

مروری بر حلالهای سلولز برای تولید الیاف بشر ساخته

A Review of Cellulose Solvents for Man-Made Fiber Production

مهدی نوری ، محمد حقیقت کیش
دانشگاه صنعتی امیرکبیر ، دانشکده مهندسی نساجی
دریافت: ۷۳/۳/۱ ، پذیرش: ۷۳/۷/۵

چکیده

در صنایع تولید الیاف بشر ساخته، موضوع حلال مناسب برای سلولز همواره از اهمیت خاصی برخوردار بوده است. تلاش پیگیر و مداوم برای یافتن حلالی که از نظر فنی و اقتصادی مطلوب باشد از حدود دو قرن پیش شروع شده است و همچنان ادامه دارد. این مقاله، مروری کوتاه و اجمالی بر موضوع حلالهای سلولز برای تولید الیاف بازیافتی دارد. به علاوه، نتیجه مطالعات پژوهشگران در این زمینه مورد بحث قرار می‌گیرد. در ضمن برای نشان دادن قابلیت حلال، خواص فیزیکی الیاف تولیدی از آن با هم مقایسه می‌شود. با اینکه تحولات شگرفی در ارائه حلالهای جدید ملاحظه می‌شود و الیاف حاصل از حلالهای جدید ویژگیهای مناسبی دارند، ولی به نظر می‌رسد که تحقیقات برای دستیابی به فرایندی ساده و فاقد مسائل زیست محیطی همچنان باید ادامه یابد.

واژه‌های کلیدی: سلولز، حلال، ریسندگی، ویسکوز، الیاف

Key Words : cellulose, solvent, spinning, viscose, fibers

مقدمه

سلولز که یکی از پلیمرهای فراوان طبیعی است، در قرن نوزدهم میلادی برای تولید اولین انواع الیاف بشر ساخته مورد استفاده قرار گرفت [۱-۵]. سلولز یک منبع طبیعی در تهیه الیاف بشر ساخته است و هم اکنون حدود نیمی از این الیاف در جهان از سلولز تولید می‌شوند. قابل توجه است که همان ابتدای ظهور الیاف سلولزی موضوع انحلال پذیری سلولز مورد توجه بسیاری از محققان بوده است و این تلاش برای یافتن حلالی مناسب هنوز ادامه دارد.

در این مقاله، ابتدا منابع و ماهیت سلولز مورد بحث قرار می‌گیرد. در قسمت دوم، روشهای معمول تولید الیاف از این منبع و اشکالات آن بررسی می‌شود. سپس، ضمن اشاره به حلالهای مختلف

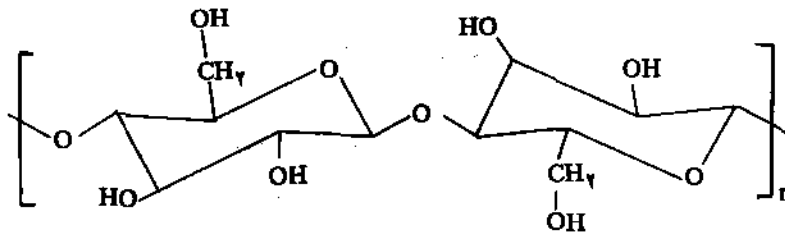
سلولز، خواص برخی از انواع الیاف تولیدی مقایسه و نتایج تفسیر می‌شود.

بحث

در این بخش منابع و ساختار شیمیایی سلولز، الیاف سلولزی، حلالهای سلولز و تولید الیاف از حلالهای مختلف مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرند.

منابع و ساختار شیمیایی سلولز

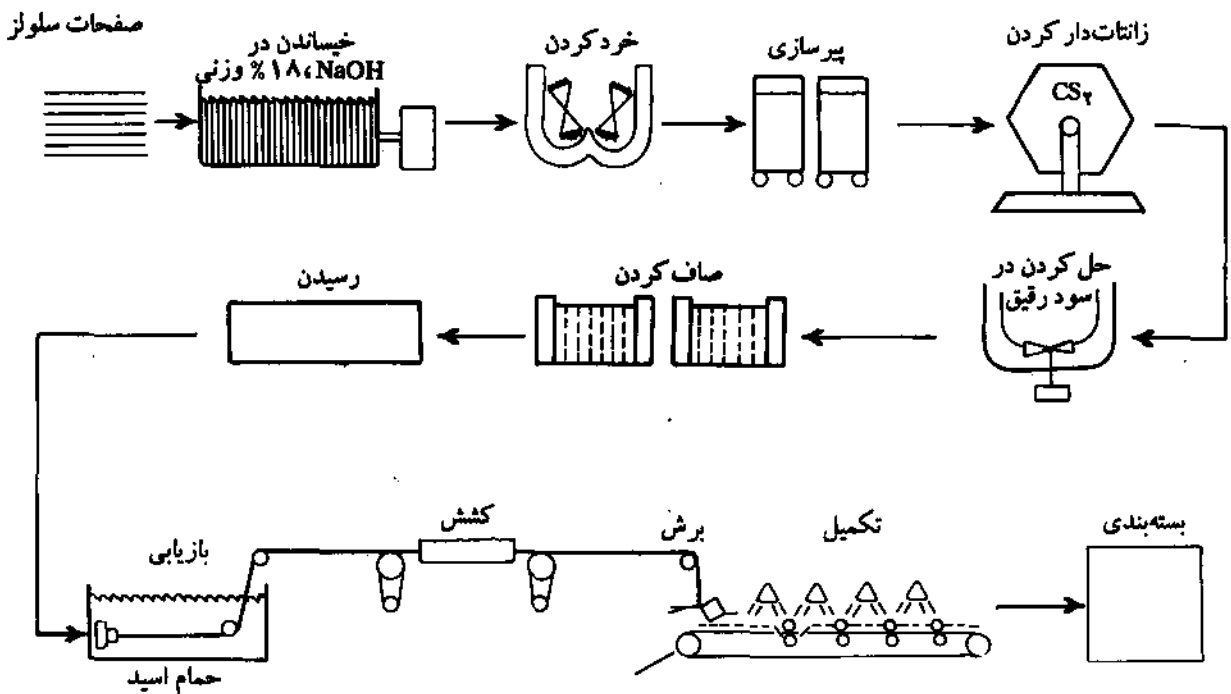
گیاهان منشأ اصلی سلولزند و چوب و خرده‌های پنبه (cotton linters)



شکل ۱- ساختار شیمیایی سلولز [۲].

هیدروژنی است [۲]. ساختار شیمیایی سلولز در شکل ۱ نشان داده شده است. درجه پلیمر شدن (DP) سلولز طبیعی حدود ۱۴۰۰۰ است، ولی اغلب عملیات خالص‌سازی آن را تا ۲۵۰۰ کاهش می‌دهد [۲]. سلولز در طبیعت به صورت ۱۰۰٪ خالص وجود ندارد و همواره مواد دیگری مانند پکتینها، همی سلولز، پروتئین و لیگنین با آن همراه است. این گونه ناخالصیهای سلولز مورد بحث پژوهشگران قرار گرفته است [۲]. برای استفاده از سلولز در صنایع مختلف، به ویژه تولید الیاف، ابتدا باید ناخالصیهای آن را جدا کرد.

منابع عمده سلولز برای مصارف صنعتی هستند [۱]. شناخت فرمول شیمیایی سلولز مورد توجه بسیاری از پژوهشگران بوده است [۲]. اولین بار بیان [۲] ملاحظه کرد که سلولهای اغلب گیاهان خواص مشابهی دارند. از این رو این مواد راه که سالانه در حد میلیونها تن توسط عمل فوتوستتر در طبیعت تولید می‌شوند، سلولز نام نهاد. نام شیمیایی سلولز پلی ۱ و ۴، D-گلوکز است. ساختار شیمیایی آن روبانی شکل است و این حالت مناسب برای تشکیل لیفچه از راه نزدیک شدن مولکولها بهم و ایجاد پیوندهای



شکل ۲- مراحل مختلف تولید الیاف ویسکوز [۴].

الیاف سلولزی

مهمترین کاربرد سلولز در صنایع نساجی اختصاص به تولید الیاف سلولزی نظیر ویسکوز ریون، مس - آمونیوم ریون دی استات و تری استات دارد.

تولید الیاف سلولزی بازیافتی از سال ۱۸۸۵، بعد از ثبت اختراع تولید الیاف ابریشم مصنوعی توسط شاردونت فرانسوی (الیاف شاردونت) آغاز شد [۳]. امروزه، دو فرایند اصلی مس - آمونیوم و ویسکوز برای تولید الیاف سلولزی بازیافتی مورد استفاده قرار می گیرند. در هر کدام از این فرایندها از روشهای خاصی برای حل کردن سلولز استفاده می شود.

