

# هیدرولیز آنزیمی پارچه‌های پلی استر بخش دوم: بررسی رفتار رنگریزی الیاف پلی استر هیدرولیز شده با لیپاز

The Study of Dyeing of Hydrolyzed Polyester Fibers II: Investigation of Dyeing Behaviour of Hydrolyzed Polyester Fibers by Lipase

حاله خلیلی<sup>۱\*</sup>، اکبر خدایی، محمد مرشد

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده نساجی، کد پستی ۸۴۱۵۶

دریافت: ۱۶/۸/۱۶، پذیرش: ۱۳/۱۲/۱۶

## چکیده

پلی استر پلی اتیلن ترفتالات از الیاف آبهگریز است و رنگهای پراکنده مناسبترین دسته از مواد برای رنگریزی این الیاف است. این دسته رنگها به سه روش استفاده از حامل، تحت فشار و تشیت گرمایی روی این الیاف بکار می‌روند. در این پژوهش، رفتار رنگریزی پلی استر هیدرولیز شده آنزیمی به کمک آنزیم لیپاز بررسی شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که هیدرولیز آنزیمی در میزان جذب رنگ پلی استر به روشهای معمول رنگریزی بی‌اثر است و تنها سرعت جذب سطحی لیف را افزایش می‌دهد. علاوه بر آن، رنگریزی لیف هیدرولیز شده با رنگهای اسیدی و بازی حاکی از عدم جذب این دسته رنگها روی لیف هیدرولیز شده است.

واژه‌های کلیدی: الیاف پلی استر هیدرولیز شده، لیپاز، استراز، رنگ پراکنده، سرعت رنگریزی

Key Words: hydrolyzed polyester fibers, lipase, esterase, disperse dye, rate of dyeing

## مقدمه

نشانده. بنابراین، رنگریزی پلی استر به کمک این مواد رنگرا را می‌توان به سه روش انجام داد که عبارتند از: استفاده از حامل، تحت فشار و تشیت گرمایی.

امروزه، استفاده از آنزیمها در صنایع نساجی بسیار متداول است. کاربرد آنزیمها در صنعت نه تنها از جنبه مسائل زیست محیطی بلکه از نظر اقتصادی نیز نسبت به مواد شیمیایی با آثار مشابه برتری دارد [۱]. بسیاری از این ترکیبات در عملیات رنگریزی و تکمیل به عنوان یک ماده کمکی عمل می‌کنند و باعث افزایش سرعت و میزان جذب رنگ می‌شوند، مثلا استفاده از آنزیم پروتئاز در رنگریزی پشم [۲] یا استفاده از آنزیم سلولاز در سفیدگری و پخت پنبه [۳]. به همین

الیاف پلی استر اصلاح نشده قابلیت رنگریزی با رنگهای پراکنده را دارند. این دسته رنگها مهمترین مواد رنگریزی‌اند که با محدوده وسیعی از قامها همراه با قدرت پوشانندگی خوب و ثباتهای مناسب روی الیاف پلی استر بکار می‌روند. اگرچه این مواد سرعت نفوذ کمی در پلی استر دارند، اما دارای میل ترکیبی زیادی نسبت به این لیف‌اند. با افزایش دما تا  $130^{\circ}\text{C}$  یا استفاده از شتاب‌دهنده‌ها و حاملها در حالت جوش سرعت رنگریزی را می‌توان تا حد مناسبی افزایش داد. به علاوه، می‌توان رنگهای پراکنده را در شرایط گرمایی خشک نیز روی الیاف پلی استر

\* مسئول مکاتبات، یام‌نگار: Khalili316@yahoo.com

نام تجاری	شرکت سازنده	نام عمومی (CI)	مواد مصرفی
Serilen Blue BGS	YCL	آبی پراکنده ۷۳	رنگ پراکنده
Acid Red AV	Yohaou	قرمز اسیدی ۸۸	رنگ اسیدی
Malakhit Green	Yohaou	سبز بازی ۴	رنگ بازی
Tanavol (Cone)	Tanatex	—	حامل

## تجربی

## مواد

در این پژوهش کلیه آزمایشها روی پارچه ۱۰۰ درصد پلی استر با شرایط ذکر شده در جدول ۱ به عنوان بستر انجام شده است. نمونه‌های پلی استری در شرایط مندرج در جدول ۲ هیدرولیز شده‌اند. برای رنگرزی از رنگهای پراکنده و برای بررسی میزان جذب رنگهای یونی از دسته مواد رنگرزی و مواد تعاونی جدول ۳ استفاده شده است.

