

# بررسی تغییر شکل برخی از ضد اکسنده‌های فنولی گوگرددار به هنگام واکنش بازدارندگی اکسایشی

The Study of Transformation of Some Sulfur Containing Phenolic Antioxidant During Oxidative Inhibition Reaction

علیرضا شاکری، محمود تاجبخش، علی‌اکبر انتظامی  
دانشگاه مازندران - انستیتو شیمی باپلر - دانشگاه تبریز

واژه‌های کلیدی:

ضد اکسنده، ضد اکسنده فنولی، تخریب اکسایشی، آریل سولفیدها، بازدارندگی اکسایشی

در ضمن این فرایند، رادیکال  $In\cdot$  به عنوان آریل اکسیل در نظر گرفته می‌شود و هیدروپروکسید تشکیل می‌گردد. آریل اکسیل مشابهی در اثر واکنش با  $RO$  به وجود می‌آید



الکیل پروکسیل یا آلکیل هیدروپروکسیدها در طول خود اکسایشی تشکیل می‌شوند. آریل اکسیل به محصول پایدارتری تبدیل می‌شود. ما از فرایند پایداری آگاهی کافی داریم ولی علاقه‌مندیم که ساختار محصولات تشکیل شده را در شرایط ویژه‌ای از مدل فرسودگی اتمسفری و مدل تخریب گرمایی اکسایش و همچنین خواص محصولات تغییر شکل یافته را بشناسیم.

باید توجه داشت که برای پایداری‌سازی پلیمرها، ضد اکسنده‌ها در غلظتهایی کم مورد استفاده قرار می‌گیرند. لذا در طول فرایند بازدارندگی، جداسازی و شناسایی محصولات تشکیل شده خیلی مشکل خواهد بود. از این رو، معمولاً از یک واکنش مدل استفاده می‌شود. نتایج بررسی مدل (واکنش مشابه ضد اکسنده و  $ROO$  و همچنین واکنش با هیدروپروکسید) در مجموع تصویری واقعی از رفتار یک ضد اکسنده در ضمن اکسایش گرمایی ارائه می‌دهد. پوسپیل (*Pospiste*) و همکارانش واکنش ۴ و ۴- در تیویس (۲ - متیل - ۶ - ترشیو بوتیل فنول) را با ترشیو بوتیل هیدروپروکسید بررسی و مشخص کرده‌اند که برخی از محصولات که در اثر تغییر شکل ضد اکسنده به وجود می‌آیند، می‌توانند به عنوان ضد اکسنده عمل کنند [4]. واکنش ۴ و ۴- تیویس (۲ و ۶ دی ترشیو بوتیل فنول) با اکسنده کیومن هیدروپروکسید به وسیله سکستون (*Sexton*) و همکارانش مورد مطالعه قرار گرفته و تشکیل چندین محصول اکسایش گزارش شده است [5]. این مطالعات نشان می‌دهد که در دمای  $120^{\circ}C$  گوگرد پروکسید که از مولفید مربوط تشکیل می‌شود، واکنش تجزیه

## چکیده

ضد اکسنده‌ها به هنگام حرکت در واکنش بازدارندگی اکسایش پلیمرها تغییر شکل می‌دهند. ضد اکسنده‌های فنولی با رادیکالهای  $ROO$  و  $RO$ ، هیدروپروکسیدها یا اکسیژن واکنش می‌دهند. برای بررسی رفتار ضد اکسنده‌ها به عنوان پایدارکننده پلیمرها در مقابل فرایندهای اکسایش، آگاهی از این تغییر شکلهای و ویژگیهای محصولات تشکیل شده ضروری به نظر می‌رسد. در پژوهش حاضر، واکنش ضد اکسنده ۴ و ۴- تیویس - (۲ و ۶ دی ترشیو بوتیل فنول) با ترشیو بوتیل هیدروپروکسید به عنوان ساده‌ترین مدل پلی پروپیلن اکسید، مورد بررسی قرار گرفته است و محصولات تغییر شکل یافته از این ضد اکسنده به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک و کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا جداسازی و شناسایی شده است و همچنین خلصت ضد اکسندگی این مواد نیز مورد مطالعه قرار گرفته است.