امروزه برای تهیه الیاف سلولزی بازیافتی از فرایند ویسکوز به طور وسیعی استفاده می شود [۵-۱، ۳]. تهیه الیاف ویسکوز در سه مرحله مهم انجام می گیرد:

- تهیه محلول ریسندگی یا تهیه محلول ویسکوز،
- ریسندگی و تولید رشته ها،
- عملیات تکمیلی روی رشته ها.

شکل ۲ مراحل فرایند ویسکوز را به طور خلاصه نشان می دهد. مراحل تهیه محلول ویسکوز و ریسندگی آن عبارتند از: خیساندن، خرد کردن، پیرسازی، زانتات دار کردن، حل کردن، رسیدن (ripening)

و رسیدن. در این روش سلولز زانتات (cellulose xanthate) به صورت محلولی در می آید که در مرحله رسیدن، سلولز آن به شکل تار بازیابی می شود.

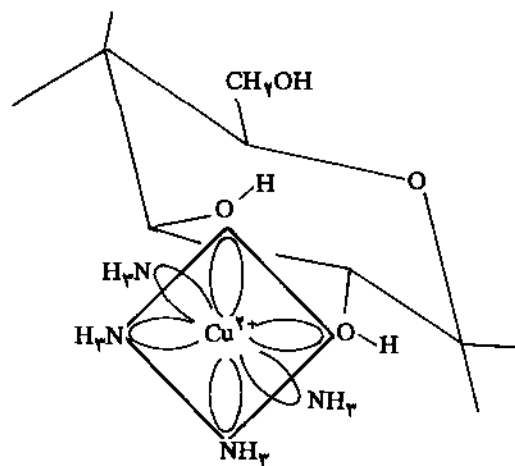
امروزه، انواع الیاف سلولزی از جمله الیاف ریونی تولید می شوند که ضریب کشسانی زیاد در حالت تر، HWM (high wet modulus)، دارند. برخی از پیشرفتهایی که در این زمینه صورت گرفته، موضوع مورد بحث این مقاله است [۶]. در اساس قسمت بزرگی از الیاف ریون توسط فرایند ویسکوز تهیه می شوند، ولی فرایند مس - آمونیوم نیز مزایایی دارد [۳]. مراحل تولید الیاف از طریق فرایند مس - آمونیوم عبارتند از: حل کردن، ریسندگی و کشش.

ابتدا در سال ۱۸۴۷ گزارش شد که محلولی از یون مس، آمونیاک و یک باز می تواند سلولز را حل کند. این محلول به نام واکنشگر شوایتر معروف است. حل شدن سلولز در این محلول در اثر ایجاد کمپلکس و تشکیل پیوند بین اوربیتالهای خالی یون مس و گروههای هیدروکسیل کربن شماره ۲ و ۳ در سلولز است (شکل ۳). معمولاً برای واکنش بهتر سلولز با $Cu(NH_3)_4^{+2}$ مقداری سود به محیط افزوده می شود. پس از حل شدن سلولز در این محلول و تنظیم غلظت سلولز تا حد ۹ تا ۱۰٪ ریسندگی آغاز می شود.

در اغلب فرایندهایی که از چند سال پیش توسعه یافته اند، توجه کمی به مسائل زیست محیطی شده است. فرایند مس - آمونیوم و ویسکوز نیاز به مقدار زیادی آب دارد. برای مثال به ازای هر کیلو الیاف ۷۵۰-۴۲۰ لیتر آب برای تولید مستقیم لازم است و ۱۰-۸ برابر این مقدار آب برای راحتی کار مورد نیاز است [۳]. آلودگی هوا توسط گازهای فراری که در فرایند ویسکوز تولید می شوند، مسئله قابل توجهی است.

در فرایند مس - آمونیوم حدود ۴۰ kg مس و ۸۰ kg آمونیاک به ازای هر صد کیلوگرم الیاف مصرف می شود. این مقدار آمونیاک و مس باید بازیابی شوند که جداسازی این مقدار ماده از حدود ۴۰,۰۰۰ لیتر آب، که برای تولید این الیاف لازم است، کار دشواری است. مس می تواند به وسیله ستونهای دارای رزینهای تبادل یونی و رسوبگیری بعدی جدا شود که هزینه زیادی در بر دارد. مسئله بازیابی آمونیاک مشکلتر است، چون غلظت آمونیاک در پساب به دست آمده بسیار کم است و جداسازی آن در فشار جو بازده کمی دارد. برای جداسازی در فشارهای بالاتر نیز سرمایه گذاری بیشتری مورد نیاز است.

در فرایند ویسکوز پساب کارخانه دارای مقدار زیادی سدیم سولفات است که بخشی از آن بازیابی شده و بخش عمده آن نیز به فاضلاب وارد می شود. فرایند ویسکوز همچنین نیازمند راه حلی برای مشکل گازهای H_2S و CS_2 در هواست. جداسازی مقدار کمی از این



شکل ۳- کمپلکس ایجاد شده بین گروههای هیدروکسیل سلولز و واکنشگر شوایتر [۴]

جدول ۱ - تقسیم‌بندی حلال‌های مختلف شناخته شده برای سلولز [۷].

مسائل مهم حلال	انواع حلالها	گروه حلال	
خرده‌های غیر محلول، بازیابی حلال و تخریب پلیمر تولید الیاف نامناسب و غلظت زیاد نمک	اسیدهای سولفوریک، فسفریک، نیتریک، کلریدریک و تری فلئورواستیک کلسیم نیوسیانات و روی کلرید	اسیدهای پروتون‌دار	سلولز به عنوان باز
دمای بالا، فشار زیاد برای محلول سازی، تخریب پلیمر و سمی بودن حلال محلول‌سازی ناقص و ناپایداری حلال	پتاسیم هیدروکسید و هیدرازین بازهای تریتون، آمینها، آمین اکسید و DMSO/MeNH _۲	بازهای معدنی بازهای آلی	سلولز به عنوان اسید
بازیابی حلال، کیفیت پایین الیاف تولیدی و تخریب پلیمر دمای بالا، محدوده کوچک DP در محلول‌سازی	Cuen، Cuam، کادوکسن و نیوکسن بیس (β-γ-دی هیدروکسی پروپیل دی سولفید)	کمپلکسهای معدنی کمپلکسهای آلی	کمپلکسها
بازیابی حلال، تخریب پلیمر و محلول‌سازی	زانتات، DMSO/N _۲ O _۴ ، سولولز فرمات و DMSO/p-F	مشقات سلولز	

حجم که به آن چگالی انرژی همجسی (cohesive energy density) نیز گفته می‌شود. غالباً از این پارامتر برای تعیین قابلیت انحلال پلیمرهای بی‌شکل در حلال‌های ناقصی استفاده می‌شود. برای پلیمرهای بلوری ابتدا باید انرژی لازم برای ذوب بلورها فراهم شود. در برخی پلیمرها به کمک گرما می‌توان بر نیروهای موجود در مناطق بلوری غلبه کرد و بدین ترتیب پلیمر ذوب شده به آسانی در حلال‌های دارای دمای جوش و پارامتر انحلال‌پذیری مناسب حل می‌شود. در سلولز نیروهای بین مولکولی که از پیوندهای هیدروژنی حاصل می‌شود به حدی است که از ذوب شدن پلیمر قبل از تخریب آن جلوگیری می‌کند. بنابراین با گرما دادن نمی‌توان نیروهای بین مولکولی در مناطق بلوری را از بین برد و باید به دنبال حلال‌هایی بود که بتوانند بر این نیروها غلبه کنند. در عمل مواد متفاوت به روش‌های مختلفی سلولز را حل می‌کنند.

طبق تقسیم‌بندی مناسبی که در سال ۱۹۸۰ توسط تورباک انجام گرفت [۸، ۹] حلال‌های سلولز بر اساس نوع فعالیت گروه هیدروکسیل سلولز در چهار دسته مختلف قرار می‌گیرند.