## دستگاهها

برای هیدرولیز آنزیمی و رنگرزی از دستگاه پلی مت مدل آهیا ۱۰۰۰ و طیف نورسنج انعکاسی تکس فلش استفاده شد.

## روشها

## انتخاب نمونه‌ها

برای بررسی اثر رنگرزی نمونه‌هایی انتخاب شدند که در قسمت اول پژوهش مناسبترین شرایط و خواص فیزیکی را دارا بودند.

## اثر آنزیم بر سرعت رنگرزی

اثر غلظت آنزیم بر سرعت رنگرزی: در این قسمت نمونه‌هایی را که در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  و زمان ۳۰ دقیقه با غلظتهای ۰، ۱، ۵، ۱۰ و ۵۰ g/L هیدرولیز شده بودند با رنگ پراکنده آبی ۷۳ در شرایط آمده در جدول ۴ به مدت یک ساعت در حالت جوش رنگرزی شدند و در زمانهای ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه از حمام رنگرزی نمونه‌گیری شد و انعکاس از نمونه‌ها به کمک طیف نورسنج انعکاسی

## جدول ۴- شرایط رنگرزی نمونه‌ها در بررسی سرعت رنگرزی

مقدار رنگ	نسبت مایع به کالا	وزن نمونه‌ها (g)	دمای رنگرزی ( $^{\circ}\text{C}$ )	زمان رنگرزی (دقیقه)
۱٪	۴۰:۱	۱ (نمونه ۶)	۱۰۰	۶۰

جدول ۱- ویژگیهای پارچه پلی استر استفاده شده به عنوان بستر.

نوع بافت	تراکم در (cm)		سرزه T
	پود	نار	
	۳۰	۳۰	۱۲۱

دلیل استفاده از آنزیمها در صنعت نساجی رشد روزافزونی پیدا کرده است. از روشهایی که در این دهه مورد بررسی و تحقیق قرار گرفته است، استفاده از آنزیم لیپاز برای هیدرولیز پلی استر است [۷-۴].

لیپازها گروهی از هیدرولازها هستند که قابلیت هیدرولیز اسیدهای چرب و استرهای کربوکسیلیک را دارند. دسته‌ای از آنزیمهای لیپاز می‌توانند در هیدرولیز تعداد زیادی از استرهای کربوکسیلیک که فاقد بارند، نقش کاتالیزوری داشته باشند. به این دسته از آنزیمها استرازاها می‌گویند. گونه‌ای از استرازاها موسوم به استرازهای -آ (A-esterase) می‌توانند سبب شکسته شدن پیوندهای استری مواد آروماتیک مانند فیل استات شوند. بنابراین، به آنها آریل استرازاها (EC: ۳.۱.۱.۲) می‌گویند [۱۰-۸]. این آنزیمها می‌توانند پیوندهای استری موجود در پلی استر را نیز هیدرولیز کنند [۴]. در پژوهشهایی که تاکنون در زمینه هیدرولیز لیپولیتی پلی استر انجام شده است، به زیست تخریب پلی استر، کولیمیرهای دارای پلی استر و مخلوطهای دارای پلی استر توجه شده است [۷-۵] و تنها در یک مورد [۴] از هیدرولیز آنزیمی برای بهبود خواص ترشوندگی و قابلیت جذب پارچه پلی استر استفاده شده است.

در قسمت اول این پژوهش خواص فیزیکی پلی استر هیدرولیز شده به کمک آنزیم لیپاز بررسی شده است و نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که هیدرولیز آنزیمی پلی استر سبب بهبود جذب رطوبت پارچه‌های پلی استر می‌شود. این عمل در دماهای پایین و زمانهای کوتاه انجام می‌گیرد و بزرگ بودن مولکولهای آنزیم و ساختار فشرده پلی استر باعث می‌شود تا هیدرولیز به سطح پارچه محدود گردد، بنابراین تغییرات وزن، ضخامت و استحکام ناچیز است. این دلایل می‌تواند سبب برتری هیدرولیز آنزیمی به هیدرولیز قلیایی شود [۱۱]. در این قسمت اثر هیدرولیز بر رفتار رنگرزی پلی استر بررسی می‌شود.

