بررسی خصوصیات نخهای ابریشم گرافت شده با مونومرهیدروکسی پروپیل متا اکریلات (HPMA)

امیر حسین صالحی[1*] ، مختار آرامی[2] ، سید هژیر بهرامی[3] و فروزمهر مظاهری[4]

۱. کارشناسی ارشد شیمی نساجی دانشکده مهندسی نساجی ، دانشگاه صنعتی امیر کبیر
۲. استاد یار و عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی نساجی ، دانشگاه صنعتی امیر کبیر
۳. استاد یار و عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی نساجی ، دانشگاه صنعتی امیر کبیر
۴. عضو هیئت علمی دانشکده نساجی ، دانشگاه صنعتی امیر کبیر

چکیده

نخهای ابریشم ایرانی در حمام محتوی صابون مارسی صمغ گیری شدند . سپس در حمام آبی ، توسط مونومر ۱و۲ – هیروکسی پروپیل متا اکریلات و بوسیله آغازگر پتاسیم پر سولفات (آغازگر احیایی) گرافت کوپلیمریزه شدند . درصد مونومرهای مصرفی بین صفر تا صد درصد وزن کالا بود که کارائی آن معادل ۷۰ تا ۹۰٪ بدست آمد . با کاهش pH محیط نیز با افزایش مدت زمان واکنش میزان اضافه وزن کالا بیشتر شد .

با افزایش میزان اضافه وزن نیرو تا حد پارگی به میزان کمی افزایش پیدا کرد . درصد ازدیاد طول تا حد پارگی نیز در بعضی وزنها در مقایسه با ابریشمهای صمغ گیری شده ، افزایش نشان داد. حلالیت قلیایی ابریشمهای گرافت شده کاهش پیدا کرده است . جذب رطوبت نخهای گرافت شده نیز ابتدا کاهش و سپس افزایش پیدا کرده است .طیف مادون قرمز ابریشمهای صمغ گیری شده جذبهای قوی در ۱۶۳۵cm-1 (آمید یک) ، ۱۵۴۰/۵ cm-1(آمید دو) ، ۱۲۳۰/۵ (آمید سه) و ۱۳۴۱۷cm-1 (هیدروکسی) نشان داد. ساختار مورفولوژیکی که با میکروسکوپ SEM مورد بررسی قرار گرفت .

واژگان کلیدی : ابریشم ، گرافت کردن ، هیدروکسی پروپیل متا اکریلات ، کوپلیمریزاسیون

مقدمه

ابریشم یک لیف پروتئینی شامل فیبروئین و سریسین با وزن مولکولی بالا است، این لیف توسط کرم ابریشم تولید می شود در صنعت نساجی و غیر نساجی مورد توجه و مصرف واقع شده است . از سالهای دور تا کنون مطالعات وسیعی در ارتباط با عملکرد ابریشم در محیطهای مختلف و تغییر خواص شیمیایی و فیزیکی آن مورد بررسی قرار گرفته و در حال انجام است [۱].

مطالعات انجام شده عموما روی گونه هایی که تولید آنها در جهان بیشتر است مثل Bombyx Mandarina Mori Antheraea assama, Philosumia Cynthia و ... بوده است [۲].

یکی از فرایند های ضروری شیمیایی که روی ابریشم خام انجام می شود ، فرایند صمغ گیری است جهت استفاده بهینه از ابریشم و بدست آوردن خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب ، این کالا را صمغ گیری می کنند که طی این فرایند سریسین آن از فیبروئین جدا می شود .این عمل

* amir_salehi_k@hotmail.com

باعث کاهش وزن حدود ۲۳ تا ۳۰ ٪ می باشد که از نظر اقتصادی و ارزش افزوده ابریشم به صرفه نیست ، به همین دلیل محققین همواره به دنبال جبران این کمبود بودند ، اولین بار وزن دهی در فرانسه و بوسیله نمکهای معدنی صورت گرفت ، همچنین از سالها پیش از مواد آلی و غیر آلی جهت وزن دهی استفاده می کردند ، مثلا در قرن بیستم از نمکهای Tin مثل استامیک ها یا کلرید قلع استفاده میگردید که اغلب باعث ضعیف شدن و خسارت آوردن بر آن می شد . .شایان ذکر است مواد معدنی به کار رفته سمی بوده و مشکلات زیست محیطی ایجاد می کردند به همین دلیل محققین به دنبال روشی بودند که با کمترین میزان خسارت به ابریشم ، کالای مناسبی نیز جهت پوشاک و غیره بدست آورند [۳].

