌گیری سطح ویژه به روش‌های مختلفی از جمله اندازه‌گیری سطح ویژه با استفاده از اندازه ذرات اولیه، سطح ویژه BET<sup>۱</sup>، سطح ویژه CTAB<sup>۲</sup> و مساحت خارجی STSA (m<sup>2</sup>/g)<sup>۳</sup> انجام می‌شود [۲۴-۲۲ و ۱۷].

تحقیقات وسیعی که در زمینه تأثیر دوده بر پایداری نوری پلی اولفین‌ها انجام شده است همگی نشان‌دهنده افزایش مقاومت بسیار با کاهش اندازه ذرات دوده می‌باشند، به ویژه هنگامی که اندازه ذرات به کمتر از ۲۰ nm کاهش یابند. شکل (۳) نتایج آزمایش‌هایی را که محقق به نام آکورسی<sup>۴</sup> بر روی فیلم‌های پلی اتیلن سبک به ضخامت ۷۵ μm انجام داده نشان می‌دهد. او برای تقویت نمونه‌ها از دوده با غلظت ۲/۵٪ و اندازه‌های مختلف استفاده کرد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با کاهش اندازه ذرات، مقاوم‌سازی بهتری به دست می‌آید. همچنین مشخص است که افزایش درصد دوده موجود در بسیار نیز باعث بالا رفتن مقاومت نوری آن می‌شود به طوری که استفاده از ۲/۵٪ دوده باعث تقویت ۶ تا ۳۰ برابر در پی مقابل نور می‌شود و افزایش آن تا ۵٪ تقویت بیشتری را نیز در پی دارد [۲۵ و ۱۶-۱۳].

در آزمایش دیگری که ریچارد هوراکس<sup>۵</sup> به همراه محقق به نام لیو<sup>۶</sup> در روی فیلم‌های پلی اتیلن سبک انجام دادند مشاهده کردند که با

1. Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, and Edward Teller  
 2. Cetyltrimethylammonium Bromide  
 3. Statistical Thickness Surface Area  
 4. Accorsi  
 5. A.R. Horrocks  
 6. M.Liu

پیچیده‌تر بودن شکلشان اختلاط پراکنشی بهتری به دنبال دارند. دلیل این امر، تحرک کمتر آنها به دلیل حجیم بودن شکلشان است که به هم پیوستن خوشه‌های کوچک و تشکیل خوشه‌های تجمع یافته را در این نوع دوده‌ها دشوارتر می‌نماید [۲۹،۳۰].



شکل ۵- شکل کلی دوده به همراه گروه‌های جانبی حاوی اکسیژن [۱۷]

با توجه به مطالب گفته شده می‌توان پی برد که استفاده از دوده با اندازه ذرات کوچک و ساختار بالا به میزان ۲/۵ تا ۵٪، تأثیر به سزایی در پایدارسازی بسپارها دارد. البته باید توجه داشت که با کوچکتر شدن ذرات دوده انرژی سطحی آن‌ها افزایش، و به دنبال آن، تمایل آنها به تشکیل خوشه‌های مترکم زیاد می‌شود که این خود مانعی برای دستیابی به اختلاط مناسب می‌باشد.

### ۳- جاذب‌های پرتوهای فرابنفش

جاذب‌های پرتوهای فرابنفش از اولین پایدارکننده‌های مورد استفاده در پلی‌اولفین‌ها می‌باشند. به دنبال استفاده از این پایدارکننده‌ها به تنهایی و یا به همراه پایدارکننده‌های دیگر بهبود قابل ملاحظه مقاومت نوری بسپارها را شاهد خواهیم بود. در ابتدا از ترکیب آنها با مشتقات نیکل، به ویژه برای پایدارسازی فیلم‌های پلی‌اتیلن سبک استفاده می‌شد، اما با ساخت پایدارکننده‌های جدیدتر موسوم به HALSها استفاده از جاذب‌های پرتوهای فرابنفش به مرور محدودتر

گشت [۳۱ و ۳۲].

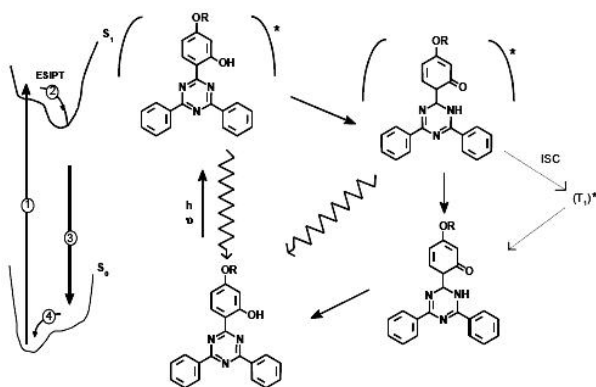
حرارت دادن مخلوط آن با دوده [۲۸] و آماده نمودن مستریج با غلظت بالایی از دوده، بویژه هنگامی که ذرات دوده کوچک باشند این اثر با شدت بیشتری نمایان می‌شود [۱۶-۱۵].