انواع حلال‌های موجود و جای آنها در این تقسیم‌بندی در جدول ۱ نشان داده شده است

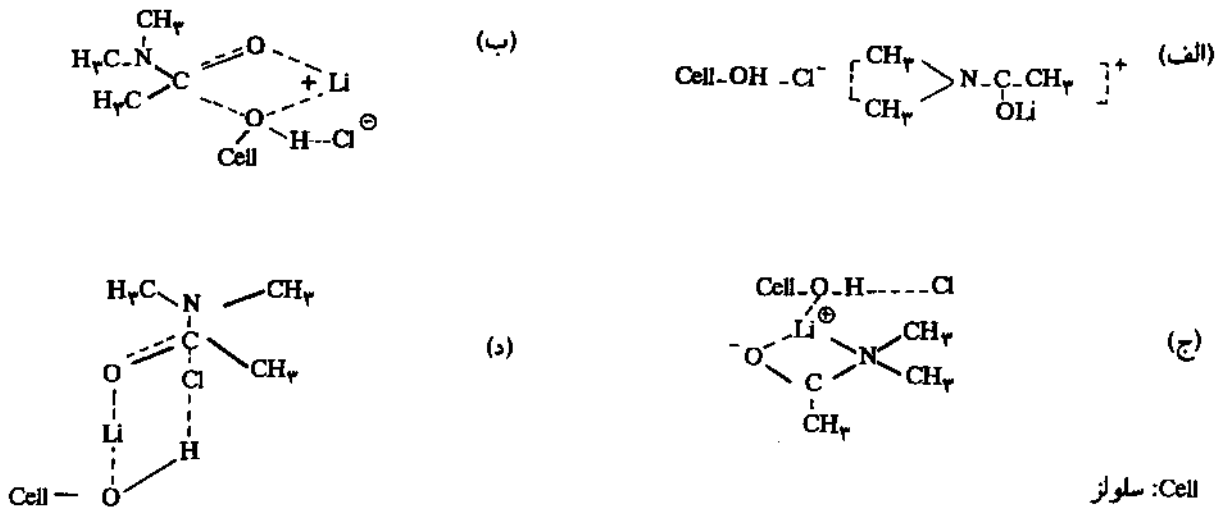
سلولز به عنوان باز طبق جدول در نخستین گروه حلال‌ها، سلولز نقش یک باز را دارد

سواد از حدود $10^5 - 10^3$ m³/min هوا یک مسئله مشکل مهندسی است. وجود H_۲S در هوای خروجی، جداسازی CS_۲ را مشکل می‌سازد. زیرا H_۲S روی کربن فعال (که صافی جداسازی است) سولفوریک‌اسید تولید می‌کند که ظرفیت جذب کربن فعال را کاهش می‌دهد [۳].

مشکل پساب، زمانگیر بودن مراحل تولید الیاف و مشکلات فنی فرایندهای موجود باعث شده است که پژوهشگران به فکر طراحی فرایندهای جدیدی برای تولید الیاف ویسکوز باشند. طی دهه‌های اخیر پژوهش‌های وسیعی برای یافتن حلالی مناسب برای سلولز شروع شده است تا در نهایت بتوان با استفاده از این حلال مناسب الیاف سلولزی بازیافتی را تولید کرد. روش تولید باید از طرفی هزینه کمتری در بر داشته باشد و از طرف دیگر مشکلات زیست محیطی ایجاد نکند. با در نظر گرفتن این مسائل حلال‌های مختلفی برای سلولز گزارش شده است.

حلال‌های سلولز

غالباً برای مشخص ساختن قابلیت حل شدن یک پلیمر در حلال از پارامتر انحلال‌پذیری θ ، استفاده می‌شود که مقدار آن برای پلیمر و حلال باید نزدیک به هم باشد تا انحلال صورت گیرد. پارامتر انحلال‌پذیری عبارت است از جذر گرمای تبخیر یا تصعید در واحد



شکل ۴ - ساختار تعدادی از کمپلکسهای پیشنهاد شده برای سلولز و LiCl/DMAC [۷].

شک در این ترکیب نقش متورم کردن سلولز را به عهده دارد [۲]. ترکیب لیتیم کلرید و دی متیل استامید (LiCl/DMAC) نیز در این دسته قرار می گیرد [۲، ۷، ۸]. برای نخستین بار در سال ۱۹۷۹ گزارش شد که محلولی از لیتیم کلرید در دی متیل استامید سلولز را حل کرده و محلول همگنی تولید می کند که در آن تخریب سلولز بسیار ناچیز است. این محلول برای حل کردن پروتئینها و پلی آمیدها کاربرد زیادی داشته است. در مقیاس آزمایشگاهی از انحلال سلولز در ترکیب LiCl/DMAC محلولی شامل ۱۵ تا ۱۷٪ سلولز حاصل شده که در آن مقدار LiCl از غلظت ۳ تا ۱۱٪ و غلظت بهینه ۵ تا ۹٪ متغیر بوده است.

انحلال پذیری سلولز در این محلول به وسیله فعالسازی اولیه سلولز توسط حلالهایی مانند آب، متانول و دی متیل استامید افزایش می یابد، به طوری که می توان محلول شفاف با غلظت ۵٪ سلولز را در عرض یک ساعت و ۶ تا ۱۵٪ سلولز را در عرض ۲۴ تا ۴۸ ساعت به دست آورد.

سرعت حل شدن با افزایش درجه پلیمر شدن سلولز کاهش می یابد، ولی با افزایش دمای مخلوط تا ۱۵۰°C می توان سرعت حل شدن را افزایش داد. این امر منجر به تخریب سلولز و تغییر رنگ محلول می شود [۷].

محلول سلولز در لیتیم کلرید و دی متیل استامید یک محلول واقعی است. در آزمایشهای انجام شده با LiCl/DMAC معلوم شد که این ترکیب می تواند در گروه حلالهای کمپلکس کننده سلولز قرار گیرد. در

[۲، ۷]. وقتی سلولز به عنوان باز عمل می کند، می تواند پروتون دار شود یا الکترونها را ناپیوندی خود را به یک اسید لوویس بدهد. اسیدهای پروتونی که مهمترین آنها اسیدهای سولفوریک، فسفریک، نیتریک، کلریدریک و تری فلوروآستیک می باشند سلولز را در یک محدوده غلظتی کوچک حل می کنند. در این میان، فسفریک اسید (۸۵٪) بهترین حلال برای خمیر چوب و پنبه است. کاربرد این گونه حلالها تخریب سلولز را به دنبال دارد [۷].

محلولهای آبی نمکهای فلزی قابلهای مختلفی برای حل کردن سلولز دارند. کاتیون موجود در این مخلوطها به عنوان یک اسید لوویس عمل می کند و نیروی محرکهای قوی برای حل کردن سلولز به وجود می آورد. محلول کلسیم تیوسیانات و روی کلرید برای تهیه محلول سلولز به کار می روند. این گونه محلولها باید غلیظ باشند، برای مثال محلول ۵/۵٪ کلسیم تیوسیانات و ۶۴٪ روی کلرید برای حل کردن سلولز مورد نیاز است.

مثال دیگر آمونیاک و آمونیوم تیوسیانات ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{SCN}$) است [۲، ۸]. معلوم شده که در آن محلول واقعی سلولز تشکیل می شود و بدین وسیله می توان تا غلظت ۱۴٪ خمیر چوب را حل کرد.

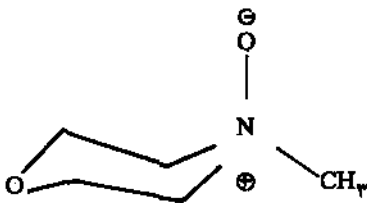
ترکیب مناسب برای حل کردن سلولز ۷۲/۱٪ تیوسیانات و ۲۶/۵٪ آمونیاک و ۱/۴٪ آب است. آب انحلال پذیری را زیادتر می کند. در این ترکیب مکانیسم انحلال بر مبنای واکنش شیمیایی و تشکیل مشتق شیمیایی نیست و همچنین معلوم شده است که آنیونهای نیترات و یدید می توانند جایگزین تیوسیانات شوند. آمونیاک بدون

N- متیل -۲- پیرولیدون (NMP) تنها حلالهایی هستند که به همراه لیتیم کلرید می‌توانند سلولز را حل کنند [۷].
 پایداری سلولز در ترکیب لیتیم کلرید و دی‌متیل استامید خوب است. اثر زمان بر گرانروی نسبی این محلول در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که تنها ۲ تا ۳ درصد از گرانروی نسبی در عرض ۲۰ روز کاهش می‌یابد و بعد از این مدت گرانروی تقریباً ثابت باقی می‌ماند که دلیلی بر پایداری و عدم تجزیه محلول در این مدت است. این ترکیب امکان تهیه طیف وسیعی از مشتقات سلولز را فراهم می‌آورد. در این میان، مشتقاتی که مصرف عمده دارند عبارت‌اند از: استرهای سلولز (به صورت الیاف، فیلمها و پوششها) و اترهای سلولز (غلیظ‌کننده‌ها).

سلولز به عنوان اسید

طبق جدول ۱ در دومین دسته حلالها، سلولز نقش یک اسید را به عهده دارد [۷، ۲]. در این دسته گروه هیدروکسیل سلولز به راحتی می‌تواند با بازهای آلی یا معدنی واکنش دهد و یک نمک انحلال‌پذیر تولید کند. در میان بازهای معدنی، مطالعات زیادی روی هیدروکسیلهای سدیم و پتاسیم و هیدرازین انجام شده است [۷]. اغلب سیستمهای قلیایی آبی به‌طور کامل مناطق نیم بلوری سلولز را از بین نمی‌برند. هیدرازین سلولز را حل می‌کند، ولی به دمایی بیشتر از ۱۶۰°C و فشار ۵ تا ۶ اتمسفر نیاز دارد.

