

الکلی

Alkaline Hydrolysis of Polyester Fabrics in Alcoholic Sodium Hydroxide Solution

صدیقه برهانی، محمد مرشد

دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده نساجی

دریافت: ۱۳۹۴/۱/۱۴، پذیرش: ۱۳۹۵/۵/۳۰

چکیده

آبکافت قلیایی الیاف پلی اتیلن ترفتالات (پلی استر) به عنوان روشی بسیار مناسب برای بهبود خواص پلی استر بکار گرفته می شود. سرعت واکنش آبکافت به عوامل متعددی از جمله دما، زمان، غلظت قلیا و وجود ترکیبات آمونوم نوع چهارم بستگی دارد. در این پژوهش، پارچه پلی استر با محلولهای سدیم هیدروکسید که در آب، متانول یا اتانول تهیه شده عمل آوری و با توجه به نتایج بدست آمده از کاهش وزن نمونه ها معلوم شده است که کاهش وزن نمونه های عمل آوری شده با سدیم هیدروکسید الکلی بنظر محسوس بیشتر از نمونه های عمل آوری شده با محلول سدیم هیدروکسید در آب در شرایط یکسان خلقت، دما و زمان است و بین کاهش وزن و نیروی پارگی نمونه های عمل آوری شده ارتباط خوبی وجود دارد.

واژه های کلیدی: آبکافت قلیایی، پلی اتیلن ترفتالات، پلی استر، کاهش وزن، ابرشمانند

Key Words: alkaline hydrolysis, polyethylene terephthalate, polyester, weight loss, silk-like

مقدمه

الیاف پلی استر به علت دارا بودن خصوصیات خوب مانند استحکام و مقاومت سایشی زیاد، خاصیت بشور و بیوشی و پایداری ابعادی و مناسب بودن برای مخلوط شدن با سایر الیاف خیلی زود جای خود را در صنعت نساجی باز کرده است و امروزه بخش بزرگی از الیاف مصنوعی تولید شده را تشکیل می دهد [۱]. با وجود این، الیاف پلی استر خواص نامطلوبی مانند آبگریزی، روغن دوستی، کم بودن جذب رطوبت، چرک پذیری، تولید الکتریسته ساکن، زبردست غیر طبیعی و احساس

ناخوشایند گرمایی نیز دارد [۲]. به همین دلیل و با توجه به محاسن این الیاف تلاشهای بسیاری برای بهبود خواص پلی استر و ایجاد راحتی به هنگام استفاده از آن به عنوان پوشاک انجام گرفته است. اصلاح کردن الیاف پلی استر می تواند به روش مهندسی الیاف، تکمیل های موضعی و با استفاده از مواد شیمیایی مختلف انجام گیرد [۱]. استفاده از سود برای بهبود برخی از خواص الیاف پلی استر کمی بعد از تولید تجاری این الیاف توسط شرکت دوپان آمریکا صورت پذیرفت و بتدریج با استفاده از عملیات آبکافت قلیایی پلی استر خواص ظاهری آن اصلاح شد [۳]. این روش به علت سادگی و عدم نیاز به سرمایه گذاری

واکنش و میزان کاهش وزن اثری ندارد، ولی ادعا شده است که سرعت کاهش وزن پلی استر در واکنش آبکافت قلیایی به ساختار فیزیکی الیاف بستگی دارد [۸].

بین پژوهشگران اتفاق نظر وجود دارد که آبکافت قلیایی پلی استر به وسیله سود در سطح الیاف صورت می پذیرد [۱۲-۲]. در حالی که قلیاهای دیگر مانند آمینهای آلیفاتیک در الیاف نفوذ می کنند و با شکستن زنجیرهای پلیمری گروههای آمید ایجاد می کنند [۹]. دانی [۶] بیان داشته است که چون پلی استر غیر قطبی است و از نفوذ یونها به داخل پلیمر معانعت بعمل می آورد، اثر محلول آبی سود اساسا به سطح الیاف پلی استر محدود می شود.