درصد مواد فرار، شاخصی برای سنجش گروه‌های اکسیژنه فعال موجود در سطح دوده است [۱۵]. این اکسیژن می‌تواند به فرم گروه‌های اسیدی، بازی و یا خنثی باشد [۱۱، ۱۶]. شکل (۵) یک نوع دوده را به همراه گروه‌های جانبی حاوی اکسیژن در آن نشان می‌دهد. برخی محققین بر این باورند که افزایش گروه‌های اکسیژنه موجود در سطح دوده باعث افزایش میزان مواد فرار آن شده و عملکرد دوده را به عنوان یک ضد اکسنده بهبود می‌بخشد [۱۳، ۱۴]. از طرف دیگر در آزمایش‌هایی که ریچارد هوراکس و همکاران بر روی نمونه‌های پلی پروپیلن انجام دادند مشاهده کردند که با افزایش فراریت دوده مقاومت نوری به شدت کاهش می‌یابد و این برخلاف نتایج گزارش شده قبلی بود [۱۵]. آلن و همکاران<sup>۱</sup> نیز در تحقیقاتی که در مورد پایدارسازی بسپارهای پر شده انجام دادند به این نتیجه رسیدند که خاصیت اسیدی یا بازی زیاد دوده باعث افزایش جذب سطحی می‌گردد که هنگام استفاده در کنار پایدارکننده‌های دیگر هم می‌تواند منجر به اثر مثبت، و هم اثر منفی، شود. به طور مثال می‌توان به واکنش ضد اکسنده‌های فنولی و پیپیریدین‌های پنهان شده<sup>۲</sup> با گروه‌های کربوکسیلیک اسید دوده اشاره کرد که باعث غیر فعال شدن و در نتیجه کاهش غلظت پایدارکننده‌ها می‌شود [۱۲]. کاهش اندازه ذرات و در نتیجه افزایش سطح ویژه و همچنین افزایش تخلخل نیز از عوامل تشدیدکننده میزان جذب سطحی دوده می‌باشند [۱۴]. با توجه به این مطالب توجه به pH دوده و خاصیت اسیدی یا بازی سیستم پایدارکننده مورد استفاده، ضروری به نظر می‌رسد.

از دیگر پارامترهای تأثیرگذار بر عملکرد دوده می‌توان به ساختار آن اشاره کرد. طی آزمایش‌های جداگانه‌ای که توسط پنا<sup>۳</sup> و همکاران و ریچارد هوراکس صورت پذیرفت مشخص شد که رابطه‌ای مستقل بین ساختار دوده و میزان پایدارسازی آن وجود ندارد، [۲۵ و ۱۴-۱۵]. اما این به معنای بی اثر بودن ساختار بر پایداری نهایی نیست. ساختار دوده با تأثیر بر کیفیت پخش دوده باعث تغییر در مقاومت نوری می‌شود. دوده‌های با ساختار بالا به دلیل حجیم‌تر بودن و

1. Allen et al
2. Hindered Piperidines
3. Pena et al

مکانیزم پایدارسازی جاذب‌های پرتوهای فرابنفش به‌طور عمده بر جذب پرتوهای مضر فرابنفش و پراکنده کردن آن به شکل‌های غیر مضر برای بسپار، از جمله گرما، استوار است. اتلاف انرژی در این پایدارکننده‌ها به انتقال درون مولکولی هیدروژن در حالت برانگیخته نسبت داده می‌شود، که در شکل (۶) این مکانیسم برای جاذبی از نوع هیدروکسی فنیل تری آزین نشان داده شده است. یکی از معایب اساسی جاذب‌های پرتوهای فرابنفش وابسته بودن میزان جذب به ضخامت نمونه است، که توسط قانون (بیر-لامبرت) نشان داده می‌شود و کاربرد این پایدارکننده‌ها را در ضخامت‌های کم محدود نموده است [۸].



شکل ۶- مکانیزم های اتلاف انرژی در هیدروکسی

فنیل تری آزین [۸]

محقق به نام گوگاموس<sup>۵</sup> آزمایش‌هایی بر روی فیلم‌های PP انجام داد او در این آزمایش‌ها از چهار گروه از جاذب‌های پرتوهای فرابنفش استفاده کرد جدول (۲) نتایج حاصل را زمانی که تنها از جاذب‌های پرتوهای فرابنفش در پایدارسازی استفاده شود، نشان می‌دهد. این نتایج برتری چشمگیر اگزانیلید را نسبت به سه نوع دیگر به خوبی نشان می‌دهد. [۳۲]

۴- فرونشاندنده‌های حالت برانگیخته

این پایدارکننده‌ها، که به‌عنوان عامل انتقال انرژی نیز شناخته می‌شوند [۶]، انرژی جذب شده توسط مولکول‌های رنگی موجود در بسپار را به شکل گرما و یا تابش‌های فلونورسنت و فسفرسنت دفع