مونومرهای متیل متا اکریلات و هیدروکسی اتیل متا اکریلات ، نیز متا اکریل آمیدها به عنوان مونومرهای مناسب جهت گرافت کردن ابریشم برگزیده شده اند نیز وینیل تری متوکسیلان که حاوی پیوندهای سیلیکون – اکسیژن می باشد به لحاظ نساجی بسیار مورد توجه قرار گرفته است چراکه در تکمیلهایی نظیر ضدروغن کردن ، دفع آب کردن ، آنتی استاتیک کردن و غیره از موادی استفاده می شود که پایه بیشتر آنها مشتقات سیلوکسان می باشد [۴،۵،۶،۷،۸،۹،۱۰].

در بررسی انجام شده که برخی از نتایج حاصله از آن در این مقاله آمده است نخهای ابریشم ایرانی مورد استفاده با مونومر هیدروکسی پروپیل متا اکریلات گرافت شدند و خواص آن من جمله خواص مکانیکی و ... مورد بررسی قرار گرفته است .

تجربی

نخهای ابریشم ایرانی ۳۰ لا تولید صنایع ابریشم گیلان در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت . ابتدا ابریشمها با محلولی متشکل از صابون مارسی ، سطح فعال آنیونیک سیلواتول و کربنات سدیم در دمای جوش ، به مدت ۹۰ دقیقه مورد صمغ گیری قرار گرفت . پس از صمغ گیری به منظور خالص سازی ابریشم از قلیایی به کار رفته ، کالا به مدت ۱۵ تا ۲۰دقیقه در آب ۷۰ درجه شستشو داده شد .

پس از خشک سازی ابریشم ، نخها در حمام پلیمریزاسیون قرار گرفتند . حمام اولیه شامل آغازگر پتاسیم پر سولفات و اسید فرمیک بود و در نهایت پس از نیتروژن دهی و رساندن دمای حمام به محدوده نزدیک ۶۵ درجه مونومر مذکور به آن اضافه شد .

زمان پلیمریزاسیون بین ۱ تا ۴ ساعت در نظر گرفته شد همچنین غلظت مونومر تا ۱۰۰٪ وزن کالا مورد بررسی قرار گرفت .

پس از پایان پلیمریزاسیون نخها در دمای ۶۰ درجه و به مدت نیم ساعت تحت فرایند شستشو با حلال قرار گرفت که در آن از حلال دی متیل فرم آمید استفاده گردید . دراین مرحله همو پلیمرها و اولی گومرها و مونومر های عمل نکرده از روی سطح کالا جدا شده و سطح ابریشم از این مواد زائد پاکسازی می شود .

پس از پایان فرآیند شستشو ، نخهای ابریشم با آب خالص به منظور جدا سازی بهتر زوائد سطحی دردمای ۵۰ درجه مورد شستشوی ثانویه قرار گرفت . در این مرحله نخهای ابریشم دردمای محیط خشک شده و آماده بررسی خواص می گردد .

اندازه گیریها

برای بررسی خصوصیات مکانیکی نخهای ابریشم گرافت شده از دستگاه اینسترون مدل(INSTRON 556) استفاده شد . دمای محیط حدود ۲۵ درجه و رطوبت نسبی محیط حدود ۵۵٪ بود . متوسط زمان پاره شدن نخها نیز حدود ۲۵ ثانیه در نظر گرفته شد .

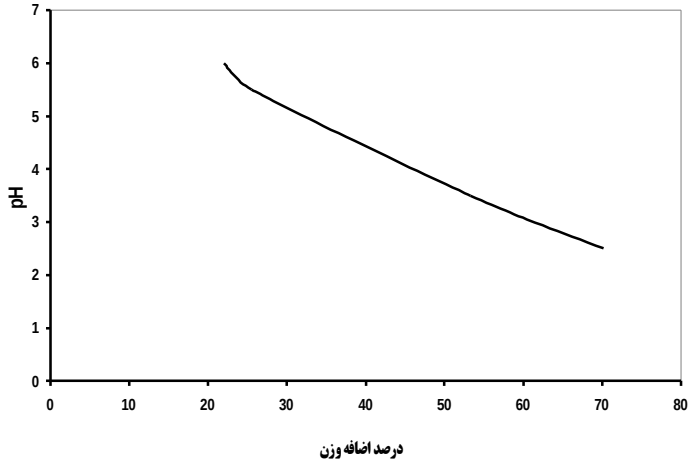
برای طیف سنجی مادون قرمز از دستگاه FTIR(NICOLET NEXUS 670) استفاده شد . در این روش از قرصهای برمید پتاسیم استفاده شد .