## مقدمه

به دنبال توسعه کاربرد ضد اکسنده‌های فنولی و انجام بررسیهای گسترده در این زمینه، برخی اصلاحات جزئی در این مولکولها انجام گرفته است که از جمله وارد کردن ناچور آنها در این مولکولهاست، عملی که منجر به مولکول چند کاره می‌شود. فنول سولفیدها که ساختار ۲ و ۲ یا ۴ و ۴- تیویس فنول را دارند یا همرده‌های دی تیوی این مشتقات، مثالهایی از ضد اکسنده‌های چند کاره‌اند. این نوع ضد اکسنده‌ها، قطع کننده زنجیر اکسایش ( $CB-D$ ) به وسیله غیر فعالسازی  $ROO$ ، تجزیه کننده هیدروپروکسیدها و تجزیه کننده پروکسیدها در حالت مذاب پلیمرها می‌باشند [1-4].

ضد اکسنده‌های فنولی،  $InH$ ، با شکستن زنجیر سینتیکی، از خود اکسایشی جلوگیری می‌کنند و به هنگام این عمل تغییر شکل می‌یابند. بدین ترتیب، شکل فعال اولیه ازین می‌رود یا از غلظتش کاسته می‌شود



Key Words: antioxidant, phenolic antioxidant, oxidative degradation, sulfides aryls, oxidative inhibition

هیدروپروکسید را کاتالیز می‌کند. همچنین این پژوهشگر و همکارانش گسسته شدن گرمایی پیوند برخی از دی آریل سولفو کسیدهای S-آریل تیوسولفات‌ها را به وسیله ESR بررسی کرده‌اند و تشکیل محصولات تغییر شکل یافته از چنین ضد اکسندگی‌هایی را مورد تأیید قرار داده‌اند [6].

#### تجربی

ضد اکسندگی ۴ و ۴ تیویس (۲ و ۶ دی ترشیو بوتیل فنول) با استفاده از روش کوجیما (Kojima) و همکارانش تهیه شده است [7]. ترکیب حاصل جسم جامد سفید رنگی با نقطه ذوب ۱۳۵ تا ۱۳۸°C است. بهره واکنش ۶۰٪ می‌باشد. کبالت (III) استیل استونات که از روش برایان و فرنیوس (Bryant and Fernelius) تهیه شده است، به صورت بلورهای سبز رنگی می‌باشد که در مخلوط حلال بنزن - اتر نفت، دوباره متبلور می‌شود [8].

واکنش اکسایش ۴ و ۴ تیویس (۲ و ۶ دی ترشیو بوتیل فنول) با ترشیو بوتیل هیدروپروکسید: به یک بالون دو دهانه مجهز به یک همزن مکانیکی مقدار ۲/۲۱ گرم (۵٪ مول) ۴ و ۴ تیویس (۲ و ۶ دی ترشیو بوتیل فنول) و ۱۰ میلی لیتر بنزن خالص منتقل و در حین به هم زدن در دمای ۸۰°C (۲/۳ میلی لیتر (۰/۰۵ مول) ترشیو بوتیل هیدروپروکسید ۸۰٪ به آن افزوده می‌شود. سپس روی محلول یک میلی لیتر کبالت (III) استیل استونات ۲٪ در بنزن اضافه می‌گردد. در این مرحله رنگ محلول سبز تیره می‌شود. تغییرات کیفی واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک، TLC، (thin layer chromatography) با سیستم مخلوط حلال اتر - متیلن کلرید - اتیل استات (۱:۳:۵) دنبال می‌شود. واکنش پس از ۶ ساعت و حذف تیویس فنول اولیه پایان می‌یابد. پس از سرد شدن محلول، رسوب سفید رنگی در ظرف تشکیل می‌شود. مخلوط حاصل صاف شده و رسوب جمع‌آوری می‌گردد. محلول زیر صافی در دمای ۶۰°C در فشار کم تقطیر می‌شود تا محصولات تغییر شکل یافته خارج گردد. در اثر این عمل، ماده گرانبه قرمز مایل به قهوه‌ای در ته ظرف باقی می‌ماند. روی این ماده ۱۰ میلی لیتر متانول اضافه می‌شود تا آن را حل کند. مقداری از ماده حل شده بعد از مدتی به صورت رسوب سفید رنگی ته نشین می‌گردد. این رسوب پس از صاف شدن روی رسوب قبلی اضافه می‌شود (وزن رسوب ۱/۸ گرم می‌باشد). محلول متانولی، چندین بار با هپتان، هر بار با سه میلی لیتر، استخراج می‌شود تا فاز هپتان هیچ تغییر رنگی نشان ندهد. با انجام کروماتوگرافی لایه نازک با سیستم حلال تولوئن - اتر - متیلن کلرید (۳:۳:۵)، فاز هپتان سه لکه نشان می‌دهد. بعد از تغلیظ فاز هپتان در فشار کم، یک ماده گرانبه به دست می‌آید که با انجام کروماتوگرافی ستونی روی این ماده همراه با ۵۰ گرم سیلیکاژل در حلال تولوئن - کلروفرم (۱:۲)، ترکیب ۱ و ۴ جداسازی و شناسایی می‌شود.

