

زهرا احمدی^۱، محمد حقیقت کیش*^۱، ریچارد کوتک^۲، علی اصغر کتباب^۳

۱- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۱۵۸۱۷۵/۴۴۱۳

۲- رالی، دانشگاه کارولینای شمالی، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۸۳۰۱

۳- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۵۸۱۷۵/۴۴۱۳

دریافت: ۸۶/۴/۳، پذیرش: ۸۶/۶/۲۵



چکیده

نوراکسایش فرایند مهمی است که طول عمر مفید محصولات پلیمری را تحت تأثیر قرار می‌دهد و مورد توجه دانشمندان زیادی بوده است. همچنین، مصرف محصولات رنگی نظیر چمن مصنوعی رو به افزایش است. رنگدانه‌های مورد استفاده در فرایند پایدارسازی نوری پلی پروپیلن نقش مهمی دارند. از این رو، اثر رنگدانه در ویژگی‌های ساختاری فیلم و رشته پلی پروپیلن و پایداری نوری آن در این تحقیق بررسی شده است. ساختار فیلم و رشته تولیدی از پلی پروپیلن تک نظم قبل و بعد از نوراکسایش مطالعه شد. از دانه پلی پروپیلن تک نظم با شاخص جریان مذاب ۲۵ g/10 min برای تولید فیلم و رشته پلی پروپیلن خالص یا دارای رنگدانه فتالوسیانین استفاده شد. برای بررسی فرایند نوراکسایش، نمونه‌ها زیر نور لامپ زنون در دستگاه اندازه‌گیری ثابت نوری پرتو دهی شدند. نمونه‌ها با استفاده از روش‌های گرماسنجی پویایی تفاضلی، پراش پرتو X با زاویه باز و طیف سنجی زیرقرمز، مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج نشان داد که اثر به کارگیری رنگدانه فتالوسیانین در ساختار فیلم و رشته پلی پروپیلن قبل و بعد از پرتو دهی متفاوت است. تغییرات قابل ملاحظه‌ای در دمای ذوب نمونه‌ها مشاهده نشد، اما با افزایش زمان پرتو دهی درصد بلورینگی در پلی پروپیلن فاقد رنگدانه برای رشته کاهش و در نمونه فیلم افزایش یافت. به دلیل اختلاف در ساختار داخلی و مقدار بلورینگی نمونه‌های فیلم با رشته، مقدار گروه‌های اکسایش در رشته‌های پلی پروپیلن با افزایش زمان پرتو دهی خیلی بیشتر از مقدار آن در نمونه‌های فیلم بود. تغییرات حاصل در بلورینگی نمونه‌ها قبل و بعد از پرتو دهی به دلیل رقابت در هسته گذاری رنگدانه مورد استفاده، تبلور شیمیایی و انتقال فازهای بلوری بوده است.

واژه‌های کلیدی

رنگدانه، فتالوسیانین،
پلی پروپیلن،
نور اکسایش،
نور تخریب

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

mhkis@aut.ac.ir

Comparison of Chemical Changes During Photooxidation of Polypropylene Film and Filament Containing Phthalocyanine Pigment

Z. Ahmadi¹, M. Haghghat Kish*¹, R. Kotak² and A.A. Katbab³

1. Department of Textile Engineering, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875/4413, Tehran, Iran

2. College of Textiles, Textile Engineering, Chemistry and Science, North Carolina State University,
P.O. Box: 8301, Raleigh, NC 27695-8301, USA

3. Department of Polymer Engineering, Amirkabir University of Technology,
P.O. Box: 15875/4413, Tehran, Iran

Abstract

Photooxidation as an important process, which significantly affects the service life of the polypropylene products, has been the subject of much theoretical and experimental study. Pigments used often change the light stabilities of polypropylene. Out-door applications of pigmented polypropylene are now increasingly developed in products such as artificial grass. The aim of this work is to examine the effect of photo-oxidation on the structure of isotactic polypropylene (iPP) in film and filament forms, where phthalocyanine pigment is used. For production of films and filaments, iPP granules with MFI 25 g/10min were used, with and without phthalocyanine pigment. Samples were exposed to xenon lamp for various time lengths. The extent of the changes in chemical and structural parameters was examined by differential scanning calorimetry, Fourier transform infrared spectroscopy and wide angle x-ray diffraction. The results show that carbonyl and hydroperoxide indices increase during the exposure to the radiation. The changes in melting points of the samples were not significant after irradiation process. The effects of phthalocyanine pigment in the photooxidation of film and filament were different. Crystalline fractions of the non-pigmented filament samples decreased during the irradiation time while increased in film samples. Build up of hydroperoxide and carbonyl group in filament was higher than in film samples; that could be due to the differences in structural parameters. Crystallinity variations during photooxidation are related to the nucleation effect of the pigment, chemical crystallization and phase transformation.

Key Words

pigment, phthalocyanine,
polypropylene,
photooxidation,
photodegradation

(*) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mhkis@aut.ac.ir

مقدمه

هنگام تولید محصولات پلی‌پروپیلنی برای مصارف مختلف از جمله لیاف یا محصولات دیگر، رنگدانه‌ها به مذاب پلیمر اضافه می‌شوند. رنگدانه‌ها ذرات محتوی رنگ‌زا هستند که نامحلول اند و در بستر پلیمر قرار می‌گیرند. رنگدانه‌ها در ساختار ذره‌ای لیاف یا فیلم و تبلور آنها اثر می‌گذارد. تبلور نیز خواص محصول را تحت تأثیر قرار می‌دهد. عوامل ساختار ذره‌ای نظیر تبلور و آرایش مولکولی در فرایند نور تخریب نیز مؤثر هستند. در محصولات بسیار منظم به دلیل کاهش تحرک زنجیرهای مولکولی تخریب با سرعت کمتر اتفاق می‌افتد. تخریب در نواحی بی‌شکل صورت می‌گیرد، در نمونه‌های با درصد بلورینگی بیشتر مقدار تخریب کمتر است [۱-۴].

چهار عامل عمده وجود دارند که بر پایداری نوری محصول پلیمر حاوی رنگدانه اثر می‌گذارند: ماهیت شیمیایی و فیزیکی ذاتی پلیمر، محیطی که محصول در آن مورد استفاده قرار می‌گیرد (مقدار تابش، دما و رطوبت محیط)، ماهیت شیمیایی رنگدانه و وجود ضد اکسندها و پایدارکننده‌های نوری. به طور قطع اثر توزیع ذرات رنگدانه، وجود عوامل فعال سطحی و ساختار شیمیایی رنگدانه باید به شکل خاصی مورد توجه قرار گیرد. ماهیت و نحوه برهم کنش رنگدانه‌ها با ضد اکسندها و پایدارکننده‌های نوری عاملی است که از دیدگاه علمی کمتر مورد توجه قرار گرفته است. وجود رنگدانه‌ها می‌تواند اثر مثبت یا منفی در پایداری پلیمر داشته باشد [۱۰-۴].

همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، اندازه ذرات و نحوه توزیع آنها در محیط پلیمر در آثار محافظتی آنها در مقابل تابش نور بسیار مهم است. آلن [۴] در تحقیق خود اثر ابعاد و چگونگی توزیع ذرات رنگدانه را در تخریب و پایداری پلی‌پروپیلن مورد بررسی قرار داده است. معمولاً رنگدانه تجمع یافته خاصیت پایداری بهتری را نشان می‌دهد، نسبت به رنگدانه‌هایی که کاملاً پراکنده شده‌اند، رنگدانه‌های مورد استفاده در پلیمرهایی با درصد ناحیه بی‌شکل بیشتر، ثبات نوری بهتری نسبت به پلیمرهای بلوری‌تر دارند. رنگدانه تجمع یافته مانند صافی عمل کرده و در جذب پرتو UV اثر بهتری دارد که با افزایش غلظت رنگ، غالب‌تر می‌شود [۴].

اضافه کردن رنگدانه‌ها سبب کاهش نفوذ نور UV به درون محصول می‌شود. بنابراین، نور تخریب فقط در نواحی نزدیک سطح اتفاق می‌افتد. رنگدانه‌ها می‌توانند با جذب بخش مخرب نور، پلیمر را پایدار کنند. رنگدانه به صورت روکش سطح یا پراکنده در محیط پلیمر به کار می‌رود. اغلب رنگدانه‌ها مانند صافی برای نور عمل می‌کنند. بسیاری از رنگدانه‌های سفید از این دسته‌اند [۱۱-۱۳].

در فیلم‌های نازک اغلب رنگدانه‌ها خاصیت محافظتی کمی دارند.

ابعاد ذره و غلظت در پراکنش و پخش شدن رنگدانه در بستر پلیمر و در نتیجه صاف کردن نور اثر می‌گذارد. برای مثال اندازه بهینه ۲۵-۱۵ μm در غلظت ۵-۲ درصد وزنی - وزنی رنگدانه خاصیت پایداری نوری دارد [۴]. غلظت بیشتر رنگدانه می‌تواند اثر منفی در خواص پلیمر داشته باشد. درجه پایداری رنگدانه‌ها در پلیمرهای مختلف به دلیل اختلاف در طیف جذبی پلیمرها متفاوت است [۴].

پایداری پلیمر محتوی رنگدانه نیاز به توجه خاصی دارد، چرا که نوع رنگدانه و پایدارکننده هر دو مهم هستند. مشخص شده است که به کارگیری رنگدانه‌های مونواژو گرچه قابلیت پایداری فیلم‌های پلی‌پروپیلن را دارند، ولی به دلیل رنگ پریدگی نوری در مصارف خارجی با محدودیت مواجه می‌شوند [۱۴].

در تحقیقی دیگر [۱۵] که روی اثر تنش بر نخ‌های حجیم پلی‌پروپیلن انجام شده بود، مشخص شد که تنش به کار گرفته شده اثر متفاوتی بر مقدار تخریب نخ‌های حجیم پلی‌پروپیلن رنگی دارد.