برای بررسی ساختار مورفولوژیکی نخهای ابریشم از دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی SEM (PHILIPS XL80) استفاده شد .

بررسی و نتایج

بررسی اثر زمان و pH

برای بهینه کردن pH و زمان آزمایش ، دو حالت در نظر گرفته شده است به این صورت که یک بار در زمان ثابت که بهترین محدوده جهت گرافتهای متفاوت در آن بدست آمد ، pH تغییر داده شد و پس از طی فرایند کوپلیمریزاسیون و به دنبال شستشو در DMF ، میزان اضافه وزن بدست آمده محاسبه گردید .



شکل۱ : اثر pH روی درصد اضافه وزن HPMA

نمودار اثر pH روی درصد اضافه وزن مونومر HPMA در شکل ۱ آورده شده است .

همانگونه که در شکل ۱ نمایان است با کاهش pH درصد اضافه وزن نخها افزایش می یابد به عبارتی در pH ۷ فقط ۲۵/۵۲٪ اضافه وزن دارد در حالی که با کاهش pH مقدار اضافه وزن به ۷۰/۲٪ افزایش یافته است .

در pH پائین یعنی حدود ۲ بیشترین مقدار گرافت روی ابریشم صورت گرفته است زیرا در۲= pH به نظر می رسد بیشترین تورم در ابریشم با کمترین تخریب صورت می پذیرد ، اما اثر زمان ، در این راستا نسخه زیر برای مونومر مذکور در نظر گرفته شد :

SILK 4 gr
HPMA 100 % (owg)
KPS 3 % (owm)
Acid Formic pH = 2
L. R 1:25 t = 1-4 hr

نتایج حاصله به صورت منحنی در شکل ۲ برای HPMA رسم شده است .

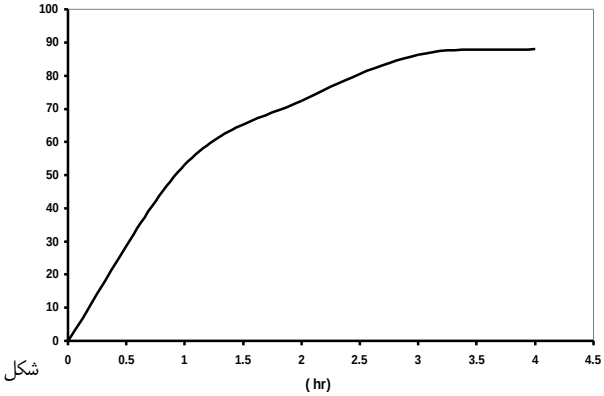
وقتی مونومر وارد حمام شد حدود ۲۵ دقیقه پس از رسیدن به دمای واکنش ، پلیمریزاسیون آغاز گردید . پس از گذشت یک ساعت و نیم محلول کم کم بی رنگ گردید ، این پدیده نیز نشان دهنده کامل تر شدن گرافت است . پس از حدود ۲ ساعت هنوز هم محلول کدر ولی کمی شفاف تر از قبل بود .

همانطور که در شکل ۲ مشاهده می شود میزان گرافت در یک ساعت حدود ۵۳/۱ ٪ است که نشان می دهد تقریبا نیمی از مونومرها به صورت پلیمر در آمده و روی ابریشم گرافت شده است . اما در یک ساعت بعدی یعنی با گذشت ۲ ساعت در دمای ۷۵ درجه ، میزان درصد اضافه وزن

