تغییر خصوصیات نخهای ابریشم صمغ گیری شده با مونومر

متیل متا اکریلات (MMA)

امیر حسین صالحی[۱] *، مختار آرامی[۲] ، سید هژیر بهرامی[۳]

۱- کارشناس ارشد شیمی نساجی ، دانشگاه صنعتی امیر کبیر

۲- استادیار و عضو هیات علمی دانشکده نساجی ، دانشگاه صنعتی امیر کبیر

۳- استادیار و عضو هیات علمی دانشکده نساجی ، دانشگاه صنعتی امیر کبیر

چکیده

نخهای ابریشم ایرانی در حمام محتوی صابون مارسی‌و کربنات سدیم صمغ گیری شدند .پس از فرایند خنثی سازی در حمام آبی ، توسط مونومر متیل متا اکریلات و بوسیله آغازگر پتاسیم پر سولفات گرافت کوپلیمریزه شدند . درصد مونومرهای مصرفی بین صفر تا صد درصد وزن کالا بود. با کاهش pH محیط نیز با افزایش مدت زمان واکنش راندمان کوپلیمریزاسیون کالا بیشتر شد .

با افزایش میزان اضافه وزن نیرو تا حد پارگی تغییر چندانی نکرد . 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 بهبود پیدا کرده است .

با افزایش میزان اضافه وزن با توجه به دیاگرام TGA آنها مقاوت حرارتی نخهای ابریشم بهبود پیدا کرد.

واژگان کلیدی : ابریشم ، گرافت کوپلیمریزاسیون ، متیل متا اکریلات ، حلالیت قلیایی ، TGA

مقدمه

ابریشم لیف طبیعی است که از قرنها قبل مورد توجه بوده است . اولین بار ابریشم در چین کشف شد ، یک افسانه چینی می گوید الهه ابریشم خانم HIS-LING-SHIN ، همسر امپراطور اسطوره ای زردپوستان بود که برای اولین بار پرورش کرم ابریشم را ابداع ونیز اولین سیستم بافندگی را برای ابریشم ایجاد کرد . سال ۱۹۲۷ پیله های ابریشم به صورت دفینه در خاکهای کنار رودخانه زرد در ایالت شانکسی و نیز روبانهای بافته شده ای که از آن دوران باقی مانده بود ، در ایالت زجیانگ بدست آمد [۱] .

از کاربردهای ابریشم می توان تهیه پوشاک گران قیمت ، کیمنوی ژاپنی ، کراوات ، روسری ، قالیچه های نفیس و از جمله مصارف غیر نساجی آن می توان از متوقف کننده آنزیمها ، تولید مواد سازگار با خون انسان ، مثل نخهای جراحی و کامپوزیتهای پزشکی و غشاهای تراوای اکسیژن جهت کیسه های هوایی شش انسان و ... را نام برد [۲].

یکی از فرایند های ضروری شیمیایی که روی ابریشم خام انجام می شود ، فرایند صمغ گیری است که طی این فرایند سریسین آن از فیبروئین جدا می شود .این عمل باعث کاهش وزن حدود ۲۳ تا ۳۰ ٪ می باشد که این نقیصه با وزن دهی قابل جبران است ، اولین بار وزن دهی در فرانسه و بوسیله نمکهای معدنی صورت گرفت ، 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

* amir_salehi_k@hotmail.com

ایجـاد مـی کـردند بـه همیـن دلـیل محققیـن بـه دنبال روشی بودند که با کمترین میزان خسارت به ابریشم ، کالای مناسبی نیز جهت پوشاک و غیره بدست آورند [۳].