روی رسوب سفید رنگ ۱۰ میلی لیتر کربن تتراکلرید جوشان اضافه می‌گردد که در نتیجه مقداری از رسوب حل می‌شود و مقداری از آن باقی می‌ماند. محلول همچنان که گرم است صاف می‌شود که بدین ترتیب

ترکیب ۵ و رسوب ۶ از یکدیگر جدا می‌شوند. ترکیب ۵ دوباره در کربن تتراکلرید متبلور می‌گردد که در نتیجه ۰/۶ گرم از ترکیب یاد شده با بهره ۲۶٪ و نقطه ذوب ۲۱۵ تا ۲۱۸°C به دست می‌آید. با طیف سنجی IR، جرمی و NMR - H ساختار ترکیب مشخص شده است.

رسوب یاد شده در مخلوط دی متیل فرمامید و کلروبنزن دوباره متبلور می‌شود که بدین ترتیب یک گرم از ترکیب ۶ با بهره ۲۲٪ و نقطه ذوب ۲۳۰ تا ۲۳۲°C به دست می‌آید. ساختار این ترکیب با استفاده از طیف سنجی IR، جرمی و NMR - H مشخص شده است. برای تأیید حضور SO<sub>۲</sub>، کاغذ صافی به محلول اشباع K<sub>۲</sub>CrO<sub>۷</sub> و LiCl و H<sub>۲</sub>O (۱۰:۱) آغشته می‌شود و بعد از خشک شدن به مدت ۲۴ ساعت در دسیکاتور دارای مخلوط آب - اتیلن گلیکول (۱:۱) قرار می‌گیرد. تغییر رنگ کاغذ صافی یاد شده از زرد به قهوه‌ای سیر در اثر تماس با SO<sub>۲</sub> علامت وجود این ماده است [9].

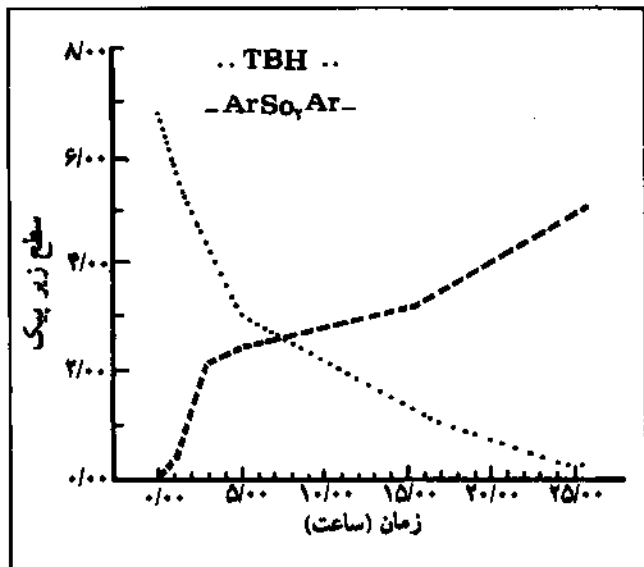
بررسی اکسایش ۴ و ۴ تیویس (۲ و ۶ دی ترشیو بوتیل فنول) با ترشیو بوتیل هیدروپروکسید توسط کروماتوگرافی: به یک بالون دو دهانه مجهز به یک همزن مکانیکی مقدار ۲/۲۱ گرم (۰/۰۵ مول) ۴ و ۴ تیویس (۲ و ۶ دی ترشیو بوتیل فنول) و ۲۰ میلی لیتر کلرو بنزن خالص (دوبار تقطیر شده) منتقل و در حین به هم زدن در دمای ۸۵°C، به آن ۵ میلی متر (۰/۰۵ مول) ترشیو بوتیل هیدروپروکسید ۸۰٪ اضافه می‌شود. تغییرات کیفی واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک در حلال کلروفرم - استون (۱:۱۰) و با بهره کارگیری آشکارساز UV با طول موج ۲۵۴ نانومتر دنبال می‌گردد. همچنین تغییرات کمی مخلوط واکنش توسط کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، HPLC (high performance liquid chromatography) با حلال شوینده آب - متانول (۴۰:۶۰) و استیل استون (Uporasil CA۳/۹mmA۳۰cm) و همچنین آشکارساز UV (مدل ۴۴۰ شرکت واترز) در طول موج ۲۵۴ نانومتر، در هر ساعت از انجام واکنش بررسی می‌شود. واکنش بدون اضافه کردن کاتالیزور کبالت (III) پس از ۲۶ ساعت کامل می‌شود. مخلوط صاف می‌گردد و روی محلول زیر صافی آب اضافه می‌شود که در اثر این عمل دو فاز تشکیل می‌گردد و سولفوریک اسید به فاز آبی منتقل می‌شود. با اضافه کردن محلول ۱۰ درصد BaCl<sub>۲</sub> به این فاز رسوب سفید رنگ باریم سولفات ظاهر می‌گردد. محلول زیر صافی در فشار کم تقطیر می‌شود تا حلال و محصولات تغییر شکل یافته ترشیو بوتیل هیدروپروکسید خارج گردند. از ماده گرانبه به دست آمده، همان‌طور که قبلاً شرح داده شد، محصولات ۱، ۴، ۵ و ۶ جداسازی و شناسایی می‌شوند.