دوده به دلیل داشتن خواص ویژه به تنهایی برای پایداری پلیمر می‌تواند به کار رود، در حالی که سایر رنگدانه‌ها نیاز هم‌زمان به ضد اکسنده و پایدارکننده نوری دارند [۱۶]. ضد اکسنده از نوع فنولی مقاومت پلیمر در مقابل نور تخریب را در مجاورت رنگدانه‌های کادمیم زرد، نارنجی و قرمز و فتالوسیانین آبی و قرمز افزایش می‌دهد. استفاده از ضد اکسنده فنولی در مجاورت پایدارکننده نوری از نوع فلزات کی لیت (chelate) اثر منفی نشان داده است [۱۷-۱۹].

مشخص شد [۲۰] رنگدانه‌ها با ساختار و ابعاد متفاوت به دلیل اثری که روی ساختار داخلی و در نتیجه خواص لیاف می‌گذارند، اثر متفاوتی بر نحوه و مقدار پایداری محصولات پلی‌پروپیلن دارند.

آلن [۳] در تحقیقات خود روی اثر رنگدانه‌های آلی مختلف در پایداری پلی‌پروپیلن، گزارش کرده است که رنگدانه‌های فتالوسیانین نوع آبی و سبز بین رنگدانه‌های آلی بعد از دوده دارای پایداری نوری بهتری هستند.

گرچه مطالعات زیادی در زمینه اثر رنگدانه‌های مختلف روی تخریب یا پایداری پلی‌پروپیلن انجام شده است، اما تغییرات ساختاری پلیمرها ناشی از افزودن رنگدانه‌ها با ساختار متفاوت یا اثر عوامل ساختاری پلیمر در فرایند پایداری یا تخریب خیلی کم مورد توجه بوده است. به نظر می‌رسد، بررسی تغییرات ساختاری پلیمر و اثر آنها در فرایند تخریب در مجاورت رنگدانه‌های مختلف لازم و ضروری است. رنگدانه‌های از نوع فتالوسیانین بین رنگدانه‌های آلی دومین رتبه را از نظر مقدار مصرف دارند که نوع آبی آن بیشتر مورد توجه بوده است و همچنین از خاصیت هسته‌گذاری بسیار زیادی برخوردار است [۷]. بنابراین، در این مقاله ابتدا اثر رنگدانه فتالوسیانین در ساختار فیلم و

ریسندگی مذاب Alex James & Assoc INC، دستگاه پرتو دهی Atlas Ci-۳۰۰۰، گرماسنج تفاضل پویشی Perkin Elmer مدل DSCV، طیف سنج زیرقرمز Nexus ۴۷۰ و دستگاه تفرق پرتو INC X OMNI Instrument به کار گرفته شد.

روش ها

پس از توزین پودر پلی پروپیلن، رنگدانه و پایدارکننده ها در درصد های وزنی مشخص، اختلاط کامل پلیمر و افزودنی ها به وسیله دستگاه اختلاط در دمای 210°C و مدت زمان ۷ min، حاصل شد. سپس، از مخلوط حاصل در وزن های مساوی و به روش پرس داغ در دمای 180°C فیلم های پلی پروپیلن به ضخامت تقریبی $150\ \mu\text{m}$ تهیه شدند. برای تولید پودر از دانه های پلی پروپیلن تجاری، دستگاه Mini-Grinder با اندازه روزنه ۱ mm به کار گرفته شد. به دلیل آن که اندازه دانه پلی پروپیلن بیش از سایر افزودنی ها بود و اختلاط کامل انجام نمی شد، از طرفی فراهم نمودن مسترچی که حاوی افزودنی های مورد نظر باشد میسر نبود. بنابراین، قبل از تهیه فیلم یا رشته، دانه پلی پروپیلن به پودر تبدیل شد تا برای تهیه دانه های رنگی به کار رود.

برای اختلاط همگن پلیمر با سایر افزودنی ها از اکسترودر آزمایشگاهی استفاده شد. دمای تیغه چرخنده (rotor) و اکسترودر روی 230°C ، قطر روزنه ۴ mm و سرعت تیغه چرخنده ۹۰-۱۰۰ rpm تنظیم شد. حدود ۱۰ g از پلیمر و سایر افزودنی ها که مقادیر آنها در جدول ۱ آمده است، پس از این که با یک دیگر مخلوط شدند در داخل انباره ریخته شد و با فشار میله ای به داخل اکسترودر هدایت شدند. مذاب پلیمر خروجی از روزنه با یک پنس به درون ظرف آبی هدایت شده و سرد گردید.

دانه های رنگی تهیه شده از مرحله قبل در مقادیر مساوی توزین شدند (برای حفظ شرایط یکسان این کار برای تولید دانه های غیررنگی نیز انجام شد). با استفاده از فیلم های تغلون جداکننده و دستگاه پرس داغ

جدول ۱- مشخصات نمونه های فیلم و رشته پلی پروپیلن محتوی رنگدانه فتالوسیانین.

| رشته | فیلم | |
|---------------------|-------------------------|-------------------|
| | ضخامت (μm) | مقدار رنگدانه (%) |
| نمره ۳۶ رشته (دنیر) | | |
| ۵۰۰ | ۱۶۰ | ۰ |
| ۵۱۰ | ۱۶۰ | ۰/۱ |
| ۵۷۰ | ۱۷۰ | ۰/۵ |

رشته های پلی پروپیلن قبل و بعد از پرتو دهی مقایسه می شود، سپس روند اکسایش و پایدار سازی نوری پلی پروپیلن در مجاورت رنگدانه فتالوسیانین برای فیلم و رشته تهیه شده از آن مقایسه و بررسی می شود، تا اثر نوع محصول در تخریب یا پایدار سازی نوری مشخص شود.

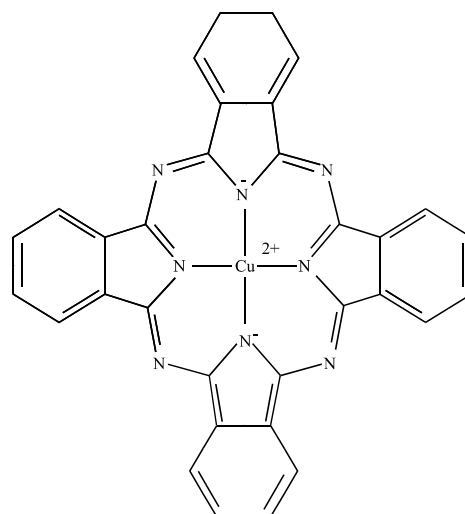
تجربی

مواد

از دانه پلی پروپیلن محصول شرکت MDL آمریکا محتوی ضد اکسنده تجاری اولیه (Irganox ۱۰۱۰) و ثانویه (Irgafos ۱۶۸) با شاخص جریان مذاب $25\ \text{g}/10\ \text{min}$ و همچنین پودر پلی پروپیلن $730\ \text{S}$ محصول پتروشیمی اراک با شاخص جریان مذاب $32\ \text{g}/10\ \text{min}$ استفاده شد. افزودنی های مورد استفاده پایدار کننده های نوری Tinuvin ۷۷۰ و Tinuvin ۶۲۲ که هر دو از نوع HALS بودند و از ضد اکسنده فنولی Irganox ۱۰۱۰ محصول شرکت Ciba Giegy استفاده شد. رنگدانه ۱۵ C.I. Pigment Blue محصول شرکت Clarinet برای تولید رشته و فیلم رنگی پلی پروپیلن انتخاب و به کار گرفته شد. ساختار شیمیایی رنگدانه مورد استفاده در شکل ۱ آمده است.

دستگاه ها

در این پژوهش، دستگاه اختلاط Brabender Compounding ساخت آلمان، دستگاه Mini-Grinder، اکسترودر آزمایشگاهی Atlas LME، پرس داغ P.H.I Press, Pasadena Hydraulics INC، دستگاه



شکل ۱- ساختار شیمیایی رنگدانه به کار گرفته شده. (Coloro Index, Vol. 3, page 4618, 1995)

پراش پرتو X با زاویه باز

دستگاه پراش پرتو X در شرایط ولتاژ ۳۰ kV و ۲۰ mA، صافی CuK α و در طول موج ۱.۵۴ Å در محدوده زاویه پراش ۱۰-۳۰ = ۲θ درجه، برای تعیین ساختار بلوری به کار رفت. ابعاد بلور از معادله شرر معین شد [۲۳-۲۵]:

$$L = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (2)$$

که در آن L ابعاد بلور، λ طول موج، β پهناي نصف بیشینه شدت و θ زاویه پراش است.

در مرجع [۲۶] محققان برای اندازه‌گیری مقدار آرایش یافتگی و نظم در واحدهای بلوری نوع α از معادله (۳) استفاده کرده‌اند:

$$A_{110} = \frac{I_{110}}{I_{110} + I_{111} + I_{131} + I_{041}} \quad (3)$$

که در آن A₁₁₀ بیانگر شاخص نظم واحدهای بلوری نوع α و I₁₁₀، I₁₁₁، I₁₃₁ و I₀₄₁ به ترتیب شدت جذب در زاویه‌های پراش (۲θ) برابر ۱۴، ۲۱، ۲۲ و ۲۴/۲ درجه است.

همچنین، مقدار نسبی یا شاخص واحدهای بلوری نوع β (هگزگونال) با توجه به مراجع [۲۶، ۲۴] از معادله (۴) محاسبه شد:

$$B = \frac{I_{\beta}}{I_{110} + I_{130} + I_{040} + I_{\beta}} \quad (4)$$

که در آن B بیانگر شاخص بلورها با واحد بلوری نوع هگزگونال و I₁₁₀، I₁₃₀، I₀₄₀ و I_B به ترتیب شدت جذب در زاویه‌های پراش (۲θ) برابر ۱۴، ۱۷، ۱۷/۵ و ۱۶/۱ درجه است.

طیف سنجی

برای اندازه‌گیری تغییرات شیمیایی و سنجش مقدار و نوع محصولات حاصل از نور اکسایش، طیف زیرقرمز نمونه‌های فیلم و رشته پلی‌پروپیلن پرتو دیده در منابع نوری مختلف، در شرایط زیر حاصل شد: ۱- نمونه‌های فیلم پلی‌پروپیلن به ابعاد ۲۰×۵ mm بریده شد و در قاب مخصوص نمونه‌های فیلم به طور مستقیم در معرض نور زیر قرمز قرار گرفت. طیف نمونه‌ها در محدوده ۴۰۰۰-۴۰۰ cm⁻¹ برداشت شد.