زرونیان [۱۰] نیز با اندازه گیری گراسروی ذاتی و چگالی الیاف و تعداد گروههای انتهایی کربوکسیل پلی استر عمل آوری شده با سود ۱۰ درصد در دمای 60°C به مدت ۲ ساعت و با توجه به عدم تغییر در پارامترهای یاد شده نتیجه گرفته است که این واکنش موضعی است.

در اثر آبکافت قلیایی پلی استر با سود نیروی پارگی الیاف کاهش می یابد [۸]. داو و همکاران برای درصد کاهش وزن و درصد کاهش نیروی پارگی رابطه ای خطی با ضریب زاویه بزرگتر از یک بدست آورده اند که نشان دهنده افزایش سریعتر کاهش نیروی پارگی نسبت به کاهش وزن است [۱۱]. در اثر کاهش وزن تغییری در استحکام کششی الیاف پلی استر گزارش نشده است، ولی نیروی پارگی کاهش می یابد و قطر الیاف نیز کم می شود که در نهایت استحکام کششی بدون تغییر باقی می ماند [۱۲].

رطوبت بازیافتی الیاف پلی استر بسیار کم است و در اثر عملیات آبکافت قلیایی، خواص رطوبتی پلی استر اساسا بدون تغییر می ماند، ولی خاصیت قلیلهای پارچه پلی استر پس از عمل آوری با قلیا بهبود می یابد که این امر به افزایش گروههای آبدوست روی سطح الیاف نسبت داده می شود [۴]. همچنین، قابلیت تر شدن الیاف پلی استر پس از آبکافت قلیایی افزایش می یابد که این امر به ایجاد حفره هایی در سطح الیاف پس از عمل آوری با قلیا و همچنین، افزایش گروههای آبدوست در سطح الیاف نسبت داده می شود.

یکی از موارد کاربرد آبکافت قلیایی پلی استر بهبود خواص زیر دست پارچه پلی استر است. آبکافت قلیایی پارچه پلی استری که در

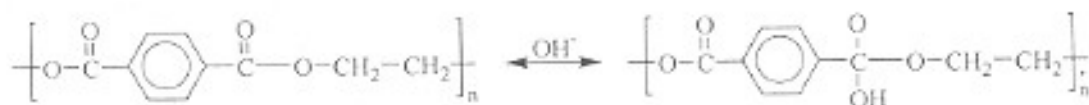
زیاد سرعت گسترش یافت و امروزه در بسیاری نقاط از این روش برای تولید پارچه های ظریف ابریشم مانند استفاده می شود و با توجه به قیمت گزاف پارچه های ابریشمی، روش ابریشمی ساختن پارچه های پلی استر معمول شده است.

مطالعات زیادی درباره آبکافت قلیایی پلی استر و ابریشمی کردن آن صورت گرفته است [۱۲-۲]. در روش آبکافت قلیایی، پلی استر به وسیله محلول سدیم هیدروکسید عمل آوری می شود. یونهای هیدروکسیل به گروههای کربونیل پلی استر حمله می کنند و زنجیرهای پلیمری در بعضی پیوندهای استری به گروههای هیدروکسیل و سدیم کربوکسیلات تبدیل می شوند. با وارد شدن مولکولهای زنجیری کوچکتر به فاز آبی، وزن پارچه کاهش می یابد. این عملیات باعث بهتر شدن زیر دست پارچه، جذب و پخش بهتر رطوبت، کاهش چرک پذیری، کاهش تمایل به ایجاد پرز دانه، افزایش مقاومت مایشی و بهبود آویزش پارچه به علت جابه جا شدن نخها می شود [۳].