در ادامـه تحقـیقات دانشـمندان ژاپنـی بـه خصـوص تـیم Kobayashi مـتوجه شـدند کـــــه می توان مونومرهای وینیلی را روی ابریشم گرافـت کـرد . ابـتدا ایـن کـار فقـط بـه مـنظور وزن دهـی کالا بود بعلاوه کمترین خسارت را روی ابریشم داشت ، اما بعد از مدتی Kobayashi مـــــــتوجه شـد ، پارچـه هایـی کـه بـا اسـتـــایرن تـا اضافه وزن ۶۰٪ گرافت می گردد ، خواص بازگشت از چروک مطلوبی دارند در حالی که پارچـه هـای ابریشـمی عـادی بـه راحتـی چروک می شدند [۴] تحقیقات زیادی توسط یک تیم از محققین به سرپرستی Masahiro Tsukada انجـام شـد کـه از سـالهای ۱۹۸۵ تـا کـنون مقـالات زیـادی ارائـه نمـوده اند [۵،۶،۷،۸،۹] در سالهای اخیر نیز دانشمندان هندی به بررسی تغییر خواص ابریشم پرداخته اند [۱۰،۱۱].

در تحقـیق انجـام شـده کـه برخـی از نـتایج حاصـله از آن در ایـن مقالـه آمده است نخهای ابریشم ایرانی مورد استفاده با مونومر متیل متا اکریلات گرافت شدند و تاثیر پارامترهای مختلف گرافت کوپلیمریزاسیون روی خواص نخهای حاصله مورد بررسی قرار گرفته است .

تجربی

نخهـای ابریشـم ایرانـی ۳۰ لا تولـید صـنایع ابریشـم گـیلان در ایـن تحقیق مورد استفاده قرار گرفت . ابتدا ابریشمها با محلولی متشکل از صـابون مارسـی ، سـطح فعـال حـاوی حلال سیلواتول و کربنات سدیم در دمای جوش ، به مدت ۹۰ دقیقه صمغ گیری شد . پس از صمغ گیری بـه مـنظور خنثـی سـازی ابریشـم از قلیایـی بـه کـار رفـته ، کالا به مدت ۱۵ تا ۲۰دقیقه در آب ۷۰ درجه شستشو داده شد .پس از خشک کردن ابریشـم ، نخهـا در حمـام پلیمریزاسـیون قـرار گرفتـند . حمـام اولـیه شـامل آغازگـر پتاسـیم پـر سـولفات و اسید فرمیک بود و در نهایت پس از نیـتروژن دهـی و رسـاندن دمـای حمـام بـه محـدوده نـزدیک ۶۵ درجه مونومر مذکور به آن اضافه شد .زمان پلیمریزاسیون بین ۱ تا ۴ ساعت در نظـر گرفـته شـد همچنیـن غلظـت مونومـر تـا ۱۰۰٪ وزن کالا مورد بررسی قرار گرفت .پس از پایان پلیمریزاسیون نخها در دمای ۶۰ درجه و به مـدت نـیم سـاعت تحـت فرایـند شستشـو بـا حلال دی متیل فرم آمید قرار گرفت دراین مرحله همو پلیمرها و اولی گومرها و مونومر های پلیمر نشده از روی سطح کالا جدا شدند.

اندازه گیریها

بـرای بررسـی خصوصـیات مکانیکـی نخهـای 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 .

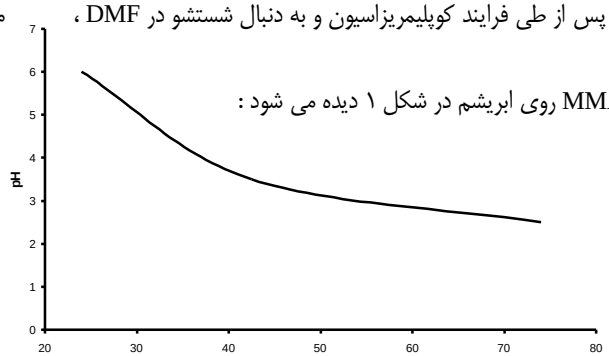
بـرای بررسـی خـواص حرارتـی نخهـای ابریشـم گرافـت شـده از دسـتگاه **TGA Q500** اسـتفاده شد . وزن نمونه ها دو میلی گرم در نظر گرفته شد .

بررسی و نتایج

بررسی اثر زمان و pH

بـرای بهیـنه کـردن pH ، زمـان آزمـایش ثابـت و حدود ۴ ساعت در نظر گرفته ، pH تغییر داده شد و سپس تاثیر زمان در بهترین pH از ۵ /۲ تـا ۶ مـورد بررسـی قـرار گرفـت . پس از طی فرایند کوپلیمریزاسیون و به دنبال شستشو در DMF ، مـیزان اضـافه وزن بدسـت آمده محاسبه گردید .

