

اثر تنش بر پایداری نوری نخهای چند رشته‌ای یکسره پلی پروپیلن

Effect of Tension on the Light Stability of Polypropylene Filament Yarns

زهرا احمدی، محمد حقیقت کیش*

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، مرکز تحقیقات الیاف مصنوعی و صنایع نساجی، صندوق پستی ۱۵۸۷۵/۴۴۱۳

دریافت: ۸۰/۳/۲۳، پذیرش: ۸۱/۳/۲۹

چکیده

نخهای چند رشته‌ای یکسره (فیلامنتی) پلی پروپیلن در معرض نور طبیعی در تهران و نور مصنوعی زنون در محفظه با شرایط ثابت بطور آزاد و تحت تنش قرار گرفتند. نتایج اندازه‌گیری خواص مکانیکی نشان می‌دهد که ازدیاد طول تا پارگی، استحکام و کار پارگی پس از نور دهی کاهش می‌یابد و اعمال تنش بر میزان کاهش موثر است. طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه و یدسنجی و همچنین لکه‌گذاری با رنگ بازی متیلن آبی روی نمونه‌های نور دیده تشکیل گروههای حاصل از اکسایش مانند $-OH$ ، $-OOH$ ، $-CO$ و $-COO$ پس از قرار گرفتن در معرض نور طبیعی و مصنوعی در نمونه‌های آزاد و تحت بار را تایید می‌کند. نتایج اندازه‌گیری درصد جمع‌شدگی در آب جوش، دمای ذوب و تبلور، که به وسیله گرماسنجی تفاضلی یوشی معین شد تغییری قابل توجه با روندی مشخص را نشان نمی‌دهد. نور طبیعی در مرکز تهران همراه با تغییرات جوی موجب تخریب نخهای چند رشته‌ای یکسره پلی پروپیلن پایدار شده می‌گردد. اثر نور و تنش بر پایداری با توجه به نظریه‌های ساختاری توجیه شده است.

واژه‌های کلیدی: پلی پروپیلن، پایداری، نخ چند رشته‌ای یکسره (فیلامنت)، نور، تخریب

Key Words: polypropylene, stability, filament yarn, light, degradation

مقدمه

پلی پروپیلن در کفپوشهای درونی مساکن دور از تابش مستقیم خورشید است. در این گونه مصارف، قطرالیاف نسبتاً زیاد (حدود ۴۰ تا ۸۰ میکرومتر) است. چنانچه در آینده کاستیهای آن، از جمله ناپایداری نوری، برطرف شود یا تحت کنترل درآید، انتظار می‌رود که در پوشاک و پوششهای خانگی مصرفی دو چندان پیدا کند. برای این گونه کاربردها الیاف با قطر کم (کمتر از ۱۰ میکرومتر)

در طی چند دهه گذشته تولید الیاف مصنوعی برای مصارف مختلف رشد چشمگیری داشته است. در بین این الیاف، پلی پروپیلن به دلیل آسانی نسبی فرایند تولید و موجود بودن منابع تولید در کشور بتازگی در زمره الیاف پرمصرف قرار گرفته است. کاربرد قابل توجه الیاف

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: mhkish@aut.ac.ir

یا با سطح مخصوص زیاد مورد نیاز است که ناپایداری نوری آن نیز حادث می‌گردد [۱].

ناپایداری نوری و گرمایی پلی پروپیلن از سالها پیش مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته و موضوع چگونگی واکنش اکسایش و محصولات آن در مراجع مختلف [۷-۱] منعکس شده است. در اثر تلاشهای پژوهشگران پایدار کننده های نوری و گرمایی متفاوتی ابداع و امروزه به صورت تجارتي به بازار عرضه شده و در هنگام تولید پلیمر با مصرف آن برای کاربردهای مختلف مورد استفاده قرار گرفته است [۱۰۲]. برهم کنش پایدار کننده ها و افزودنیهای دیگر در افزایش یا کاهش پایداری نوری و گرمایی همچنان مورد توجه پژوهشگران است [۸].

ناپایداری نوری یا کاهش خواص فیزیکی همراه با واکنش نور اکسایش پلی پروپیلن است [۲]. پلی پروپیلن از نظر ماهیت شیمیایی و با توجه به قوانین نور شیمیایی باید در مقابل نور پایدار باشد، لیکن مشخص شده است که وجود ناخالصیهای حاصل از مراحل تولید و ناهمگنیهای تصادفی ساختار موجب نور اکسایش آن می‌شود. عواملی چون آرایش مولکولی، تبلور، وزن مولکولی پلیمر، شدت نور و وجود تنش بر پایداری نوری پلی پروپیلن موثر است. به نظر رایبک [۶] توافق کلی بین پژوهشگران درباره چگونگی تاثیر این عوامل وجود ندارد.

مراحل عمومی نور اکسایش مانند گرما اکسایش عبارت است از: آغاز، پیشرفت، شاخه دار شدن و پایان که این مراحل در طرح ۱ نشان داده شده است [۹]. این مراحل واکنش توسط پژوهشگران متفاوت [۱،۲،۶] پذیرفته شده است و اختلاف نظر اساسی در مراحل اصلی واکنش وجود ندارد. با توجه به طرح ۱ پلی پروپیلن دارای ناخالصی با جذب انرژی خورشید رادیکالهای آزاد تولید می‌کند و سپس، مطابق واکنش (۳) که بین رادیکالهای تولید شده و اکسیژن است، منجر به پیشرفت واکنش اکسایش می‌گردد. به نظر رابوبورت و زایکوف [۹] در اثر اعمال تنش رادیکالهایی تولید می‌شوند که از پارگی قطعاتی از مولکولهای زنجیری حاصل می‌شوند و اکسایش را به همراه دارند. این موضوع در واکنش (۲) در طرح ۱ نشان داده شده است. اگر در مرحله پیشرفت اکسایش، رادیکالهای تولید شده به گونه ای وارد واکنش شوند که محصولات پایدار ایجاد گردد، اکسایش زنجیری پلی پروپیلن پایان می‌یابد (طرح ۱ واکنش (۶)). و از آنجا که واکنش نور اکسایش از سطح نمونه شروع می‌شود و الیاف دارای سطح مخصوص بزرگ نسبت به فیلمها و قطعات پلیمری دیگرند و نیز در فرایندهای تولید و مصرف تحت تنش قرار می‌گیرند توجه مخصوصی به آن معطوف شده است.