5. Gugumus

دو گروه شناخته شده از جاذب‌های پرتوهای فرابنفش هیدروکسی بنزوفنون‌ها<sup>۱</sup> و هیدروکسی فنیل بنزو تری آزول‌ها<sup>۲</sup> هستند [۸] که با وجود پایدارکننده‌های جدی که تولید شده‌اند هنوز هم از کاربرد بالایی برخوردارند. یکی از ویژگی‌های این دو نوع جاذب، عدم جذب پرتوهای مرئی نور است که سبب می‌شود در صورت استفاده از آنها تغییری در شفافیت قطعه بسپاری ایجاد نشود [۶]. قدرت پایدارسازی جاذب‌های پرتوهای فرابنفش با به وجود آمدن جاذب‌های بر پایه نیکل و پس از آن جاذب‌های بر پایه بنزوات، به خصوص برای استفاده در پلی پروپیلن، بهبود قابل ملاحظه‌ای یافت [۳۱]. از دیگر جاذب‌های پرتوهای فرابنفش، اگزانیلیدها<sup>۳</sup> هستند که با وجود کارایی بالا در مقیاس گسترده‌ای مورد استفاده قرار نگرفته‌اند. در دهه‌های اخیر جاذب‌هایی از نوع هیدروکسی فنیل تری آزین<sup>۴</sup> ساخته شده‌اند که از ضریب جذب بالاتری در مقایسه با جاذب‌های قدیمی‌تر برخوردارند، ولی کاربردشان تا کنون بیشتر در زمینه مقاوم سازی پلاستیک‌های مهندسی بوده است [۸]. جدول (۱) تعدادی از جاذب‌های پرتوهای فرابنفش تولید شده در شرکت CIBA را نشان می‌دهد.

جدول ۱- معرفی برخی از جاذب‌های پرتوهای

فرابنفش تجاری [۳۴ و ۳۵]

نام علمی	نام تجاری
۲-هیدروکسی-۴-(اکتیل اکسی)-فنیل	CHIMASSORB® 81
اتان دی آمید N [۵-(۱۰ دی متیل)-۲-اتکسی فنیل]-N-(۲-اتیل فنیل)	TINUVIN® 315
فنول ۲-(۵-کلرو-۲-هیدروکسی بنزو تری آزول-۲-ایل)-۶-(۱۰-دی متیل)-۴-متیل	TINUVIN® 326
فنول ۲-(۲-هیدروکسی بنزو تری آزول-۲-ایل)-۶-دودسیل-۴-متیل شاخه ای و خطی	TINUVIN® 571
دی فنیل -۱(۳ و ۵-تریازین ۲-ایل)-۵-(هکسی)اکسیل-فنول-۴(۶)	TINUVIN® 1577

1. Hydroxybenzophenone
2. Hydroxyphenyl Benzotriazole
3. Oxanilides
4. Hydroxyphenyl Triazine

می‌کند. مزیت این پایدارکننده‌ها نسبت به جاذب‌های پرتوهای فرابنفش، مستقل بودن پایدارسازی از ضخامت نمونه است [۸].

## جدول ۲- عملکرد جاذب‌های پرتوهای فرابنفش در فیلم‌های

پلی پروپیلن [۳۲]

زمان رسیدن به شاخص کربونیل (h)⁰/۱	پایدارکننده
۱۲۰	بدون پایدارکننده
۴۱۰	۰/۲٪ CHIMASSORB 81 (بنزوفنون)
۴۳۰	۰/۲٪ TINUVIN 326 (بنزوتتری آزول)
۵۷۰	۰/۲٪ TINUVIN 1577 (هیدروکسی فنیل تری آزین)
۹۰۵	۰/۲٪ TINUVIN 315 (اکسانیلید)

کمپلکس‌های آلی فلزی و به ویژه نیکل از جمله فرونشاندنده‌های حالت برانگیخته به حساب می‌آیند. این کمپلکس‌ها که در ابتدا برای پایدارسازی الیاف پلی اولفینی استفاده می‌شدند، علیرغم ورود پایدارکننده‌های پیپریدین استتار شده همچنان توجه زیادی را به خود اختصاص می‌دهند. بخصوص در مصارف کشاورزی که پایدارکننده‌های دیگر چندان مؤثر به نظر نمی‌رسند، اثر این کمپلکس‌ها به دلیل مقاومت در برابر آفت‌کش‌ها مناسب ارزیابی شده است. از میان کمپلکس‌های نیکل می‌توان به "دی‌بوتیل دی‌تیو کربامات" و "۲و۲-تیوبیس (۴-اکتیل فنولاتو) -n- بوتیل آمین نیکل" اشاره کرد. البته باید توجه داشت که مانند اغلب پایدارکننده‌ها، کمپلکس‌های فلزی نیز از طریق مکانیزم‌های مختلفی در بسپارها ایجاد پایداری نوری می‌نمایند، از جمله این مکانیزم‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: [۲،۹]

۱- متلاشی کردن هیدروپراکسید

۲- از بین بردن رادیکال آزاد در هنگام فراورش و اکسایش نوری

۳- فرونشاندن سینگلت اکسیژن

۴- فرونشاندن حالت برانگیخته

۵- جذب نور فرابنفش

طبق آنچه گفته شد می‌توان پی برد که یکی از انتخاب‌های اولیه، به‌ویژه برای استفاده در فیلم‌های کشاورزی، کمپلکس‌های آلی فلزی هستند.