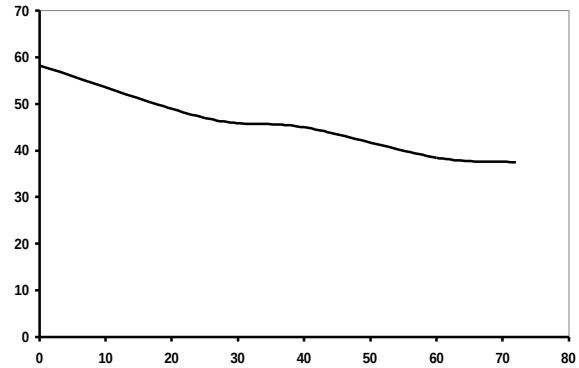
حدود ۷۲/۴ ٪ شده است به عبارتی تقریبا ۲۰٪ در طی یک ساعت بعدی به وزن ابریشم اضافه شده است.

پس از ۴ ساعت مشخص شد درصد گرافت تغییرات چندانی نکرده است و درصد گرافت حدود ۸۸٪ است ، به

دلایل بیان شده میزان هموپلیمر در این کالا زیاد است و مشاهده شده حدود ۱۲–۱۵ ٪ از ۱۰۰٪ مونومر HPMA به هموپلیمر تبدیل شده است.



شکل ۲ : اثر زمان بر درصد گرافت HPMA



شکل۳ : اثر گرافت HPMA روی حلالیت قلیایی

بررسی اثر گرافت روی حلالیت قلیایی :

ابریشم در محیط قلیایی هیدرولیز می شود به این صورت که قلیا به باندهای پپتید حمله کرده و آنها را جدا می کند این عمل به قدری ادامه می یابد تا ابریشم به کلی از هم پاشیده شود [۱۱].

بهترین راه شناسایی این مساله که آیا ابریشم مقاومتر شده یا نه ، بررسی حلالیت آن در قلیا است . برای بررسی این امر طبق نسخه ای که موجود در مقالات از سود ۲۰ گرم بر لیتر یا همان ۰/۵ نرمال استفاده شد .

بدین ترتیب که ابریشم در طی زمان مشخص و دمای مشخص در سود قرار گرفته و پس از شستشو خشک شدن ، وزن آن محاسبه شد و با وزن قبل از حل شدن مقایسه گردید .

نسخه به کار رفته بدین شرح بود :

Grafted silk 0.4 gr
NaOH 0.5 N L. R 75:1
V = 30 cc T = 1 hr

از هر مونومر و از هر درصدی ۴ تا ۵ نمونه مورد بررسی قرار گرفت . درصد کاهش وزن نیز از این رابطه محاسبه شد :

کاهش وزن= (W-D)*100/ W

که در آن W وزن خشک شده در محیط کالای گرافت شده و D وزن خشک نمونه پس از باقی ماندن در قلیا می باشد .

نتایج حاصله در شکل ۳ دیده می شود .

همانطور که در شکل مشخص است با افزایش میزان گرافت ، میزان حل شدن ابریشم در سود نیم نرمال کمتر شده است . این به معنای مقاوم شدن کالای ابریشمی در مقابل مواد شیمیایی است . روند کاهش وزن در این مونومر با مونومر قبل کمی متفاوت است ، به این شکل که در ۲۵٪ گرافت کاهش وزن از حدود ۵۸٪ که مربوط به ابریشم صمغ گیری شده بود به حدود ۴۷٪ رسیده است ، در این مونومر با افزایش گرافت یک کاهش مناسب در کاهش وزن دیده شده است ، این در حالی است که با افزایش

گرافت تا ۴۰٪ میانگین کاهش وزن به ۴۴٪ رسیده است که نشان می دهد با افزایش گرافت حدود ۱۵٪ تنها ۳٪ بهبود حاصل شده است ، در ۶۰٪ گرافت میانگین کاهش وزن حدود ۳۸/۵ ٪ شده است . در درصدهای گرافت بالا مثلا وقتی که ۷۲٪ گرافت HPMA کاهش وزنی معادل ۳۷/۵٪ داشته است.

در این مونومر این طور به نظر می رسد که با افزایش گرافت ابتدا یک کاهش وزن بسیار مناسب و سریع دیده می شود که شاید دلیل آن انتشار پلیمر در سراسر ابریشم به طور یکنواخت باشد که چون قلیا در مناطق آمورف نفوذ می کند و پلیمر مناطق آمورف را پر کرده و از نفوذ جلوگیری می کند.