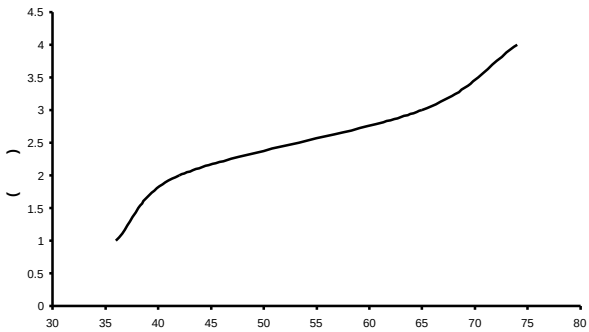
نمودار مربوط به گرافت مونومر MMA روی ابریشم در شکل ۱ دیده می شود :



شکل۱ : اثر pH بر میزان درصد اضافه وزن

محـدوده اضـافه وزنهـای بدسـت آمـده در pH هـای اسـیدی تـا خنثـی ۲۴ تـا۷۴ ٪ بـود. همانطور که در شکل یک مشاهده می شود با کـاهش pH از ۷ بـه ۲ مـیزان درصـد گرافـت یـا همـان اضـافه وزن افـزایش پـیدا کـرده است . مونومر باید به کلیه نقاط ابریشم نفوذ کند ، به عـبارت دیگـر آغازگـری کـه بـه محـیط افـزوده می شود باید به درون الیاف ابریشم نفوذ کند ، حال چنانچه ابریشم بوسیله افزودن مواد کمکی ، متورم شود ، این نفوذ سریعتر و بهتر انجام می شود .

مـی تـوان نتـیجه گرفـت کـه هـر چه pH محیط پائین تر باشد در دمای ۷۵ درجه تورم بیشتری ایجاد خواهد شد به همین دلیل رادیکالهای بیشـتری روی سـطح ابریشـم ایجـاد شـده و ایـن مـنجر بـه افزایش احتمال برخورد مونومرها باهم و یا با رادیکالهای آزاد ابریشم ، شده و نهایتا باعـث افـزایش احـتمال واکـنش انـتقال زنجـیر به مونومرها گردیده که نتیجتا باعث افزایش درصد گرافت می شود . برای بررسی اثر زمان ، pH حـدود ۲ در نظـر گرفـته شـد و زمـان فرایـند بیـن ۱ تـا ۴ سـاعت متغـیر در نظر گرفته شد .نـــتایج حاصله در شکل ۲ ارائه گردیده است .برای مونومر به کار گرفته شده مشاهده می شود که با افزایش زمان ، میزان گرافت افزایش یافته است .



شکل۲ : اثر زمان بر درصد گرافت MMA

مشـاهده گـردید وقتـی کـه دما به حدود ۶۵ درجـه مـی رسـد پـس از گذشـت ۲۰ دقـیقه پلیمریزاسـیون بـه صـورت همـو پلـیمر قـابل رؤیـت شـد ، به این شکل که حمام آب شفاف ، کمی سفید رنگ شده و هاله ای اطراف ابریشم را فرا گرفت که نشان از تشکیل پلیمر است .

پـس از دو سـاعت مشـاهده شـد کـه حـدودا ۴۲٪ گرافت حاصل شده است . بعد از ۳ ساعت اضافه به حدود ۶۵ ٪ رسید ، این نتیجه نشان دهنده تمایل نه چندان زیاد مونومر به ابریشم بود و در ۴ ساعت حدود ۷۴ ٪ اضافه وزن بدست آمد .

ابریشـم حاصـله بـا حـدود ۷۴٪ گرافـت بسـیار زبر و خشن بود و نیز جلای خود را کاملا از دست داده بود . لازم به ذکر است که کلیه نتایج حاصل شده پس از شستشوی کامل در دی متیل فرم آمید حاصل شده است .