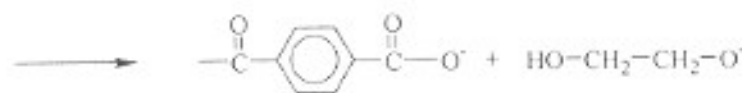
واکنش سدیم هیدروکسید با پلی استر مطابق معادله ۱ اتفاق می افتد [۴]

عوامل موثر بر سرعت واکنش آبکافت و میزان کاهش وزن پلی استر توسط محققان زیادی مورد بررسی قرار گرفته [۶-۳] و ادعا شده است که سرعت کاهش وزن با بالا رفتن دما افزایش می یابد و تغییری ناگهانی در سرعت واکنش در حدود دمای انتقال شیشه ای پلی استر در 80°C اتفاق می افتد. همچنین، سرعت واکنش و میزان کاهش وزن با افزایش درصد سود و زمان عملیات بیشتر می شود، در کل، سه پارامتر دما، درصد سود و زمان عملیات با توجه به میزان کاهش وزن مورد نظر و جنبه اقتصادی عمل تنظیم می شود [۵-۳]. همچنین، اظهار شده است که اضافه کردن سطح فعال کاتیونی سرعت آبکافت قلیایی پلی استر را افزایش می دهد [۵]. افزایش سرعت واکنش و میزان کاهش وزن در آبکافت قلیایی پلی استر در مجاورت نمکهای آمونیوم چهار ظرفیتی به این دلیل است که یونهای آمونیوم چهار ظرفیتی با بار مثبت، بارهای منفی روی پلی استر را می پوشانند و بنابراین، حمله بعدی یونهای هیدروکسیل را که منجر به گسسته شدن بیشتر اتصالات استری می شود آسان می کنند [۴].

گلویش [۷] آبکافت قلیایی پارچه های پلی استر با بافتهای ساده و کرب را بررسی کرده و بیان داشته است که نوع بافت پارچه در سرعت



(۱)



۵۴/cm	تراکم تار
۱۹/cm	تراکم پود
۲۲ Ne	نمره نخ تار
۳۱ Ne	نمره نخ پود

سدیم، نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در شرایط استاندارد (۲۰°C)، رطوبت نسبی ۶۵ درصد) قرار گرفته و به دقت توزین شدند. محلولهای ۱ و ۱۰ درصد (W/V) سدیم هیدروکسید در آب، متانول و اتانول تهیه شد. محلول ۱۰ درصد (W/V) سدیم هیدروکسید در اتانول علاوه بر این که مشکل حل شدن را به همراه دارد، پس از حل شدن نیز بسیار ناپایدار است، از این رو، فقط محلول ۱ درصد (W/V) سدیم هیدروکسید در اتانول تهیه شد.

برای آبکافت قلیایی پلی استر، ابتدا نمونه‌ها در دمای مورد نظر وارد محلول قلیایی با $L/R=30:1$ شدند. پس از گذشت مدت زمان لازم نمونه‌ها از محلول خارج و با آب مقطر فراوان شسته شدند. سپس، به منظور خنثی سازی، نمونه‌ها در محلول اسنیک اسید رقیق قرار داده شدند و پس از آن دوباره با آب مقطر شستشو شدند تا عملیات خنثی سازی کامل گردد. پس از خشک شدن، نمونه‌ها دوباره به مدت ۲۴ ساعت در شرایط استاندارد قرار داده شد و پس از توزین سایر خواص آن اندازه گیری گردید. کاهش وزن نمونه‌ها به کمک معادله زیر اندازه گیری شد:

$$\frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 = \text{درصد کاهش وزن}$$

که در آن W_1 وزن نمونه پیش از آبکافت و W_2 وزن نمونه پس از آبکافت است. برای اندازه گیری نیروی پارگی از هر نمونه ۱۰ نخ تار به طول ۲۰ cm بیرون آورده شد و هریک بوسیله دستگاه اندازه گیری استحکام به روش سرعت ثابت ازدیاد طول (CRE) و با سرعت ۳۰ mm/min مورد آزمایش قرار گرفت و میانگین نیروی پارگی آنها بدست آمد.

نتایج و بحث

آبکافت قلیایی پلی استر فرایند شناخته شده‌ای است که برای بهبود خصوصیات ظاهری الیاف انجام می‌شود.