۲- برای نمونه‌های رشته پلی‌پروپیلن، رشته‌ای از آنها موازی هم، روی بلور ژرمانیم قرار گرفت که از جهت دیگر بلور ژرمانیم زیر نور زیرقرمز قرار داشت (بلور ژرمانیم بالاتر از عدد موجی ۷۰۰ cm⁻¹ جذب ندارد). طیف نمونه‌ها در محدوده ۴۰۰۰-۷۰۰ cm⁻¹ برداشت شد.

طیف سنج زیر قرمز با قدرت تفکیک ۴ cm⁻¹، متوسط ۳۲ پوش را

که دمای صفحات داغ آن روی ۱۸۰°C تنظیم شده بود، نمونه به مدت ۶ min گرم شد. با اتمام این زمان و با افزایش نیرو تا ۵۰۰۰ lb نمونه‌ها پرس شده و سپس صفحات داغ از هم جدا و نمونه داخل فیلم تفلون درون حمام محتوی آب ۲۵±۳°C به منظور حصول فیلم پلی‌پروپیلن نیمه‌بلوری سرد شد. کاهش زمان سرد کردن امکان بیشتری را برای تشکیل بلورها به پلیمر می‌دهد. فیلم‌های تهیه شده دارای ضخامت تقریبی ۱۶۰ μm و مساحت ۱۲×۵ cm^۲ بودند و برای آزمایش‌های پرتو دهی مورد استفاده قرار گرفتند.

رشته‌های رنگی و غیررنگی پلی‌پروپیلن در نسبت‌های مناسب از مستریج تهیه شده به روش گفته شده و دانه پلی‌پروپیلن با استفاده از دستگاه ریسندگی مذاب که ریسنده آن دارای ۳۶ روزنه بود با سرعت ۳۰۰ m/min و بدون اعمال کشش تولید شدند.

پرتو دهی نمونه‌ها

نمونه‌های فیلم و الیاف رشته‌ای پلی‌پروپیلن برای پرتو دهی با UV زیر لامپ زنون و با استفاده از صافی S برای داشتن شدت بیشینه تابش در ۳۴۰ nm [۲۱] در دستگاه پرتو دهی قرار گرفتند. نمونه‌های فیلم یا الیاف رشته‌ای پلی‌پروپیلن در قاب‌های ویژه‌ای در زمان‌های متوالی برای اندازه‌گیری خواص آنها به تناوب در دستگاه قرار گرفته و پرتو دهی شدند. دمای داخل دستگاه ۳۵°C و رطوبت نسبی ۵۰ درصد بود. هر ۳۴۷ h پرتو دهی زیر لامپ زنون در شرایط گفته شده معادل ۱ سال پرتو دهی در شرایط آب و هوایی فلوریدا [۲۲] و در زیر نور خورشید است.

گرماسنجی پوشی تفاضلی

برای اندازه‌گیری درصد بلورینگی و دمای ذوب فیلم‌ها و رشته‌های پلی‌پروپیلن، گرماسنج پوشی تفاضلی که به وسیله ایندیم کالیبره شده بود به کار گرفته شد. نمونه‌ها بین ۳-۵ mg توزین شده و در تشتک آلومینیمی (ویژه نمونه‌های غیرفرار) به شکل کپسول پرس شدند. محدوده دمایی از دمای ۵۰- تا ۲۱۰°C بود. گرمادهی پس از ۱ min توقف در دمای ۵۰°C، با سرعت گرمایش ۳۰°C/min انجام شد. آنتالپی ذوب و دمای ذوب نمونه‌ها با این آزمایش به دست آمد و از معادله (۱) با معلوم بودن آنتالپی نمونه مورد آزمایش و آنتالپی نمونه ۱۰۰ درصد بلوری، درصد بلورینگی نمونه‌ها محاسبه شد. آنتالپی نمونه ۱۰۰ درصد بلوری پلی‌پروپیلن در مراجع ۲۱۰ J/g ذکر شده است [۲۳]:

$$X = \frac{\Delta H^*}{\Delta H_C} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله ΔH_C آنتالپی نمونه ۱۰۰ درصد بلوری است.

می دهد، اما با طولانی تر شدن زمان پرتو دهی درصد بلورینگی نمونه غیررنگی زیاده تر شده است. درصد بلورینگی اندازه گیری شده برای نمونه های رشته در شکل ۳ نشان داده شده است. درصد بلورینگی نمونه های رشته با افزایش زمان پرتو دهی در بیشتر نمونه ها کاهش یافته است. در مقایسه با نمونه های فیلم، در نمونه های رشته قبل از پرتو دهی نمونه با غلظت کمتر رنگدانه دارای بیشترین درصد بلورینگی است. درصد بلورینگی در نمونه محتوی ۵٪ درصد رنگدانه آبی قبل و بعد از پرتو دهی و در انتهای آزمایش ها کمتر از سایر نمونه ها بوده است و درصد بلورینگی این نمونه در تمام زمان های اندازه گیری کمتر از دو نمونه دیگر بوده است. به کارگیری رنگدانه در ساختار محصول و درصد بلورینگی اثر می گذارد و تبلور بر خواص نهایی محصول مؤثر است [۲۵]. در اثر نورتخریب پلیمر و کوتاه شدن زنجیرهای پلیمری یا افزایش پیوندهای عرضی، مقدار و اندازه بلورها تغییر می کند. بنابراین همان طور که انتظار می رفت، بلورینگی و دمای ذوب پلیمر محتوی رنگدانه تغییر کرد.

شاخص تبلور یا درجه نظم که از طیف های زیر قرمز محاسبه شده در شکل ۴ برای نمونه های فیلم و در شکل ۵ برای نمونه های رشته پلی پروپیلن آمده است. در فیلم های پلی پروپیلن به طور نسبی افزایش شاخص تبلور با افزایش زمان پرتو دهی مشاهده می شود. در زمان های ابتدایی پرتو دهی و قبل از آن شاخص تبلور در نمونه های رنگی تقریباً یکسان است، اما با افزایش زمان پرتو دهی علاوه بر افزایش در شاخص تبلور مقدار آن در نمونه های رنگی به طور قابل ملاحظه ای تغییر یافته است. اما، در نمونه های رشته پلی پروپیلن شاخص تبلور نمونه بی رنگ با افزایش پرتو دهی سبب افزایش درجه نظم شده است. اصلا ن زاده و همکار نورتخریب منسوجات بی بافت پلی پروپیلن را زیر لامپ TUV با طول موج کم (۲۵۴ nm) بررسی و روند افزایشی مشابهی را برای

مشخص می کند.

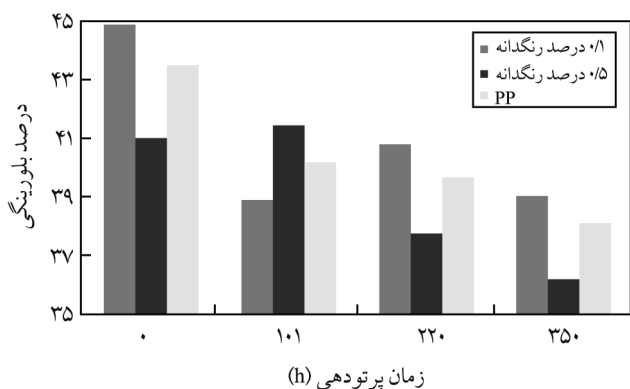
برای اندازه گیری مقدار نورتخریب در نمونه های پرتو دیده مقدار جذب گروه های کربونیل و هیدروپروکسید در آنها اندازه گیری شد. ناحیه جذب مربوط به گروه های کربونیل در محدوده $1654-1850 \text{ cm}^{-1}$ و بیشینه آن در 1710 cm^{-1} ظاهر می شود. ناحیه جذب مربوط به گروه های هیدروپروکسید در محدوده $3250-3600 \text{ cm}^{-1}$ و بیشینه جذب این گروه ها در 3400 cm^{-1} است. با توجه به این که جذب گروه های متیل در طول واکنش های اکسایش ثابت است، بنابراین برای نرمال کردن، نسبت جذب در نواحی گفته شده به مقدار جذب در ناحیه $2697-2750 \text{ cm}^{-1}$ (مربوط به جذب گروه های متیل) محاسبه شد. در طیف زیر قرمز مقدار جذب در 998 cm^{-1} به جذب گروه های کاملاً بلوری نسبت داده می شود، در حالی که جذب در 974 cm^{-1} به جذب گروه های بی شکل و بلوری با هم نسبت داده می شود. نسبت این دو مقدار برای تعیین تبلور نسبی یا نظم بلوری به کار می رود [۲۴، ۲۶، ۲۷]:

$$(5) \quad \text{شاخص تبلور} = A_{998 \text{ cm}^{-1}} / A_{974 \text{ cm}^{-1}}$$

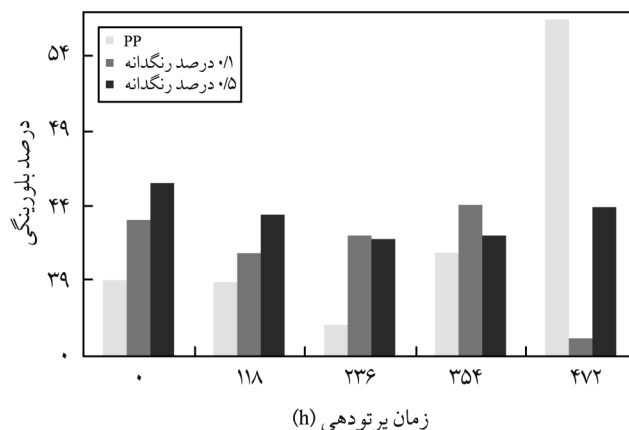
نتایج و بحث

تغییرات بلورینگی

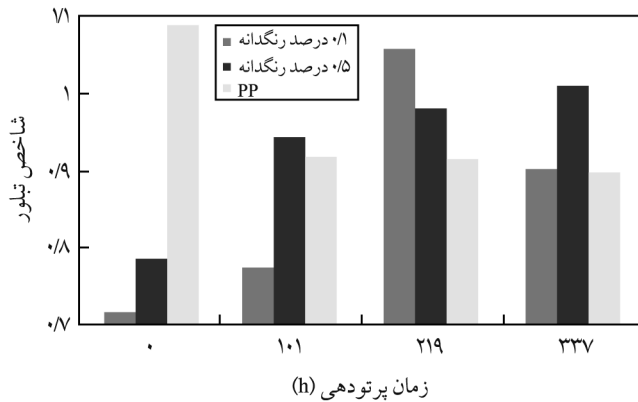
شکل ۲ نتایج آزمایش های گرماسنجی پویسی تفاضلی (درصد بلورینگی) را برای فیلم های پلی پروپیلن نشان می دهد. درصد بلورینگی نمونه های فیلم رنگی از فیلم غیررنگی بیشتر است. با افزایش زمان پرتو دهی در ابتدا درصد بلورینگی نمونه های رنگی و غیررنگی کاهش نسبی نشان



شکل ۳- درصد بلورینگی در رشته های پلی پروپیلن در زمان های مختلف پرتو دهی.