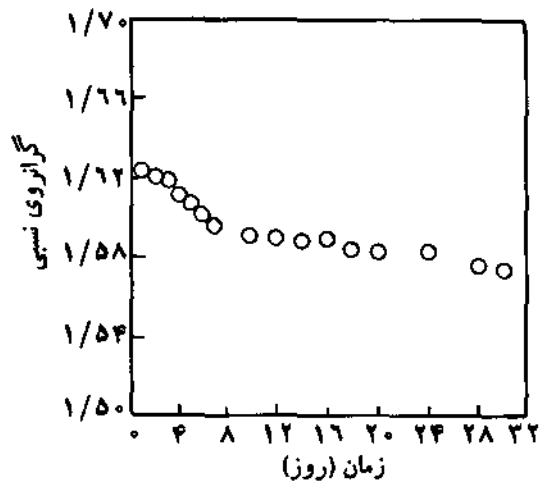
هیدروکسیدهای آمونیوم چهار والانسی (بازهای تری‌تون) آمینها، آمین اکسیدها و متیل آمین / دی‌متیل سولفوکسید از بازهای آلی هستند که به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند. اگرچه سلولز در این حلالها تا غلظت ۷ تا ۱۰٪ حل می‌شود ولی مسائلی از قبیل ناپایداری محلول و امکان تخریب زنجیرهای سلولز یا ناقص حل شدن



شکل ۶ - N-متیل پیرولین - N-اکسید [۲].

مورد مکانیسم حل شدن سلولز در LiCl/DMAC مطالعات زیادی توسط NMR ^{۱۳}C و طیف IR انجام گرفته است. تعدادی از کمپلکسهای پیشنهادی سلولز با LiCl/DMAC در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. در ساختار ۴ الف، Cl⁻ به پروتون هیدروکسیل سلولز از یک طرف و کاتیون درشت [Li(DMAC)]⁺ از طرف دیگر پیوند شده است. در ساختار ۴ ب (طبق مشاهدات الکفروای) Li⁺ با اکسیژن گروه کربونیل DMAC و هیدروکسیل گروه سلولز پیوند شده است و Cl⁻ به صورت آزاد وجود دارد. در ساختار ۴ ج (طبق مشاهدات توربیک) Li⁺ با اتمهای اکسیژن و نیتروژن DMAC و همچنین اکسیژن گروه هیدروکسیل سلولز کمپلکسی قوی تشکیل داده است و Cl⁻ به صورت آزاد وجود دارد. ساختار ساندویچی ۴ در اوینسندون برای کمپلکس در نظر گرفته است. وجه اشتراک مکانیسمهای موجود تشکیل کمپلکس Li⁺ با اکسیژن گروه کربونیل و پیوند هیدروژنی Cl⁻ با گروه هیدروکسیل سلولز است. اثر Cl⁻ روی گروه هیدروکسیل سلولز و تشکیل پیوند هیدروژنی بین آنها که در رقابت با پیوندهای هیدروژنی بین زنجیرهای سلولزی است، سرانجام باعث انحلال سلولز می‌شود.

گذشته از تردیدی که در مورد ساختار کمپلکس وجود دارد، واقعیت دیگر این است که لیتیم کلرید تنها نمک فلز قلیایی است که می‌تواند سلولز را حل کند. سایر نمکهای لیتیم با آنیونهای نظیر برمید، یدید، نترات و سولفات و همچنین نمکهای کلرید سدیم، پتاسیم، باریم و کلسیم قادر به انحلال سلولز نیستند. دی‌متیل استامید (DMAC) و



شکل ۵- گرانروی نسبی در برابر زمان برای محلول ۹٪ سلولز در DMAC/LiCl [۷].

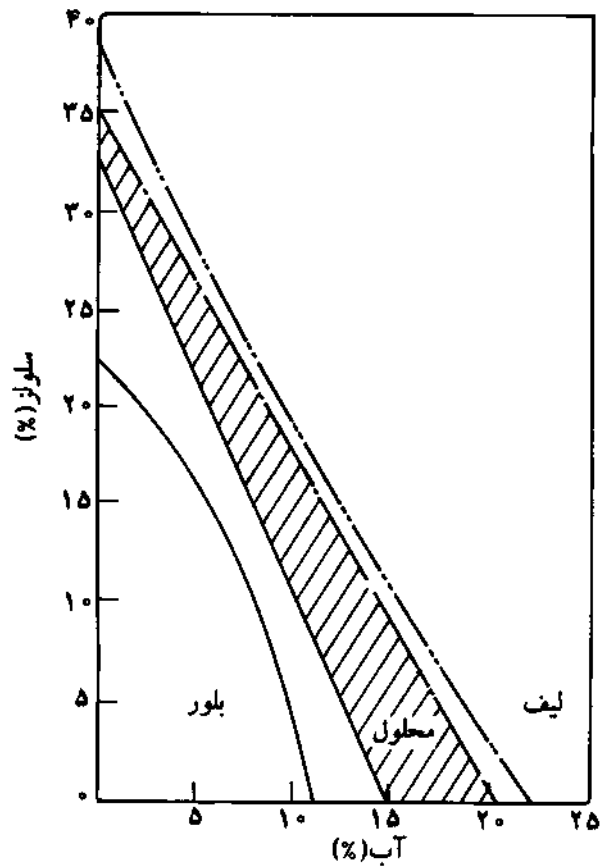
در ترکیب دارد، به طوری که با کاهش آب انحلال پذیری سلولز بیشتر می شود. در شکل ۷ محدوده انحلال پذیری سلولز و درصد آن نشان داده شده است. مشاهده می شود که سلولز فقط در یک محدوده مشخص انحلال پذیر است و در این میان نسبت سلولز به آب یک عامل کلیدی است. بدین ترتیب که می توان محلولی با غلظت ۲۸٪ سلولز را در حلال NMMO دارای ۲٪ آب و محلول ۵٪ سلولز را در حلال دارای ۱۵ تا ۲۸٪ آب به دست آورد.

دما در محلول سازی نیز مهم است و انحلال پذیری در حدود 100°C انجام می گیرد (نقطه ذوب NMMO مونوهیدرات 74°C است). در دماهای بالای 150°C تخریب NMMO و سلولز اتفاق می افتد.

مطالعه طیف NMR محلول سلولز در NMMO نشان می دهد که در این حلال مشتقی از سلولز تشکیل نمی شود. در این حلال گروه N-اکسید باعث شکسته شدن پیوندهای هیدروژنی بین زنجیرهای پلیمری و تورم سلولز می شود. از طرفی این گروه می تواند در تشکیل پیوندهای هیدروژنی شرکت کند و زنجیرهای سلولز را در محلول به صورت پایدار نگه دارد. بنابراین همان دو قطبی در آمین اکسید نیز باید زیاد باشد و معلوم شده است که همان دو قطبی (DM) حلال باید بیشتر از ۴/۵ دبی باشد تا بتواند سلولز را حل کند. برای مثال، همان دو قطبی پیریدین -N- اکسید برابر ۴/۲ دبی است و در نتیجه قابلیت انحلال سلولز را ندارد.

کمپلکسها

سومین دسته مواد در جدول ۱ حلالهایی هستند که سلولز با آنها کمپلکس تشکیل می دهد [۲، ۷]. این نوع حلالها با تبدیل سلولز به یک



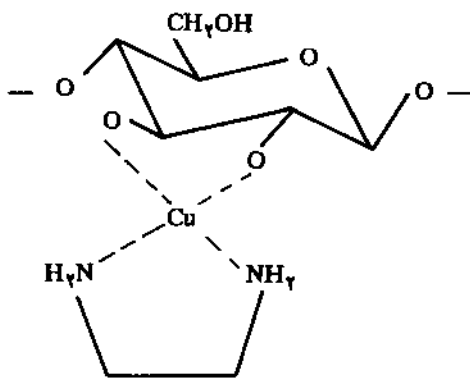
شکل ۷- محدوده انحلال پذیری سلولز در NMMO [۸].

آن وجود دارد.

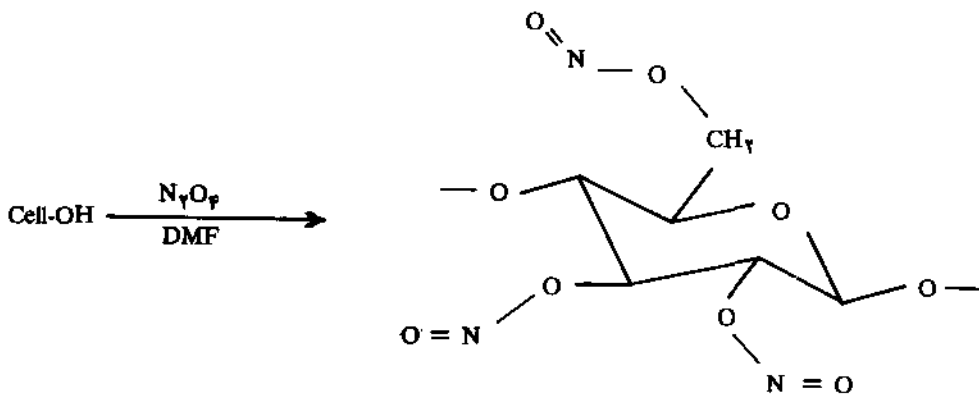
آمین اکسیدها نیز در این دسته حلالها قرار می گیرند. با توجه به نتایج مطالعات اولیه انتظار می رفت که آمین اکسیدهای چهار والانسی قادر به حل کردن سلولز باشند، تا اینکه انحلال پذیری سلولز در آمین اکسیدهای چهار والانسی حلقه ای گزارش شد [۲]. از بهترین حلالهای شناخته شده در این خانواده N-متیل مرفولین -N- اکسید، NMMO، است. ساختار شیمیایی NMMO در شکل ۶ نشان داده شده است.