سدیم هیدروکسید علاوه بر آب در الکلها نیز محلول است. در این پژوهش از محلولهای سدیم هیدروکسید در آب، متانول و اتانول برای آبکافت قلیایی پلی استر استفاده شده است. جدول ۲ نتایج درصد کاهش وزن و کاهش نیروی پارگی نمونه‌های عمل آوری شده را با محلول ۱ درصد (W/V) آبی، متانولی و اتانولی سدیم هیدروکسید در ماهای مختلف برای زمانهای متفاوت عملیات نشان می‌دهد.

کاهش وزن با کاهش قطر نمونه‌ها همراه است که باعث کاهش نیروی پارگی نمونه‌ها می‌شود، ولی استحکام کششی (نیروی پارگی

دمای بالا تثبیت شده است، باعث حرکت آسانتر نخها روی یکدیگر شده و باعث آویزش بهتر پارچه می‌شود [۳].

با توجه به اینکه سدیم هیدروکسید علاوه بر آب در الکلها نیز محلول است، از الکل هم می‌توان برای تهیه محلول قلیایی سدیم هیدروکسید استفاده کرد. الکلها را می‌توان به عنوان مشتقات هیدروکربنها که در آنها یک پیوند هیدروژن به وسیله گروه هیدروکسیل، OH، جانشین شده است در نظر گرفت. الکلها مانند آب، اجزای دو خصلتی اند و می‌توانند در مقابل اسیدهای بسیار قوی به صورت پذیرنده پروتون و در مقابل بازهای قوی به صورت دهنده پروتون عمل کنند. با این همه الکلها نسبت به آب از لحاظ قدرت اسیدی و بازی ضعیفترند، در نتیجه اسیدهای مزدوج (ROH^+) و بازهای مزدوج (OR^-) مربوط از H_2O^+ و OH^- قویترند [۱۳]. در این مقاله نتیجه بدست آمده از عمل آوری الیاف پلی استر با محلول سدیم هیدروکسید در محیطهای متانول، اتانول و آب در دماهای مختلف برای زمانهای متفاوت عمل آوری، در قالب کمیتهای کاهش وزن و نیروی پارگی بررسی شده است.

تجزیه

مواد

پارچه صد درصد پلی استر با بافت کرب و وزن 138 g/m^2 که مشخصات آن در جدول ۱ آمده است بکار برده شد. سایر مواد عبارتند از: سدیم هیدروکسید، اسنیک اسید با خلوص ۹۸ درصد، متانول و اتانول مرکت.

دستگاهها

دستگاه مورد استفاده عبارت است از: دستگاه اندازه گیری استحکام زویلیک ۱۴۴۶ Material Prufung ساخت کشور آلمان.

روشها

پارچه پلی استر در اندازه‌های ۲۰×۴ cm بریده شد و سپس در آب و شونده غیر یونی صابونی شده و در دمای ۱۰۰°C خشک گردید.

جدول ۲ - درصد کاهش وزن و درصد کاهش نیروی پارگی عمل آوری شده با محلول ۱ درصد سدیم هیدروکسید در آب، متانول و اتانول.

کاهش وزن (%) ^ب			کاهش نیروی پارگی (%) ^{الف}			دما (°C)	زمان (min)
متانولی	اتانولی	آبی	متانولی	اتانولی	آبی		
۰/۵۱	۰/۹۲	-	۴/۷۵	۱/۷	-	۳۰	۳۰
۰/۹۶	۲/۵۹	-	۵/۸۴	۱۸/۶	-	۶۰	
۲/۰۸	۳/۸۸	-	۹/۳۶	۲۹/۸	-	۹۰	
۲/۲۳	۶/۱۴	-	۱۰/۰۳	۳۸/۶	-	۱۲۰	
۲/۱۵	۵/۲۲	-	۸/۱	۱۰/۸۶	-	۳۰	۴۰
۳/۶۳	۱۱/۹۲	-	۱۰/۸۶	۲۲/۳۵	-	۶۰	
۹/۸۸	۱۸/۰۸	-	۳۴/۵۸	۳۲/۰۷	-	۹۰	
۱۲/۷۸	۲۳/۷۱	-	۳۴/۸۲	۴۲/۰۷	-	۱۲۰	
۳/۹۷	۱۴/۶۳	۰/۰۳	۱۲/۶	۲۷/۶	۱/۳۷	۳۰	۵۰
۱۲/۶۳	۲۶/۵	۰/۲۱	۳۰/۲	۴۵/۳	۱/۷۱	۶۰	
۲۵/۰۷	۳۸/۵۴	۰/۲۹	۵۵/۰۵	۶۱/۷۵	۲/۴۸	۹۰	
۳۴/۵۴	۴۷/۵۹	۰/۳۱	۶۱/۶۷	۶۶/۲۹	۳/۶۴	۱۲۰	