شکل ۲- درصد بلورینگی در نمونه های فیلم پلی پروپیلن در زمان های مختلف پرتو دهی.



شکل ۵- شاخص تبلور رشته‌های پلی‌پروپیلن اندازه‌گیری شده از طیف‌های زیرقرمز در زمان‌های مختلف پرتودهی.

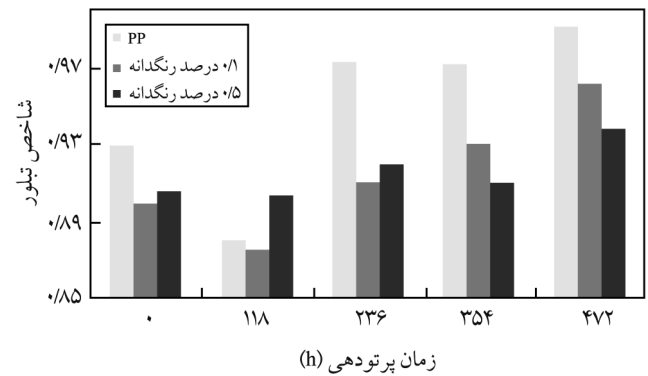
مختلفی تغییر می‌کند. زیرا هسته‌گذاری تحت اثر گروه‌های شیمیایی (کربونیل، هیدروپروکسید، رنگدانه‌ها و پایدارکننده‌ها) قرار می‌گیرد و سرعت هسته‌گذاری و رشد عوامل گفته شده متفاوت است. تغییر در قطبیت گروه‌ها و غلظت آنها، سرعت هسته‌گذاری را تغییر می‌دهد. بنابراین با افزایش زمان پرتودهی، گروه‌های اکسایش افزایش می‌یابند، اما رنگدانه موجود به عنوان عامل هسته‌گذار اثر مهمی را بر روند تبلور ناشی از نور اکسایش می‌گذارد. به طوری که در نمونه‌های فیلم و نیز رشته پلی‌پروپیلن مشاهده شد، در ابتدای زمان پرتودهی تبلور به شدت کاهش یافته و با افزایش زمان پرتودهی درصد بلورینگی نمونه‌ها نیز بیشتر شده است. یعنی در ابتدای زمان پرتودهی وجود رنگدانه‌ها به عنوان مانعی در شکست زنجیر مولکولی بوده است.

نوع و اندازه واحدهای بلوری

رنگدانه فتالوسیانین دارای قابلیت هسته‌گذاری برای بلورهای نوع α است [۲۹]. برودا [۳۰] در تحقیقات خود که روی اثر رنگدانه فتالوسیانین در ساختار الیاف پلی‌پروپیلن انجام داد، گزارش کرده است که افزایش دمای ریسنجی و آرایش یافتگی سبب کاهش بلورهای نوع β می‌شود. تعداد بلورهای هگزاگونال (نوع β) و آرایش یافتگی بلورهای نوع α از روشی که قبلاً شرح داده شد، محاسبه گردید. در جدول‌های ۲ و ۳

جدول ۲- شاخص آرایش یافتگی در بلورهای نوع α در فیلم‌های پلی‌پروپیلن در زمان‌های مختلف پرتودهی.

| مقدار رنگدانه (%) | زمان پرتودهی (h) | | | | |
|-------------------|------------------|---------|---------|---------|-------|
| | ۰ | ۱۰۱-۱۱۸ | ۲۲۰-۲۳۶ | ۳۱۲-۳۵۴ | ۴۷۲ |
| ۰ | ۰/۲۲۱ | ۰/۱۹۵ | ۰/۲۰۹ | ۰/۳۰۵ | ۰/۱۷۶ |
| ۰/۵ | ۰/۲۸۴ | ۰/۲۶۵ | ۰/۲۴۶ | ۰/۲۳۱ | ۰/۲۷۰ |
| ۰/۱ | ۰/۲۷۳ | ۰/۲۵۵ | ۰/۲۷۳ | ۰/۳۰۱ | - |



شکل ۴- شاخص تبلور در فیلم‌های پلی‌پروپیلن اندازه‌گیری شده از طیف‌های زیرقرمز در زمان‌های مختلف پرتودهی.

شاخص تبلور در نمونه‌های پرتو دیده گزارش کرده‌اند [۲۸]. همان‌طور که در شکل ۲ ملاحظه می‌شود، در نمونه‌های فیلم درصد بلورینگی با زمان پرتودهی در دو نمونه رنگی افزایش یافته، پس از حدود ۲۰۰h پرتودهی کاهش و مجدداً با افزایش زمان پرتودهی مقدار بلورینگی افزایش یافته است. این رفتار را می‌توان به دو اثر مهم شکست زنجیر پلیمر، تشکیل گروه‌های اکسایش کربونیل و سایر ناخالصی‌ها و همچنین رقابت بین افزودنی‌های موجود نسبت داد. در ادامه نشان داده می‌شود که نور اکسایش و شکست زنجیرهای مولکولی که منجر به کوتاه شدن طول زنجیر می‌شود، در ابتدای زمان پرتودهی عامل مهمی است که سبب افزایش بلورینگی می‌شود. اما پس از افزایش زمان پرتودهی تعداد زیادی از زنجیرها تخریب شده و پیوندهای عرضی که در محل رادیکال‌های آزاد تشکیل شده‌اند، تبلور را با مشکل مواجه می‌کنند. در پلیمر تخریب شده، تعداد زنجیرهای کوتاه که خارج از نواحی بلوری بوده و قابل بلوری شدن هستند، زیاد است، بنابراین تبلور شیمیایی با افزایش مولکول‌های کوتاه ناشی از اکسایش می‌تواند افزایش یابد [۲۵]. اما از طرفی به هم خوردن نظم ساختاری مقدار تبلور را کاهش می‌دهد. پرتودهی سبب تحرک زنجیرها، انتقال فاز بلوری بتا به آلفا و به هم خوردن نظم ساختاری می‌شود. از این رو، تبلور ناشی از نور اکسایش (شکست زنجیر پلیمر و تشکیل گروه‌های اکسایش) به شکل‌های

جدول ۵- شاخص آرایش یافتگی بلورهای نوع هگزاگونال (β) در رشته‌های پلی پروپیلن در زمان‌های مختلف پرتودهی.

| زمان پرتودهی (h) | | مقدار رنگدانه (%) | |
|------------------|---------|-------------------|---------|
| ۰ | ۱۰۱-۱۱۸ | ۲۲۰-۲۳۶ | ۳۱۲-۳۵۴ |
| ۰ | ۰/۳۴۰ | ۰/۳۲۳ | ۰/۳۱۰ |
| ۰/۵ | ۰/۳۰۴ | ۰/۲۶۸ | ۰/۲۲۱ |
| ۰/۱ | ۰/۳۰۸ | ۰/۳۲۲ | ۰/۲۹۵ |

همان‌طور که جدول ۵ نشان می‌دهد در ابتدا و قبل از پرتودهی بلورهای نوع β در رشته غیررنگی بیش از دو نمونه دیگر است. پرتودهی و افزایش زمان پرتودهی موجب کاهش مقدار بلورهای نوع β در رشته پلی پروپیلن فاقد رنگدانه و نمونه محتوی ۰/۵ درصد رنگدانه شده است.

اندازه‌گیری مقدار بلورهای نوع β نشان می‌دهد که علاوه بر اثر افزودنی‌ها در بلوری شدن، تابش و شرایط تولید نیز در شکل‌گیری انواع بلورها مؤثرند. طبق نتایج تحقیقات برودا [۳۰] انتظار می‌رود، بلورهای نوع β در رشته پلی پروپیلن به دلیل آرایش یافتگی و دمای بیشتر تولید، کمتر از نمونه فیلم باشد. این نتیجه در نمونه‌های پرتو ندیده حاصل شد، اما با پرتودهی و افزایش زمان پرتودهی به دلیل انتقال‌های فاز بلوری بتا به آلفا و اختلاف در ساختار داخلی فیلم و رشته با یک دیگر که روی تحرک زنجیرها اثر می‌گذارد، رفتارهای متفاوت مشاهده شد. انتقال فاز بلوری بتا به آلفا در اثر ذوب موضعی بلورهای β ، تبلور مجدد آنها به بلورهای α و نظم‌گیری مجدد لایه‌های نانخورده نوع β به داخل بلورهای نوع α اتفاق می‌افتد. همچنین، مشارکت رنگدانه در تولید بلورهای α و نیز افزایش بلورهای β در اثر افزایش زمان پرتودهی برای سنجش تغییرات بلوری باید در نظر گرفته شوند. با طولانی شدن زمان پرتودهی انتقال‌های فاز بلوری و ایجاد بلورهای نوع β اتفاق می‌افتد. اما تبدیل فاز بلوری بتا به آلفا غالب است که ملاحظه می‌شود، با افزایش زمان پرتودهی در هر دو نمونه فیلم و رشته مقدار بلورهای نوع β کاهش یافته است.