## ۵- زداینده‌های رادیکال آزاد

بر خلاف صافی‌ها و جاذب‌های پرتوهای فرابنفش که واکنش‌های تخریب را در مرحله شروع متوقف می‌کنند، مکانیزم پایدارسازی زداینده‌های رادیکال آزاد به گونه‌ای است که باعث جلوگیری از انتشار تخریب می‌شوند [۹]، و بسته به مکانیزمی که برای این منظور استفاده می‌کنند، به چهار گروه زیر تقسیم‌بندی می‌شوند: [۲ و ۳۳]

۱- ترکیبات‌دهنده هیدروژن<sup>۱</sup> که از میان آن‌ها ترکیبات شامل گروه تیول متصل به حلقه آروماتیک ترجیح داده می‌شوند.

۲- ترکیباتی که خود شامل یک رادیکال آزاد هستند، که قادرند با رادیکال‌های آزاد موجود در محیط واکنش داده و آن‌ها را غیر فعال کنند. ترکیبات دی آزو و یا پایدارکننده‌های شامل پیوند (نیتروژن - کربن) از این دست می‌باشند. ساختار این مواد به گونه‌ای است که دافعه استری مانع از ترکیب آن‌ها با خودشان می‌شود.

۳- پارا هیدروکسی آروماتیک‌ها که ویتامین E یکی از ترکیبات مربوط به این دسته است.

۴- ترکیبات شامل اتم کربن سیرنشده.

در پایدار سازی نوری پلی اولفین‌ها، گروه دوم از اهمیت بیشتری برخوردار است. یک خانواده مهم در این گروه پیپریدین‌های استتار شده<sup>۲</sup> می‌باشند.

## ۵-۱ پیپریدین‌های استتار شده

پیپریدین‌های استتار شده شاخص‌ترین زیر مجموعه از زداینده‌های رادیکال آزاد هستند و مهم‌ترین پایدارکننده نوری در بسپارها به حساب می‌آیند. گفته می‌شود که بازدهی آنها دو تا شش برابر بیشتر از کمپلکس‌های نیکل و چهار تا ده برابر بیشتر از جاذب‌های پرتوهای فرابنفش است [۲]. جدول (۳) برخی از رایج‌ترین HALS‌های تولید شده توسط شرکت CIBA را نشان می‌دهد.

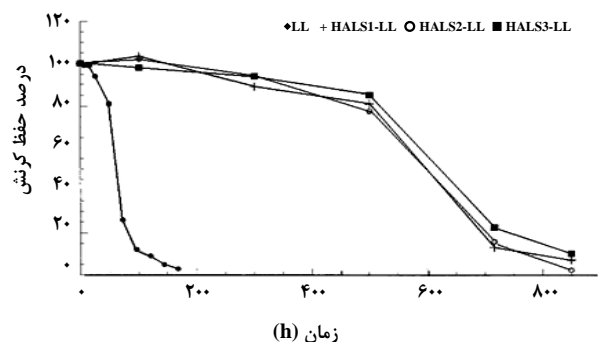
البته همان‌گونه که در مورد پایدارکننده‌های دیگر نیز اشاره شد، این تنها مکانیزم پایدارسازی HALS‌ها نیست بلکه آنها پایدارسازی را با بهره‌گیری از مکانیزم‌های مختلفی انجام می‌دهند از جمله: [۲،۸،۳۶]

1. Hydrogen Donors
2. Hindered Amine Light Stabilizers (HALS)





HALSها مقاومت پلی اتیلن در برابر پرتوهای فرابنفش را به میزان قابل ملاحظه‌ای بهبود می‌بخشد.



شکل ۹- تأثیر تابش پرتوهای فرابنفش بر مانایی ازدیاد

#### طول فیلم‌های پلی اتیلن سبک خطی [۲۵]

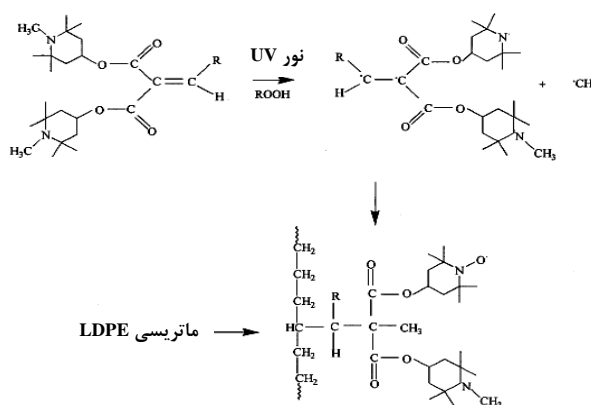
آلن نیز در آزمایشی دیگر اثر استفاده مشترک از HALSها و دوده را بر مقاومت نوری فیلم‌های پلی اتیلن سبک بررسی کرده است. نتایج حاصل از این آزمایش‌ها، که بر روی فیلم‌هایی به ضخامت  $50 \mu\text{m}$  انجام گرفته، در جدول (۴) گزارش شده و نشان‌دهنده برتری پایداری ایجاد شده توسط HALSها در مقایسه با دوده می‌باشد. آلن در این آزمایش، اثرات استفاده از ترکیب پایدارکننده‌ها را نیز بررسی کرده است که در قسمت بعد این گزارش به آن خواهیم پرداخت.