الف - کاهش نیروی پارگی نسبت به نمونه خام است، ب - میانگین سه بار آزمایش است.

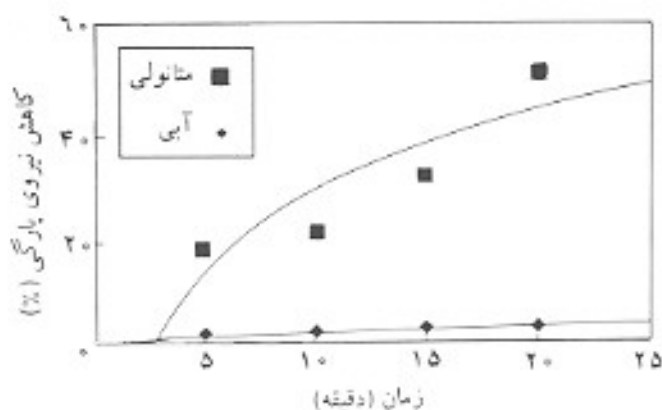
بین نمونه‌های عمل آوری شده با سدیم هیدروکسید در متانول و اتانول مقدار کاهش وزن نمونه‌های عمل آوری شده با محلول اتانولی در شرایط مشخص بیشتر است.

نتایج مشابهی برای نمونه‌های عمل آوری شده با محلول ۱۰ درصد سدیم هیدروکسید آبی و متانولی بدست آمده است که در شکل‌های ۱ و ۲ مشاهده می‌شود.

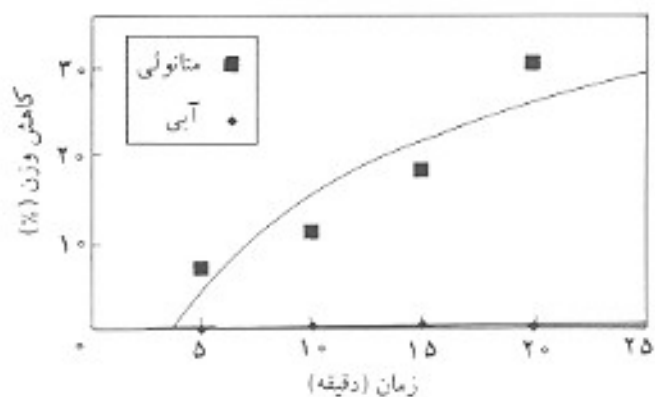
سدیم هیدروکسید در محلول آبی تمایل به تشکیل پون آبیوشده دارد که اندازه این پونها به غلظت سدیم هیدروکسید در

بخش بر نمره لیف) بدون تغییر باقی می‌ماند که این امر دلالت بر عدم تاثیر سود بر باقیمانده الیاف دارد.

مشاهده می‌شود که با افزایش دما، درصد کاهش وزن پلی‌استر نیز افزایش می‌یابد. همچنین، در دماهای مشخص افزایش زمان واکنش با افزایش درصد کاهش وزن نمونه‌ها همراه است. با توجه به نتایج بدست آمده از کاهش وزن نمونه‌ها ملاحظه می‌شود که مقدار کاهش وزن برای نمونه‌های عمل آوری شده با سدیم هیدروکسید الکلی بمراتب بیشتر از نمونه‌های عمل آوری شده با سدیم هیدروکسید آبی است. همچنین، در



شکل ۲ - کاهش نیروی پارگی در برابر زمان عمل آوری با سود ۱۰ درصد در دمای ۳۰°C.