دستگاههای مورد استفاده در این پژوهش عبارت‌اند از:

- ۱ - طیف‌سنج رزونانس مغناطیس هسته پروتون نوع 60MHZ, EM-360 varian
- ۲ - طیف‌سنج ماورای بنفش - مری نوع Pye Unicam, SP-800
- ۳ - طیف‌سنج نوع MAT 311 A varian
- ۴ - کروماتوگراف مایع با کارایی بالا نوع WATERS Associates 440
- ۵ - طیف‌سنج زیر قرمز نوع Pye Unicam, SP-1100
- ۶ - اندازه‌گیر نقطه ذوب نوع Buchi 510



بیک در برابر زمان انجام واکنش رسم شده است. به طوری که ملاحظه می شود با در نظر گرفتن آزمایشهای مربوط به TLC و HPLC، زمان مطلوب برای تکمیل واکنش ۲۴ تا ۲۵ ساعت می باشد.



شکل ۱ - منحنی تغییرات غلظت ترشیو بوتیل هیدروپروکسید (TBH) و سولفون ۶ در حین انجام واکنش.

بررسی خواص ضد اکسندگی محصولات اکسایش ضد اکسنده:

برای بررسی خواص ضد اکسندگی ترکیبهای حاصل از تغییر شکل ضد اکسنده اولیه، آزمایشهای زیر انجام گرفته است:

— بررسی اثر ترکیبها بر اکسایش پلی پروپیلن به وسیله طیف سنجی زیر قرمز

— بررسی اثر ضد اکسندگی این ترکیبها بر ضریب گرانروی مذاب پلی پروپیلن، MFI (melt flow index)

— بررسی اثر ترکیبهای سولفون و سولفوکسید بر پلی پروپیلن به وسیله مطالعه منحنیهای تجزیه گرما وزنی

بررسی اثر محصولات اکسایش ضد اکسنده بر اکسایش پلی پروپیلن به وسیله طیف سنجی زیر قرمز: ۱۰ میلی گرم از محصولات

یاد شده در کربن تتراکلرید جوشان حل می شود. آن گاه، ۱ گرم ذرات پلی پروپیلن به این محلول منتقل و محلول به سرعت و بطور کامل مخلوط

می گردد تا ضمن مخلوط شدن حلال به تدریج تبخیر شده و در نتیجه ترکیب پایدار کننده به طور یکنواخت بین ذرات پلیمر پخش گردد. بدین

ترتیب، مواد پایدار کننده در نمونههای پلیمری به میزان یک درصد وزنی وارد می شوند (از آنجا که وزن مولکولی پایدارکنندههای مصرفی متفاوت

است، نمونههای پلی پروپیلن دیگری با درصد مولی یکسان از مواد پایدارکننده با همین روش تهیه می شود). پلی پروپیلن حاوی پایدارکننده

