بررسی میزان کند کنندگی شعله در لیف پلی‌پروپیلن پیوند شده با منومر اسید آکریلیک توسط پرتوهای الکترونی

میترا توکلی۱* – محمد جواد صراف۲ – مرضیه جره‌ئی۳ – حمیده پایدار۳

۱ـ عضو هیات علمی دانشکده مهندسی نساجی- دانشگاه یزد

۲ـ استادیار و عضو هیات علمی دانشکده مهندسی نساجی- دانشگاه یزد

۳ـ کارشناس مهندسی شیمی نساجی

- چکیده

در تحقیق حاضر برای اولین بار عمل کوپلیمریزاسیون پیوندی منومر اکریلیک اسید بر روی الیاف پلی پروپیلن توسط پرتوهای الکترونی وبا استفاده از روش همزمان (Simultaneous method) صورت گرفت و سپس پیوندهای ایجاد شده روی لیف به نمک فلزی تبدیل شده و به این طریق الیاف پلی پروپیلن دارای خاصیت کندکنندگی شعله گردیدند.

شرایط بهینه برای ماکزیمم پیونددهی عبارت بودند از: میزان پرتودهی ۲۰KGy، غلظت منومر ٪۳۰ در حلال متانول / بنزن به نسبت۷۰/۳۰ .نمکهای فلزی کلسیم و آلومینیم لیف عمل شده بهترین نتایج کندکنندگی شعله در حد خود اطفایی را از خود نشان دادند.

شایان ذکر است که در اثر عملیات فوق نیروی پارگی در لیف افزایش یافته و لیکن به دلیل افزایش نمره الیاف , کاهش اندکی در استحکام لیف مشاهده گردید.

واژگان کلیدی: کندکنندگی شعله، الیاف پلی پروپیلن، کوپلیمریزاسیون پیوندی، پرتوهای الکترونی

۱- مقدمه

الیاف پلی پروپیلن به واسطهٔ قیمت ارزان ، دانسیته کم، مقاومت شیمیایی وخواص مکانیکی خوب از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند ولیکن در مجاورت شعله جمع شده وشعله ور می گردند.[۱]

امروزه سیستم های موجود جهت کندکنندگی شعله در منسوجات بر مبنای عملیات عوامل FR(Flame Retardancy) با پلیمر به سه دسته اصلی تقسیم می شوند . دسته اول سیستم های بدون واکنش می‌باشند که هیچ واکنش شیمیایی بین لیف و عامل FR اتفاق نمی افتد و تنها تأثیرات متقابل فیزیکی- شیمیایی بین آنها وجود دارد مانند چسباندن عوامل به سطح الیاف ، نوع دوم سیستمهای واکنشی است که مواد FR به واسطه انجام واکنش یا کوپلیمریزاسیون پیوندی با الیاف عمل می‌کنند و در دسته سوم از الیاف مقاوم در برابر شعله استفاده می شود که در این صورت الیاف خود ذاتاً مقاوم هستند و یا با انجام کوپلیمریزاسیون مواد FR با منومر های تشکیل دهنده لیف، الیاف جدید با چنین خاصیتی تولید می‌یشود. [۲]

به طورکلی یکی از روشهای انجام کوپلیمریزاسیون پیوندی استفاده از اشعه‌های مختلف مانندuv ، γو الکترون می‌باشد که با سه تکنیک پیش پرتو دهی (Preirradiation) و پراکسیداسیون (Peroxidation) و همزمان (Simultaneous) انجام می‌پذیرد. [۳ـ ۵]

- **mtavakoli@yazduni.ac.ir**

در این تحقیق از پرتوهای الکترونی و روش همزمان جهت پیوند دهی منومر اکریلیک اسید بر روی لیف پلی پروپیلن استفاده گردیده که مکانیزم عمل پیوند منومر (M) بر لیف پلی‌پروپیلن (P) و هموپلیمریزاسیون بصورت ذیل می‌باشد:

مرحله آغاز:

$$PH \longrightarrow P^{\circ} + H^{\circ} \quad (۱)$$

$$M \longrightarrow M^{\circ} \quad (۲)$$

$$P^{\circ} + M \longrightarrow PM^{\circ} \quad (۳)$$

$$M^{\circ} + M \longrightarrow M M^{\circ} \quad (۴)$$

مرحله انتشار:

$$P M^{\circ} + M n \longrightarrow P M^{\circ} n+1 \quad (۵)$$

$$MM^{\circ} + M n \longrightarrow MM^{\circ} n+1 \quad (۶)$$

مرحله اختتام:

$$P M^{\circ} n + \begin{cases} H^{\circ} \\ P M^{\circ} m \end{cases} \longrightarrow \text{Grafted polymer} \quad (۷)$$

$$M^{\circ} n + \begin{cases} H^{\circ} \\ M^{\circ} m \end{cases} \longrightarrow \text{homopolymer} \quad (۸)$$

از آنجائیکه میزان کندکنندگی شعله به میزان پیوند های ایجاد شده روی لیف و نوع نمکهای فلزی بستگی دارد لذا جهت بهینه سازی شرایط پیونددهی مقادیر میزان پرتو دهی ، غلظت منومر و نوع حلال و از طرف دیگر نوع نمک فلزی مورد بررسی قرار گرفت. [۶ـ۸]

۲- تجربیّات

۲-۱- مواد:

- نخ BCF صد در صد پلی پروپلین 230f/3200dtex تولیدی شرکت ایران ریسه، منومر اکریلیک اسید، متانول ، بنزن (Merck)، نمک مر (mohr's salt) ، کربنات سدیم ، کربنات کلسیم ، کلراید آلومینیوم ، دترجنت غیریونی

۲-۲- دستگاهها:

- شتاب دهنده الکترونی با توان۱۰۰kw که حداکثر انرژی آن ۱۰ Mev می باشد، استحکام سنج، کپسول نیتروژن

۲-۳- روش آزمایش:

الیاف پلی پروپیلن (حدود ۰/۲۵ گرم) در حمام حاوی ۱ g/lit دترجنت غیریونی شستشو داده شد و سپس الیاف خشک شده درون لوله آزمایش حاوی درصدهای مختلف منومر و حلال با نسبت L:R ، ۱:۱۲۰ به مدت ۱۸ ساعت جهت رسیدن به تورم تعادلی قرار گرفت. لازم به ذکر است به منظور جلوگیری از هموپلیمریزاسیون منومراکریلیک اسید در سطح الیاف ، نمک مُر به مقدار 4×10^{-3} mol/lit به محتویات لوله اضافه و اکسیژن حل‌شده در محلول درون لوله آزمایش, با دمش نیتروژن به مدت ۳ دقیقه خارج گردید.

لوله‌های درب بسته در معرض پرتوهای الکترونی با میزان مختلف پرتودهی قرار گرفته وپس از انجام عملیات پیونددهی ، جهت جداکردن هموپلیمر تشکیل‌شده از سطح الیاف ، چندین‌بار با آب گرم شستشو داده شده و سپس خشک و توزین گردیدند. درصد پیوند با استفاده از افزایش وزن الیاف به صورت ذیل محاسبه گردید:

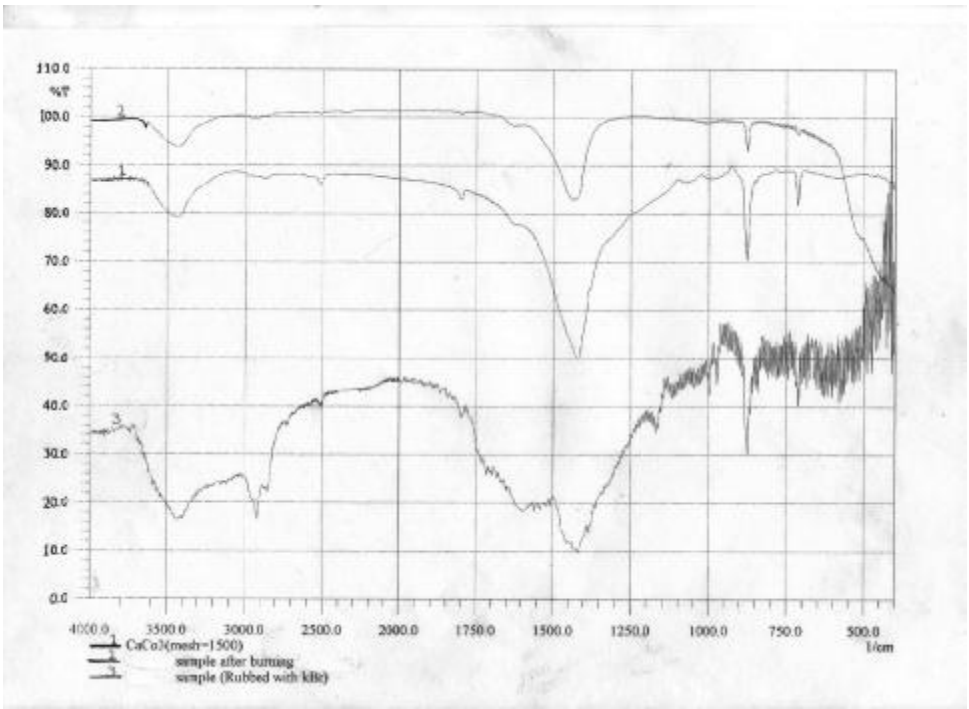
$$\% G = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100 \quad (۹)$$

W_1 = وزن خشک نمونه لیف پلی‌پروپیلن – g – اکریلیک اسید

W_0 = وزن خشک نمونه لیف قبل از پرتودهی

جهت بدست آوردن حداکثر میزان پیوند منومراکریلیک اسید بر الیاف پلی‌پروپیلن ،نمونه هادر شرایط مختلف غلظتهای منومر ۱۰، ۲۰، ۳۰و۴۰ درصد، دوحلال مختلف آب ومخلوط متانول/ بنزن (۷۰/۳۰) و میزان پرتودهی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ کیلوگری آزمایش گردیدند.ازطرفی نظر به ایجاد اثر کندکنندگی شعله در الیاف پلی‌پروپیلن، پلی اکریلیک اسید پیوند شده به الیاف، به نمکهای فلزی تبدیل شد که این عمل با قرار دادن۰/۱ گرم از نمونه های الیاف مذکور در محلولهای ۱٪ کربنات سدیم و کلسیم در دمای 50^{pc} و به مدت ۲۴ ساعت انجام گرفت. نمک آلومینیوم نیز با غوطه‌ور کردن نمک‌سدیم الیاف پیوندخورده در محلولهای ۵٪ آلومینیوم کلراید در دمای 30^{pc} و به مدت ۲۴ساعت تهیّه شد. میزان کندکنندگی شعله در الیاف ،با استفاده از روش (wire-netting basket) به صورت ذیل مورد آزمایش قرار گرفت . ۰/۰۵ گرم از الیاف درون سبد توری نسوز قرار گرفته و به مدت ۱۰ ثانیه روی شعله قرار داده شدو سپس خارج از شعله مدت زمان چکیدن اولین قطره از لیف، وزن چکه‌های مذاب روی مقوا و همچنین وزن باقیمانده در توری به صورت درصد(نسبت به وزن لیف اولیه) تعیین و این آزمایش روی تمامی نمونه ها سه بار تکرار گردید.[۶]

تست FTIR بر روی نمک کلسیم لیف پیوند خورده انجام گردید.همانطور که در نمودار ۱ ملاحظه میشود پیکهای نمونه در مقایسه با کربنات کلسیم به عنوان شاهد ؛کاملاً مطابقت دارد که ایجاد پیوند روی لیف را تآیید می کند.



نمودار ۱–طیف FTIR لیف عمل شده

۳- نتایج وبحث

۳-۱- عوامل مؤثر بر میزان پیونددهی

۳-۱-۱- اثر میزان پرتودهی

بطور کلی تولید رادیکالها بر روی لیف پلی پروپیلن یا منومر نسبت مستقیم با میزان پرتودهی دارد. بنابراین تشکیل منومر و زنجیر پلیمر رادیکالی امکان پذیر بوده و می تواند منتج به عمل پیوند منومر روی زنجیر اصلی پلی پروپیلن و هم‌چنین تولید هموپلیمر اکریلیک اسید گردد.