بررسی اثر گرافت روی حلالیت قلیایی :

یکـی از ضـعفهای بـزرگ ابریشـم ضـعیف بودن ابریشم در قبال برخورد با مواد شیمیایی مختلف است.ابریشم در محیط قلیایی هیدرولیز می شـود بـه ایـن صـورت کـه قلـیا بـه باندهـای پپتـید حملـه کـرده و آنها را جدا می کند این عمل به قدری ادامه می یابد تا ابریشم به کلی از هم

پاشـیده شـود ، در محـیط اسـیدی نـیز ابریشـم حساس عمل می کند به این ترتیب که در محیط اسید نیتریک ، اکسیده شده و تولید گاز N2 می کـند از طـرف دیگـر در اسـید کلـریدریک پـیوندهای نمکـی شکسـته شـده و اسـتحکام کـاهش مـی یابد و در اسید سولفوریک هیدرولیز شده و زنجیره پروتئینی از هم می پاشد ، لازم بذکر است کلیه مطالب بیان شده در دمای بالاتر از ۵۰ رخ می دهد [۱۲].

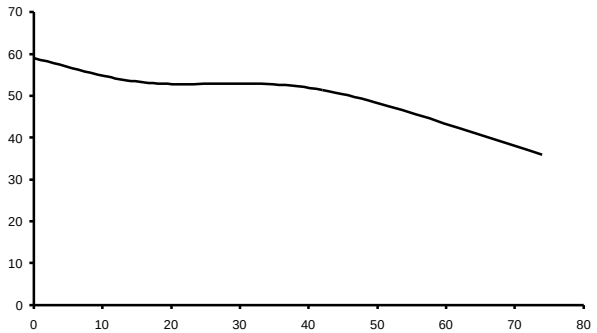
از بین مواد شیمیایی یاد شده اثر قلیا مورد بررسی قرار گرفت ، نسخه به کار رفته جهت MMA بدین شرح بود :

NaOH 0.5 N L: R 1:75
V = 30 cc T = 1 hr

از هـر یـک از نمونـه هـا بـا درصـد اضـافه وزن مشخص ۵ نمونه برداشته و میزان حلالیت آنها در قلیا بررسی شد .درصد کاهش وزن نیز از رابطه زیر محاسبه شد :

کاهش وزن= (W-D)*100/ W

کـه در آن W وزن خشـک شـده در محـیط کـالای گرافـت شـده و D وزن خشک نمونه پس از باقی ماندن در قلیا می باشد .نتایج حاصله در شکل شماره ۳ ارائه گردیده است .

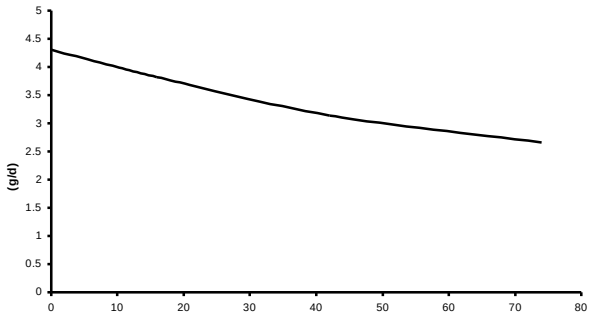


شکل۳ : اثر گرافت MMA روی حلالیت قلیایی

همـانطور کـه در شـکل مشـاهده مـی شـود ابریشـم صـمغ گـیری شـده و خالص به طور میانگین حدود ۵۷- ۶۰٪ در دمای ۷۰ درجه و در زمـان یـک سـاعت کـاهش وزن نشـان داده اسـت . این در حالی است که ابریشم وزن داده شده حدود ۱۶٪ کاهش وزنی معادل ۵۳/۲ ٪ داشته اسـت یعنـی حـدود ۶٪ بهـتر شـده است ، در حقیقت ابریشم گرافت شده با MMA مقاوم تر شده است . پس از آن ابریشم گرافت شده به میزان ۴۲٪ حـدود ۵۱/۴۱ ٪ کـاهش وزن داشـته اسـت کـه نسـبت بـه ۱۶٪ میزان گرافت میزان کاهش وزن بسیار کم نشان می دهد و تنها ۲٪ بهبود داشـته اسـت ، در گرافـت ۷۴٪ ، ایـن کـاهش بـه حـدود ۳۶٪ رسـیده اسـت یعنی در ازای ۳۰درصد افزایش وزن حدود ۱۴ ٪ کاهش وزن بهبود پیدا کرده است.