با توجه به نتایج آزمایش‌های ذکر شده می‌توان گفت که HALSها از تأثیر گذارترین پایدارکننده‌های نوری می‌باشند. و استفاده از ترکیبی از یک HALS با جرم مولکولی پایین و یک HALS بسیاری معمولاً نتیجه قابل قبولی به دنبال دارد. البته برای انتخاب پایدارکننده مناسب باید به محیطی که بسپار در آن قرار می‌گیرد نیز توجه شود زیرا در صورت وجود اسید در محیط، HALSهای نوع اول و دوم چندان کارآمد به نظر نمی‌رسند. [۱۴]

#### ۶- اثرات متقابل پایدارکننده‌ها بر یکدیگر

آنچه که امروزه از اهمیت بالایی برخوردار است و زمینه انجام آزمایش‌های فراوانی قرار گرفته است بررسی عملکرد مخلوط فیزیکی پایدارکننده‌ها و اثرات متقابل بین آنهاست [۸،۳۹]. برای بررسی این اثرات از قانون جمع آثار کمک گرفته می‌شود [۱۴،۳۲]. طبق این قانون، چنانچه در بسیاری از پایدارکننده‌های A و B و C با طول عمرهای  $T_A$  و  $T_B$  و  $T_C$  و مقادیر نسبی  $r_A$  و  $r_B$  و  $r_C$  استفاده شود، طول عمر نظری بسپار از رابطه زیر محاسبه می‌گردد:

مخلوط آنها با بسپار غیر همگن است و همچنین تحرک لازم جهت حصول بهترین پایداری را ندارند. [۳۱،۳۶] یک راه حل ساده برای کنترل این مشکل استفاده از مخلوط HALSهای بسپاری و HALSهای با جرم مولکولی پایین است. [۴،۸] و یا استفاده از پایدارکننده‌ای که به دلیل داشتن جرم مولکولی پایین با بسپار مخلوطی همگن تولید نماید و از طرف دیگر مشکل مهاجرت به سطح در آن از طریق اتصال به بسپار حل شده باشد [۳۶،۳۸]. شکل (۸) نمونه‌ای از این نوع HALSها را به همراه واکنش آن با بسپار نشان می‌دهد.



شکل ۸- مکانیزم پیشنهادی برای واکنش بین یک نوع

#### HALS و بسپار [۳۶]

شکل (۹) نتایج حاصل از آزمایشی را نشان می‌دهد که برای بررسی اثر سه نوع مختلف HALS بر مقاومت نوری فیلم‌های پلی اتیلن سبک خطی انجام شده است. در این آزمایش ریچارد هوراکس و همکاران از یک HALS با جرم مولکولی پایین بنام Tinuvin770™ (HALS1)، یک HALS بسپاری به نام Chimaorb944™ (HALS2) و از Tinuvin765 (HALS3) را برای بررسی اثر احتمالی آلکیل‌دار کردن آمین ثانوی استفاده نمودند. (تفاوت آن با Tinuvin770 در گروه متیلی است که جایگزین هیدروژن در گروه آمین شده است) این شکل، تأثیر قابل ملاحظه استفاده از HALSها را بر پایداری پلی اتیلن نشان می‌دهد [۲۵]. همان‌طور که در شکل (۹) نشان داده شده است، نمونه‌های پلی اتیلن پایدار نشده پس از مدت کوتاهی قرارگیری در معرض پرتوهای فرابنفش به سرعت خواص مکانیکی خود را از دست می‌دهند اما استفاده از

جدول ۴- اثر پایدارکننده‌ها بر مقاومت نوری فیلم‌های

پلی اتیلن سبک [۱۴]

رتبه	زمان رسیدن به شاخص کربونیل (hr) × ۱	پایدارکننده
۵	۴۳۲	بدون پایدارکننده
۴	۱۳۵۰	CB - A <sup>۱</sup>
۳	۱۷۳۳	CB - B <sup>۲</sup>
۲	۳۵۵۳	Tinuvin 622
۱	۶۵۵۱	Chimassorb 944