## جدول ۲- شرایط هیدرولیز

غلظت آنزیم (g/L)	دما ( $^{\circ}\text{C}$ )	زمان واکنش (min)	pH	نسبت حجم محلول به وزن کالا (L:R)
۱۰، ۵، ۱، ۰/۵، ۰/۱	۵۵، ۴۰، ۲۵	۱۵، ۳۰، ۴۵	۸، ۸/۵	۱۰:۱

جدول ۶- شرایط رنگرزی تحت فشار.

میزان رنگ	استیک اسید	پراکنده‌کننده	وزن نمونه	نسبت حجم
۱٪	۱٪ (mL)	۱۰٪ (mL)	(g)	مایع به وزن کالا
۱٪	۱/۵	۱/۵	۵	۴۰:۱

شده در جدول ۶ و شکل ۲ تحت فشار رنگرزی شدند.

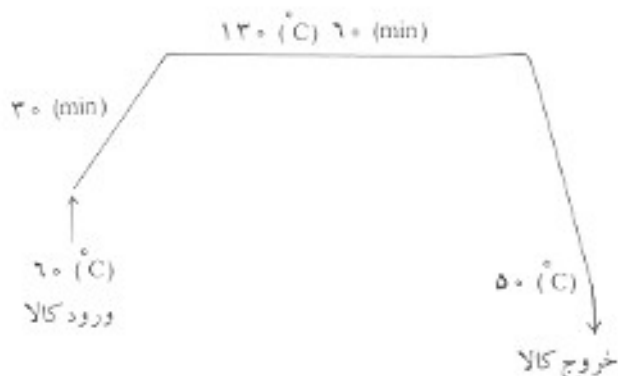
میزان جذب رنگ در تعادل: در این روش نمونه‌های هیدرولیز آنزیمی شده به مدت ۲۴ ساعت در شرایط رنگرزی جدول ۴ رنگرزی شده و میزان تابع K/S منسوج رنگ شده محاسبه شده است. اختلاف رنگ نمونه شاهد (نمونه هیدرولیز نشده) با نمونه‌های هیدرولیز شده از فرمول اختلاف رنگ CIELAB زیر منبع نوری D۶۵ و مشاهده‌کننده استاندارد CIE بر اساس معادله ۲ محاسبه شده است:

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (2)$$

رنگرزی پلی‌استر آنزیمی شده با رنگهای غیرپراکنده: با توجه به نتایج بدست آمده در قسمت اول پژوهش مبنی بر افزایش جذب رطوبت الیاف و وجود آمدن گروه‌های یونی در پلی‌استر هیدرولیز شده براساس نتایج FTIR [۱۱] میزان جذب رنگهای اسیدی و بازی در الیاف هیدرولیز شده بررسی و میزان جذب رنگ (ASist) از معادله شماره ۳ محاسبه شده است [۱۲]:

$$\%ASist = \frac{(K/S)_t - (K/S)_u}{(K/S)_u} \cdot 100 \quad (3)$$

که در آن  $(K/S)_t$  میزان جذب رنگ نمونه هیدرولیز شده و  $(K/S)_u$  میزان جذب رنگ نمونه شاهد است.



شکل ۲- نمودار رنگرزی پلی‌استر تحت فشار.

جدول ۵- شرایط رنگرزی به کمک حامل.