اثر گرافت روی استحکام و درصد ازدیاد طول :

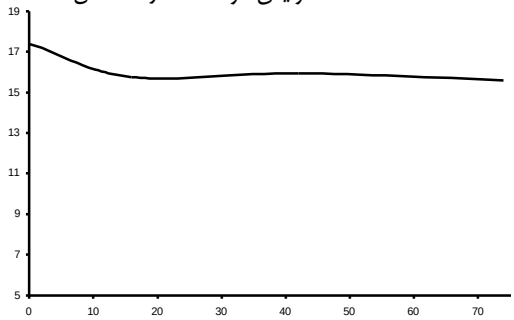
از مهمترین خواص فیزیکی می توان دو پارامتر استحکام و درصد ازدیاد طول را نام برد که نتایج آن در نمودارهای ۴ و ۵ آمده است .



استحکام ابریشم

شکل۴ : اثر گرافت MMA روی

همانطور که پیش بینی می شد استحکام نخهای گرافت شده به مرور نسبت به ابریشم صمغ گیری شده کاهش پیدا کرده است .در طول ثابت از نخ ابریشم ، جرم آن اضافه شده است ، یعنی نمره نخ بر حسب دنیر افزایش پیدا کرده است و این مساله دلیل کاهش تنش حقیقی نخهای ابریشم گرافت شده می باشد .بیشترین استحکام مربوط به ابریشم صمغ گیری شده بود که حدودا ۴/۳ gr/den محاسبه گردید و بعد ازآن پائین ترین استحکام مربوط به گرافت ۷۴٪ بود با ۲/۶۶ gr/den .تغییرات ازدیاد طول تا حد پارگی در مقابل افزایش گرافت در شکل ۵ مشخص است .

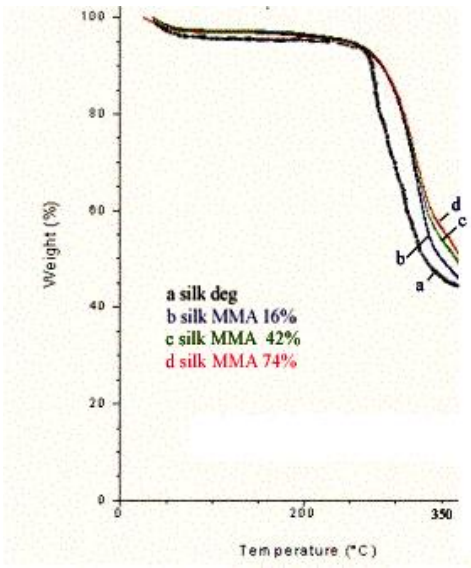


شکل ۵ : اثر گرافت MMA روی درصد ازدیاد طول ابریشم

میانگین درصد ازدیاد طول تا حد پارگی ابریشم صمغ گیری شده حدود ۱۷/۴٪ بدست آمد در حالی که در کلیه درصد های ازدیاد طول بدست آمده در گرافتهای مختلف عددی نزدیک ۱۶٪ را نشان می دهد ، هر چند که مثل نیرو تا حد پارگی روند خاصی بدست نیامده است و نمی توان دقیقا اثر پلیمر در گرافت حاصله را بررسی کرد ولی باید بیان کرد به نظر می رسد با افزایش گرافت ، به علت آب گریزی شدید این پلیمر و پائین آمدن جذب رطوبت انتقال و حرکت زنجیره ها کند و سخت گردیده و این مساله می تواند باعث کاهش درصد ازدیاد طول تا حد پارگی گردد .

اثر گرافت کردن روی خواص حرارتی :

شکل ۶ و جدول ۱ نشان دهنده ابریشم گرافت شده با مونومر نتایج حاصله از آزمایش TGA نخهای MMA می باشد.