اثر گرافت روی استحکام و درصد ازدیاد طول :

از مهمترین خواص فیزیکی نساجی می توان دو پارامتر استحکام و درصد ازدیاد طول تا حد پارگی را نام برد .نتایج مربوط به نخهای گرافت شده با مونومر HPMA در نمودارهای ۴، ۵ نشان داده شده است .

شکل ۴ استحکام در مقابل افزایش درصد گرافت را نشان می دهد .

همانطور که در شکل قابل رویت است تنش مخصوص نخها ی ابریشم گرافت شده کاهش پیدا کرده است ، به این ترتیب که تورمی که در سطح مقطع ابریشم به دلیل شکل گیری گرافت از درون لیف ، ایجاد می شود ، کم بودن ایجاد پیوند های عرضی و ازدیاد وزن یعنی همان نمره نخ بر حسب دنیر در طول ثابت همگی باعث کاهش تنش مخصوص شده اند .

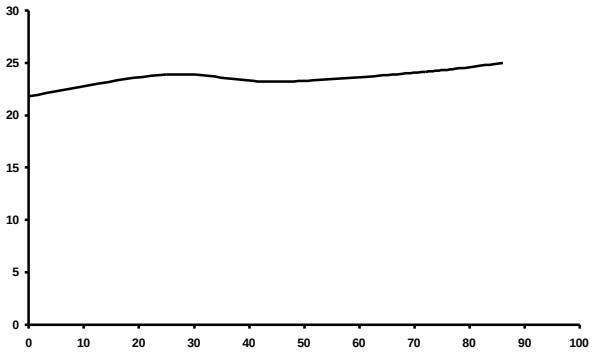
نمودار درصد ازدیاد طول تا حد پارگی نخهای ابریشمهای گرافت شده با HPMA در شکل ۵ مشخص است .

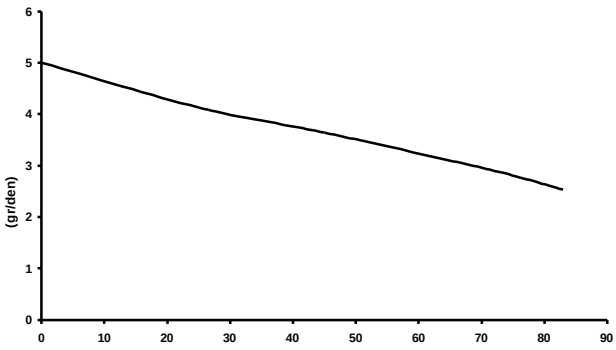
همانطور که در شکل دیده می شود می توان گفت روندی در این مونومر بدست آمده است وآن افزایش ازدیاد طول تا حد پارگی از ۲۵٪ گرافت که معادل ۲۳/۸۹٪ بوده تا ۸۶٪ که میانگین آن حدود ۲۵٪ است

بررسی ساختار مورفولوژیکی :

تصویر ۶ نشان دهنده سطح کالای صمغ گیری شده است ، چیزی که واضح است سطح تقریبا صاف و صیقلی ابریشم می باشد . این تصویر نشان دهنده صمغ گیری مناسب کالای ابریشمی می باشد. نتایج مربوط به مونومر HPMA نیز در شکل ۷ آمده است . تصاویر a و b با بزرگنمایی ۱۵۰۰ و تصویر c با بزرگنمایی ۷۵۰ گرفته شده اند .

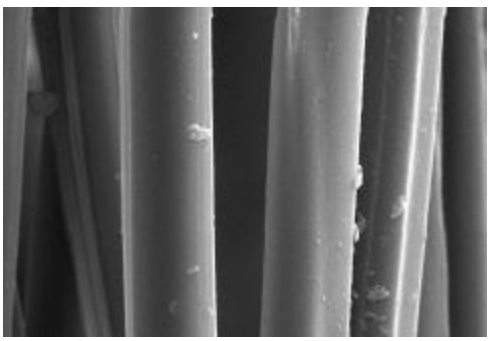
در تصاویر مشخص است که با افزایش گرافت یعنی از تصویر a تا c که درصد گرافت از ۲۵ تا ۷۲٪ تغییر داشته میزان برآمدگی روی سطح کالا اضافه شده است . در ۲۵٪ گرافت به علت اینکه گرافت از درون لیف شروع شده است و به مرور با رشد شاخه های پلیمری ، گرافت به سمت بیرون لیف حرکت می کنند ، برآمدگی های زیادی رؤیت نمی شود .