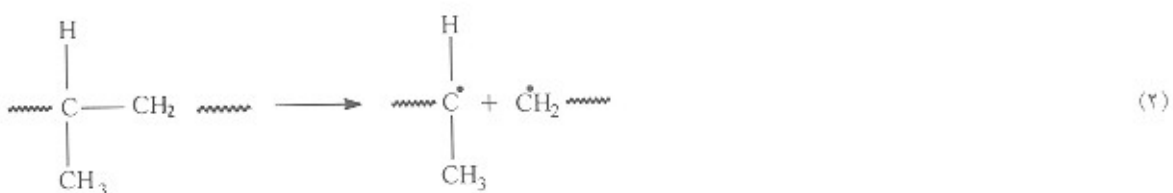
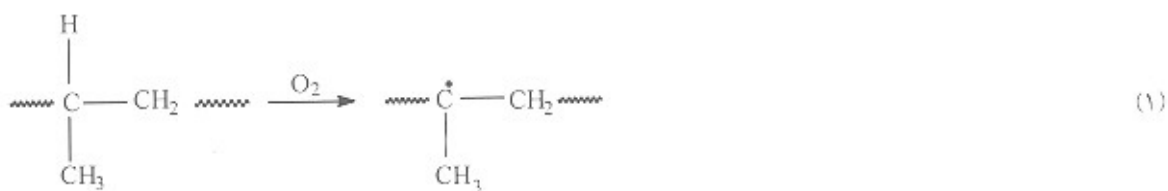
کارلسون و همکاران [۱۲-۱۰] سالها پیش پایداری نوری تک رشته (فیلامنت) پلی پروپیلن (۱۵ tex، قطری حدود ۱۴۲ μm) را که مقداری بزرگ نامرسوم در نساجی است بررسی و ملاحظه کردند که ازدیاد طول تا پارگی و استحکام تک رشته پس از زمان القای مشخصی کاهش می‌یابد و در اثر طولانی شدن زمان نوردهی روی سطح رشته‌ها ترکهایی پدیدار می‌گردد. سپس، کارلسون و همکاران [۱۳] اثر شرایط تولید فیلم و رشته (دما، نسبت کشش و سرعت) را بر پایداری نوری و پرتو گاما بررسی و ملاحظه کردند که تخریب مستقل از ساختار است، که این نتایج با مطالعات اولیه موافقت نداشت و اثر آرایش مولکولی مردود شناخته شد. راب و همکاران [۱۴] با آزمایش فیلم و تعیین خواص مکانیکی - دینامیکی آن مشخص کردند که تغییر خواص مکانیکی - دینامیکی فیلم در اثر نور دیدن ملاحظه نمی‌شود و تخریب را فقط یک پدیده محدود به سطح دانستند.

در واکنشهای شیمیایی مواد مختلف با جامدات تنشهای کششی، فشاری یا برشی که از خارج اعمال می‌شوند به علل مختلفی می‌توانند بر سرعت واکنش تاثیر بگذارند. تغییر توزیع ذرات درون جامد ناهمگن، تغییر اندازه، دامنه و فرکانس ارتعاشات مولکولی در جامد نتایج گوناگون اعمال تنش است که هر یک می‌تواند موجب تغییر در سرعت یا زمان شروع واکنش گردد. تاثیر تنش بر گرما اکسایش و نور اکسایش پلی پروپیلن نیز مورد توجه گروهی از پژوهشگران بوده [۱۸-۱۵، ۹، ۴] و مشخص شده است که تنش وقتی از مقدار معینی تجاوز کند سرعت واکنش نور اکسایش را افزایش می‌دهد.

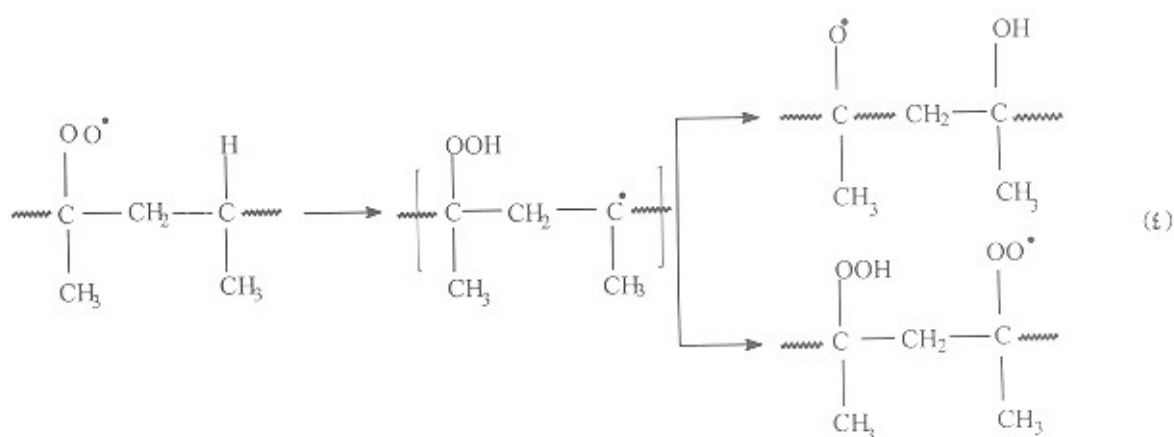
به نظر رابوبورت و زایکوف [۹] تغییر سرعت اکسایش از تاثیر تنش روی سرعت هر یک از مراحل واکنش مندرج در طرح ۱ نتیجه می‌شود. اثر تنش بر سرعت واکنش نور اکسایش پلی پروپیلن به علت ایجاد رادیکالهای آزاد در اثر پاره شدن مولکولهای زنجیری [۹، ۱۵]، تغییر در هیبرید شدن اتم کربن [۴]، تغییر توزیع هسته های حساس به نور [۱۶] و تغییر در سرعت نفوذ اکسیژن [۱۷] توجیه شده است. به نظر ژرنی [۱۶] تسريع تخریب در اثر نور و گرما در اثر تنش در پلی پروپیلن به دلیل افزایش دامنه و فرکانس ارتعاشات مولکولی است.

در تعیین عمر مفید محصولات ساخته شده از پلی پروپیلن غالبا از آزمایشهای نوردهی مصنوعی یا طبیعی استفاده می‌گردد [۱۹، ۲۰]. این گونه آزمایشها غالبا طولانی است و نتایج آنها با هم موافقت ندارند [۱۹، ۸]. در شرایط طبیعی عوامل متغیر متفاوتی مانند دما، رطوبت و گازهای موجود در فضای شهری وجود دارد که شبیه سازی آنها را در شرایط آزمایشگاهی ناممکن می‌نماید [۱۷].

مرحله آغاز:



مرحله پیشرفت:



مرحله شاخه‌دار شدن زنجیر:



مرحله پایان:



طرح ۱- مراحل عمومی واکنش زنجیری پلی پروپیلن [۹].

مجله علوم و فنون نوری - سال پانزدهم، شماره سوم، مرداد - شهریور ۱۳۸۱

Heracus آلمان برای نوردهی نمونه ها با زنون، استحکام سنج اینسترون ساخت انگلستان برای اندازه گیری منحنی نیرو- ازدیاد طول که سرعت فکها 50 cm/min و فاصله دو فک در شروع 20 cm انتخاب شد، دستگاه طیف سنج زیر قرمز انتقال فوریه مدل شیماتسو 4300 ساخت ژاپن برای برداشت طیف زیر قرمز نمونه ها، دستگاه PL-DSC ساخت انگلستان برای بررسی رفتار گرمایی نمونه ها و میکروسکوپ نوری مدل Amplival Interphako از شرکت Carl Zeiss Jena آلمان برای مطالعه سطح ظاهری نخهای چندرشته ای یکسره و تهیه عکس.

روشها

نمونه ها به دو روش در مقابل نور قرار گرفتند. نمونه هایی که نور دیده طبیعی خوانده می شوند در شهر تهران در پشت بام ساختمان به ارتفاع 27 متر از سطح زمین خیابان رشت (ارتفاع 1140 متر از سطح دریا، 51 درجه و 24 دقیقه طول جغرافیایی و 35 درجه و 41 دقیقه عرض جغرافیایی) روی پایه ای به ارتفاع 1 متر و شیب سطحی 45 درجه نسبت به افق به طرف شرق بین دو سر پایه به دو صورت آزاد و تحت تنش 0.9 g/tex قرار گرفتند. آزمایشهای متعدد نشان داد که این مقدار تنش کمتر از تنش تسلیم نخهای چند رشته ای یکسره مورد آزمایش است و در این صورت خزش چندانی ملاحظه نشد. مدت زمان نور دهی در ماههای دی 1378 تا اردیبهشت 1379 برابر 1388 ساعت بود و در مدت آزمایش دما و رطوبت ثبت گردید. رطوبت نسبی محیط بین 12 تا 81 درصد نوسان داشته و حداکثر دمای ثبت شده در این مدت 29 و حداقل 3 °C بوده است.