جزئیات رفتار مولکولی این نوع حلالها بسیار مهم است. برای مثال، جایگزینی گروه متیل با یک گروه اتیل منجر به از دست رفتن قابلیت انحلال می شود. همچنین مشخص شده است که حلال باید دارای ساختاری حلقه ای با آمین چهار والانسی باشد.

قابلیت انحلال در NMMO بستگی زیادی به میزان آب موجود



شکل ۸- تشکیل کمپلکس بین سلولز و محلول مس در اتیل آمین [۲].



شکل ۹ - تشکیل مشتق سلولز در مخلوط حلال DMF / N_2O_4 [۲].

بیشتری است.

چند ماده آلی نیز وجود دارند که با سلولز تشکیل کمپلکس می‌دهند و باعث انحلال‌پذیری آن می‌شوند. مخلوط دی‌متیل سولفوکسید/متیل آمین از جمله این موادند. حلال دیگری به نام بیس (γ - β -دی هیدروکسی پروپیل دی سولفید) گزارش شده است که سلولز را به‌طور مستقیم در 110°C حل می‌کند [۷]. از مشکلات این حلالها نیاز به دمای بالا و کاهش درجه پلیمر شدن سلولز حل شده است.

مشقات سلولز

چهارمین دسته حلالها در جدول ۱ ترکیباتی هستند که سلولز در آنها به مشتق شیمیایی خود تبدیل می‌شود [۲، ۷]. تعدادی از حلالهای سلولز مواد فعالی هستند که قادرند سلولز را به یک مشتق شیمیایی انحلال‌پذیر تبدیل کنند. کربن دی سولفید که در فرایند ویسکوز مورد استفاده قرار می‌گیرد از معروفترین این حلالهاست.

نمونه‌ای دیگر از این نوع حلالها مخلوط دی نیتروزن تروکسید - دی متیل فرم آمید، $\text{N}_2\text{O}_4/\text{DMF}$ ، است. مشتق ایجاد شده در این حلال سلولز نیتريت است که ساختار شیمیایی آن در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، گروه هیدروکسیل به‌طور کامل به گروه استری نیتريت تبدیل شده است. بدین ترتیب، مشتقی به دست می‌آید که نه تنها به راحتی در حلال دی متیل فرم آمید حل می‌شود، بلکه محلول پایداري نیز تشکیل می‌دهد. ولی، این مشتق وقتی وارد یک واسطه آلی شود، تجزیه و سلولز بازیابی می‌گردد. نکته

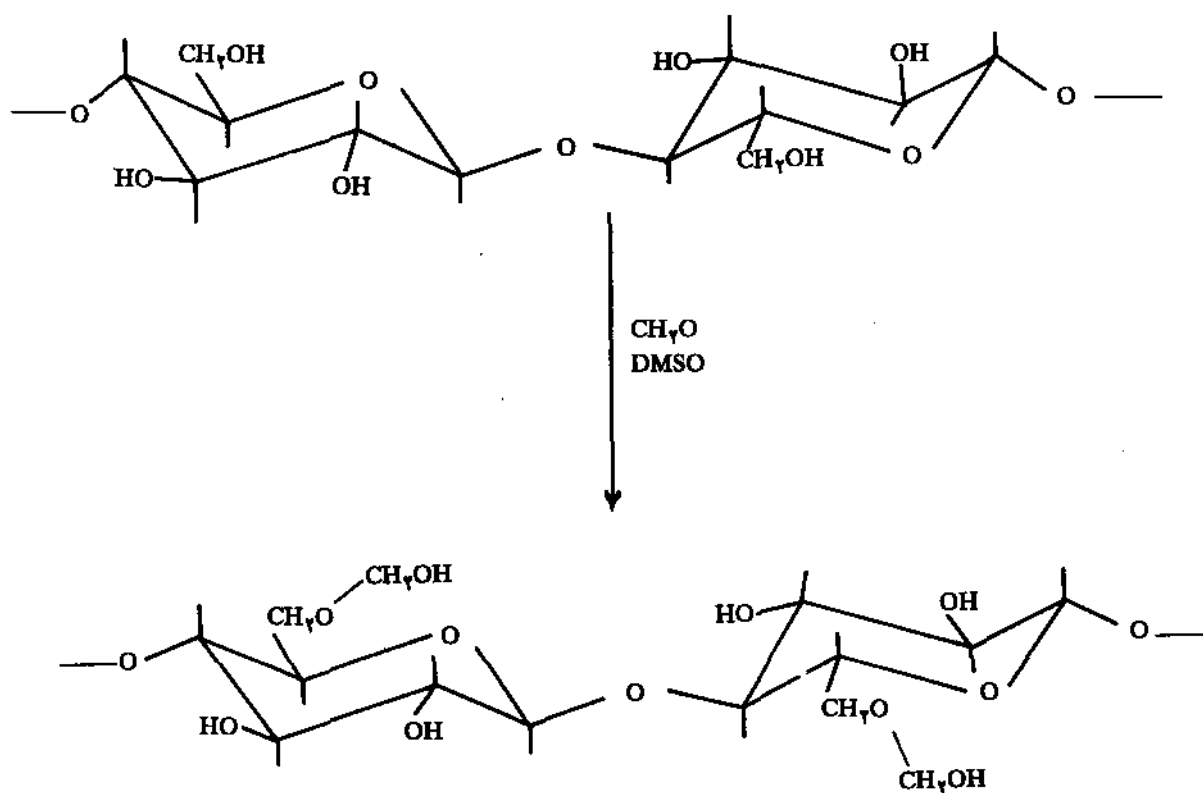
کمپلکس واسطه باعث حل شدن آن می‌شوند.

مس - آمونیوم هیدروکسید، Cuam، و مس - اتیلن دی آمین هیدروکسید، Cuen، از جمله حلالهای موجود در این دسته‌اند. نمونه‌ای از Cuam که برای اندازه‌گیری گرانشی سلولز به کار می‌رود، به صورت محلولی آلی از مس (۱/۵٪) و آمونیاک (۲۰٪) به همراه ساکاروز (۲/۰٪) به عنوان پایدار کننده است. این محلول را به دلیل تجزیه Cuam در نورو هوا باید در محل مناسبی نگهداری کرد.

برای استفاده از حلال Cuen در اندازه‌گیری گرانشی سلولز محلولی دارای ۰/۲ مول مس با نسبت مولی مس به اتیلن دی آمین برابر ۲:۱ پیشنهاد شده است (نسبت مولی $\text{Cu}:\text{NH}_3$ در محلول Cuam برابر $1:50$ است). حلال Cuen نیز مانند Cuam پایدار است.

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، در حلالهای Cuam و Cuen سلولز با یون فلزی کمپلکسی ایجاد می‌کند (شکل ۸). با توجه به این شکل مشاهده می‌شود که گروههای هیدروکسیل حلقه گلوکز دو مکان کوئوردیناسی را در فلز مس اشغال می‌کنند. در حلال Cuam کمپلکس مشابهی با دو مولکول آمونیاک به وجود می‌آید.

حلالهای دیگری شامل فلز و آمین نیز وجود دارند. در این حلالها اتیلن دی آمین ماده اصلی است و از یون فلزاتی نظیر کبالت، روی، نیکل و کادمیم در آنها استفاده می‌شود. از معروفترین این حلالها کادوکسن (Cadoxen) با فرمول شیمیایی $\text{Cd}(\text{en})_2(\text{OH})_2$ است. این حلال مزیت‌های مختلفی نسبت به Cuen دارد. از جمله اینکه محلولی بی‌رنگ تشکیل می‌شود و محلول سلولز تهیه شده دارای پایداري



شکل ۱۰ - تشکیل مشتق متیلول سلولز در مخلوط حلال DMSO/p-F [۲].

۲۰ °C و مصرف سریع آن برای جلوگیری از کاهش درجه پلیمر شدن پیشنهاد شده است [۹].

سلولز فرمات (که از اثر فرمیک اسید ۹۵٪ بر سلولز به وجود می‌آید) دو مشتق واسطه دیگرند. در حلال دی متیل سولفوکسید و پارافرمالدهید، p-F، سلولز در اثر تبدیل شدن به یک مشتق مناسب حل می‌شود. مشتق تشکیل شده در این حلال متیلول سلولز است (شکل ۱۰).