شکل ۶ : دیاگرام نخهای ابریشم گرافت شده با MMA

جدول ۱: آنالیز نتایج TGA نخهای ابریشم گرافت شده با مونومر MMA

درصد گرافت	۰	۱۶	۴۲	۷۴
دمای شروع تخریب	۶۵	۶۵	۶۵	۶۵
دمای تخریب	۲۶۵	۲۷۵	۲۷۵	۲۷۵
درصد کاهش وزن در ۳۵۰ درجه	۵۴	۵۰	۴۷	۴۲

همانطور که در شکل مشخص است ، کاهش وزن در چند مرحله صورت گرفته است ، مرحله اول کاهش وزن در دمای ۶۵ درجه رخ داده که به تبخیر رطوبت محتوی ابریشم مربوط می شود. به دلیل جذب رطوبت بالای ابریشم این رطوبت تبخیر شده و وزن ابریشم حدود ۳ تا ۵٪ کاهش پیدا می کند . مرحله اصلی تخریب از دمای حدود ۲۶۰ درجه به بالا رخ داده است . ابریشم صمغ گیری شده در دمای حدود ۲۶۵ درجه به بعد کاهش وزن شدیدی از خود نشان می دهد در حالی که با افزایش گرافت ، دمای شروع تخریب به دماهای بالاتر انتقال پیدا کرده است . در ۱۶٪ گرافت این دما به ۲۷۵ درجه رسیده و حدودا تا ۷۴٪ گرافت دمای شروع تخریب ثابت مانده است.در حقیقت مقاومت حرارتی نخهای ابریشمی با افزایش اضافه وزن ، افزایش پیدا کرده است .

نکته دیگر درصد کاهش وزن در دمایی مشخص است . بدلیل آنکه دردمای بالای ۳۲۰ درجه تخریب اصلی در ابریشم صورت می گیرد و این تخریب تا دمای ۴۰۰ درجه نیز ادامه دارد ، دمای ۳۵۰ درجه به عنوان معیار قیاس در نظر گرفته شد . همانطور که در جدول ۱ مشخص است در ۳۵۰ درجه ابریشم صمغ گیری شده حدود ۵۴٪ کاهش وزن داشته در حالی که ابریشم گرافت شده با ۷۴٪ اضافه وزن حدود ۴۲٪ کاهش وزن پیدا کرده است ،کلیه نتایج نشان دهنده این است که با افزایش گرافت مقاومت حرارتی به طور کاملا محسوس بهبود پیدا کرده است و این پارامتر یکی از مزایای گرافت کردن می باشد .

نتیجه گیری

با توجه به کاهش وزن شدید ابریشم به لحاظ اقتصادی اضافه کردن وزن آن لازم به شمار می رود . باتوجه به بهبود بعضی خواص مهم ابریشم که در این تحقیق به برخی از آن اشاره شد ، بهترین روش جهت جبران صمغ گیری همان گرافت کردن با مونومر های مناسب است . چراکه در روشهای سنتی تنها خسارات فراوان به ابریشم زده می شود . حال آنکه همانطور که در این تحقیق دیده شد خواصی از جمله مقاومت شیمیایی و خواص حرارتی بهبود پیدا کرده اند .

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, Nobutami Kasal, J. Appl. Polym. Sci, 50, 885-890(1993)
5- Masuhiro Tsukada, Yoko Goto, J. Appl. Polym. Sci, 44, 2203-2211(1992)
6- Masuhiro Tsukada, Takayukiarai, J. Appl. Polym. Sci, 79, 1764-1770 (2001)
7- Masuhiro Tsukada, Giuliano Freddi, J. Appl. Polym. Sci, 50, 1519-1527(1993)
8- Masuhiro Tsukada, J. Appl. Polym. Sci, 35, 965-972(1988)
9- Masuhiro Tsukada, Takashi Yamamoto, J. Appl. Polym. Sci, 43, 2115-2121(1991)
10- Tarun Kumar Maji, Diya Basu, J. Appl. Polym. Sci, 84, 969-974(2002)
11- A. Das, C. N. Saikia, J. Appl. Polym. Sci, 81, 2633-2641(2001)
12- Jacqueline, I. krocshwitz, "Polymers: Fibers and Textiles, A Compendium", John Wiley & Sons, New York, 1990