نمونه هایی که نور دیده با زنون خوانده می شوند در دستگاه زنونست برای زمان معین در مقابل نور حاصل از یک لامپ زنون قرار گرفتند. در مدت آزمایش رطوبت نسبی 65 درصد و دما 40 °C و وزش جریان هوا وجود داشت.

نمونه های نخ پس از شستشو با آب گرم و شوینده خشک شده و به شکل قطعات کوچکی بریده شدند. سپس از این نخ پودر شده با استفاده از پتاسیم برمید قرص تهیه شد و طیف زیر قرمز در ناحیه عدد موجی $5000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ بدست آمد. با توجه به مراجع [11-13] پیکها به گروههای شیمیایی مختلف اختصاص یافت. مساحت زیر منحنی در نواحی تشکیل گروههای هیدروپروکسید، که ماکسیم جذبشان در 3400 cm^{-1} است، در محدوده $3820 - 3080 \text{ cm}^{-1}$ و گروههای کربونیل، که ماکسیم جذبشان در 1730 cm^{-1} است، در محدوده $1752 - 1556 \text{ cm}^{-1}$ و گروههای استروکربوکسیلیک در محدوده $1428 - 1334 \text{ cm}^{-1}$ و گروههای هیدروکسی در ناحیه $1000 - 940 \text{ cm}^{-1}$ محاسبه شده و برای تعیین مقدار نسبی جذب

علاوه بر این، محصولات تجارسی غالباً دارای افزودنیهای متفاوتی مانند تیتان اکسید، سدیم کربنات، پودر تالک و غیره اند که ممکن است موجب شوند که نتایج عمومی اثر تنش و نور دهی با نتایج حاصل از اندازه گیریهای روی پلیمرهای خالص که در قسمتهای قبل به آنها اشاره شد، متفاوت شوند.

هوای شهر تهران از آلودگی جوی متنوع و بالایی برخوردار است که این آلاینده ها (از نوع آلی و معدنی) روی سطح کالایی که در مقابل نور است، قرار می گیرند و به عنوان جاذب انرژی در فرایند اکسایش پلی پروپیلن احتمالاً تاثیر می گذارند. بنابراین، در این گزارش تاثیر نور طبیعی در شهر تهران و نور مصنوعی زنون در شرایط دمایی ثابت روی چند نمونه نخ تجارسی پلی پروپیلن، که در بافت فرش بکار می رود، در حالت آزاد و تحت تنش بررسی شده و تفاوتها و شباهتهای آنها با توجه به نظریه های جاری توجیه شده است. در جریان این پژوهش چند نوع نخ از منابع متفاوت مورد آزمایش قرار گرفت که نتایج مشابهی را نشان داد. به دلیل انسجام بیشتر، نتایج حاصل از نمونه های متفاوت در این گزارش حذف و فقط به نتایج مربوط به یک نمونه اکتفا شده است. همان طور که در مراجع متعدد [19، 11، 8، 6، 5، 2] مشخص است این زمینه پژوهش سابقه بس طولانی در جهان دارد و تفاوت بارز اساسی بجز موقعیت جغرافیایی و مواد در این مقاله وجود ندارد، فقط امید است چون جرقه ای کوچک موجب راه گشایی برای تأسیس آزمایشگاههای سنجش تاثیر شرایط جوی و نوری بر کالاهای پلیمری گردد.

تجزیی

مواد

نخ چند رشته ای یکسره (bulk continuous filament, BCF) تجارسی از یک شرکت تولیدی داخلی ساخته شده از گرانول عربستان و رنگ دانه متراکم تیتان اکسید به صورت بیج اصلی و پایدار کننده از شرکت VIBA ایتالیا، با نمرة 200tex و 120 رشته ای (هر رشته 1/7 tex) مورد استفاده قرار گرفت. این نوع نخهای تجارسی طبیعتاً دارای پایدار کننده های نوری و گرمایی از نوع آمینهای باز دارنده اند. مواد شیمیایی مورد استفاده از نوع آزمایشگاهی از شرکت مرک بوده است.

دستگاهها

دستگاههای مورد استفاده در این پژوهش به قرار زیر است: دستگاه زنونست (Xenotest) مدل آلفا 4500 ساخت شرکت

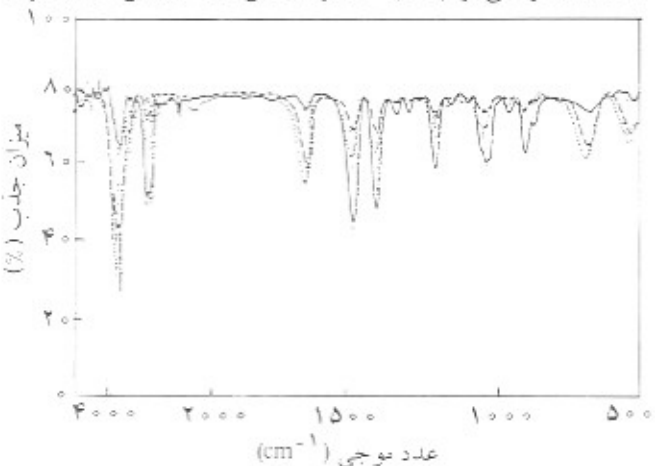
نیوسولفات نرمال، ۰/۰۱۷ g هیدروپروکسید را خنثی می‌کند، تعداد گروههای هیدروپروکسید از نیتراسیون محلول یاب شده با محلول نرمال سدیم نیوسولفات محاسبه گردید. این همان روش ارائه شده در مراجع [۲۰، ۲۱، ۷] است.

در آزمایش لکه گذاری با متیلن آبی، نمونه ها به ظرفی دارای mL ۱۰۰ آب مقطر و ۲ mL استیک اسید یخی اضافه و تا دمای ۵۰°C گرم شد. سپس، ۲ mL رنگ بازی متیلن آبی همراه ۰/۱ g شوینده غیر یونی به آن اضافه گردید و در مدت ۳۰ دقیقه به دمای جوش رسانده شد. پس از ۱۰ دقیقه نمونه ها خارج شده و ابتدا با آب گرم و سپس دو مرتبه با آب سرد و شوینده شسته و آب کشی شدند. برای اندازه گیری کاهش طول در اثر جوشاندن، نمونه ها مطابق با روش استاندارد ASTM D ۲۲۵۹-۹۱ آماده شدند. ابتدا، نمونه هایی به طول حدود ۲۰ cm تهیه شدند. سپس، طول نمونه ها در حالت آویزان با خط کش مدرج اندازه گیری شد (L_۱). نمونه های تهیه شده به مدت ۲۰ دقیقه در آب جوش قرار گرفتند. پس از این زمان نمونه ها خارج شده با آب سرد شسته و خشک شدند و دوباره طول آنها با دقت اندازه گیری شد (L_۲) و درصد جمع شدگی نمونه ها طبق معادله S = (L_۱ - L_۲) / L_۱ × ۱۰۰ محاسبه گردید.