شکل۴ : اثر گرافت HPMA روی استحکام ابریشم

شکل۵: اثر گرافت HPMA روی درصد ازدیاد طول ابریشم



شکل۶ : نمای SEM از ابریشم صمغ گیری شده

بـا افـــزایش گرافـت تـا حـدود ۴۵٪ بـه مـرور روی الـیاف برامدگی هایی ایجاد گشته است که این برامدگی ها در ۷۲٪ گرافت کاملا قابل رؤیت هستند. در ظاهر نیز با افزایش گرافت زیر دست کالا زبرتر و خشن تر شده است ، نیز جلای آن کاهش پیدا کرده است .

بررسی نتایج طیف سنجی مادون قرمز :

نتایج مربوط به گرافت HPMA در شکل۸ نمایش داده شده است .

بـرای بررسـی و مقایسـه نمونـه هـا بـا یکدیگـر مـی توان از قانون بیر لامبرت استفاده کرد در حقیقت نسبت دو ارتفاع باند هم جنس یا مربوط به هـم ، بـه علـت ایـنکه نسـبت ایـن ارتفاعها عددی بی بعد ایجاد می کند بنا براین می توان نسبت این ارتفاعها را در کلیه نمونه ها با هم مقایسه کرد .

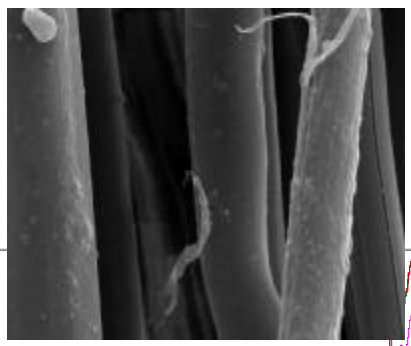
بـرای ابریشـم صـمغگیری شـده بـاند OH اصـلی در ۳۴۱۷ Cm-1 تشکیل شده است ، این یک باند تقریبا تیز است که عاملهای CH را در خود محفـوظ کـرده اسـت . دیگـر باندهـای اصـلی آمـید I ، II و III هسـتند کـه در ۱۶۳۵ Cm-1 ، ۱۵۴۰ و ۱۲۳۰ تشـکـیل شـده اند . این باندها در مراجع ۱۶۲۴ Cm-1 ، ۱۵۲۲ و ۱۲۵۶ ذکر شده است [۱۲].

در شـکل ۹ مشـخص اسـت کـه در درصـدهای گرافـت از ۲۵ بـه بـالا یک باند OH شانه کنار OH ابریشم در نمودارها ظاهر شده است که می توانـد مـربوط بـه OH مونومـر HPMA باشـد کـه به صورت پلیمر شاخه ای در سایتهای مختلف ابریشم ایجاد شده است . دلیل آن این است که با افزایش گرافت این باند واضح تر می شود و مشخصا به OH مربوط است