آزمایش‌ها بر روی فیلم‌های پلی اتیلن سبک انجام شده  
۱- دوده با ۱/۵٪ مواد فرار و سطح ویژه (m<sup>2</sup>/gr) ۲-۲۰۶/۶-۱۰ دوده با ۱٪ مواد فرار و  
سطح ویژه (m<sup>2</sup>/gr) ۷۹/۵

$$T_{\text{eff}} = r_A \cdot T_A + r_B \cdot T_B + r_C \cdot T_C$$

در صورتی که طول عمر بسیار با زمان به دست آمده از رابطه فوق برابر باشد، پایدارکننده‌ها هیچ گونه اثری بر یکدیگر ندارند. این در حالی است که بیشتر بودن طول عمر واقعی از مقدار محاسبه شده ناشی از اثر مثبت و کمتر بودن آن، بیانگر وجود اثر منفی بین پایدارکننده‌هاست [۳۲]. هدف از استفاده از مخلوط پایدارکننده‌ها دستیابی به حداکثر اثرات مثبت ممکن می‌باشد. لازم به ذکر است که نتایج حاصل از تحقیقات انجام شده در این زمینه، با توجه به نوع بسیار و شرایط محیطی آزمایش از تنوع بالایی برخوردار بوده و بعضاً نیز با یکدیگر متفاوت می‌باشند [۱۴].

بر همین اساس، فرمول‌های مختلفی برای سیستم‌های پایدارکننده پیشنهاد شده که یکی از ساده‌ترین آنها استفاده از چند پایدارکننده از یک خانواده می‌باشد، مانند استفاده از مخلوطی از جاذب‌های پرتوهای فرابنفش. گوگاموس در آزمایشی که پیش از این به آن اشاره شد به این نتیجه رسید که هنگام استفاده از مخلوط پایدارکننده‌ها مهم‌ترین عامل تأثیر گذار بر مقاومت ایجاد شده، مکانیزم پایدارسازی آنهاست. همان‌طور که در قسمت‌های قبل گفته

شد هر پایدارکننده با وجود قرارگیری در گروهی خاص، پایدارسازی را با مکانیزم‌های متفاوتی دنبال می‌کند. هنگام استفاده از این پایدارکننده‌ها در کنار یکدیگر چنانچه پایدارسازی با یک مکانیزم مشترک انجام شود نتیجه‌ای بهتر از پیروی از قانون جمع آثار دیده نمی‌شود. این اثر به ویژه هنگام استفاده از پایدارکننده‌های متعلق به یک خانواده باید مورد توجه قرار گیرد. به‌طور مثال، گوگاموس در آزمایش‌های خود مشاهده کرد که استفاده از جاذب‌های بنزو تری آزول و فنیل تری آزین و یا استفاده از چند HALS در کنار یکدیگر به دلیل مکانیزم پایدارسازی مشابه، نه تنها به اثر تقویتی منجر نمی‌شود بلکه باعث ایجاد اثر منفی بین پایدارکننده‌ها نیز می‌گردد [۳۲]. در آزمایشی دیگر که محقق به نام سالم<sup>۱</sup> از دوده و دی اکسید تیتانیوم برای پایدارسازی فیلم‌های پلی اتیلن سبک استفاده کرد، اثری مثبت بین پایدارکننده‌ها دیده شد که ناشی از تفاوت در مکانیزم پایدارسازی بود. در حقیقت دوده با جذب و دی اکسید تیتانیوم (تیتان) با انعکاس پرتوهای فرابنفش به‌عنوان مکمل برای یکدیگر عمل کرده و سبب ایجاد اثر مضاعف شدند [۷].

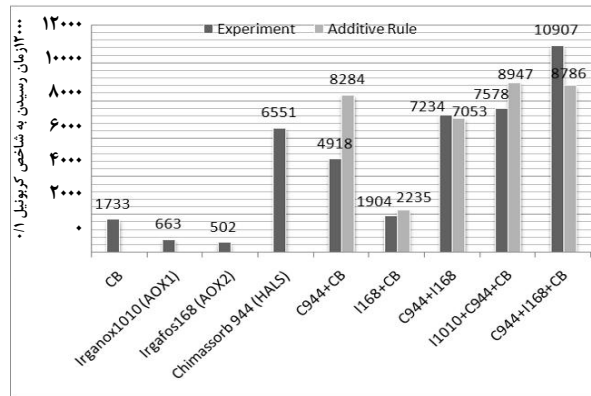
گاهی ممکن است برای پایدارسازی نوری از ضداکسنده‌ها نیز، به تنهایی یا به همراه پایدارکننده‌های دیگر استفاده شود. در صورت استفاده تنها از ضداکسنده‌ها، نتایج به دست آمده از آزمایش‌های آن که برای نمونه‌های پلی اتیلن سبک، سنگین و پلی پروپیلن مشابه‌اند، نشان‌دهنده برتری ضداکسنده‌های اولیه (فنولی) بر نوع ثانویه (فسفیتی) می‌باشند. اما هنگامی که ضداکسنده‌ها به همراه دوده استفاده شوند به دلیل جذبشان توسط گروه‌های اکسیژنه دوده معمولاً از کارایی قابل قبولی برخوردار نیستند [۱۴]. و این مشابه نتیجه‌ای است که ریچارد هوراکس نیز هنگام استفاده از ترکیب دوتایی HALS و دوده مشاهده کرد و منجر به کاهش غلظت پایدارکننده در ماتریس بسیاری شد [۲۵]. نتیجه مشترک دیگری که از این دو آزمایش به دست آمد هنگام استفاده از ترکیب سه تایی دوده، HALS و ضداکسنده می‌باشد. با وجود اینکه استفاده از HALS‌ها به همراه ضداکسنده‌ها منجر به اثرات چندان قابل قبولی نشد، اما مشاهده شد که در صورت استفاده از مخلوط سه تایی دوده، پیپربیدین استتار شده و ضداکسنده ثانویه نه تنها اثر منفی دیده نمی‌شود بلکه بهترین نتیجه پایدارسازی نیز به دست می‌آید و این در حالی است که استفاده از دوده با میزان گروه‌های اکسیژنه