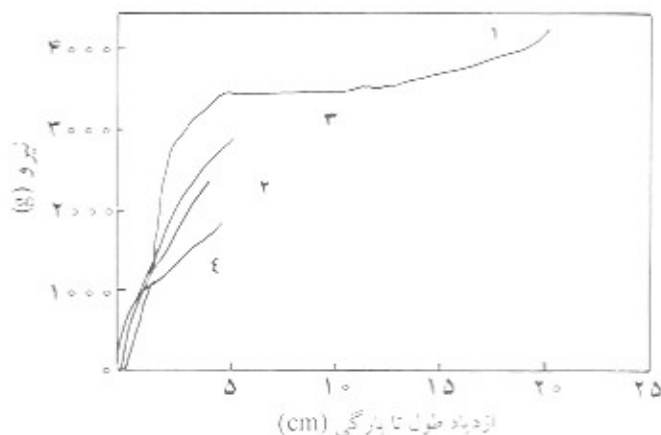
نتایج و بحث

تغییر خواص مکانیکی

شکل ۱ نمودار تغییرات نیرو- ازدیاد طول نمونه های مختلف را نشان می‌دهد. منحنیهای ارائه شده مربوط به نمونه هایی است که دارای خواصی نزدیک به مقادیر میانگین اند. آزمایش اندازه گیری



شکل ۱- طیف زیرقرمز نمونه‌ها: (-) نورندیده، (---) ۱۳۸۸ ساعت نور دیده آزاد و (- -) ۱۳۸۸ ساعت نور دیده تحت بار ۰/۹g/tex



شکل ۲- اثر نور اکسایش بر منحنی نیرو- ازدیاد طول نمونه های تهیه شده: (۱) نور ندیده، (۲) ۱۳۸۸ ساعت نور دیده طبیعی (۳) ۲۶۰ ساعت نور دیده بازنون و آزاد و (۴) ۱۳۸۸ ساعت نور دیده طبیعی و تحت تنش.

مساحت تعیین شده به مساحت مربوط به جذب گروه متیل در 1377 cm^{-1} تقسیم شد.

از نخهای شسته شده با آب گرم و شوینده، پس از خشک شدن در دمای معمولی، نمونه های چند میلی گرمی تهیه شده و سپس نمودار رفتار گرمایی نمونه ها در محدوده دمایی ۲۰-۲۰۰°C با سرعت گرما دهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ بدست آمد. در دستگاه از سطح زیر منحنی، آنتالپی نمونه بر حسب mg/meal محاسبه و با استفاده از معادله $X = (\Delta H / \Delta H^*) \times 100$ درصد تبلور نمونه (X) محاسبه گردید. در معادله بالا ΔH آنتالپی نمونه و ΔH^* آنتالپی نمونه ۱۰۰ درصد بلوری است. آنتالپی پلی پروپیلن ۱۰۰ درصد بلوری (ΔH^*) با توجه به مقادیر ذکر شده در منابع [۲۲، ۲۳] اختیار گردید.

در آزمایش بدستجی مقداری از نمونه های نخ با دقت 10^{-3} گرم توزین و به قطعات بسیار ریز بریده شد. برای خارج کردن گروههای هیدروپروکسید تشکیل شده در سطح نمونه های اکسید شده، نمونه ها در حلال بنزن قرار گرفتند. محلولی با غلظت مشخص از پتاسیم پدید در متانول (۱ درصد وزنی - حجمی) و ۲ mL استیک اسید یخی به بشر دارای حلال و نمونه الیاف پلی پروپیلن اضافه شد. چون محلول متانول، پتاسیم پدید و استیک اسید یخی نمی تواند به سهولت به قسمتهای داخلی الیاف آبگریز پلی پروپیلن نفوذ کند و فقط با گروههای هیدروپروکسید تشکیل شده در سطح واکنش می دهد، بنابراین نمونه ها تا حد ممکن کوچک گردید. در این صورت، انتظار می رود که مقدار گروههای هیدروپروکسید معین تعیین شده به مقدار واقعی نزدیک باشد. با توجه به اکی والان هیدروپروکسید ماده مرجع (هیدروژن پروکسید) که ۱ mL سدیم

جدول ۱- میانگین خواص مکانیکی نمونه های تهیه شده (اعداد داخل پرانتز نشان دهنده انحراف معیار داده های اندازه گیری شده است).

نور ندیده نور دیده با زنون (۲۶۰ ساعت)	نور دیده طبیعی و آزاد (۱۳۸۸ ساعت)	نور دیده طبیعی و تحت تنش (۱۳۸۸ ساعت)	نمونه خواص
۱۳/۶۸ (۱/۲۶)	۱۲/۶ (۰/۵۴)	۱۱/۲۵ (۰/۹)	استحکام (g/tex)
۴۱/۵ (۸/۷)	۳۹/۸ (۳/۲)	۳۱/۷ (۷/۷)	ازدیاد طول تا پارگی (%)
۰/۰۸۲ (۰/۰۰۸۲)	۰/۰۸ (۰/۰۰۹)	۰/۰۶۳ (۰/۰۰۷)	کار پارگی (J)

خواص مکانیکی روی حداقل ۱۰ نمونه انجام گرفت. میانگین و انحراف معیار تنش و ازدیاد طول تا پارگی در جدول ۱ داده شده است. همان طور که ملاحظه می شود، در اثر نوردهی استحکام و ازدیاد طول تا پارگی کاهش می یابد. با اعمال تنش در مدت نوردهی، خواص یاد شده تضعیف بیشتری را نشان می دهد. تجزیه و تحلیل آماری با آزمون t مشخص می کند که اختلاف بین میانگین نتایج آزمایشهای مربوط به نمونه نور ندیده و نمونه های نور دیده تحت تنش و آزاد در سطح ۹۹ درصد از نظر آماری معنی دار است.

علاوه بر این، منحنیهای نیرو - ازدیاد طول نشان دهنده کاهش کار پارگی (work of rupture) در اثر نور دیدن است. بر حسب تعریف، کار پارگی برابر با سطح زیر منحنی نیرو- ازدیاد طول است. در نتیجه این مقدار باید نسبت به دو پارامتر نیرو و ازدیاد طول تا پارگی حساسیت بیشتری به تخریب نشان دهد. تضعیف خواص در مقایسه با نمونه نور ندیده (C) به صورت $C = ((P_1 - P_2) / P_1) \times 100$ محاسبه گردید که P_1 خصوصیت فیزیکی نمونه نور ندیده و P_2

خصوصیت فیزیکی نمونه نور دیده است. تضعیف خواص در اثر نور دیدن در جدول ۲ نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می شود، در اثر نوردهی استحکام و ازدیاد طول تا پارگی کاهش می یابد. با اعمال تنش در مدت نوردهی، خواص یاد شده تضعیف بیشتری را نشان می دهد. تجزیه و تحلیل آماری با آزمون t مشخص می کند که اختلاف بین میانگین نتایج آزمایشهای مربوط به نمونه نور ندیده و نمونه های نور دیده تحت تنش و آزاد در سطح ۹۹ درصد از نظر آماری معنی دار است.

جدول ۲- کاهش خواص مکانیکی نمونه ها در اثر نور دیدن و اعمال تنش نسبت به نمونه نور ندیده.

نور ندیده نور دیده با زنون (۲۶۰ ساعت)	نور دیده طبیعی و آزاد (۱۳۸۸ ساعت)	نور دیده طبیعی و تحت تنش (۱۳۸۸ ساعت)	نمونه خواص
۲۵	۳۱	۴۱	کاهش استحکام (%)
۵۴	۵۵	۶۴	کاهش ازدیاد طول تا پارگی (%)
۸۰	۸۱	۸۷	کاهش کار پارگی (%)

نمونه	محصولات اکسایش	عدد موجی (cm^{-1})	عدد نسبی جذب
نور دیده	هیدروپروکسید	۳۸۲۰-۳۰۸۰	-
	کربونیل	۱۷۵۲-۱۵۵۶	۶۸
	استر و کربوکسیلیک اسید	۱۴۲۸-۱۳۳۶	۵۴
	هیدروکسی	۱۰۰۰-۹۴۰	۳۶
نور دیده طبیعی و آزاد (۱۳۸۸ ساعت)	هیدروپروکسید	۳۸۲۰-۳۰۸۰	۹۰۷
	کربونیل	۱۷۵۲-۱۵۵۶	۱۴۶
	استر و کربوکسیلیک اسید	۱۴۲۸-۱۳۳۶	۶۶
	هیدروکسی	۱۰۰۰-۹۴۰	۶۶
نور دیده طبیعی و تحت تنش (۱۳۸۸ ساعت)	هیدروپروکسید	۳۸۲۰-۳۰۸۰	۱۰۶۰
	کربونیل	۱۷۵۲-۱۵۵۶	۱۶۸
	استر و کربوکسیلیک اسید	۱۴۲۸-۱۳۳۶	۷۴
	هیدروکسی	۱۰۰۰-۹۴۰	۴/۶