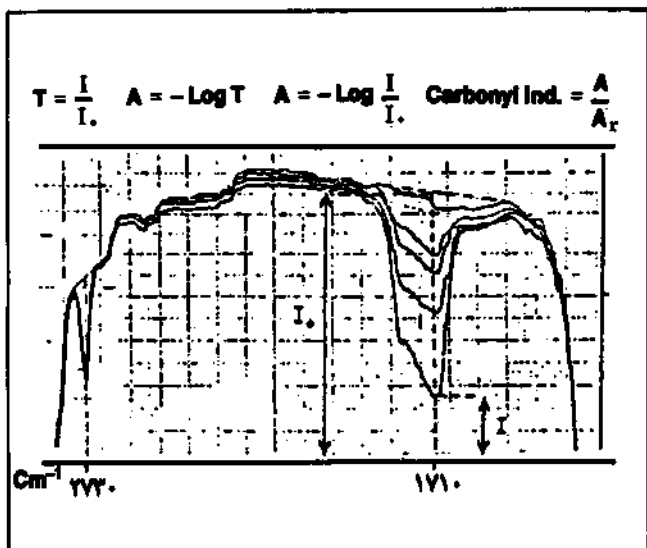
بین دو صفحه نازک از سولفون که خود بین دو صفحه آلومینیومی واقع شده است، قرار می گیرد. سپس صفحات بین دو صفحه فلزی مجهز به گرم کن

طبق این مکانیسم، ابتدا ROOH ترکیب ضد اکسنده فنولی گوگردار را اکسید می کند و ترکیب ۵ به دست می آید. سپس رادیکال ROO روی همین ترکیب اثر می کند و یک ترکیب واسطه رادیکالی یا جدا شدن هیدروژن تشکیل می شود. این ترکیب واسطه با رادیکال ROO واکنش می دهد که در اثر آن ترکیب واسطه دیگری تشکیل می گردد. ترکیب واسطه اخیر در حضور رادیکال ROO به ترکیبهای ۲، ۳ و ۴ تبدیل می شود. ترکیب ۴ نیز از اثر رادیکال ROO بر مشتق فنولی که خود ترکیب واسطه ای است، به دست می آید. SO<sub>4</sub> نیز در حضور رادیکال ROO به SO<sub>4</sub> اکسید می شود و در محیط آبی به سولفوریک اسید تبدیل می گردد. وجود SO<sub>4</sub> و سولفوریک اسید به این ترتیب مشخص شد که سولفوریک اسید تولید شده pH محیط را اسیدی می کند و با باریم کلرید ۱۰٪ رسوب می دهد. روش تشخیص وجود گاز SO<sub>2</sub> در محیط واکنش در بخش تجربی بیان شده است. با توجه به مقادیر کمی محصولات این واکنش، می توان محصولات اصلی را ترکیب ۵ و ۶ فرض کرد.

تفسیر مطالعه کروماتوگرافی اکسایش ۴ و ۶ - تیویس (۲ و ۶ دی ترشیو بوتیل فنول) با ترشیو بوتیل هیدروپروکسید نشان می دهد که محصولات اصلی این اکسایش ترکیبهای سولفوکینون ۵ و سولفون ۶ می باشند. مقادیر کمی از مواد دیگر نیز همراه محصولات یاد شده تشکیل می گردد که وجود آنها به طور کیفی مشخص شده است. تغییرات کیفی مخلوط واکنش به وسیله TLC و تغییرات کمی توسط HPLC بررسی شده اند. با انجام TLC با سیستم حلال کلروفرم - استون (۱:۱) ۳ ساعت بعد از شروع واکنش، مخلوط واکنش سه لکه مشخص نشان می دهد که حاکی از وجود سه ترکیب تیویس فنول اولیه،  $R_f = 0.85$ ، سولفوکسید ۵،  $R_f = 0.15$  و سولفون ۶،  $R_f = 0.50$  است. ضد اکسنده تیویس فنول اولیه،  $R_f = 0.85$ ، بعد از ۱۵ ساعت و سولفوکسید ۵،  $R_f = 0.15$ ، بعد از ۲۰ ساعت ناپدید می شوند، در حالی که ترکیب سولفون ۶،  $R_f = 0.50$ ، بعد از ۲۶ ساعت همراه با لکههای دیگر ترکیبهای ۱ و ۴ وجود دارند.

در کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا در لحظه اولیه واکنش مخلوط فقط دو پیک پهن نشان می دهد که یکی در  $t_R = 3.6 - 3.2$  مربوط به تیویس فنول اولیه ( $t_R = 3.3$ ) و حلال ( $t_R = 3.5$ ) و پیک دیگر در  $t_R = 4.5$  مربوط به ترشیو بوتیل هیدروپروکسید می باشد. یک ساعت بعد از انجام واکنش، شدت پیک ترشیو بوتیل هیدروپروکسید کم شده و پیکی در  $t_R = 2.9$  مربوط به سولفون، که با یک پیک حلال همپوشانی کرده است، نمایان می شود. شدت این پیک تا ۸ ساعت بعد از شروع واکنش افزایش و بعد کاهش می یابد.

پیکی با  $t_R = 1.7$  مربوط به سولفون ۶، ۲ ساعت بعد از شروع واکنش ظاهر می شود و شدت آن در ساعتهای بعدی واکنش افزایش می یابد. در حالی که شدت پیک با  $t_R = 4.5$  ترشیو بوتیل هیدروپروکسید در ساعات اولیه واکنش با سرعت بیشتر و در ساعات بعدی با سرعت کمتری کاهش می یابد. منحنی این تغییرات در شکل ۱ بر حسب سطح زیر



شکل ۳ - مقادیر I و I<sub>0</sub> برای بیک کربونیل.

نتایج به دست آمده برای به تأخیر انداختن اکسایش پلی پروپیلن با ترکیبهای ۱، ۴، ۵، ۶ و همچنین ۲ و ۶ دی ترشیو بوتیل - ۴ - متیل فنول (BHT) در جدول ۱ آورده شده است.

بررسی خصلت ضد اکسندگی نمونه‌ها با تعیین ضریب گرانروی مذاب پلی پروپیلن در این روش، ابتدا MFI پلی پروپیلن بر حسب  $g/10 \text{ min}$  ماده اکستروژن شده تعیین می‌گردد. آن گاه مواد خروجی از حدیده دوباره به دستگاه تزریق می‌شود و MFI ماده خروجی تعیین می‌گردد. این عمل ۳ بار

جدول ۱ - دوره‌های تأخیر در اکسایش فیلم پایدار شده پلی پر و پسین با محصولات اکسایش در غلظت یک در صد وزنی در مجاورت هوا و در دمای ۱۱۵°C.

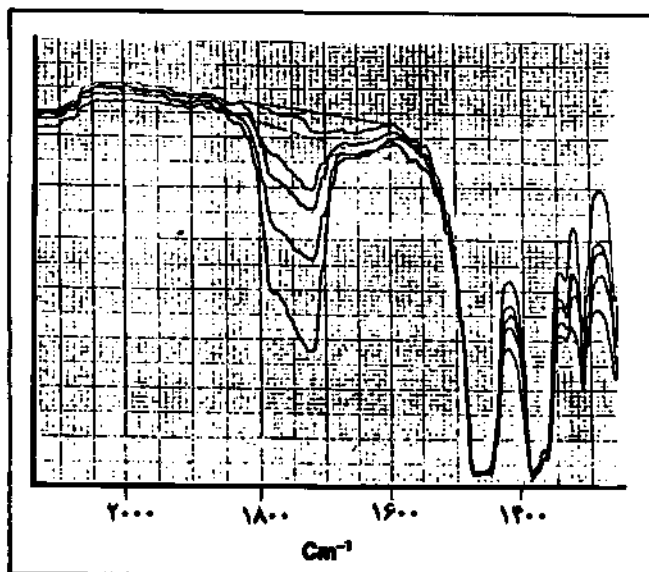
نمونه	پلی پروپیلن خالص (PP)	ترکیب ۴	ترکیب ۱	ترکیب ۵	ترکیب ۶	ترکیب BHT
دوره تأخیر (ساعت)	۵	۹۵	۶	۲۲	۲۱۰	۱۵

دیگر تکرار می‌شود. بدین ترتیب، برای همه نمونه‌ها، مقدار MFI ۵ بار متوالی تعیین و نتایج در جدول ۲ و شکل ۴ به ترتیب گزارش و رسم شده است.