1. M. A. Salem

## مراجع

- [1] Chmela. S, Lacoste. J, "photo oxidation and stabilization of polyolefins , International seminar of polymer science and technology", Shiraz, Iran, May 2 to 4:593-609( 1994).
- [2] نورمن. اس آلن، ادج. مایکل، مبانی تخریب و پایداری پلیمر، ترجمه هما عاصم پور، انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۹۶۴-۴۶۳-۱۲۹-۳، (۱۳۸۲).
- [3] Barkhudaryan. V.G, "Alterations of molecular characteristics of polyethylene under the influence of UV-radiation polymer"; 41:5787-5791 (2000).
- [4] Bourbonais. Edward A, "Synergistic combination of UV light stabilizers for use with organic polymers", European patent EP0632092 (1995).
- [5] Accorsi. John V, "The impact of carbon black morphology and dispersion on the weatherability of polyethylene", Presented at the international wire & cable symposium , Atlantic city , November 18 ,(1999).
- [6] Gooch. J.W, "Encyclopedic Dictionary of Polymers", 2nd Edition, Springer, New York, 0387310215, 9780387310213, (2007).
- [7] Salem.M.A, "Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions". Egypt J Sol;24(2):141-150;(2001).
- [8] Zweifel. H, "Stabilization of Polymeric Materials". Berlin: Springer Verlag ,(1998).
- [9] Harper.C.A,Petrie.E.M, "Plastics Material and Processes a Conise Encyclopedia", John Wiley & Sons Inc. publication, USA,P 230-231;(2003).
- [10] Anna. P, Bertalan. G, Marosi. G, Ravadits. I, Maatoug. M.A , "Effect of interface modification on the photostability of pigmented polyethylene films", Poly Deg Stab; 73: 463-466;(2001).
- [11] "Ullmann's Encyclopedia of Industrial chemistry",V 4,6th edition , Wiley – VCH publishing Germany, 3527303855, 9783527303854, (2003).
- [12] Allen. N S, Edge.M, Corrales.T, Childs.A, Liauwe. C. M, Catalina.F, Peinado. C , Minihan. A, Aldcroft.D, "Ageing and stabilisation of filled polymers: an overview", Polym Deg Stab; 61: 183-199;(1998).
- [13] Liu. M, Horrocks. A.R, "Effect of carbon black on UV stability of LLDPE films under artificial weathering conditions", Polym Degrad Stab; 75: 485-499(2002).
- [14] Pena.J.M , Allen.N.S, Edge.M, Liauw.C.M, Valange. B, "Studies of synergism between carbon black and stabilisers in LDPE photodegradation", Polym Deg Stab;72: 259-270;(2001).

بیشتر باز هم منجر به بهبود نتایج می شود. شکل (۱۰) نتایج استفاده از چند پایدارکننده را در پایداری پلی اتیلن نشان می دهد. در این آزمایش از دوده با غلظت ۰/۰۸۳٪، ضد اکسندگی و HALS با غلظت ۰/۰۸۳٪ استفاده شده است.



شکل ۱۰- تأثیر فرمول بندی های مختلف بر پایداری نوری پلی اتیلن سبک

## ۷- جمع بندی و تحلیل نتایج

همان گونه که بررسی شد انتخاب سیستم مناسب برای پایداری پسته به نوع و ویژگی های بسیار استفاده شده و همچنین محیطی که بسیار در آن قرار می گیرد محدود و وسیعی از پایدارکننده ها را در بر می گیرد. استفاده از رنگدانه ها به ویژه هنگامی که بسیار برای مدت طولانی در معرض تابش خورشید قرار دارد منجر به نتایج قابل قبولی نمی شود و حال آن که استفاده از دوده صنعتی برای مصارف معمول، انتخاب مناسبی به نظر می رسد. کمپلکس های آلی فلزی نیز از دیگر پایدارکننده هایی هستند که به ویژه در محیط های اسیدی از کاربرد بالایی برخوردارند.