نتایج مشابهی نیز توسط پژوهشگران دیگر [۲۱، ۱۱، ۱۰، ۱۰] گزارش شده است. تید جانی [۱۹] فیلمهای پلی پروپیلن بدون پایدار کننده با بلورینگی کم و زیاد را در برابر نور طبیعی و فرابنفش بطور آزاد قرار داد و تغییرات خواص را با اندازه گیری خواص مکانیکی و طیف سنجی زیر قرمز و کروماتوگرافی ژلی نفوذی بررسی کرد. این پژوهشگر مانند پژوهشگران دیگر [۱۴، ۱۰] معتقد است که اکسایش در اثر نور موجب پاره شدن مولکولهای زنجیری و در نتیجه تضعیف خواص فیزیکی می گردد.

تغییرات شیمیایی

طیف سنجی زیر قرمز تغییرات شیمیایی حاصل از تخریب نمونه ها را بخوبی نشان می دهد. شکل ۲ طیف زیر قرمز نمونه ها و جدول ۳ مقدار جذب محصولات اکسایش را نشان می دهد. در اندازه گیری با استفاده از طیفها، همان طور که قبلا اشاره شد، مقادیر بدست آمده جذب به مقدار جذب گروه متیل در 1377 cm^{-1} تقسیم گردید تا اعداد نسبی جذب مندرج در جدول ۳ بدست آیند.

جدول ۳ نشان می دهد که نوردهی و اعمال تنش سبب تغییر مقدار جذب، که بیانگر میزان گروههای حاصل از نور اکسایش است، می شود. مقدار جذب در ناحیه تشکیل گروههای کربونیل، استر و کربوکسیلیک اسید و هیدروکسی به ترتیب برای نمونه های نور دیده

لیف در هنگام اعمال نیرو می شود. همان طور که در قسمتهای بعد نشان داده خواهد شد، ممکن است این مناطق در نهایت موجب بوجود آمدن ریز ترک و شکاف گردند. منحنیهای نیرو-ازدیاد طول مین تغییرات در ضرایب کشانی (شیب اولیه منحنیها) نمونه ها نیستند. در هر حال، این ضرایب به دلیل داشتن تغییرات فاحش که از اندازه گیری غیر خودکار نتیجه می شود در این پژوهش مورد تجزیه و تحلیل دقیق قرار نگرفت. جالب اینکه در مقالات در دسترس این خصوصیت نیز مورد توجه قرار نگرفته است.

نتایج جدولهای ۱ و ۲ نیز نشان می دهد که به وسیله نوردهی مصنوعی با زنون می توان فرایند تخریب را در مقایسه با نور طبیعی سرعت بخشید. ازدیاد طول تا پارگی نمونه ای که با لامپ زنون به مدت ۲۶۰ ساعت نور دیده ۵۴ درصد کاهش داشته است، لیکن کاهش ۵۵ درصد بعد از ۱۳۸۸ ساعت با نور طبیعی آزاد بدست آمده است. باید توجه داشت که شرایط جوی (دما، رطوبت) در نوردهی مصنوعی و طبیعی متفاوت بوده است و سریعتر بودن تخریب با نور مصنوعی می تواند به علت بیشتر بودن دمای محفظه لامپ زنون باشد. در شرایط معمولی نمی توان آثار آنها را متمایز کرد. راب [۱۴] فیلمهای پلی پروپیلن بدون پایدار کننده را در دستگاه نور دهی زنونست مورد آزمایش قرار داد و ملاحظه کرد که پس از حدود ۳۰۰ ساعت نور دهی کاهش ازدیاد طول تا پارگی به ۸۰ درصد می رسد.

همان طور که در طیف زیر فرمز شکل ۲ ملاحظه می‌گردد، در ناحیه 1700 cm^{-1} که مربوط به جذب گروههای کربونیل است افزایش جذب در طیف نمونه های نور دیده و مخصوصا نمونه های نور دیده تحت بار ملاحظه می‌گردد. کارلسون و همکاران [۱۰] در طیف زیر فرمز فیلم پلی پروپیلن پس از ۱۶۰ ساعت نور دهی در زئوتست افزایش جذب در ناحیه 1700 cm^{-1} را گزارش کرده اند که مربوط به ایجاد گروههای کربونیل است.

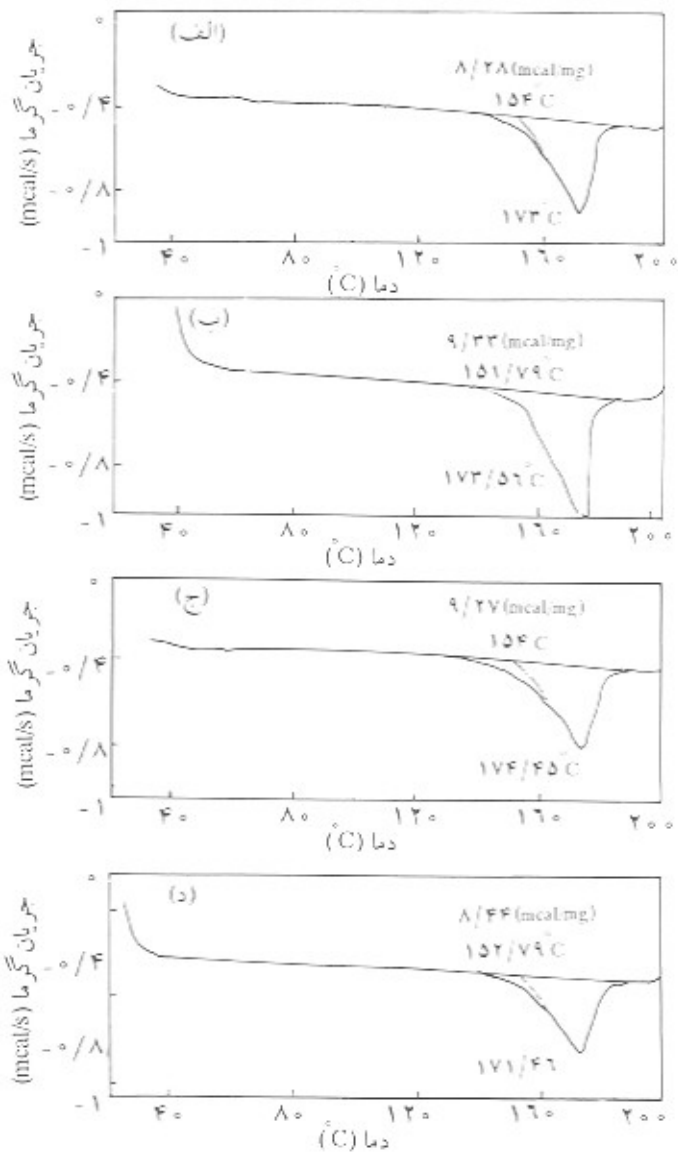
تعداد گروههای هیدروپروکسید اندازه گیری شده با روش یدسنجی نیز در جدول ۴ داده شده است که نشان می‌دهد در اثر نوردهی و اعمال تنش تعداد این گروهها افزایش می‌یابد. با اعمال تنش در ۱۳۸۸ ساعت نوردهی در شرایط طبیعی گروههای هیدروپروکسید در حدود ۴۰ درصد نسبت به نمونه ای که در همین مدت بدون اعمال بار نور دیده، افزایش یافته است.