جدول ۳- شاخص آرایش یافتگی در بلورهای نوع α در رشته‌های پلی پروپیلن در زمان‌های مختلف پرتودهی.

| زمان پرتودهی (h) | | مقدار رنگدانه (%) | |
|------------------|---------|-------------------|---------|
| ۰ | ۱۰۱-۱۱۸ | ۲۲۰-۲۳۶ | ۳۱۲-۳۵۴ |
| ۰ | ۰/۴۲۳ | ۰/۲۵۲ | ۰/۳۳۰ |
| ۰/۵ | ۰/۲۹۷ | ۰/۳۴۶ | ۰/۳۳۳ |
| ۰/۱ | ۰/۳۱۱ | ۰/۳۱۸ | ۰/۲۷۴ |

مقادیر اندازه‌گیری شده آرایش یافتگی بلورهای نوع α برای نمونه‌های فیلم و رشته نشان داده شده است. نتایج مربوط به اندازه‌گیری تعداد بلورهای هگزاگونال در نمونه‌های فیلم و رشته پلی پروپیلن در جدول‌های ۴ و ۵ آورده شده است. نتایج جدول‌های ۲ و ۴ نشان می‌دهد که آرایش یافتگی فیلم‌های رنگی پلی پروپیلن قبل از پرتودهی بیشتر از نمونه‌های غیررنگی است و حتی در زمان‌های ابتدایی پرتودهی نیز آرایش یافتگی بلورها در فیلم‌های رنگی بیشتر است. همچنین، در زمان‌های ابتدایی پرتودهی تعداد بلورهای هگزاگونال فیلم محتوی ۰/۵ درصد رنگدانه کمتر از نمونه‌های غیررنگی است. پرتودهی سبب افزایش بلورهای نوع β بتا شده است. در مورد رشته‌های پلی پروپیلن، آرایش یافتگی واحدهای بلوری در زمان‌های ابتدایی پرتودهی در نمونه غیررنگی بیشتر است، اما با پرتودهی آرایش یافتگی آنها افزایش یافته و از رشته غیررنگی بیشتر است (جدول ۳). طولانی شدن پرتودهی سبب کاهش آرایش یافتگی بلورها در رشته محتوی ۰/۱ درصد رنگدانه و افزایش جزئی آرایش یافتگی بلوری دو نمونه دیگر شده است. رنگدانه‌های فتالوسیانین تمایل به تجمع دارند [۲۹]، احتمالاً چون هنگام تولید فیلم اعمال فشار در زمان کمتری اتفاق می‌افتد، بنابراین تجمع رنگدانه‌ها در تحرک زنجیرهای مولکولی ممانعت و محدودیت ایجاد می‌کند، که در نتیجه آرایش یافتگی بلورها در نمونه‌های فیلم کمتر از نمونه‌های رشته رنگی است. همچنین، درصد بلورینگی نمونه رشته محتوی مقدار بیشتر رنگدانه قبل از پرتودهی کمتر از نمونه محتوی ۰/۱ درصد رنگدانه بود که شاید تمایل به تجمع رنگدانه سبب آن شده است.

جدول ۴- شاخص آرایش یافتگی بلورهای نوع هگزاگونال (β) در فیلم‌های پلی پروپیلن در زمان‌های مختلف پرتودهی.

| زمان پرتودهی (h) | | مقدار رنگدانه (%) | |
|------------------|---------|-------------------|---------|
| ۰ | ۱۰۱-۱۱۸ | ۲۲۰-۲۳۶ | ۳۱۲-۳۵۴ |
| ۰ | ۰/۳۲۳ | ۰/۲۱۹ | ۰/۲۱۹ |
| ۰/۵ | ۰/۱۵۶ | ۰/۳۱۱ | ۰/۱۸۴ |
| ۰/۱ | ۰/۴۱۴ | ۰/۴۱۴ | ۰/۳۵۰ |

جدول ۶- ابعاد بلور فیلم‌های پلی‌پروپیلن در زاویه‌های پراش متفاوت بر حسب آنگستروم.

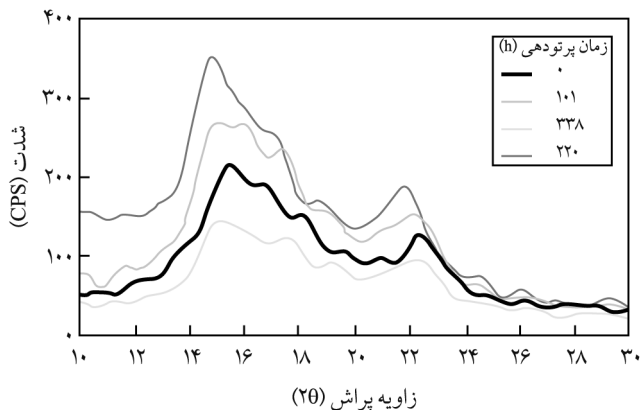
| زاویه پراش 2θ (درجه) | | | | | مدت پرتودهی (h) | نمونه |
|-----------------------------|---------|---------|---------|---------|-----------------|---------------------|
| ۲۱-۲۳ | ۱۹/۵-۲۱ | ۱۷-۱۹/۵ | ۱۵/۵-۱۷ | ۱۴-۱۵/۵ | | |
| ۵۹ | ۹۵ | ۱۱۳ | ۱۸۵ | ۹۷ | ۰ | ۰/۱ درصد رنگدانه |
| ۸ | - | ۱۰۰-۱۳۸ | ۱۲۴ | ۶۵ | ۱۱۸ | |
| ۷۷ | ۲۲۷ | - | ۶۸۷ | ۱۰۸ | ۲۲۰ | |
| ۶۹ | ۲۲۹-۱۰۳ | ۴۴۱ | ۱۶۶ | ۹۹ | ۳۳۷ | |
| ۵۶ | ۱۹۸ | ۱۵۱ | ۲۰۶-۱۸۷ | ۱۴۳ | ۰ | ۰/۵ درصد رنگدانه |
| ۷۶ | ۱۶۶ | - | ۳۲۰ | ۸۷ | ۱۱۸ | |
| ۶۳ | ۱۱۳-۱۸۹ | ۱۱۲-۱۸۹ | ۱۷۸ | ۱۰۳-۱۲۰ | ۲۲۰ | |
| ۹۰ | ۲۶۹ | ۲۶۱ | ۱۰ | ۸۹ | ۳۳۷ | |
| ۵۲-۸۰ | ۹۷-۱۰۷ | ۷۳-۲۰۱ | ۸۹-۱۰۳ | ۱۰۳-۲۹۲ | ۰ | خالص |
| ۵۶ | ۹۷ | ۱۶۶ | ۲۰۲ | ۳۶۶ | ۱۱۸ | |
| ۵۷ | ۸۶ | ۹۲ | ۱۷۰ | ۱۰۶ | ۲۲۰ | |
| ۵۷ | ۹۹ | ۱۱۴ | - | ۹۹ | ۳۳۷ | |
| ۵۹ | ۹۷ | ۹۶ | ۱۱۴ | ۹۷ | ۴۲۰ | |

کمک الگوهای پراش پرتو X صفحات مهم مربوط به بلورهای نوع α در زوایای 21° ، 22° ، 17.5° ، $14^\circ = 2\theta$ ، صفحات بلوری نوع β در زاویه $16^\circ = 2\theta$ و بلورهای نوع γ در $19.5^\circ - 20^\circ = 2\theta$ گزارش شده است [۲۷].

اندازه بلورچه‌ها در رشته‌ها و فیلم‌های پلی‌پروپیلن از روشی که قبلاً شرح داده شد، محاسبه گردید. نتایج این اندازه‌گیری‌ها در جدول‌های ۶ و ۷ آورده شده است. در مراجع مختلف برای شناسایی نوع بلورها به

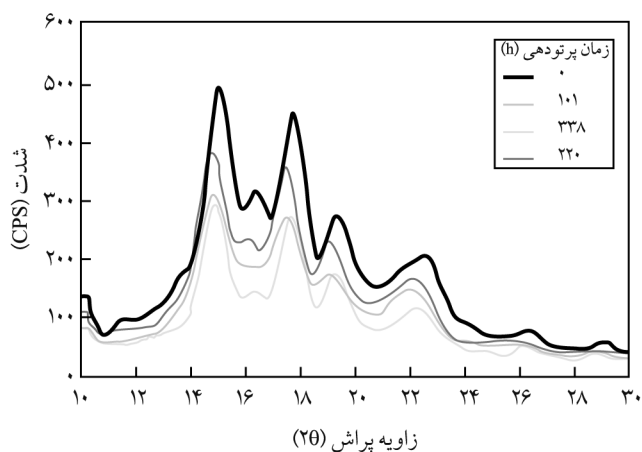
جدول ۷- ابعاد بلور رشته‌های پلی‌پروپیلن در زاویه‌های پراش متفاوت بر حسب آنگستروم.

| زاویه پراش 2θ (درجه) | | | | | مدت پرتودهی (h) | نمونه |
|-----------------------------|---------|---------|---------|---------|-----------------|---------------------|
| ۲۱-۲۳ | ۱۹/۵-۲۱ | ۱۷-۱۹/۵ | ۱۵/۵-۱۷ | ۱۴-۱۵/۵ | | |
| ۵۹ | - | ۲۵ | - | ۲۹ | ۰ | ۰/۱ درصد رنگدانه |
| ۴۰ | - | - | ۱۷-۹۷ | ۶۳ | ۱۰۱ | |
| ۱۱ | ۳۳ | ۲۹ | ۱۷ | ۳۹ | ۳۳۷ | |
| ۵۲ | ۸۷ | ۲۶۹ | ۱۰۹ | ۹۱ | ۰ | ۰/۵ درصد رنگدانه |
| ۲۲ | ۵۸ | ۵۳ | ۷۵ | ۱۳۵ | ۱۱۸ | |
| ۴۱ | ۸۱ | ۷۸ | ۸۰ | ۱۱۴ | ۲۲۰ | |
| ۴۰ | - | ۸۴ | ۶۸ | ۱۰۲ | ۳۳۷ | |
| ۲۹-۹۱ | - | - | ۱۸ | ۶۶ | ۰ | خالص |
| ۱۵ | - | ۱۰۳ | ۱۴-۶۰ | - | ۱۱۸ | |
| - | ۲۲ | ۲۱ | ۸۳ | ۱۲ | ۲۲۰ | |
| ۲۹ | - | ۲۰ | ۲۶ | ۴۳ | ۳۳۷ | |



شکل ۶- الگوی پراش پرتو X نمونه رشته پلی پروپیلن محتوی ۰/۱ درصد رنگدانه در زمان های مختلف پرتودهی.