سلولز به راههای مختلف می‌تواند در DMSO/p-F حل شود. ساده‌ترین روش گرم کردن تعلیق سلولز در این مخلوط در دمای ۱۲۰ تا ۱۳۰ °C است که در این شرایط مقدار کمی از پارافرمالدهید تجزیه می‌شود و گاز فرمالدهید تولید می‌کند. این شرایط چند دقیقه طول می‌کشد تا پارافرمالدهید به‌طور کامل تجزیه شود.

مخلوط حلال DMSO/p-F کمتر مورد توجه قرار گرفته است، زیرا مقدار زیادی از پارافرمالدهید باید مصرف شود و از سوی دیگر p-F بازیابی شده به‌طور مستقیم قابل استفاده نیست. از مشکلات این

جالب توجه اینجاست که با وجود اینکه دی نیتروژن تروکسید به عنوان اکسید کننده سلولز شناخته شده است، ولی این ماده می‌تواند به عنوان حلال و بدون اکسایش سلولز، آن را حل کند. عملیات محلول‌سازی در واسطه ناقطبی نیز انجام گرفته و مشخص شده است که با افزایش قطبیت اثر اکسید کنندگی دی نیتروژن تروکسید کاهش می‌یابد. بنابراین، حلالهای بسیار قطبی نظیر دی متیل فرم آمید و دی متیل سولفوکسید واکنش را به سمت استری شدن هدایت کرده و از اکسایش سلولز جلوگیری می‌کنند. غلظت سلولز در حلال N₂O₄/DMF بسته به درجه پلیمر شدن سلولز مصرفی تا ۱۴ درصد می‌رسد [۱].

پایداری زنجیر پلیمری سلولز در محلول یاد شده بستگی به مقدار آب موجود در حلال و دمایی دارد که محلول در آن نگهداری می‌شود. وجود آب موجب تولید نیتریک اسید از دی نیتروژن تروکسید می‌شود. معلوم شده است که نگهداری محلول در دمای ۵ °C اثری بر درجه پلیمر شدن سلولز ندارد، ولی در ۲۴ °C درجه پلیمر شدن سلولز کاهش می‌یابد. بنابراین، حل کردن سلولز در دمایی پایینتر از

جدول ۲- مقایسه خصوصیات الیاف تهیه شده با استفاده از حلال‌های مختلف.

الیاف ویسکوز HWM	الیاف ویسکوز معمولی	حلال NH ₄ SCN/NH ₃ (حمام انعقاد متانول)، ۲۰°C	حلال NMMO		حلال LiCl/DMAC	حلال N ₂ O ₄ /DMF (الیاف کامیلون)	خصوصیات الیاف
			محلول ۱۵%	محلول ۱۰%			
۳۹-۸۸	۱۰-۲۳	۱۴ (حمام انعقاد متانول)، ۲۰°C	۲۱	۲۶	۱۵-۳۲	۱۵-۲۵	استحکام (cn/Tex) شرایط استاندارد
۵-۱۰	۱۵-۳۰	۵/۷	۷/۹	۷/۷	۶-۱۲	۱۵-۲۰	ازدیاد طول (%) شرایط استاندارد
۳	۳	۱۳	۱۴	۱۴	۷	۹	مرجع

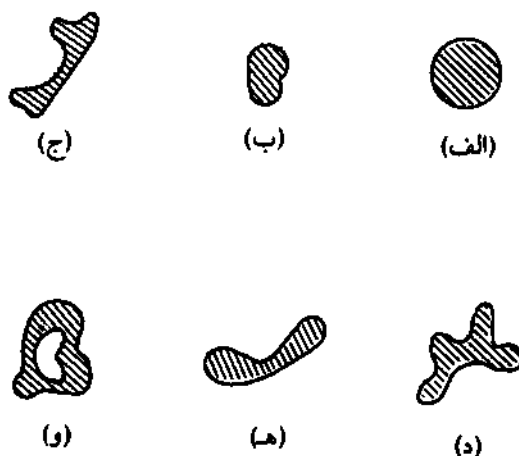
ازای ۰/۶ مول تیوسیانات) را به مایع تبدیل می‌کنند. سپس، در حالی که مخلوط حلال سرد (حدود ۱۰°C) به هم می‌خورد، ذرات سلولز را وارد آن می‌کنند. عمل هم‌زدن به مدت ۱۲ ساعت ادامه می‌یابد تا اینکه دمای محلول به دمای محیط برسد. در مرحله بعد محلول صاف و آماده ریسندگی می‌شود.

برای تهیه الیاف از روش ترریسی (wet spinning) استفاده شده است و حمام‌های انعقاد مختلفی مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. الیاف تهیه شده با این روش بررسی و نتایج آن در جدول ۲ و شکل ۱۱ ارائه شده‌اند. در شکل ۱۱ سطح مقطع الیاف نشان داده شده و در جدول ۲ مشخصات الیاف به دست آمده همراه با مشخصات الیاف دیگر آمده است. با توجه به داده‌های جدول مشخص می‌شود که الیاف تولید شده دارای استحکامی در حدود الیاف سلولزی معمولی و ازدیاد طول تا حد پارگی کمتری است.

موادی که به عنوان حمام انعقاد مورد استفاده قرار گرفته‌اند عبارت‌اند از: متانول، اتانول، ۱- پروپانول، ۲- پروپانول، ۱- بوتانول و ۲- متیل ۱- پروپانول.

الیاف سلولز بازیافتی از راه حل کردن سلولز مصرف شده در متیل مرفولین اکسید، NMMO و ریسندگی محلول حاصل از آن در حد آزمایشگاهی موفقیت‌آمیز بوده است. در آزمایش‌های انجام شده [۱۳] خمیر چوب با سلولز در متیل مرفولین اکسید حل شده است. برای حل کردن سلولز، ابتدا خمیر چوب و متیل مرفولین اکسید به داخل یک ظرف دارای همزن وارد می‌شوند. سپس این مخلوط تحت فشار ۱mmHg و در دمای ۹۰°C قرار می‌گیرد، تا مقدار آب موجود در آن به ۱۵% برسد. در این حالت سلولز به صورت ژل در می‌آید. در مرحله بعد ژل به گرانول تبدیل می‌شود. برای دستیابی به محلول ۲۰% سلولز گرانولها را تا ۱۲۵°C - ۱۱۰°C حرارت می‌دهند. مقدار دی پلیمر در این فرایند با افزودن مواد ضد اکسند نظیر منیزیم سولفات یا پروپیل گالات کنترل می‌شود.