اگر یک نمونه، ضد اکسندگی خوبی باشد، مانع از شکسته شدن زنجیر پلیمر خواهد شد و در نتیجه گرانروی پلیمر بیشتر می‌شود و در واحد زمان مقدار پلیمر کمتری از سر حدیده خارج می‌گردد. ولی، اگر نمونه

الکتریکی و دما سنج جا گرفته و این مجموعه درون یک پرس دستی هیدرولیکی قرار می‌گیرد. ابتدا بدون اعمال فشار و به مدت نیم دقیقه ذرات پلیمر در دمای ۱۷۵°C گرما می‌بیند تا ذوب شوند. سپس به مدت ۲۵ ثانیه در همین دما، فشاری در حدود ۱۰ تن بر این دو سطح اعمال می‌شود تا پلیمر مذاب کاملاً پخش گردد. آن گاه، بی‌درنگ فیلم از بین دو صفحه سلوفان برداشته می‌شود و قطعه‌ای از آن که دارای ضخامت حدود ۱ میلی‌متر است، درون یک آون با دمای ۱۱۵°C و جریان دایمی هوا قرار می‌گیرد. برای دنبال کردن مسیر اکسایش پلیمر و تعیین دوره تأخیر از طیف سنجی زیر قرمز استفاده می‌شود. بدین ترتیب که طیف IR فیلمهای پلیمری، قبل از قرار گرفتن در آون و سپس در فاصله‌های زمانی مشخص، رسم می‌شود. تا قبل از پایان دوره تأخیر، در ناحیه  $1710 \text{ cm}^{-1}$  (مربوط به جذب عامل کربونیل) جذبی مشاهده نمی‌شود ولی به محض پایان یافتن دوره تأخیر، جذب مربوط به عامل کربونیل در این ناحیه آغاز می‌شود. دنبال کردن جذب کربونیل تا جایی ادامه می‌یابد که فیلم پلیمر در اثر خم شدن شکسته شود. نمونه‌ای از تغییرات جذب کربونیل در شکل ۲ مشاهده می‌شود.

برای کاهش خطاهای احتمالی در تعیین میزان جذب کربونیل، معمولاً از روش استاندارد داخلی استفاده می‌شود. بدین ترتیب که نسبت مقدار جذب گروه کربونیل (A) را به مقدار جذب یک بیک مرجع (A<sub>0</sub>) (که بایستی در طول تغییرات جذب کربونیل تقریباً ثابت باشد)، به عنوان شاخص کربونیل انتخاب می‌کنند. در مورد پلی پروپیلن، بیک مرجع در ناحیه  $2730 \text{ cm}^{-1}$  در نظر گرفته شده است. نحوه به دست آوردن مقدار جذب کربونیل و سپس شاخص کربونیل با استفاده از رابطه زیر در شکل ۳ دیده می‌شود.



شکل ۲ - تغییرات جذب کربونیل فیلم پلی پروپیلن.

جدول ۲ - ضریب گرانروی مذاب پلی پروپیلن پایدار نشده و پایدار شده به محصولات اکسایش.

نوع ترکیب مورد آزمایش	MFI بار اول	MFI بار دوم	MFI بار سوم	MFI بار چهارم	MFI بار پنجم
پلی پروپیلن خالص (PP)	۳/۳۱۳	۳/۳۱۷	۴/۴۲۰	۵/۸۱۰	۶/۵۰۲
۱+ترکیب PP	۲/۳۵۶	۵/۴۲۱	۵/۹۲۵	۶/۸۲۰	۷/۲۸۴
۲+ترکیب PP	۲/۱۵۶	۳/۱۸۸	۳/۴۱۲	۵/۲۲۱	۶/۳۸۵
۵+ترکیب PP	۳/۱۸۵	۳/۸۴۰	۴/۲۳۰	۵/۳۵۲	۶/۳۶۴
۶+ترکیب PP	۲/۷۹۶	۳/۵۲۱	۳/۳۷۰	۳/۷۶۸	۴/۵۲۳

جدول ۳ - دمای شروع تجزیه گرمایی نمونه‌های پلی پروپیلن خالص و همراه با ترکیب ۵ و ۶.

نوع نمونه	دمای شروع تجزیه
پلی پروپیلن خالص	۲۶۱°C
پلی پروپیلن با ترکیب ۵	۲۶۳°C
پلی پروپیلن با ترکیب ۶	۲۷۰°C