شکل ۱ - کاهش وزن در برابر زمان عمل آوری با سود ۱۰ درصد در دمای ۳۰°C.

جدول ۳ - جدول تجزیه و تحلیل درجه آزادی مربوط به نتایج در 50°C به مدت ۳۰ دقیقه.

منبع تغییرات	درجه آزادی (df)	SS	MS	F	Pr>F
مدل	۳	۶۸۹/۶۰۹۳۶۶۷	۲۲۹/۸۶۹۷۸۸۹	۴۱۳۵/۱۸	۰/۰۰۰۰۱
خطا	۶	۰/۲۳۳۵۲۳۳	۰/۰۵۵۵۸۸۹	-	-
کل	۹	۶۸۹/۹۴۲۹۰۰۰	-	-	-

Archive of SID

کاهش وزن بیشتر پلی استر می شود. شکل ۳ ارتباط بین نیروی پارگی و کاهش وزن نمونه های عمل آوری شده با قلیا را نشان می دهد. مشاهده می شود که در اثر آبکافت قلیایی درصد کاهش نیروی پارگی الیاف متناسب با درصد کاهش وزن الیاف بیشتر می شود.

تجزیه و تحلیل های آماری انجام شده روی نتایج بدست آمده از سه روش در دمای 50°C به مدت ۳۰ دقیقه در جدول تجزیه و تحلیل درجه آزادی (جدول ۳) نشان داده شده است. بنابراین، چنین می توان نتیجه گرفت که نتایج حاصل از سه روش بکار گرفته شده با یکدیگر تفاوت دارند و اختلاف معنی داری وجود دارد. همچنین، آزمون دانکن برای مقایسه نتایج حاصل از دو روش متانولی و اتانولی نیز انجام و مشاهده شد که بین نتایج هر محلول اختلاف معنی داری وجود دارد. نتایج مشابه برای زمانهای ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه نیز بدست آمد.

نتیجه گیری

از عمل آوری پارچه پلی استر با سدیم هیدروکسید متانولی ۱ درصد (W/V) در 50°C به مدت ۶۰ دقیقه، کاهش وزن حدود ۱۲/۵ درصد حاصل می شود. این کاهش وزن برای سدیم هیدروکسید اتانولی حدود ۲۶/۵ درصد و مقادیر مشابه برای سدیم هیدروکسید آبی فقط ۰/۲۱ درصد است.

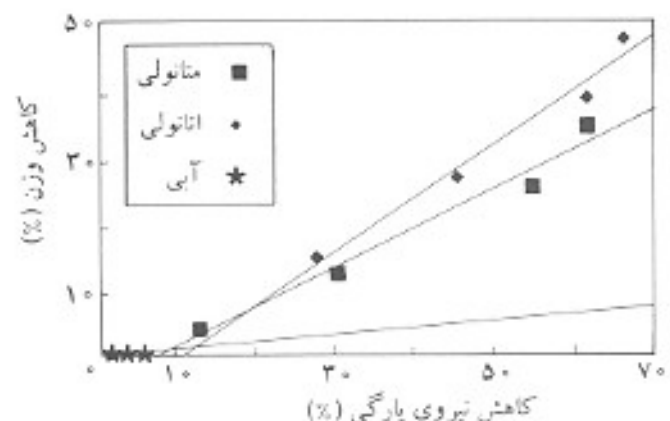
بنابراین، چنین می توان نتیجه گرفت که محلول های الکلی سدیم هیدروکسید در واکنش آبکافت قلیایی پلی استر برای کاهش وزن مطلوب بهتر عمل می کنند و در مقایسه با استفاده از مواد اضافی مانند آمین های آلیفاتیک، که موجب تجزیه الیاف می شوند، بنظر می رسد که استفاده از محلول های قلیایی الکلی ایستر و سریعتر است.