ترریسی محلول در حمام انعقاد آب و با سرعت ۱۵۰ متر بر

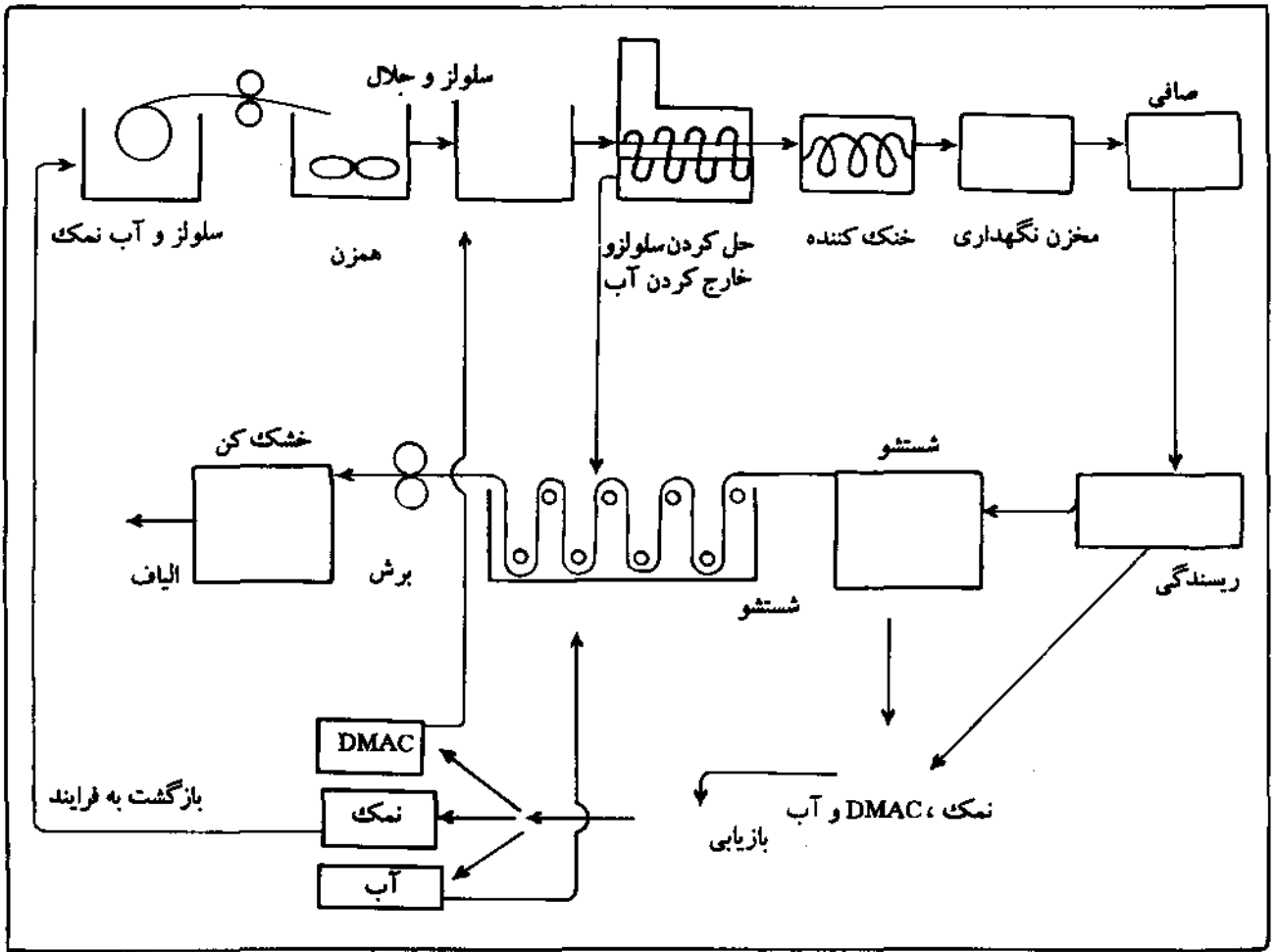


شکل ۱۱- سطح مقطع الیاف ریسیده شده در حمام‌های: (الف) متانول، (ب) اتانول، (ج) ۱- پروپانول، (د) ۲- پروپانول، (ه) ۱- بوتانول و (و) ۲- متیل ۱- پروپانول با استفاده از مخلوط حلال NH₃/NH₄SCN [۱۳]

حلال مسئله بازیابی آن و کاهش درجه پلیمر شدن سلولز است. مصرف این حلال در تهیه الیاف و فیلم موفق نبوده است، ولی از آن در تهیه مشتقات سلولز و انجام واکنش‌هایی روی سلولز نظیر استیل‌دار شدن استفاده شده است [۲].

تولید الیاف از حلال‌های مختلف

تشکیل الیاف از طریق ریسندگی محلول (solution spinning) سلولز، آمونیاک و آمونیوم تیوسیانات (NH₃/NH₄SCN) توسط کوکولو همکاری‌های بررسی شده است [۱۳ - ۱۰]. در این روش برای تهیه محلول سلولز، ابتدا مقدار معینی گاز آمونیاک (حدود ۰/۴ مول به



شکل ۱۲ - فرایند تهیه الیاف توسط مخلوط حلال LiCl/DMAC از سلولز [۸].

استونیتریل یا متانول استفاده می‌شود و الیاف با کیفیت برتر و با سرعت بیشتر به دست می‌آید. در این روش، الیاف با سرعت ۱۵۰ متر در دقیقه که آخرین توان تولید در حد نیمه صنعتی است، تولید می‌شوند. بهترین الیاف از حمام انعقاد دارای استون یا استونیتریل به دست می‌آیند، ولی برای مقیاس صنعتی استفاده از آب نیز توصیه می‌شود. در روش خشک‌ریسی نیز الیاف با سرعت ۳۰۰ متر بر دقیقه تولید می‌شوند. الیاف پس از ریسندگی از یک ستون به طول حدود ۴ متر عبور می‌کنند تا عمل تبخیر حلال انجام گیرد.

در تولید الیاف به وسیله مخلوط حلال LiCl/DAMC بازیابی حلال نیز امکان دارد. این فرایند به‌طور خلاصه در شکل ۱۲ نشان داده شده است.

خصوصیات الیاف به دست آمده با استفاده از روش ترریسی بهتر از خشک‌ریسی است. در جدول ۲ خواص مکانیکی الیاف ریسیده

دقیقه انجام می‌گیرد [۸]. در جدول ۲ خصوصیات الیاف به دست آمده از این روش با الیاف دیگر مقایسه شده است. از جدول پیداست که از دیاد طول تا پارگی این الیاف کمتر از الیاف ویسکوز معمولی است، ولی استحکام آنها بیشتر است.

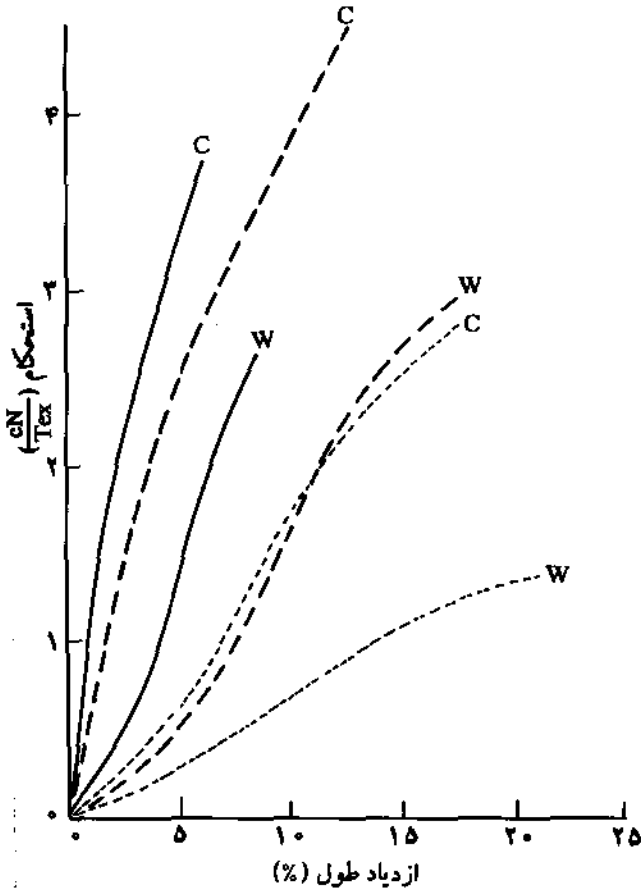
اشاره می‌شود که الیاف سلولزی بازیافتی با استفاده از حلال آمین اکسید تولید شده و با نام تجاری تسل به بازار عرضه شده‌اند. سطح مقطع این‌گونه الیاف مدور است [۱۵].

الیاف سلولزی در سطح نیمه صنعتی با استفاده از مخلوط حلال لیتیم کلریدو دی متیل استامید (LiCl/DMAC) نیز تهیه می‌شود [۷، ۸]. در این روش پس از حل کردن خمیر چوب، محلول ۱۲٪ سلولز با درجه پلیمر شدن ۵۵۰ در مدت ۴ تا ۶ ساعت به دست می‌آید. در مرحله بعد محلول حاصل از طریق ترریسی یا خشک‌ریسی به الیاف تبدیل می‌شود. در روش ترریسی از حمام انعقاد دارای آب، استون،

جدول ۳- مقایسه عوامل اساسی در تهیه محلول ریسندگی برای فرایند کامیلون (N₂O₆/DMF) و فرایند ویسکوز [۹].

عوامل مورد نظر	فرایند ویسکوز	فرایند کامیلون
زمان حل کردن (ساعت)	۸-۱۲	۳-۶
غلظت محلول ریسندگی (درصد)	۸-۱۰	۷-۸
گرانروی محلول ریسندگی (ثانیه)	۴۰-۶۰	۲۵۰-۵۰۰
سرعت صاف کردن (لیتر در ساعت)	۱۰-۵۰	۱۰۰-۱۵۰
مجموع زمان لازم برای تهیه محلول ریسندگی (ساعت)	۳۵-۴۰	۱۰-۱۲
زمان ذخیره سازی محلول بدون تغییر در خواص (پایداری محلول ریسندگی) (روز)	۱-۲	۱۰-۱۵

(Camilon) از دی متیل فرم آمید و دی نیتروژن تتروکسید با غلظت ۵ تا ۱۷% استفاده به کار می رود. بدین ترتیب، محلول سلولز با درجه پلیمر



شده با سایر الیاف سلولزی مقایسه شده است. مشاهده می شود که الیاف ریسیده شده از لیتیم کلرید و دی متیل استامید دارای خواصی بین الیاف معمولی و الیاف ویسکوز با ضریب کشسانی زیاد در حالت تر، HWM است. برای مقایسه، منحنی تنش - کرنش الیاف به دست آمده نیز در شکل ۱۳ نمایش داده شده است. همان طور که ملاحظه می شود، این الیاف دارای استحکامی بین الیاف ویسکوز معمولی و الیاف دارای HWM هستند.

شکل ۱۳- منحنی تنش - کرنش الیاف سلولزی تهیه شده با استفاده از مخلوط حلال LiCl/DMAC [۲]: (-) در استونتریل، (- -) HWM، (- - -) ریون معمولی، (W) حالت تر و (C) شرایط استاندارد.