بنابراین در میزان کم پرتودهی تعداد مکانهای فعال کمتری بر زنجیره اصلی پلی پروپیلن ایجاد می گردد و در نتیجه، پایین بودن میزان پیوند منومر بر لیف را سبب خواهد شد. از طرفی با افزایش میزان پرتودهی که منجر به افزایش پیوند روی لیف خواهد شد، میزان هموپلیمریزاسیون منومر نیز افزایش خواهد یافت که باعث کاهش نفوذ منومر به داخل لیف و درنتیجه کاهش غلظت منومر در دسترس جهت پیونددهی می‌گردد. نتایج در جدول ۱ مؤید آن بوده و نشانگر اثرمیزان پرتودهی دردوغلظت۲۰ و ۳۰ درصد می باشدکه در 20KGyبالاترین میزان پیوند را سبب گردیده است.

جدول ۱ : درصد پیوند روی لیف درمیزان پرتوهای (دز) مختلف

غلظت / دز	۱۰ KGy	۲۰ KGy	۳۰ KGy
۲۰ ٪	۱۲/۴۲	۴۰	۳۵/۴
۳۰ ٪	۲۰/۰۵	۴۵/۲	۴۰

۳-۱-۲- اثر غلظت منومر

غلظت منومر می بایست با تعداد مکانهای فعال ایجاد شده روی لیف تناسب داشته باشد،در غیر اینصورت میزان پیوند بالا و یکنواخت به دست نخواهد آمد. نتایج جدول ۲ نشان می دهد که در تمامی میزان پرتودهی های آزمایش شده ، با افزایش غلظت میزان پیوند نیز افزایش یافته ولی در غلظت ۴۰ درصد بدلیل بالا بودن غلظت ، میزان هموپلیمریزاسیون در خارج لیف آنقدر زیاد بوده که مانع از جداسازی لیف حتی در میزان پرتودهی کم گردیده است.

جدول۲ : درصد پیوند روی لیف در غلظتهای مختلف

غلظت / دز	۱۰ ٪	۲۰ ٪	۳۰ ٪	۴۰ ٪
۱۰KGy	۵	۱۲/۴۲	۲۰/۰۵	لیف غیرقابل جداسازی
۲۰KGy	۱۰/۵	۴۰	۴۵/۲	لیف غیرقابل جداسازی
۳۰KGy	۳۲/۰۹	۳۵/۴	۴۰	لیف غیرقابل جداسازی

۳-۱-۳- اثر حلال

اثر حلال بر روی پیونددهی به دو اثر نسبت داده می‌شود: مقدار تورم الیاف در حلال ودرجه هموپلیمریزاسیون در طول مدت عملیات کوپلیمریزاسیون پیوندی.

حلال بنزن می تواند باعث تورم لیف پلی پروپیلن شود که در نتیجه باعث نفوذ بهتر منومر به داخل لیف جهت عمل پیونددهی می گردد. از طرفی جهت جلوگیری از هموپلیمریزاسیون منومر خارج از لیف می توان از اثر بازدارندگی حلال متانول استفاده نمود. از آنجائیکه متانول، لیف پلی پروپیلن را متورم نمی کند مخلوطی از این دو حلال به گونه ای انتخاب گردید تا با استفاده از اثر بازدارندگی متانول، تأثیر زیادی نیز بر میزان تورم لیف بواسطهٔ کاهش میزان بنزن در محلول بوجود نیاید. با توجه به آزمایشات انجام شده مخلوط بنزن / متانول (۳۰/۷۰) انتخاب گردید.

آب نیز بواسطه محلول بودن منومر در آن می تواند محیط خوبی برای انجام عمل پیونددهی باشدکه عملیات جهت مقایسه در دو محیط آب و مخلوط بنزن / متانول(۳۰/۷۰) انجام گردید.