با توجه به نتایج حاصل از آزمایش های بررسی شده برای دستیابی به پایداری نوری بهتر می توان از HALS ها به تنهایی یا به همراه دوده و یک نوع ضد اکسندگی استفاده کرد، که در صورت استفاده از ترکیب آخر می توان به بهترین میزان پایداری دست یافت. در این میان، استفاده از مخلوط دو پایدارکننده در حالت کلی چندان مناسب به نظر نمی رسد. انتخاب چنین سیستمی نیاز به بررسی برهم کنش های میان آن دو دارد. به طور کلی برای دستیابی به پایداری نوری مناسب باید به مشخصه های تأثیرگذار تک تک پایدارکننده ها و نیز اثرات متقابل بین آنها توجه شود.

- [15] Horrocks. A.R, Mwila. J, Miraftab.M , Liu. M , Chohan. S. S, "Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions", *Polym Deg Stab*;65:25-36(1999).
- [16] Accorsi. John V, "The impact of carbon black morphology and dispersion on the weatherability of polyethylene", Presented at the international wire & cable symposium , Atlantic city , November 18 ,(1999).
- [17] Kirk Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", V4, 5th edition, John Wiley & Sons Inc. publication, USA, 3527303855, 9783527303854, (2004).
- [18] Standard Test Method for Carbon black –Oil Absorption Nnumber ,ASTM D2414-04.
- [19] Standard Test Method for Carbon black –PH Value, ASTM D1512-95.
- [20] Standard Test Method for Carbon black – Pour density , ASTM D99a.
- [21] Standard Test Method for Carbon black –Heating loss , ASTM D1509-95(Reapproved 2000).
- [22] Standard Test Method for Carbon black –CTAB Surface Area, ASTM D3765-98.
- [23] Standard Test Method for Carbon black –Surface Area by Nitrogen Adsorption, ASTM D3037-93(Reapproved 1997).
- [24] Standard Test Method for Carbon black –External Surface Area by Multipoint Nitrogen Adsorption,ASTM D5816-96.
- [25] Horrocks.A.R, Liu.M, "UV stabilising synergies between carbon black and hindered light stabilisers in linear low density polyethylene films", *Macromol symp*;202: 199-219;(2003).
- [26] Huai.K.K, Hsiang.P.Y, Yen.C.W, Ming.D.T, "A novel dispersant for preparation of high loading and photosensitive carbon black dispersion", *Journal of Polymer science ,Polymer chemistry*;64:6185-6197(2008).
- [27] Yutaka.A, Naoya.Y, Tatsuro.O, "Process for producing a surface treated pigment", United States Patent, 4,846,893, July 11, (1989).
- [28] Barkev.K, Georges M.K, Drappel.S.V, "Ink jettable toner compositions and processes for making and using", United States Patent 5,545,504. August 13, (1996)
- [29] Heithaus. M ,Foster.J, "Effect of Carbon Black Physical Form on Dispersion Rate", Cabot Corporation ,Presented at the 4th International Exhibition of Paint Industry suppliers, Sao Paolo ,Brazil;( 1995).
- [30] "The Fundamentals of Carbon Black", Cabot Corporation, Billerica Technical center,USA
- [31] Gugumus. F, Lelli. N, "Light stabilization of metallocene polyolefins", *Polym Degrad Stab*;72:407-421(2001).
- [32] Gugumus. F, "Thermolysis of polyethylene hydroperoxides in the melt 5. Mechanisms and formal kinetics of product formation", *Polym Degrad Stab*; 75: 309-320;( 2002).
- [33] Cabbage; Lee.M, Ju; Shyh-Chen. B; Joel.J; "Free radical scavengers useful for reducing autofluorescence in fixed cells" United States Patent 5665546 September, 9 ,(1997).
- [34] <http://www.specialchem4polymers.com>
- [35] <http://www.ciba.com/index/ind-index/ind-pla/ind-pla-effectsweoffer/ind-pla-eff-durabilityandprotection/ind-pla-eff-dur-lightstability/ind-pla-eff-dur-lightstabilizer.htm>
- [36] kaci. M, Hebal. G, Benhamida. A, Boukerrou. A, Djidjelli. H, Sadoun. T, "Kinetic study of hindered amine light stabilizer photografting in low density polyethylene films under natural weathering conditions", *Journal of applied polymer science* ;84:1524-1532;( 2002).
- [37] MCCUSKER. M, Metal finishing ISSN 0026-0576 CODEN MEFIA7", A UVA/HALS Primer: Everything you've ever wanted to know about light stabilizers: part II,97; (1999).
- [38] Ranogajec. F, Mlinac-Misak.M, "Improvement of the polymer stability by radiation grafting", *Radiation physics and chemistry*;71:227-231(2004).
- [39] Barret.J, Gijsman.P, Swagten. J, Lange. R.F.M, "A molecular study towards the interaction of phenolic antioxidants, aromatic amines and HALS stabilizers in a thermo-oxidative ageing process", *Polym Degrad Stab*; 76: 441-448 (2002).