a

b

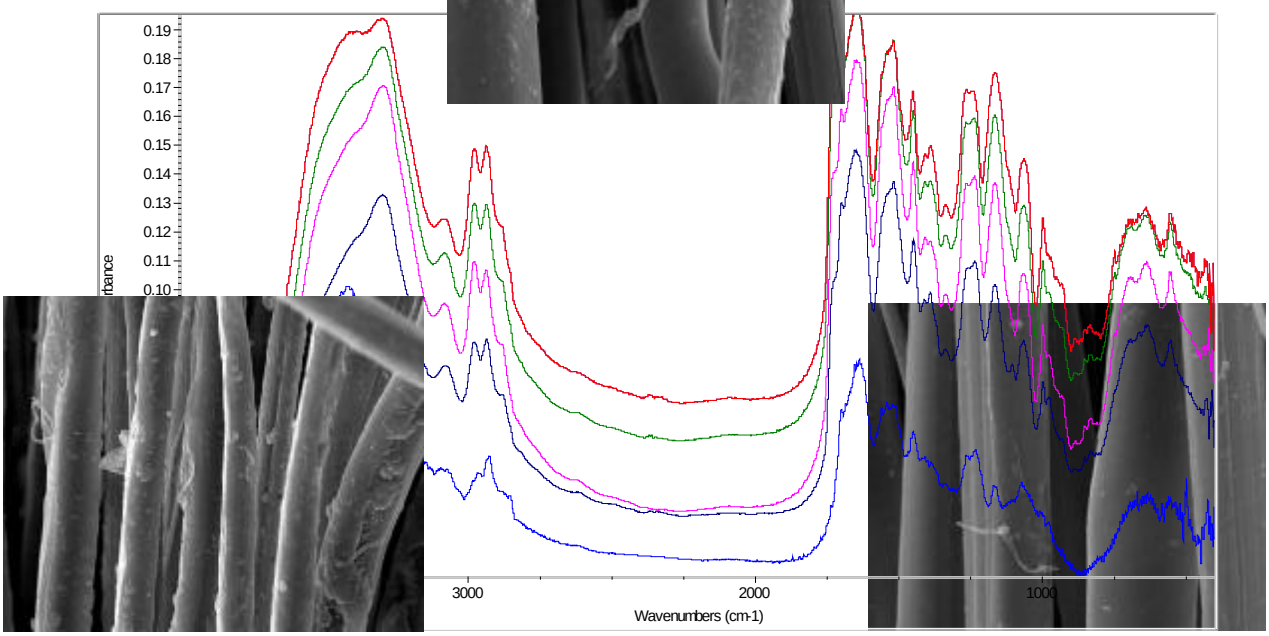
c



شکل ۷ : نمای SEM ابریشم گرافت شده با HPMA **تصویر a : ۲۵٪ b : ٤٥٪ c : ۷۲٪**

شکل ۸ : طیف IR ابریشم گرافت شده با HPMA a : صمغ گیری شده b :۲۵٪ c : ۴۰٪ d : ۶۰٪

e



طبق روش بیان شده نسبت ارتفاع دو باند OH جدید و اصلی ابریشمهای اندازه گیری شد که در جدول ۱ نمایش داده شده است .
در ایـن مـــــونومـر نسـبت ارتفـاع باندهـای OH از ابریشـم صمغ گیری شده که نسبتی معادل صفر داشته به عدد ۰/۹۶۵ در ۷۲٪ گرافت رسیده که نشان دهنده حضور گروه های هیدروکسیل جدید روی ابریشم است .

جدول ۱ : ارتفاع باند OH درابریشم گرافت شده باHPMA

نسبت ارتفاعها اصلی / فرعی	OHارتفاع باند اصلی	OHارتفاع باند فرعی	Wg%
----------	۰/۰۴۲	----------	صمغ گیری شده
۰/۷۲	۳۲	۳۷/۵	٪۲۵
۰/۸۹۸	۴۴	۳۹/۵	٪۴۰
۰/۹۲	۳۶	۳۳	٪۶۰
۰/۹۶۵	۲۳	۲۲/۲	٪۷۲

مراجع:

1 - WWW.ancientroute.com/ resource
2- Janet E. Miller , Barbara M. Reagan , JAIC , 28, 97-115(1989)
3-Masuhiro Tsukada, Giuliano Freddi, J. Appl. Polym. Sci, 46, 1945-1953(1992)
4- Masuhiro Tsukada, Takayukiarai, J. Appl. Polym. Sci, 79, 1764-1770 (2001)
5- Masuhiro Tsukada, Giuliano Freddi, J. Appl. Polym. Sci, 44, 799-805(1992)
6- Masuhiro Tsukada, Giuliano Freddi, J. Appl. Polym. Sci, 50, 1519-1527(1993)
7- Masuhiro Tsukada, J. Appl. Polym. Sci, 35, 965-972(1988)
8- Masuhiro Tsukada, Takashi Yamamoto, J. Appl. Polym. Sci, 43, 2115-2121(1991)
9- Tarun Kumar Maji, Diya Basu, J. Appl. Polym. Sci, 84, 969-974(2002)
10- A. Das, C. N. Saikia, J. Appl. Polym. Sci, 81, 2633-2641(2001)
11- Jacqueline, I. krocshwitz, "Polymers: Fibers and Textiles, A Compendium", John Wiley & Sons, New York, 1990
12 – James, E. Mark, "Polymer Data Handbook ", John Wiley & Sons, Oxford, New York 1999