کارلسون و همکاران [۱۰] مقدار گروههای هیدروپروکسید تشکیل شده در اثر نور اکسایش را با روش یدسنجی اندازه گیری کرده اند. این مقدار برای الیاف پلی پروپیلن ۲۰۲ ساعت نور دیده در زئوتست ۰/۰۵ مول بوده است.

نتایج آزمایش لکه گذاری با متیلن آبی فقط به صورت چشمی ارزیابی شد. با مشاهده نمونه های مختلف پس از شستشو و خشک شدن معلوم شد که در نمونه های نور دیده لکه ایجاد شده است. چنانچه در اثر تخریب گروههای کربونیل بوجود آید انتظار می‌رود که با رنگهایی مانند متیلن آبی بتوان نمونه ها را لکه گذاری کند. از آزمایشهای لکه گذاری انجام شده روی نمونه ها مشاهده شد که نمونه های نور دیده تمایل بیشتری به این رنگ بازی نشان می‌دهند. آزمایش لکه گذاری بوجود آمدن گروههای کربونیل را که به وسیله طیف زیر فرمز مشخص شد نالید می‌کند.

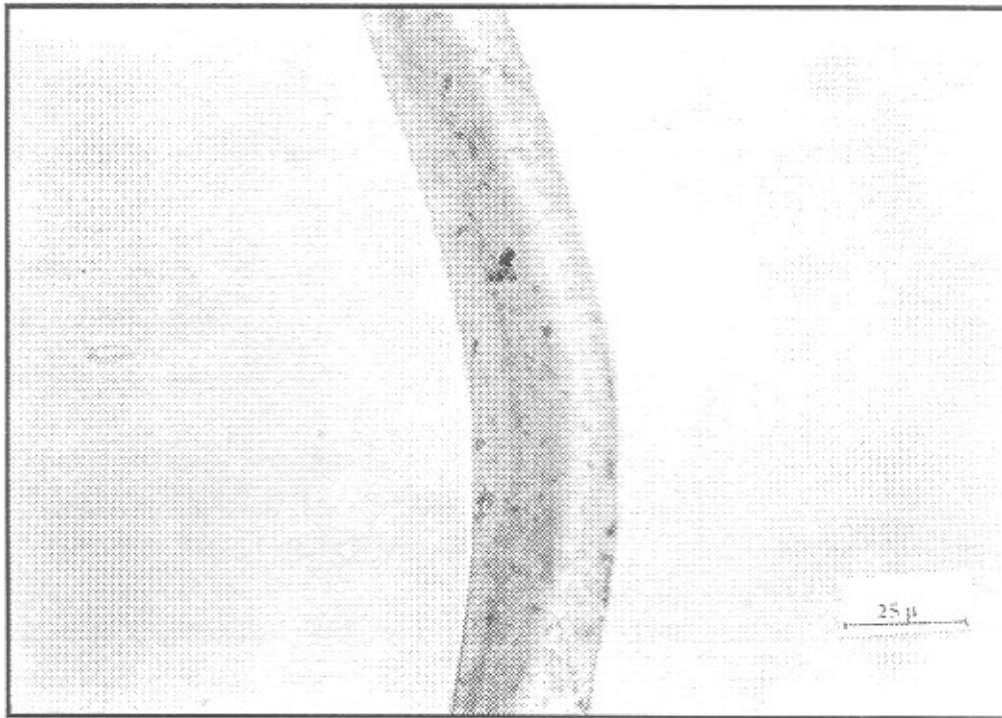
تغییر خواص حرارتی

شکل ۳ نمودار گرما سنجی تفاضلی پویشی را برای نمونه های مختلف نشان می‌دهد. در جدول ۵ دمای شروع ذوب، دمای ذوب و درصد تبلور محاسبه شده آمده است. دمای شروع ذوب، دمای ذوب و درصد تبلور با یک روند مشخص تغییر نمی‌کند. نمونه های نور دیده با زنون نسبت به نمونه نور ندیده در حدود ۱۹/۶ درصد افزایش بلورینگی نشان می‌دهند، در صورتی که افزایش بلورینگی نمونه های نور دیده در شرایط طبیعی آزاد و تحت بار به ترتیب ۱۲/۹ و ۲/۹ درصد است. دماهای ذوب سه نمونه مورد آزمایش برابر است. دمای ذوب نمونه ای که به مدت ۱۳۸۸ ساعت تحت بار نور دیده است ۲ درجه کاهش نشان می‌دهد. دمای ذوب پلی پروپیلن



شکل ۳- نمودار رفتار گرمایی نمونه های تهیه شده در گرماسنجی تفاضلی پویشی: (الف) نور ندیده، (ب) ۲۶۰ ساعت نور دیده در زنون، (ج) ۱۳۸۸ ساعت نور دیده آزاد و (د) ۱۳۸۸ ساعت نور دیده تحت بار.

طبیعی و تحت تنش به مدت ۱۳۸۸ ساعت به ترتیب ۱۴۷، ۳۷ و ۳۲/۶ درصد و برای نمونه های نور دیده طبیعی آزاد به مدت ۱۳۸۸ ساعت به ترتیب ۱۱۵/۵، ۲۲/۲ و ۲۳ درصد افزایش یافته است. مواد حاصل از تاثیر نور بر پلی پروپیلن توسط پژوهشگران مختلف شناسایی و اندازه گیری شده است. بلیس و همکاران [۱۱] در الیاف پلی پروپیلن که به مدت ۱۴۰ ساعت در زئوتست نور دیده بودند مقدار گروه کربونیل را با استفاده از طیف زیر فرمز ۰/۰۹ مول اندازه گیری کرده اند.



شکل ۴- عکس میکروسکوپی تشکیل ترک بسیار کوچک روی سطح نمونه نخ نور دیده (بزرگنمایی ۱۰۰۰).

گالو و همکاران [۲۲] و رابلو و وایت [۲۳] نور تخریب الیاف پلی پروپیلن را با استفاده از گرماسنجی تفاضلی پویشی مطالعه کردند. پلی پروپیلن بدون پایدار کننده نوری مورد آزمایش قرار گرفت [۲۳] و به روش قالبگیری فشاری نمونه تهیه گردید. اندازه گیریها کاهش دمای ذوب در اثر نورتخریب را نشان داد. با گذشت زمان نوردهی، بلورینگی ابتدا افزایش و سپس کاهش داشت. تخریب به دو صورت می‌تواند بر بلورینگی موثر باشد. یکی کاهش وزن مولکولی است که تحرک قطعات مولکولی را افزایش می‌دهد و موجب افزایش بلورینگی می‌گردد و دیگر بوجود آمدن ناخالصیهاست که موجب کاهش نظم و بلورینگی می‌گردد. این دو مکانیسم به دو صورت متفاوت بر نتایج موثر خواهد شد. در نتایج بدست آمده توسط گالو و همکاران [۲۲] که فیلم را در معرض تابش

نک نظم در مراجع 166°C گزارش شده است [۲۲] که از مقادیر اندازه گیری شده در این پژوهش کمتر است. بیشتر بودن مقدار اندازه گیری شده احتمالاً به دلیل اختلاف مواد مورد آزمایش است که وزن مولکولی و اندازه‌های بلوری متفاوتی دارند یا مربوط به خطای دستگاه است. در محدوده دمایی 20°C تا 140°C تغییرات قابل توجهی که مشخصه تغییر ساختار بلوری پلی پروپیلن است در طیفا مشاهده نمی‌گردد. با توجه به اینکه دمای نمونه‌ها در مدت نور دیدن از دمای انتقال شیشه‌ای پلی پروپیلن بیشتر بوده است و نمونه‌های نور دیده و نور ندیده در یک روز آزمایش شدند، بنظر می‌رسد که تغییرات ساختاری در اثر اختلاف دمایی نمونه‌ها هنگام نور دیدن (تبلور دوباره) بوده است. ملاحظه می‌شود در نمونه‌هایی که در هنگام نوردهی در دمای بالاتری قرار داشته‌اند بیشترین بلورینگی حاصل شده است.