قدردانی

از خانمها مهندس پروانه حیدری و مهندس بهاره جاننبدل به دلیل

محلول بستگی دارد و اندازه یون آبیوشیده تعیین کننده قابلیت نفوذ یون به درون لیف است. اندازه یون با افزایش غلظت سدیم هیدروکسید کاهش می یابد (۱۴). برای آبکافت پلی استر لازم است که مولکول های سدیم هیدروکسید بخوبی به سطح الیاف دسترسی داشته باشند. همچنین، باید توجه شود که پلی استر یک لیف آبتنریز است و تمایل به دفع مولکول های بسیار قطبی آب (که برای تشکیل یون آبیوشیده به سدیم هیدروکسید متصل می شود) دارد، در حالی که الکلها (متانول و اتانول) کمتر از آب قطبی اند و بنابراین مولکول های آنها کمتر به وسیله لیف پلی استر دفع می شود. بنظر می رسد که اندازه بزرگتر یون سدیم هیدروکسید آبیوشیده و دفعه بیشتر آن نسبت به پلی استر آبتنریز، علت واکنش بی اندازه کم سدیم هیدروکسید آبی ۱۰ درصد با پلی استر و همچنین کاهش وزن کمتر باشد. به عبارت دیگر، اندازه کوچکتر مولکول های سدیم هیدروکسید حل شده در الکلها (کوچکتر از یونهای آبیوشیده) و دفعه کمتر آنها از لیف پلی استر به سبب قطبیت کمتر منجر به افزایش سهولت دسترسی مولکولها به سطح لیف می شود و در نتیجه کاهش وزن پلی استر افزایش می یابد (۱۴، ۱۳).

همچنین، به دلیل قطبیت کمتر اتانول نسبت به متانول و اندازه کوچکتر یونهای حلال پوشیده ای که در محلول اتانول تشکیل می شود، دفعه مولکولها از لیف پلی استر کمتر و در نتیجه دسترسی آنها به سطح لیف راحت تر خواهد بود و سرعت واکنش افزایش می یابد که منجر به



شکل ۳ - کاهش نیروی پارگی در برابر کاهش وزن نمونه های عمل آوری شده با سود ۱ درصد در دمای 50°C در زمانهای مختلف.

همکاری در انجام آزمایشها قدردانی می شود.

مراجع

۸- یوسفی م، بررسی اثر قلباییها در تکمیل پارچه های پلی استر، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی، ۱۳۶۹.

9. Avny Y. and Rebenfeld L.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **32**, 4009-25, 1986.

10. Ellison M.S., Fisher L.D., Alger K.W. and Zeronian S.H.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **27**, 247-54, 1982.

11. Dave I., Kumar R. and Stivastava H.C.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **33**, 455-77, 1987.

۱۲ - حقیقت کیش محمد، نوری محمد، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال هشتم، شماره چهارم، زمستان ۱۳۷۴.

۱۳ - چارلز مورثیمر، شیمی عمومی جلد دوم، ترجمه منصور هابدینی و احمد خواجه نصیر طوسی، مرکز نشر دانشگاهی، تهران، ۱۳۷۱.

14. Shukla S. R., Mathur M. R. and Hedao V. B.; *Am. Dyestuff Rep.*; 48-56, Oct. 1997.

1. Pushpa B.; *Indian J. Fibre Text. Res.*; **21**, 79-89, 1996.

2. Latta B.M.; *Text. Res. J.*; **54**, 766-75, 1984.

3. Houser K.D.; *Text. Chemist Colorist*; **15**, 70-3, 1983.

4. Zeronian S.H., Shet R.T. and Siddiqui S.A.; *Text. Chemist Colorist*; **14**, 233-7, 1982.

5. Zeronian S.H. and Collins M.J.; *Text. Chemist Colorist*; **20**, 25-8, 1988.

6. Datye K.V., Plan B.H.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **38**, 1447-69, 1986.

7. Gawish S.M. and Amborise G.; *Am. Dyestuff Rep.*; 30-2, Feb. 1986.