از نتایج جدول ۳ مشاهده می گردد که بدلیل تورم لیف در مخلوط بنزن / متانول، نفوذ منومر بهتر صورت گرفته و در نتیجه میزان پیونددهی در این محلول نسبت به حلال آب افزایش یافته است .

جدول ۳ : درصد پیوند روی لیف در دو حلال آب و مخلوط متانول / بنزن

حلال / غلظت و دز	آب	مخلوط بنزن / متانول
غلظت ٪۲۰دز۳۰KGy	۱۲	۳۵/۴
غلظت ٪ ۳۰ دز ۲۰KGy	۴۳	۴۵/۲
غلظت ٪ ۲۰ دز ۱۰KGy	۱۰	۱۲/۴۲
غلظت ٪ ۱۰ دز ۳۰KGy	۱۰	۳۲/۰۹

۳-۲- اثر نمکهای فلزی بر کندکنندگی شعله

با قرار دادن لیف پلی پروپیلن پیوند نشده در مجاورت شعله ، مشاهده گردید نمونه پس از ۱۰ ثانیه شعله‌ور شده و پس از خروج از شعله با چکه‌های مذاب آن همراه با شعله کاملاً سوخته و در پایان عمل هیچ خاکستر و باقیمانده‌ای نیز در توری بر جای نماند. این آزمون برای تمامی نمونه‌ها انجام گردید.

مشاهده شد که نمکهای سدیم لیف پیوندخورده نسبت به نمونه اصلی در مجاورت شعله مقداری اثر کندکنندگی داشته ولیکن چکه کرده وبه حالت خوداطفایی نرسیدند،در صورتیکه نمکهای کلسیم و آلومینیم لیف پس از مدت زمان اندکی بعد از خروج از شعله خاموش شده بطوریکه هیچ چکه مذابی نیزملاحظه نشد. . نمونه هایی که در شرایط ذکر شده به حالت خود اطفا رسیدند در جدول۴ گزارش شده است.منظور از لیف خود اطفا آن است که آتش قبل از سوخته شدن لیف خاموش گردد.

۳-۳- اثر عملیات پیونددهی بر استحکام الیاف

بدین منظورتست استحکام برای نمونه‌های با خاصیت خود اطفا انجام گرفت. همانطورکه مشاهده می شود این عملیات باعث افزایش نیروی پارگی لیف گردیده که می تواند بدلیل پرشدن فواصل بین زنجیرهای آمورف لیف توسط زنجیرهای PAA ودر نتیجه کاهش حجم آزادباشد یا به عبارت دیگرنقش تقویت‌کنندگی همانند یک فیلر را ایفانموده و باعث کاهش حرکت زنجیرهای پلیمر و در نتیجه افزایش نیروی پارگی لیف گردد. از طرفی شبکه ای شدن لیف نیز می تواند دلیل این افزایش باشد.

با توجه به اینکه عمل پیونددهی به دلیل اضافه شدن پیوند PAA روی لیف, نمره آن را افزایش می دهد ، باعث کاهش اندکی در استحکام لیف می گردد که درصد کاهش در استحکام نمونه ها نسبت به نمونه اولیه لیف پلی پروپیلن با نیروی پارگی ۴۱/۱۶ g و استحکام ۲۹/۵۴g/tex در جدول ۴ گزارش شده است.