کاهش یافت، در حالی که در نتایج شکل ۱۰ مربوط به دمای ذوب نمونه های فیلم کاهش چندانی مشاهده نشد. نتایج موجود در شکل ۱۰ نشان می دهد که در نمونه غیررنگی پرتودهی منجر به افزایش دمای ذوب شده، اما با طولانی شدن پرتودهی پس از ۳۰۰ h دمای ذوب کاهش یافته است که مؤید تخریب زنجیرهای پلیمری است. در نمونه های رنگی دمای ذوب در زمان های ابتدایی پرتودهی تغییرات جزئی را نشان می دهد و با طولانی تر شدن زمان پرتودهی پس از ۳۰۰ h دمای ذوب نمونه محتوی ۰/۱ درصد رنگدانه کاهش یافته است. کاهش دمای ذوب در نمونه فیلم غیررنگی در پایان زمان پرتودهی قابل ملاحظه است. در حالی که برای این نمونه افزایش قابل ملاحظه شاخص تبلور و درصد بلورینگی پس از ۴۷۲h پرتودهی مشاهده شد. دمای ذوب برای



شکل ۷- الگوی پراش پرتو X نمونه رشته پلی پروپیلن محتوی ۰/۵ درصد رنگدانه در زمان های مختلف پرتودهی.

مقایسه اندازه بلورچه ها برای رشته و فیلم پلی پروپیلن نشان می دهد که اندازه بلورهای فیلم پلی پروپیلن نسبت به رشته بزرگتر بوده است. احتمالاً اعمال فشار و سرد کردن برای تولید فیلم های پلی پروپیلن فرصت بیشتر و شرایط مطلوب تری را برای تشکیل بلور فراهم کرده است. عدم اعمال کشش در تولید رشته های کشیده نشده پلی پروپیلن و سرعت کم سرد کردن (در هوا) شرایط را برای توسعه ناحیه بی شکل فراهم کرده است.

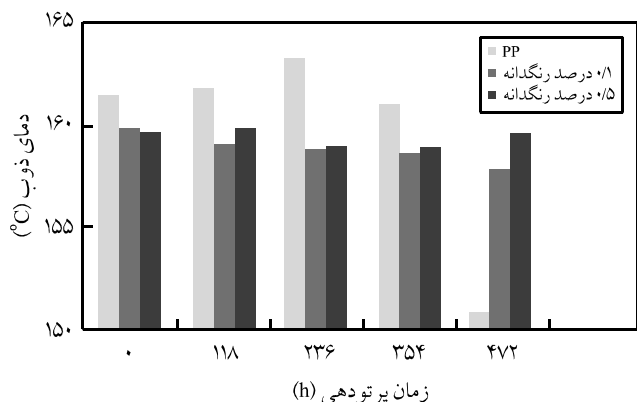
در پژوهشی [۳۰] که روی اثر عوامل تولید بر خواص الیاف پلی پروپیلن انجام گرفت، مشخص شد که در الیاف رنگی پلی پروپیلن که با سرعت ۱۰۰ m/min تولید شده اند، ساختار گویچه ای تشکیل می شود که محتوی تعداد زیادی گویچه های ریز است. در حالی که در الیاف غیررنگی گویچه ها با اندازه درشت تر تشکیل می گردد. نتایج اندازه گیری های انجام شده در این پژوهش نشان داد که اندازه بلورهای رشته پلی پروپیلن غیررنگی از رشته های رنگی کوچکتر است. در نمونه های رشته تعداد صفحات بلوری با افزایش غلظت رنگدانه افزایش یافته است. احتمالاً تمایل رنگدانه فتالوسیانین به تجمع و سرعت بیشتر تولید منجر به این اختلاف شده است. چنان که مشاهده شد در شرایط یکسان تولید، ظرافت رشته محتوی ۰/۵ درصد رنگدانه کمتر از دو نمونه دیگر است.

در فیلم های پلی پروپیلن با افزایش زمان پرتودهی بلورهای صفحات (۳۰۰) = ۱۶۰° ۲θ بزرگتر شده اند. اندازه بلورهای صفحات (۱۱۰)، ۱۴۰° = ۲θ در نمونه فیلم پلی پروپیلن با افزایش زمان پرتودهی بزرگتر شده است. اندازه بلورهای نمونه های محتوی رنگدانه از سایر نمونه ها بیشتر است. در همه نمونه های فیلم افزایش پرتودهی منجر به کاهش اندازه بلورها شده است. اندازه بلورها در نمونه های محتوی رنگدانه قبل از پرتودهی بزرگتر از نمونه فاقد رنگدانه است.

روند متفاوت مشاهده شده در تغییرات بلورینگی نمونه های فیلم و رشته پلی پروپیلن به دلیل تفاوت در ابعاد بلورهای فیلم و رشته و ظرافت آنهاست که ناشی از تفاوت در شرایط تولید آنهاست، در شکل های ۶ تا ۹ الگوهای پراش پرتو X نمونه های فیلم و رشته نشان داده شده است. در شکل های نشان داده شده تفاوت در تعداد صفحات بلوری نمونه های فیلم و رشته نسبت به یکدیگر و نیز در نمونه های با غلظت رنگدانه مختلف کاملاً مشخص است. تعداد صفحات بلوری در رشته های کشیده نشده کمتر است که بیانگر بلورینگی کمتر و وجود بلورهای ناقص است.

تغییرات گرمایی

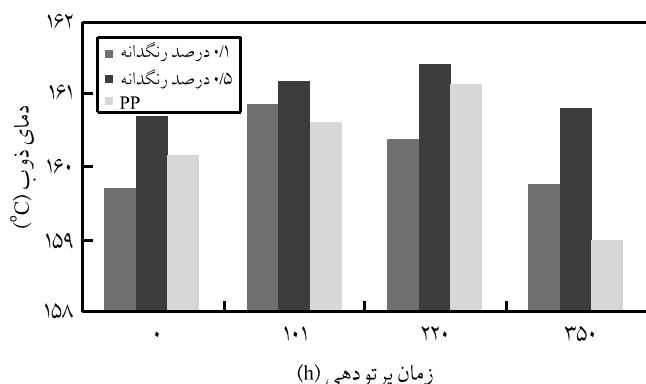
همان طور که در شکل های ۲ و ۳ ملاحظه شد، درصد بلورینگی نمونه های فیلم و رشته پلی پروپیلن محتوی رنگدانه در اثر نور اکسایش



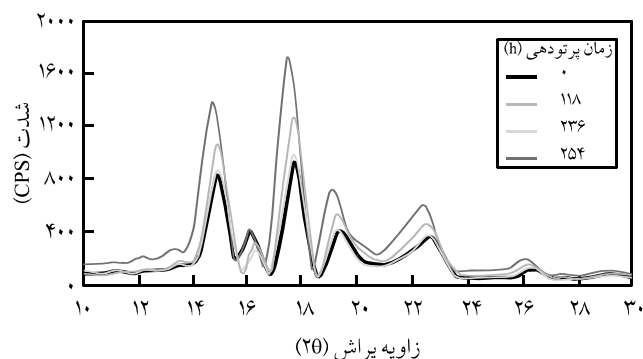
شکل ۱۰- تغییرات دمای ذوب فیلم های پلی پروپیلن محتوی رنگدانه در زمان های مختلف پرتو دهی.

شکل های ۱۰ و ۱۱ نشان می دهد که هر جا مقدار بلورهای β کاهش یافته دمای ذوب افزایش یافته است که زیادت شدن دمای ذوب به دلیل افزایش بلورهای α یعنی انتقال فاز بتا به آلفا است.

کاهش دمای ذوب با افزایش زمان پرتو دهی ناشی از واکنش های اکسایش در سطح بلور است که منجر به افزایش انرژی آزاد سطحی بلورها می شود. همان طور که گفته شده است [۲۵، ۱-۳] بخش های بلوری از پیشروی نور تخریب ممانعت می کنند، زیرا تخریب در نواحی بی شکل اتفاق می افتد و در نتیجه نمونه هایی که از ابتدا دارای درصد بلورینگی بیشتری بوده اند، باید کمتر تخریب شوند. بلورهایی که در اثر نور اکسایش به وجود می آیند، به دلیل ناقص بودن ساختارشان معمولاً دمای ذوب کمتری نسبت به بلورهای اولیه دارند. مقدار بلورهای ناقص با زمان پرتو دهی افزایش می یابد (انتقال های فاز بلوری شاید سبب تشکیل بلورهای جدید شوند) و بلورهای تشکیل شده دمای ذوب کمتری دارند.

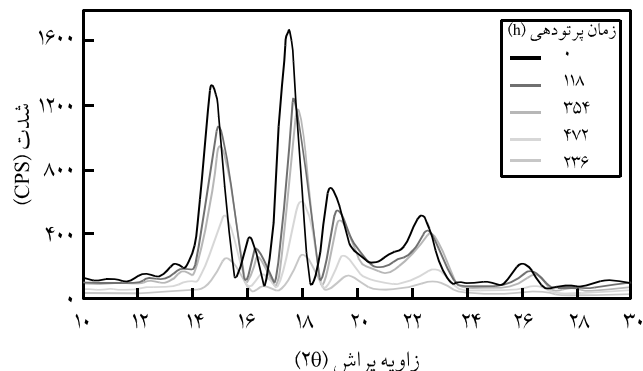


شکل ۱۱- تغییرات دمای ذوب رشته های پلی پروپیلن محتوی رنگدانه در زمان های مختلف پرتو دهی.