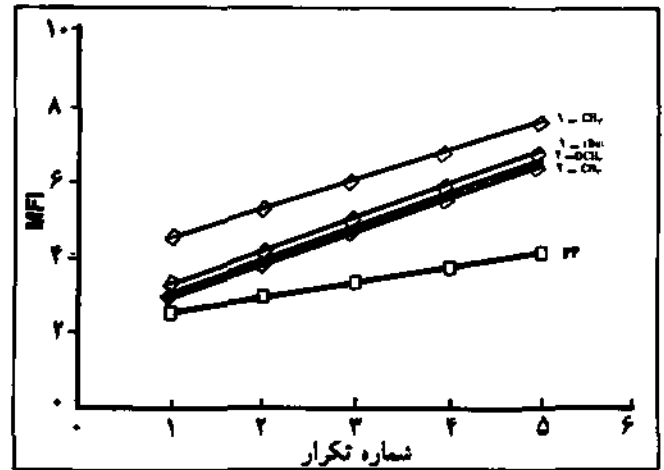
### نتیجه‌گیری

همانطور که در تفسیر نتایج بیان شد، مشتق‌های فنولی گوگردار به عنوان ضداکسنده‌های چند کاره به کار می‌روند و برخی از ترکیب‌های حاصل از تغییر شکل آنها به هنگام شرکت در واکنش بازدارندگی اکسایشی، خصالت ضداکسنده‌گی قابل توجهی نشان می‌دهند. مطالعه تغییر شکل ضداکسنده‌ها برای بررسی پلیمرهای پایدار شده مفید است. همچنین ترکیب‌های یاد شده با تغییرات جزئی برای پایدارسازی سایر مواد آلی مثل گازوییل، روغن‌ها و مواد چربی نیز مورد استفاده دارند. از سوی دیگر، برای مطالعه برهم‌کنشها در سیستم‌های پیچیده زیست‌شناختی که خصالت الکترون‌پذیری دارند و همچنین فرایندهای تخریب زیست‌شناختی بررسی این ترکیب‌ها مهمتر می‌شود، به همین جهت بررسی تغییر شکل‌های شیمیایی ضداکسنده‌ها باید همچنان ادامه یابد.



### REFERENCES

- [1] J. Pospisil, Advan. Polymer Sci. 36, 69 (1980).
- [2] J. Pospisil, Poly. Degrad. & Stab. 20, 181 (1988).
- [3] I. Kudepka, I. Vejroda, I. Kowig, J. Pospisil, Eur. Polym. J. 20, 1171 (1984).
- [4] I. Kudepka, J. Brodilova, M. Praskove, J. Pospisil, Polym. Degrad. and Stab. 17, 287, (1987).
- [5] A. J. Bradgewater and O. Sexton, J. Chem. Soc. Perkin Trans II. 530 (1978).
- [6] B. C. Gibert, B. Gill and O. Sexton, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 78 (1978).
- [7] I. Kojima, K. Hata, T. Fujisawa, Synthesis 38, (1972).
- [8] B. E. Bryant, W. C. Fernelius, Inorg. Syn. 188 (1957).
- [9] P. Pick and J. Smancik, Private communication.
- [10] American Standard Test Methods (ASTM) - D - 1238.



شکل ۴ - تغییرات ضریب گرانروی مذاب پروپیلن پایدار نشده و پایدار شده با ترکیب‌های حاصل از اکسایش.

ضداکسنده خوبی نباشد، زنجیر پلیمر به اجزای کوچکتری شکسته می‌شود و در واحد زمان مقدار بیشتری پلیمر از سرحدیده خارج می‌شود. با توجه به شکل ۴ مشخص می‌شود که ترکیب ۶ و تا حدودی ترکیب ۵ ضداکسنده‌های خوبی می‌باشند، زیرا خط MFI ترکیب ۶ پایینتر از خط MFI پلی پروپیلن خالص است [10].

بررسی خواص ضداکسنده‌گی محصولات اکسایش ضداکسنده فنولی با مطالعه منحنی تجزیه گرما وزنی: در این روش، میزان کاهش وزن نمونه‌ها (پلی پروپیلن خالص به عنوان شاهد، پلی پروپیلن با ترکیب ۵ و پلی پروپیلن با ترکیب ۶) با افزایش دما بررسی شده است. دمایی را که در آن نمونه‌ها شروع به تجزیه گرمایی می‌کنند، از روی منحنیها اندازه‌گیری شده است (جدول ۳).

این نتایج نقش ضداکسنده‌گی ترکیب‌های ۵ و ۶ را تأیید می‌کند، زیرا وجود این ترکیب‌ها شروع تجزیه گرمایی را به تعویق انداخته است. همچنین با توجه به جدول ۳ معلوم می‌شود که خصالت ضداکسنده‌گی ترکیب ۶ بیشتر از ۵ می‌باشد.