مقدار پراکنده‌کننده	حامل	استیک اسید	وزن نمونه	نسبت حجم
۱۰٪ (mL)	۱۰٪ (mL)	۱٪ (mL)	(g)	مایع به وزن کالا
۱/۵	۱	۱/۵	۵	۳۰:۱

اندازه‌گیری گردید. میزان تابع K/S منسوج رنگ شده در طول موج مینیمم انعکاس (ماکسیم جذب) از معادله ۱ بدست آمده است:

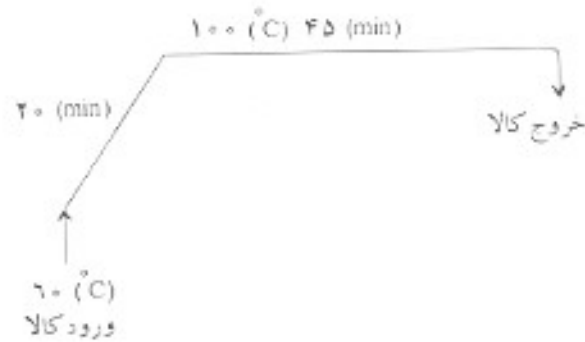
$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

اثر دمای هیدرولیز بر سرعت رنگرزی: در این روش نمونه‌هایی را که با غلظت ۰/۵ g/L در دماهای ۲۵، ۴۰ و ۵۵°C هیدرولیز شده بودند، در شرایط آمده در جدول ۴ رنگرزی و میزان تابع K/S منسوج رنگ شده محاسبه شده است.

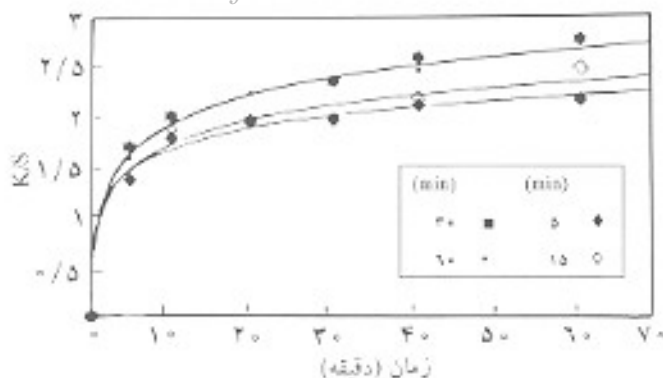
اثر زمان هیدرولیز بر سرعت رنگرزی: در این روش نمونه‌هایی را که در دمای ۴۰°C با غلظت ۰/۵ g/L در زمانهای ۵، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه هیدرولیز شده بودند در شرایط آمده در جدول ۴ رنگرزی و میزان تابع K/S منسوج رنگ شده محاسبه شده است.

اثر هیدرولیز بر میزان جذب رنگ پراکنده رنگرزی نمونه‌ها به کمک حامل: نمونه‌های هیدرولیز آنزیمی شده به کمک حامل طبق شرایط آمده در جدول ۵ (با دما و زمان مناسب در غلظت‌های مختلف) و شکل ۱ رنگرزی شدند و میزان تابع K/S منسوج رنگ شده محاسبه شده است.

رنگرزی نمونه‌ها تحت فشار: نمونه‌های هیدرولیز آنزیمی شده با دما و زمان مناسب در غلظت‌های مختلف با روش یاد شده طبق شرایط درج



شکل ۱- نمودار رنگرزی پلی‌استر به کمک حامل.



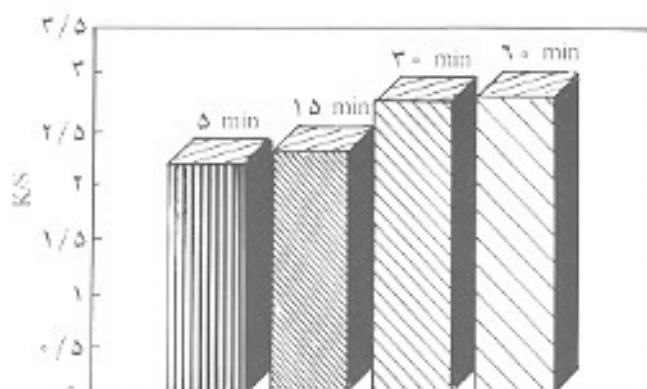
شکل ۸- اثر زمان هیدرولیز بر سرعت رنگ‌گری.

نتایج بدست آمده از شکل ۱۱ نیز مبین این مطلب است که با افزایش دما به  $130^{\circ}\text{C}$  دیگر عاملی چون تخلخل سطحی، که درصد آن کم است، مطرح نمی‌شود و در میزان جذب رنگ نهایی اثری ندارد. در نهایت می‌توان گفت که هیدرولیز آنزیمی با لیپاز که روی پلی‌استر انجام می‌شود، در میزان جذب رنگ به روشهای متعارف و مناسب رنگ‌گری این لیپاز بی‌اثر بوده و خود نیز نمی‌تواند به عنوان یک عامل کمی همچون حامل یا بک ماده تعاونی مانند آنزیم پروتواز در رنگ‌گری پشم [۱۲] مطرح شود.