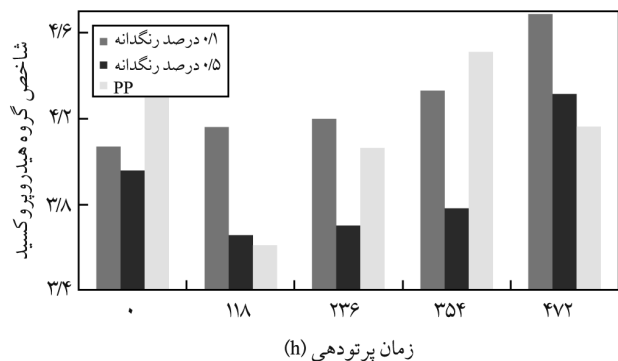


شکل ۸- الگوی پراش پرتو X نمونه فیلم پلی پروپیلن محتوی ۰/۱ درصد رنگدانه در زمان های مختلف پرتو دهی.

نمونه های رشته پلی پروپیلن که قبل و بعد از پرتو دهی به وسیله DSC تعیین شده در شکل ۱۱ نشان داده شده است. در رشته های پلی پروپیلن افزودن ۰/۵ درصد رنگدانه سبب افزایش دمای ذوب شده است که با افزایش زمان پرتو دهی دمای ذوب افزایش یافته و پس از طولانی شدن زمان پرتو دهی در هر سه نمونه دمای ذوب کاهش یافته است. مقایسه شکل ۳ و جدول ۵ نشان می دهد که قبل از پرتو دهی نمونه محتوی ۰/۱ درصد رنگدانه دارای درصد بلورینگی بیشتر و تعداد بلورهای β بیشتری نسبت به نمونه محتوی ۰/۵ درصد رنگدانه است. دمای ذوب، مربوط به ذوب شدن بلورهاست که چون بلورهای نوع β دمای ذوب کمتری نسبت به بلورهای نوع α دارند، کمتر بودن دمای ذوب رشته محتوی ۰/۱ درصد رنگدانه نسبت به نمونه محتوی ۰/۵ درصد رنگدانه با این دلیل توجیه می شود. از این رو، پس از پرتو دهی روندی متفاوت در دمای ذوب نمونه ها مشاهده شده است. مقایسه جدول های ۴ و ۵ با



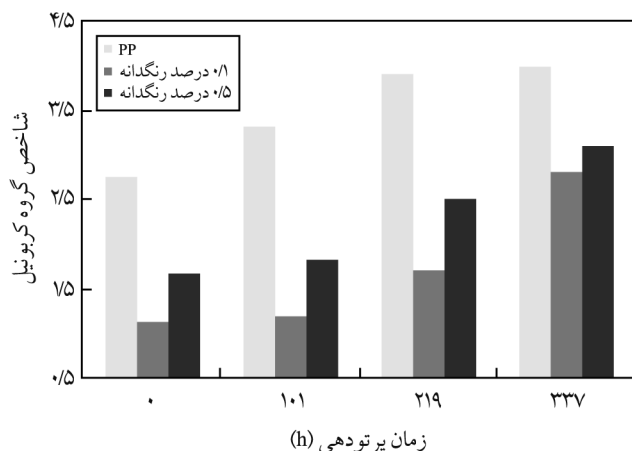
شکل ۹- الگوی پراش پرتو X نمونه فیلم پلی پروپیلن محتوی ۰/۵ درصد رنگدانه در زمان های مختلف پرتو دهی.



شکل ۱۳- تغییرات شاخص گروه هیدروپروکسید در نمونه های فیلم پلی پروپیلن محتوی رنگدانه در زمان های مختلف پرتو دهی.

این دلیل گروه های کربونیل و هیدروپروکسید در نمونه های محتوی ۰/۵ درصد رنگدانه کمتر است. در شکل های ۱۲ و ۱۳ ملاحظه می شود که جذب گروه های کربونیل در نمونه محتوی ۰/۵ درصد رنگدانه از دو نمونه دیگر کمتر است، احتمالاً وجود رنگدانه بیشتر به عنوان جاذب پرتو UV عمل می کند. روند نامشخص در تغییرات گروه های اکسایش با زمان پرتو دهی به دلیل زنجیری بودن واکنش های نور اکسایش است که محصولات مختلف اکسایشی تولید می کند که به یک دیگر تبدیل می گردند. همچنین، موضعی بودن تخریب عامل بسیار مهم به ویژه در نمونه های رنگی یا نمونه هایی با ضخامت زیاد به شمار می رود [۳۲].

گروه های اکسایش، کربونیل و هیدروپروکسید که در اثر نور اکسایش تشکیل شده اند، در زمان های مختلف پرتو دهی و قبل از آن برای رشته های پلی پروپیلن نیز اندازه گیری شدند که نتایج در شکل های ۱۴ و

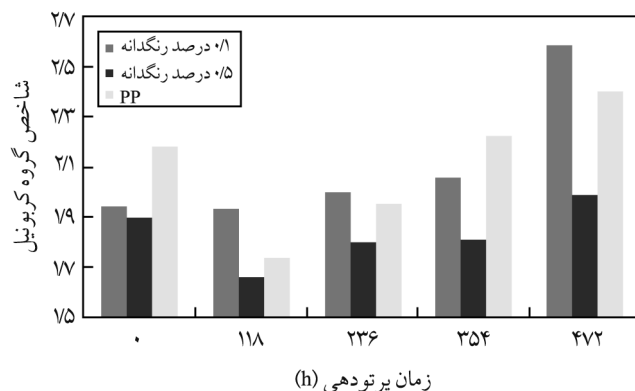


شکل ۱۴- تغییرات شاخص گروه کربونیل در رشته های پلی پروپیلن محتوی رنگدانه در زمان های مختلف پرتو دهی.

تغییرات شیمیایی

نور اکسایش پلی پروپیلن در اثر پرتو دهی به وسیله نور خورشید منجر به واکنش های اکسایش در پلیمر می شود. این واکنش ها زنجیری بوده و با تشکیل رادیکال های آزاد و گروه های اکسایش نظیر هیدروپروکسید و کربونیل سبب کاهش خواص فیزیکی پلیمر می شوند. در تشکیل و تسریع واکنش های اکسایش عوامل متعددی مؤثرند. وجود افزودنی ها در صورت جذب نور می تواند واکنش های نور اکسایش را متوقف کرده یا به تأخیر بیندازد. مطالعات بسیار زیادی در مورد واکنش های نور اکسایش و ساز و کار آنها در شرایط مختلف نور اکسایش و نورتخریب انجام شده است [۳۱].

شکل های ۱۲ و ۱۳ مربوط به تغییرات گروه های اکسایش (کربونیل و هیدروپروکسید) در نمونه های فیلم پلی پروپیلن، نشان می دهد که استفاده از رنگدانه فتالوسیانین به تنهایی نتوانسته پایداری نوری را برای فیلم های پلی پروپیلن فراهم کند. در ابتدا و قبل از پرتو دهی گروه های اکسایش در نمونه غیررنگی بیشتر است، اما با افزایش زمان پرتو دهی تعداد گروه های اکسایش در نمونه های رنگی افزایش بیشتری نشان می دهد. بین دو نمونه رنگی استفاده از رنگدانه با غلظت بیشتر اثر پایدارکنندگی نسبی را نشان می دهد. در پژوهش های قبلی به اثر پایدارکنندگی رنگدانه فتالوسیانین به همراه پایدارکننده های نوری نوع آمینی در نور اکسایش پلی پروپیلن اشاره شده بود [۱۹]. در این پژوهش، در غیاب پایدارکننده نوری غلظت بیشتر رنگدانه دارای اثر پایدارکنندگی بهتری است. بیشتر بودن درصد بلورینگی در نمونه فیلم محتوی غلظت بیشتر رنگدانه، پیشروی واکنش های اکسایش را در نواحی بی شکل یعنی تولید رادیکال پلیمر و تشکیل گروه های هیدروپروکسید را در محل رادیکال تشکیل شده محدود کرده است، به



شکل ۱۵- تغییرات شاخص گروه کربونیل در نمونه های فیلم پلی پروپیلن محتوی رنگدانه در زمان های مختلف پرتو دهی.

رنگدانه به کار گرفته شده و آرایش یافتگی هر دو از عوامل کنترل کننده واکنش‌های نوراکسایش هستند. دلیل تشکیل بیشتر گروه‌های اکسایش در رشته‌های پلی‌پروپیلن به دلیل ظرافت کم، ریزتر بودن ابعاد بلورها و بیشتر بودن نواحی بی‌شکل بین آنها بوده است که پارگی زنجیرها (تشکیل رادیکال پلیمر) در آنها راحت‌تر اتفاق افتاده و پیشرفت واکنش‌های اکسایش بیشتر است، به طوری که طول عمر مفید برای نمونه‌های فیلم حدود ۴۵۰ h و برای نمونه‌های رشته کمتر از ۳۵۰ h مشاهده شد.