جدول ۴- تعداد گروههای هیدروپروکسید بدست آمده در نمونه‌های نور دیده با روش یدسنجی.

نمونه	نور دیده با زنون (ساعت ۲۶۰)	نور دیده طبیعی و آزاد (ساعت ۱۳۸۸)	نور دیده طبیعی و تحت بار (ساعت ۱۳۸۸)
تعداد مول گروههای هیدروپروکسید	1×10^{-3}	8×10^{-4}	$3/3 \times 10^{-3}$

جدول ۵- درصد تبلور و نقطه ذوب نمونه های نخ پلی پروپیلن تهیه شده در شرایط مختلف.

نمونه	دمای شروع ذوب (°C)	دمای ذوب (°C)	تبلور (%)
نور ندیده	۱۵۴/۰	۱۷۴/۰	۲۰/۹
نور دیده با زنون (۲۶۰ ساعت)	۱۵۱/۸	۱۷۳/۶	۲۵/۰
نور دیده طبیعی و آزاد (۱۳۸۸ ساعت)	۱۵۴/۰	۱۷۴/۴	۲۳/۶
نور دیده طبیعی و تحت تنش (۱۳۸۸ ساعت)	۱۵۲/۸	۱۷۱/۸	۲۱/۵

بحث عمومی

با توجه به نتایج بدست آمده در مراجع و آزمایشهای انجام گرفته در این پژوهش الگوی ارائه شده توسط راب و همکاران [۱۴] برای نورتخریب فیلم پلی پروپیلن را نیز می توان برای الیاف پلی پروپیلن توسعه داد. شکل ۵ این الگو را نشان می دهد. افزایش شدت تخریب در الیاف نسبت به فیلم و قطعات در اثر اختلاف در سطح مخصوص و گسترش ریز شکافهای موضعی در قطر بسیار کم الیاف و زیاد تر بودن بلورینگی الیاف است.

مواضع تخریب که باقیمانده مراحل مختلف تولید پلیمرند به صورت ستاره در مناطق بی نظم لیف در شکل ۵ نشان داده شده است. در اثر اکسایش این مناطق وسعت می یابند، در برخی موارد مانند مواضع (ب) توسعه آنها به علت وجود مناطق بلوری متوقف می شود و در برخی مانند مواضع (الف) گسترش می یابد و اعمال تنشهای خارجی موجب رشد شکاف و گستگی زود هنگام لیف می گردند، لیف در ضعیفترین موضع پاره می شود. ساختار لیفچه ای در الیاف پلی پروپیلن از سالها پیش [۱۱، ۲۴] مشاهده شده است. در هر حال در تصویر ارائه شده در شکل ۵ ابعاد نواحی مختلف به علت نامشخص بودن (وابستگی به عوامل تولید) با مقیاس رسم نشده است.

جدول ۶- جمع شدگی نمونه های نخ در آب جوش.

نمونه	نور ندیده	نور دیده	نور دیده طبیعی و تحت تنش (۱۳۸۸ ساعت)
درصد جمع شدگی	۷/۴	۶/۲	۶/۷
انحراف معیار	۱/۳	۱/۸	۱/۹

نور خورشید قرار دادند روند مشخصی در کاهش بلورینگی و دمای ذوب ملاحظه نشد. کارلسون و همکاران نیز [۱۱] در رشته های پلی پروپیلن نور دیده زیر لامپ زنون کاهش دمای ذوب به وسیله گرماسنجی تفاضلی پویشی را مشاهده نکردند.

نتایج آزمایش اندازه گیری کاهش طول در آب جوش در جدول ۶ نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می گردد، اختلافی بین نمونه های نور دیده و نور ندیده وجود ندارد. همچنین، اندازه گیریهای مندرج در جدول ۶ و نتایج آزمون آماری نشان می دهد که کاهش طول در آب جوش در نمونه های نور دیده و نور ندیده تحلیل قابل قبول آماری نداشته است. بنظر می رسد که اثر نور یک پدیده سطحی است و ویژگی کلی الیاف در اثر نور دیدن تغییر نمی کند. تغییرات ملاحظه شده در طیف زیر قرمز و نمودار گرماسنجی تفاضلی پویشی مربوط به قسمتهای روی لیف بوده است.

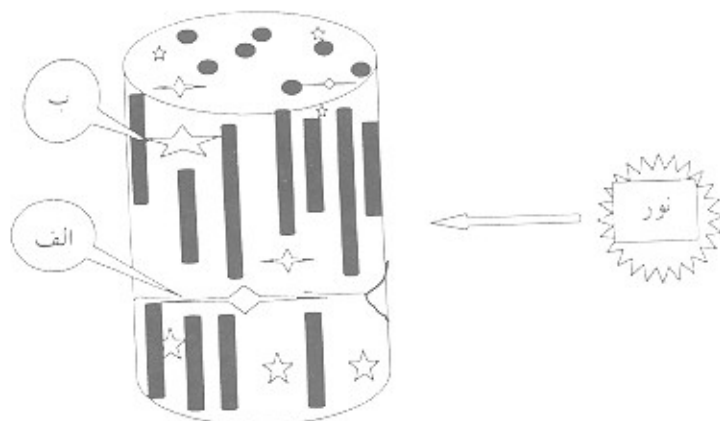
تغییر ظاهر میکروسکوپی

نمونه های مورد آزمایش در مدت نور دیدن با میکروسکوپ نوری با بزرگنمایی تا حدود ۱۰۰۰ بطور متوالی مورد مشاهده قرار گرفتند. در این مدت هیچ گونه آثاری از ترک و شکاف روی سطح نمونه ها مشاهده نگردید، لیکن در زمان طولانی پس از ۱۳۸۸ ساعت در برخی مناطق مخصوصا در محلهایی که نخهاخم شدگی داشتند شکافهای ریزی مشاهده شد. شکل ۴ عکس میکروسکوپی یک نمونه را نشان می دهد. در آزمایشهای مکملی که با نور بنفش انجام گرفت و نتایج آن در این گزارش نیامده است ملاحظه گردید که ترکهای عرضی متوالی پس از زمان نسبتا طولانی روی سطح رشته ها ظاهر می گردد. امتداد ترکها در عرض رشته قرار دارد و با میکروسکوپ نوری بخوبی قابل مشاهده است. بوجود آمدن ترک و شکاف توسط پژوهشگران مختلفی [۱۱، ۱۲، ۱۷، ۲۵، ۲۶] ملاحظه شده است. باریش [۲۶] علت بوجود آمدن ترک و شکاف بی در پی را در اثر اختلاف کاهش طول مغزی و جداره رشته می داند.

مناطق بلوری، که به صورت میله های سیاه در شکل ۵ نشان داده شده است، از رشد برخی نقصهای ساختاری در هنگام اعمال نیرو و ممانعت می کند.

تشکر و قدر دانی

بدین وسیله از مجریان طرح دو در هزار وزارت صنایع به دلیل حمایت مالی از این طرح و دکتر حمید عبدوس برای همکاری در تجزیه و تحلیل طیفهای زیر قرمز صمیمانه قدر دانی می شود.