جدول۴:شرایط عملیات پیونددهی وخواص نمونه های لیف پلی پروپیلن با خاصیت خود اطفا

ردیف	میزان پرتو KGy	غلظت ٪	نوع فلز	پیوند ٪	نیروی پارگی gr	استحکام gr/tex	درصد کاهش استحکام نسبت به لیف عمل نشده
*۱	۱۰	۲۰	Ca	۱۲/۴	۴۲/۱	۲۴/۵	۱۷/۰۶
۲	۱۰	۲۰	Al	۱۰	۴۱/۹	۲۴/۴۲	۱۷/۳
۳	۱۰	۳۰	Ca	۲۰/۰	۴۲/۹	۲۴/۵۵	۱۶/۸۹
۴	۱۰	۳۰	Al	۲۰/۰	۴۲/۸	۲۴/۵۲	۱۶/۹۹
۵	۲۰	۲۰	Ca	۴۰	۴۳/۶	۲۲/۳۹	۲۴/۲
۶	۲۰	۲۰	Al	۴۰	۴۳/۸	۲۳/۲۲	۲۱/۳۹
۷	۲۰	۳۰	Ca	۴۳	۴۳/۴	۲۲/۵۹	۲۳/۵۲
۸	۲۰	۳۰	Al	۴۳	۴۴/۶	۲۳/۶۵	۱۹/۹۳
*۹	۲۰	۳۰	Ca	۴۵/۲	۴۶/۳	۲۴/۵۲	۱۶/۹۹
۱۰	۲۰	۴۰	Ca	۴۲/۱	۴۴/۳	۲۴/۲۲	۱۸
*۱۱	۳۰	۱۰	Ca	۳۲/۰۹	۴۲/۹	۲۴/۳۱	۱۷/۷
۱۲	۳۰	۲۰	Ca	۱۲	۴۳/۲	۲۳/۲۵	۲۱/۲
*۱۳	۳۰	۲۰	Ca	۳۵/۴	۴۴/۹	۲۳/۸۲	۱۹/۳۶
۱۴	۳۰	۳۰	Ca	۴۰	۴۵/۲	۲۴/۱۳	۱۸/۳

* در حلال بنزن / متانول

٤- نتیجه‌گیری

با توجه به آزمایشات انجام شده شرایط بهینه جهت ماکزیمم میزان پیونددهی لیف پلی پروپیلن عبارتست از: غلظت منومر ۳۰٪ ،میزان پرتودهی ۲۰ کیلوگری و حلال بنزن/ متانول (۳۰/۷۰) . با تبدیل پیوند به نمک کلسیم و آلومینیم، بهترین نتیجه کندکنندگی شعله مشاهده شد به صورتی که لیف کاملاً خود اطفا وفاقد چکه مذاب گردید. نیروی پارگی نمونه ها افزایش یافته ولیکن استحکام آنها بدلیل افزایش نمره الیاف کاهش اندکی می یابد .

تشکروقدردانی :از مدیریت محترم وبخش پرتودهی مرکز پرتوفرایند یزد که مارادرپرتودهی نمونه ها یاری کردند سپاسگزاری می گردد.

منابع:

۱-توانایی .ح. " الیاف بشرساخته ".انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ۱۳۷۷

2-M.Lewin,"Hand book of fibre science and Technology",vol.2,part B.Israel fiber Institute,Israel.

3-F.Sundardi,"Graft copolymerization of Hydrophilic Monomers onto Irradiated PP fibers",J.Appl.Polym.Sci.,vol. 22, pp.3163-3176 ,1978.

4-A.K.Mukherjee,B.D.Gupta," Radiation–Induced Graft copolymerization of Methacrylic acid onto PP fibers.,I.Effect of synthesis conditions" J.Appl.Polym.Sci. vol.30, pp. 2643-2653 ,1985.

5-A.K.Mukherjee,B.D.Gupta,"Radiation–Induced Graft copolymerization of Methacrylic acid onto PP fibers .V.Mechanical properties",J.Appl.Polym.Sci.vol.30, pp.3365-3368,1985.

6-k.kaji,T.Okada,I.sakurada,"Radiation-Induced of Acrylic Acid onto Polyethylene filaments.",Radiat.Phys.Chem.,vol.18,pp.503-510,1981

۷-توکلی.م – افشاری.م ، . . . ،بررسی رنگرزی الیاف پلی پروپیلن پیوند شده با منومر آبدوست از طریق پرتوهای الکترونی ، ششمین همایش علوم و تکنولوژی ایران ،تهران،اردیبهشت ۱۳۸۲

8- A.K.Mukherjee,B.D.Gupta,"Radiation-induced Graft Copolymerization of methacrylic Acid onto PP fibers.II.Effects of solvents",J.Appl.Polym.Sci. vol.30, pp.2655-2661,1985.