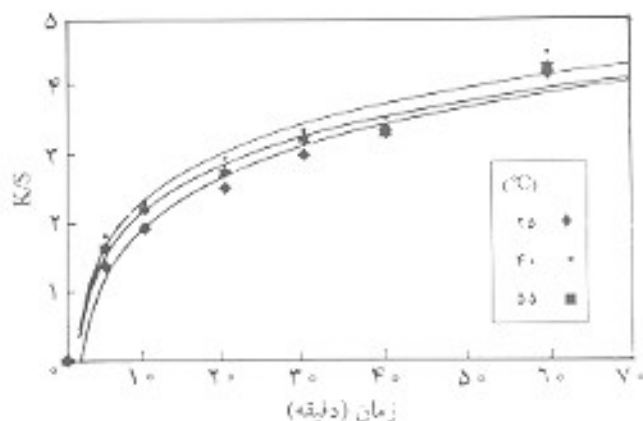
#### میزان جذب رنگ در تعادل

از نتایج بدست آمده در جدول ۸ مشاهده می‌شود که میزان اختلاف رنگ ( $\Delta E$ ) بین نمونه شاهد و نمونه‌های هیدرولیز شده آنزیمی مفادیر  $2 \leq \Delta E$  است.

این نتایج نشان دهنده آن است که هیدرولیز آنزیمی پلی‌استر خواصی در لیف از نظر فیزیکی و شیمیایی ایجاد می‌کند که در میزان جذب رنگ نهایی حتی در تعادل رنگ‌گری بی‌اثر است. اثر منفی نیز



شکل ۹- اثر زمان هیدرولیز بر میزان جذب رنگ.

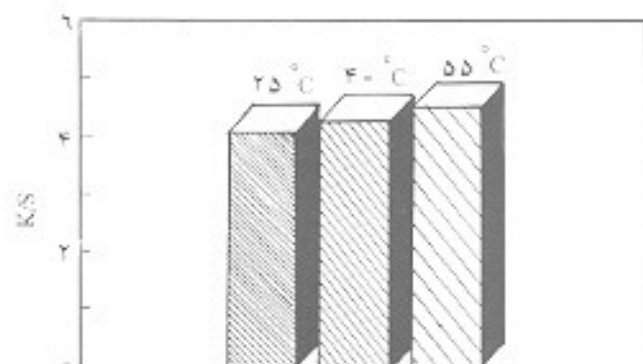


شکل ۶- اثر دمای هیدرولیز بر سرعت رنگ‌گری.

می‌توان تخلخل سطحی را افزایش داد و شرایط حادتر هیدرولیز از نظر دمایی، زمانی و غیره می‌تواند باعث کاهش آثار مثبت لیپاز گردد [۱۱]. نتایج گرفته شده در مراحل بعدی پژوهش می‌تواند رهنمونی برای درک بهتر و مقایسه مناسبتر روشها باشد.

#### رنگ‌گری نمونه‌ها به کمک حامل و تحت فشار

از نتایج بدست آمده در شکل ۱۰ می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که هیدرولیز آنزیمی در افزایش جذب رنگ اثری ندارد. در مقایسه این نتایج با روشهای رنگ‌گری که در قسمت سرعت مطرح شد (حمام رنگ‌گری فقط شامل آب و رنگ بود و عامل کمکی مانند حامل وجود نداشت)، افزایش میزان جذب و سرعت رنگ‌گری به افزایش تخلخل سطحی نسبت داده می‌شود. اما، در این قسمت عاملی چون حامل مطرح است که یکی از وظایف آن متورم کردن لیف پلی‌استر در حمام رنگ‌گری است. خلل و فرج سطحی نقش عمده‌ای در میزان جذب رنگ نهایی لیف ندارد و علاوه بر آن این میزان هیدرولیز سطحی در حدی نیست که بتواند جایگزین عاملی همچون حامل در جذب رنگ گردد.