نتیجه‌گیری

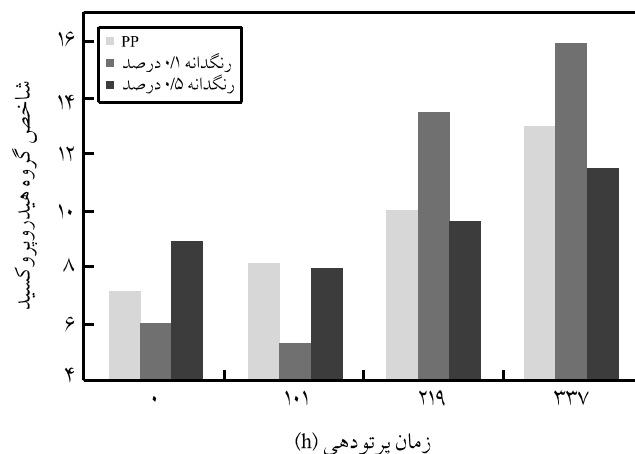
نتایج حاصل از اندازه‌گیری گروه‌های اکسایش و تغییرات ساختار داخلی نمونه‌های فیلم و رشته پلی‌پروپیلن نشان داد که رنگدانه فتالوسیانین به تنهایی قابلیت پایدار کردن نوری نمونه‌های پلی‌پروپیلن را ندارد. قبل و پس از پرتودهی به دلیل تفاوت در شرایط تولید فیلم و رشته و ظرافت آنها تفاوت در ساختار داخلی آنها مشاهده شد. کارایی رنگدانه فتالوسیانین با غلظت‌های یکسان در نمونه‌های فیلم و رشته متفاوت است. این اختلاف به دلیل تفاوت ظرافت و ساختار داخلی نمونه‌هاست. حتی تجمع رنگدانه فتالوسیانین هنگام ریسندگی الیاف سبب اختلاف در ظرافت رشته‌های تولیدی با شرایط یکسان شد. اثر تمایل رنگدانه فتالوسیانین به تجمع، در مقدار بلورینگی فیلم‌های پلی‌پروپیلن بیشتر محرز بود. اختلاف در بلورینگی نتایج متفاوتی در نوراکسایش نمونه‌های فیلم و رشته محتوی رنگدانه با غلظت‌های متفاوت نشان داد. رقابت بین هسته‌گذاری رنگدانه مورد استفاده و گروه‌های شیمیایی ناشی از نوراکسایش و همچنین انتقال و تبدیل شکل‌های بلوری حین پرتودهی در روند و کنترل نورتخریب فیلم و رشته پلی‌پروپیلن بسیار مؤثر بود.

قردانی

از قطب علمی هویت‌یابی‌های نوین در نساجی برای حمایت جزئی مالی در انجام این پژوهش تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

- Ahmed M., *Polypropylene Fibers-Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 36-93, 1982.
- Jellinek H.H.G., *Degradation and Stabilization of Polymers*,



شکل ۱۵- تغییرات شاخص گروه هیدروپروکسید در رشته‌های پلی‌پروپیلن محتوی رنگدانه در زمان‌های مختلف پرتودهی.

۱۵ نشان داده شده است. نتایج شکل ۱۴ نشان می‌دهد که در نمونه‌های رشته نیز وجود رنگدانه با غلظت بیشتر اثر محافظتی بهتری دارد. در اثر اکسایش مقدار جذب گروه کربونیل در همه نمونه‌ها افزایش یافته و مقدار افزایش در نمونه خالص از بقیه بیشتر است. همچنین، جذب گروه‌های هیدروپروکسید با افزایش زمان پرتودهی در هر سه نمونه زیاد شده است.

از آنجا که تغییرات بلورینگی و ساختار داخلی نمونه‌های فیلم و رشته، قبل و در طول پرتودهی و نیز ظرافت آنها با یکدیگر متفاوت بود، از این رو، روند متفاوتی در مقدار و تغییرات گروه‌های اکسایش نمونه‌های فیلم و رشته با یکدیگر ملاحظه می‌شود. مقدار گروه‌های هیدروپروکسید در نمونه‌های رشته نسبت به مقدار تشکیل شده در نمونه‌های فیلم بسیار بیشتر است، به طوری که نسبت $[OOH]/[C=O]$ در نمونه‌های رشته بیش از ۵ است. یعنی با افزایش زمان پرتودهی شاخص گروه هیدروپروکسید که مربوط به شکست زنجیر در محل گروه‌های متوکسی در زنجیر اصلی پلیمر است، افزایش یافته است. نسبت $[OOH]/[C=O]$ با مقادیر گزارش شده توسط کارلسون و همکاران که برای الیاف کشیده شده و فیلم‌های پلی‌پروپیلن غیررنگی به دست آورده بودند، متفاوت است [۳۳]. احتمالاً به کارگیری رنگدانه و نیز عدم اعمال کشش در رشته‌های تولیدی باعث شده نتایج این پژوهش با نتایجی که کارلسون و همکاران به دست آوردند، متفاوت باشد، زیرا

Elsevier, Amsterdam, 64-140, 1989.

- Allen N.S. and Edge M., *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization*, Elsevier Applied Science, London, 149-190,

- 1992.
4. Allen N.S., Photo-fading and Light Stability of Dyed and Pigmented Polymers, *Polym. Degrad. Stab.*, **44**, 357-374, 1994.
 5. Klemchuk P.P., Influence of Pigments on the Light Stability of Polymers: A Critical Review, *Polym. Photochem.*, **3**, 1-27, 1983.
 6. Maatoug M.A., Anna P., Bertalan G., Ravadits I., Marosi G., Csontos I., Marton A. and Toth A., Role of Pigments in Stability of Polyethylene Systems, *Macromol. Mater. Eng.*, **282**, 30-36, 2000.
 7. Heinrich Z., *Color Chemistry, Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, VCH, Canada, 2nd ed., 413-430, 1991.
 8. Tidjani A., Photo Oxidation of Polypropylene under Natural and Accelerated Weathering Conditions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2497-2503, 1997.
 9. Philippart J.L., Sinturel C. and Gardette J.L., Influence of Light Intensity on the Photooxidation of Polypropylene, *Polym. Degrad. Stab.*, **58**, 261-268, 1997.
 10. Andradý A.L., Wavelength Sensitivity in Polymer Photodegradation, *Adv. Polym. Sci.*, **128**, 49-94, 1997.
 11. Vaillant D., Lacoste J. and Lemaire J., Stabilization of Isotactic Polypropylene, Problems Bound to the Interaction of Stabilizers with Pigments and Fillers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 609-615, 1997.
 12. Davidson R.S. and Meek R.R., Photodegradation of Polypropylene and Polyethylene in the Presence and Absence of Added Titanium Dioxide, *Eur. Polym. J.*, **17**, 163-167, 1981.
 13. Allen N.S., Edge M., Corrales T. and Catalina F., Stabilizer Interactions in the Thermal and Photooxidation of Titanium Dioxide Pigmented Polypropylene Films, *Polym. Degrad. Stab.*, **61**, 139-149, 1998.
 14. Ahmadi Z., Haghghat Kish M., Freeman H., Kotek R. and Katbab A.A., Photo-Stability of Pigmented Isotactic Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, In Press, 2007.
 15. Ahmadi Z. and Haghghat Kish M., Effect of Tension on the Light Stability of Polypropylene Filament Yarns, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, **15**, 155-166, 2002.
 16. Miraftab J., Horrocks Effect of Carbon Black on the Oxidation of Polyolefins-An Overview, *Polym. Degrad. Stab.*, **44**, 351-356, 1994.
 17. Steinlin F. and Saar W., Influence of Pigments on the Degradation of Polypropylene Fibers on Exposure to Light and Weather, *Melliand Textilberichte*, **61**, 941-945, 1980.
 18. Peter S., Reinicker R., Baebler F., Horsey D.W., Puuglisi J.S., Schumann K. and Suhadolink J., Stabilization of Pigmented Fiber with a Synergistic Mixture of Hindered Amine and UV Absorber, *Eur. Pat.*, 199, 608, 1996.
 19. Allen N. and Parkinson A., Interaction between Colored Pigments and Hindered Piperidine/Antioxidant Combinations in the Photo-stabilization of Polypropylene, *Polym. Degrad. Stab.*, **5**, 189-195, 1983.
 20. Ahmadi Z., *Evaluation of the Effect of Kind, Level and Structure Parameters on the Photo-degradation and Stability Polypropylene Fibers*, PhD Thesis, Amirkabir University of Technology, 2007.
 21. Carlsson D.J., Garton A. and Wiles D.M., The Weatherability of Polypropylene Monofilaments, Effect of Fiber Production Conditions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2963-2978, 1977.
 22. Weather O meter Catalogue, model Atlas Ci-3000.
 23. Afshari M., Kotek R., Gupta B.S. and Haghghat Kish M., Effect of Production Conditions on Properties of Fibers from Polypropylene/Polyamide N6 Alloy, *J. Appl. Sci.*, **97**, 532-544, 2005.
 24. Huy T.A., Adhikari R., Lupke T., Henning, S. and Michler G.H., Molecular Deformation Mechanisms of Isotactic Polypropylene in the Photodegradation and Crystal Forms by FTIR, Spectroscopy, *J. Appl. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **42**, 4478-4488, 2004.
 25. Rabello M.S., White J.R., Photodegradation of Polypropylene Containing a Nucleating Agent, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2505-2517, 1996.
 26. Trinh A.H., Rameshwar A., Thomas L.P., Sven H. and Gorg H.M., Molecular Deformation Mechanisms of Isotactic Polypropylene in α and β Crystal Forms by FTIR Spectroscopy, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **42**, 4478-4488, 2004.
 27. Rabello M.S. and White J.R., The Role of Physical Structure and Morphology in the Photodegradation Behaviour of Polypropylene, *Polym. Degrad. Stab.*, **56**, 55-73, 1975.
 28. Aslanzade S. and Haghghat Kish M., Photodegradation of Polypropylene Thermal Bonded Non-woven Fabric, *Polym. Degrad. Stab.*, **90**, 461-470, 2005.
 29. Wlochowicz A. and Malinowska-Grabos Z., The Influence of

- Selected Dyestuffs on the Crystallization Kinetics of Polypropylene, *Acta Polymerica*, **34**, 166-168, 1983.
30. Broda J., Polymorphic Composition of Colored Polypropylene Fibers, *Crystal Growth & Design*, **4**, 1277-1282, 1999.
31. Scott G., *Mechanisms of Polymer Degradation and Stabilization*, Elsevier Applied Science, New York, 1990.
32. Castejon M.L., Tiemblo P. and Gomez-Elvira J.M., Photo-oxidation of Thick Isotactic Films, I. Characterisation of Heterogeneous Degradation Kinetics, *Polym. Degrad. Stab.*, **70**, 357-364, 2000.
33. Carlsson D.J., Clark F.R.S., and Wiles D.M., Photo-Oxidation of Polypropylene Monofilaments, Part I: Chemical Changes and Mechanical Deterioration, *Text. Res. J.*, **46**, 590-598, 1976.