شکل ۵- تصویر ساختاری شکننده شدن یک رشته نیمه بلوری در اثر تابش نور.

مراجع

نتیجه گیری

عوامل اصلی در تخریب پلی پروپیلن گرما و نور خورشید است و وجود تنش، اکسایش را سرعت می بخشد. گروههای حاصل از اکسایش در نمونه های تحت بار بیشتر تشکیل می گردد. چون تنشهای اعمالی تخریب پلی پروپیلن را بیشتر می کند، بنابراین اثر تنش باید در تعیین دوام و طول عمر واقعی این الیاف نیز در نظر گرفته شود. برای مشخص ساختن میزان تخریب از تغییر اندازه کار پارگی بهتر است استفاده شود. نشان داده شد که کار پارگی بیشتر از عوامل دیگر نسبت به تخریب حساس است. این موضوع که در این پژوهش ملاحظه شد در مراجع دیگر ملاحظه نشده است.

در این پژوهش و مراجع چند نکته بر جسته مشخص گردید: (۱) فرایند تخریب ناهمگن و موضعی است، (۲) آزمایشهای متفاوتی نشان می دهد که ابتدا سطح در معرض تخریب فرار می گیرد، (۳) قبل از اینکه هر گونه محصول شیمیایی قابل اندازه گیری باشد نمونه شکننده می شود، (۴) تنش در هنگام نوردهی بر نتایج نهایی تخریب موثر است و (۵) تخریب در پلیمر جامد که مولکولها تحرک چندانی ندارند صورت می گیرد. چون فرضیه گسستن در ضعیفترین نقطه در الیاف هنگام اعمال نیرو غیر قابل انکار است، باید قبول کرد که نور و تنش ناهمگنی ساختار مولکولی را به مواضع حساس مکانیکی و نقصهای بسیار کوچک و ضعیف ساختاری تبدیل می کنند. این نقصهای کوچک در هنگام اعمال نیرو در آزمایشهای اندازه گیری استحکام گسترش می یابند و موجب گسستن نابهنگام (کاهش ازدیاد طول تا پارگی) نمونه می گردند. تخریب مربوط به مناطق غیر بلوری است و برای الیاف ظریف واکنش اکسایش به وسیله نفوذ اکسیژن کنترل نمی شود [۱۴، ۲۵]. وجود

1. Ahmed M.; *Polypropylene Fibres-Science and Technology*; Elsevier, Amsterdam, Netherland, 1982.
2. Rabek J. F.; *Photostabilization of Polymers - Principles and Applications*; Elsevier Applied Science, London, 1990.
3. Tozzi A., Cantatore G. and Masina F., "Recent Progress in the Stabilization of Polypropylene Fibers" *Text. Res. J.*; **48**, 433-36, 1978.
4. Popov A. A., Blinov N. N., Krisyuk B. E., Karpova S. G., Privalova L. G. and Zaikov G. E., "Oxidative Destruction of Polyolefins Under Stress, The Action of Ozone on Polyethylene and Polypropylene" *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 1017-27, 1983.
5. Blais P., Carlsson D. J. and Wiles D. M., "Surface Changes During Polypropylene Photo-oxidation: A Study by Infrared Spectroscopy and Electron Microscopy" *J. Polym. Sci., Part A-1*, **10**, 1077-82, 1972.
6. Rabek J. F.; *Photodegradation of Polymers: Physical Characterisation and Application*; Springer, New York, USA, 1996.
7. Rabek J. F.; *Polymer Degradation, Mechanisms and Experimental Methods*; Chapman & Hall, New York, USA, 1995.
8. Eng J. M., Samuel S. B. and Vulic I., "Developments in UV Stabilization of PP Fibre's"

- Chem. Fibers Inter.*; **48**, 514-17, 1998.
9. Rapoport N. Y. and Zaikov G. E., "Kinetic and Mechanism of the Oxidation of Stressed Polymer"; *Developments in Polymer Degradation*; Grassie N. (Ed.), Elsevier, Applied Science Ltd, London, 1985.
 10. Carlsson D. J., Clark F. R. S. and Wiles D. M., "The Photo-oxidation of Polypropylene Monofilaments, Part I: Chemical Changes and Mechanical Deterioration" *Text. Res. J.*; **46**, 590-99, 1976.
 11. Blais P., Carlsson D. J., Clark F. R. S., Sturgeon P. Z. and Wiles D. M., "The Photo-oxidation of Polypropylene Monofilaments, Part II: Physical Changes and Microstructure" *Text. Res. J.*; **46**, 641-48, 1976.
 12. Garton A., Carlsson D. J., Sturgeon P. I. and Wiles D. M., "The Photo-oxidation of Polypropylene Monofilaments, Part III: Effect of Filament Morphology" *Text. Res. J.*; **47**, 423-28, 1977.
 13. Carlsson D. J., Garton A. and Wiles D. M., "The Weatherability of Polypropylene Monofilaments, Effects of Fiber Production Conditions" *J. Appl. Polym. Sci.*; **21**, 2963-78, 1977.
 14. Raab M., Kotulak L., Kolarik J. and Pospisil J., "The Effect of Ultraviolet Light on the Mechanical Properties of Polyethylene and Polypropylene Films" *J. Appl. Polym. Sci.*; **27**, 2456-66, 1982.
 15. Baumhardt-Neto R. and DePaoli M. A., "Photo-oxidation of Polypropylene Under Load" *Polym. Degradation Stab.*; **40**, 53-61, 1993.
 16. Czerny J., "Thermo-oxidative and Photo-oxidative Ageing of Polypropylene Under Simultaneous Tensile Stress" *J. Appl. Polym. Sci.*; **16**, 2623-32, 1972.
 17. O'Donnell B. and White J. R., "Stress-accelerated Photo-oxidation of Polypropylene and Glass-Fibre Reinforced Polypropylene" *Polym. Degradation Stab.*; **44**, 211-22, 1994.
 18. Skrypnyk I. D., Hoekstra H.D. and Spoomaker J.L., "Modelling of Localised Degradation in Polymer Under Stress" *Polym. Degradation Stab.*; **60**, 21-31, 1998.
 19. Tidjani A., "Photo-oxidation of Polypropylene Under Natural and Accelerated Weathering Conditions" *J. Appl. Polym. Sci.*; **64**, 2497-2503, 1997.
 20. Alexeyer V.; *Qualitative Analysis*; Mir, Moscow, Russia, 1969.
 21. Fayolla B., Audouin L., Verdu S., "Oxidation Induced Embrittlement in Polypropylene- A Tensile Testing Study" *Polym. Degradation Stab.*; **70**, 333-40, 2000.
 22. Gallo R., Severini F., Ipsale S. and Fanti N. D., "Induction Time and Later Degradation of Outdoor Exposed Polypropylene Cast Film Studied by Differential Scanning Calorimetry" *Polym. Degradation Stab.*; **55**, 199-207, 1997.
 23. Rabello M. S. and White J. R., "Crystallisation and Melting Behavior of Photo- degraded Polypropylene, partII :Re-crystallisation of Degraded Molecules" *Polymer*; **38**, 6389-99, 1997.
 24. Rabello M. S. and White S. R., "The Role of Physical Structure and Morphology in the Photodegradation Behavior of Polypropylene" *Polym. Degradation Stab.*; **56**, 55-73, 1997.
 25. Schoolenberg G. E. and Vink P. "Ultra- Violet Degradation of Polypropylene: 1. Degradation Profile and Thickness of the Embrittled Surface Layer" *Polymer*; **32**; 432-37, 1991.
 26. Barish L., "Sunlight Degradation of Polypropylene Textile Fibers: A Microscopical Study" *J. Text. Inst.*; **59**, 107-19, 1989.