شکل ۷- اثر دمای هیدرولیز بر میزان جذب رنگ.

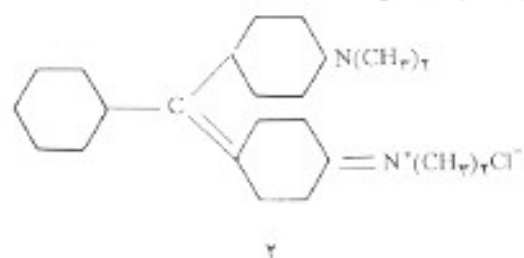
جدول ۸- بررسی اختلاف رنگ نمونه‌ها (Archived SID.ir)

نمونه‌های عمل‌آوری شده با غلظت‌های مختلف (g/l)	اختلاف رنگ نمونه‌ها ΔE
۰/۱	۱/۵۵۵
۰/۵	۱/۸۶۱۲
۱	۲/۱

یک رنگ یکساخت شده اسیدی، جذب داشته است که می‌توان آن را با توجه به کوچک بودن ساختار شیمیایی رنگ، به جذب سطحی در سطح لیف هیدرولیز شده نسبت به لیف عمل‌آوری نشده نسبت داد.

#### رنگ بازی

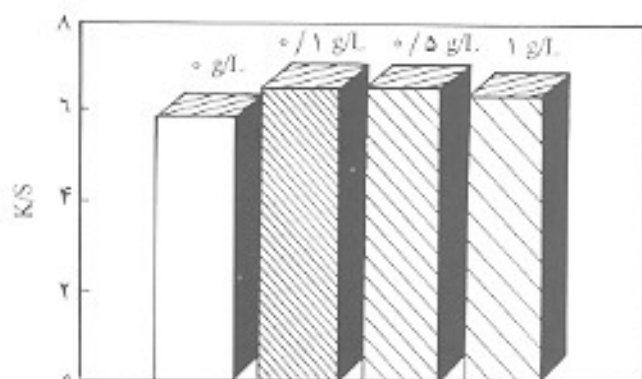
میزان جذب رنگ سبز بازی ۴ C.I. با ساختار شیمیایی ۲ روی پلی‌استر هیدرولیز شده ۰/۷ درصد و بسیار ناچیز بوده و همین میزان جذب نیز مربوط به جذب سطحی است.



بنابراین، در مورد جذب رنگ‌های یونی (اسیدی و بازی) روی پلی‌استر هیدرولیز شده آنزیمی، بطور کلی می‌توان گفت که جذب انجام نمی‌شود و گروه‌های یونی بوجود آمده، که به وسیله طیف‌سنجی FTIR بررسی شده است [۱۱] بسیار محدودند و در حد جذب رنگ‌های یونی و تغییر در خواص جذب رنگ پلی‌استر نیست و صرفاً وجود این گروه‌ها در حد محدود و سطحی تاییدی بر هیدرولیز آنزیمی است. از آنجایی که در میزان جذب رنگ‌های یونی و تغییر خواص رنگ‌گری لیف آنزیم و فشرده پلی‌استر بی‌تأثیرند.

#### نتیجه‌گیری

هیدرولیز آنزیمی لیپاز روی پلی‌استر بر جذب رنگ اثر ندارد و باعث افزایش آن نمی‌شود. از آنجا که عملیات آنزیمی صرفاً به سطح لیف محدود می‌گردد، هیدرولیز باعث افزایش سرعت جذب در سطح لیف می‌شود. با توجه به اینکه رنگ‌گری پلی‌استر با رنگ‌های پراکنده



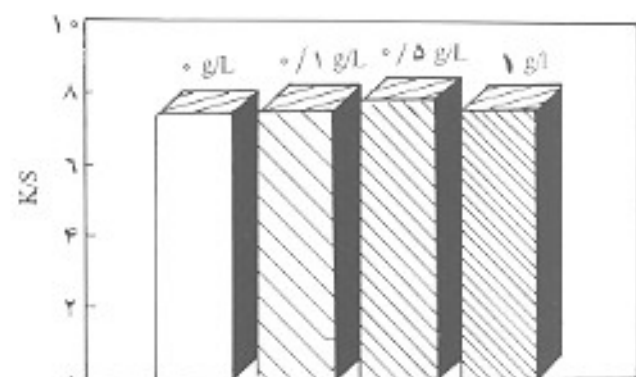
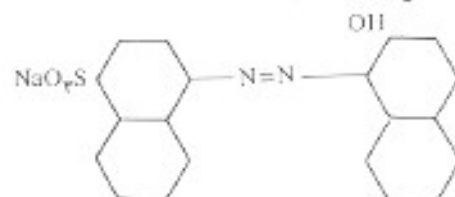
شکل ۱۰- میزان جذب رنگ نمونه‌های رنگ‌گری شده به کمک حامل.

ندارد و جذب رنگ را کاهش نمی‌دهد.

میزان جذب رنگ‌های یونی به وسیله پلی‌استر هیدرولیز شده از نتایج بدست آمده در جدول ۹ می‌توان میزان جذب رنگ‌های اسیدی و بازی را روی پلی‌استر هیدرولیز شده مشاهده کرد.

#### رنگ اسیدی

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، رنگ قرمز اسیدی ۸۸ C.I. با ساختار شیمیایی ۱ به میزان ۲/۸ درصد در شرایط رنگ‌گری



شکل ۱۱- میزان جذب رنگ نمونه‌های رنگ‌گری شده تحت فشار.

4. Hishe Y. L. and Cram L. A.; *Text. Res. J.*; **68**, 5, 311-9, 1998.
5. Nagata M.; *Marcomol. Rapid. Commun.*; **17**, 8, 583-7, 1996.
6. Twamoto A. and Tokianla Y.; *Polym. Deg. Stab.*; **45**, 2, 205-13, 1994.
7. Ealter T., Augusta J., Muller R. J., Widdecke H., and Klein J.; *Enzyme Microb. Tech.*; **17**, 3, 218-24, 1995.
8. Krisch K., Carbonylic Ester Hydrolases; *The Enzymes*; Boyer P.D.(Ed.), V, 43-69, Academic, New York, 1971.
9. Bier M.; *Lipases in Methods in Enzymology*; Colowick S.P. and Kaplan N.O.(Eds.), I, 627-42, Academic, New York, 1995.
10. Reed G. and Underkofler L.A., Lipase; *Food Science and Technology*, 157-75, Academic, New York, 1996.
- 11 - خدایمی اکبر، خلیلی هاله، مرشد محمد، در حال چاپ در مجله امیرکبیر.
12. Cameron B. A. and Pailthorpe M. T.; Dyeing Properties of Sulfamic Acid-Treated Wool; *JSDC*; **103**, 260-57, July/August 1987.
13. Ariva, Alsina J.M. and Prieto R.; *JSDC*; **115**, 125-29, 1999.

جدول ۹ - میزان جذب رنگهای اسیدی و بازی روی پلی‌استر هیدرولیز شده.

رنگ مصرفی	Asist (%)
قرمز اسیدی C.I. ۸۸	۲ / ۸
سبز بازی C.I. ۴	۰ / ۷

شامل روشهای استفاده از حامل، تحت فشار و تثبیت گرمایی است، این هیدرولیز سطحی لیف بر میزان جذب رنگ نهایی بی‌اثر است. در مورد جذب رنگهای یونی نیز تغییرات ساختار شیمیایی پلی‌استر در حدی نبوده است که به جذب این دسته رنگها و تغییر در خواص رنگ پذیری لیف کمک کند.

بنابراین، نتیجه‌گیری نهایی این است که هیدرولیز آنزیمی پلی‌استر تاثیر مثبت یا منفی بر رنگرزی پلی‌استر ندارد و در میزان جذب رنگ بی‌اثر است و از این نظر نیز بر هیدرولیز قلبایی برتری دارد.

## مراجع

- ۱ - خدایمی اکبر، مرشد محمد و همکاران، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال یازدهم، شماره ۳۹، صفحه ۲۳، ۱۳۷۷.
2. *Translation of Melliland Textile Bericht*, 72, 934, 1991.
- ۳ - خدایمی اکبر، امیرشاهی سید حسین، نورالدین مهرخ، مجله امیرکبیر، سال دهم، شماره ۴۰، صفحه ۳۳، ۱۳۷۸.