از حلال دی نیتروژن تتروکسید و دی متیل فرم آمید، N₂O₆/DMF، نیز در سطح آزمایشگاهی و نیمه صنعتی برای تولید الیاف سلولزی استفاده می شود [۹]. در این فرایند معروف به کامیلون

جدول ۴- مقایسه حلالهای مهم موجود برای سلولز که در تهیه الیاف موفق بوده اند [۹].

حلال	دما (C)	زمان (h)	ویسکوزیته محلول ۵% (Pas)	غلظت ماکسیم (%)
DMF/N ₂ O ₆	۰-۲۰	۱-۳	*(۷۴۰)۷	(۷۴۰)۱۴
NMMO	۸۰-۱۵۰	۲-۶	(۵۰۰)۴۰	(۵۰۰)۲۵
DMAC/LiCl	۲۰-۶۰	۶-۱۰	(۷۴۰)۱۱۴	(۵۵۰)۱۲
NH ₄ SCN/NH ₃	-۱۲-۲۰	۲-۱۵	(۱۰۱۵)۱۳۰۰	(۱۰۱۵)۷/۵

* عدد داخل پرانتز درجه پلیمر شدن را نشان می دهد.

نتیجه گیری

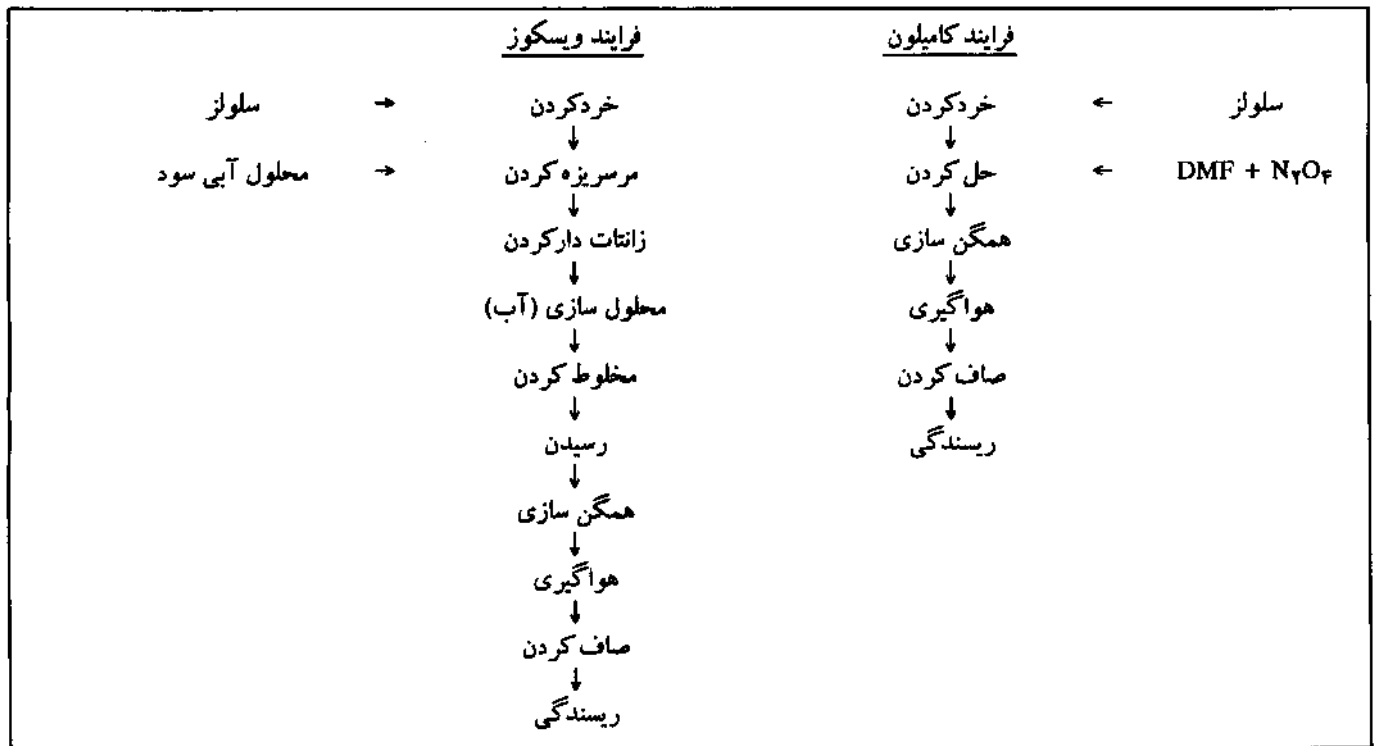
برای انتخاب حلالی مناسب برای سلولز و تهیه الیاف بازیافتی باید عوامل زیادی را در نظر گرفت. در این میان عوامل مهمتر عبارتند از: سرعت حل شدن سلولز؛ دما و فشار لازم برای حل کردن؛ حداکثر غلظت سلولز در حلال؛ گرانیوی محلول؛ تجزیه سلولز طی ذخیره سازی؛ پایداری حلال؛ درجه سمی بودن آن و مسائل زیست محیطی؛ قابل دسترس بودن حلال و امکان بازیابی کامل آن و در نهایت کیفیت الیاف رسیده شده. در جدول ۴ مقایسه ای بین روشهای موجود برای حل کردن سلولز، که در تولید الیاف موفق بوده اند، انجام گرفته است. با توجه به جدول معلوم می شود که برای تهیه محلول ریسندگی شرایط مختلفی وجود دارد که به نوع حلال بستگی دارد. اشاره می شود که برای مواد فراری نظیر آمونیاک دماهای بسیار پایینی مورد نیاز است.

به علاوه از جدول ۴ مشخص می شود که محلول سازی در دما و فشار معمولی تنها به وسیله مخلوطی از دی نیتروژن تتروکسید و دی متیل فرم آمید ممکن است.

خصوصیات الیاف به دست آمده از این حلالها نیز در جدول ۲ ارائه شده است. با مقایسه شرایط تهیه محلول و خصوصیات نهایی الیاف تولیدی به نظر می رسد که حلال متیل مورفولین اکسید بهتر از حلالهای دیگر است. اشاره می شود که حلالهای دیگر نیز در تهیه الیاف

شدن ۵۶۰ در یک راکتور به حجم ۱/۲ متر مکعب تهیه شده است. در جدول ۳ فرایندهای ویسکوز و کامبلون با یکدیگر مقایسه شده اند. با توجه به جدول مشخص می شود که در فرایند کامبلون زمان لازم برای تهیه یک محلول ریسندگی ۳ تا ۴ برابر کاهش می یابد. همان طور که در شکل ۱۴ نشان داده شده است، فرایند کامبلون از نظر فنی نیز ساده تر از فرایند ویسکوز است. در این فرایند، مراحل تهیه سلولز قلبیایی، زانتات دار کردن و رسیدن وجود ندارد و به دلیل یکپوخت بودن محلولهای تهیه شده، مراحل صاف کردن محلولها نیز کاهش می یابد. علاوه بر این، ریسندگی الیاف کامبلون احتیاج به انرژی کمتری دارد، چون انعقاد و شستشوی الیاف در دمای کمتری نسبت به فرایند ویسکوز انجام می گیرد. سرعت ریسندگی در فرایند کامبلون به ۷۰ تا ۸۰ متر در دقیقه و کشش الیاف در آن به ۲۵۰ تا ۳۰۰ درصد می رسد، در حالی که سرعت ریسندگی در فرایند ویسکوز ۴۸ متر در دقیقه و کشش الیاف در آن تا ۱۴۰ درصد است.

در جدول ۲ همچنین خواص الیاف کامبلون با الیاف ویسکوز معمولی مقایسه شده است. نتایج نشان می دهد که مقاومت و ازدیاد طول الیاف کامبلون در حد الیاف ویسکوز معمولی است. گزارش شده است که ضریب کشسانی و جهندگی این الیاف ۱/۵ تا ۲ درصد بیشتر از الیاف ویسکوز است [۹].



شکل ۱۴ - مقایسه فرایند کامبلون (DMF/N₂O₄) و فرایند ویسکوز در تهیه الیاف [۹].

موقیتهایی داشته‌اند.

با توجه به مطالعات وسیعی که تاکنون در این زمینه انجام گرفته است، انتظار می‌رود که در چند سال آینده حلالهای جدیدی در مقیاس تجارتي تولید شوند. نکته دیگر اینکه در آینده فرایند ویسکوز برای تولید الیاف کاربرد چندانی نخواهد داشت.

از بررسی حلالهای موجود برای سلولز و کارهای انجام گرفته در این زمینه می‌توان نتیجه گرفت که حلال مناسب هنوز به دست نیامده است و نیاز به مطالعات بیشتری دارد. تحقیقات باید در دو زمینه انجام گیرد که یکی پیدا کردن حلال مناسب و دیگری بررسی جنبه‌های مختلف فراورش الیاف در حلالها یا یافتن روشهای اقتصادی برای تولید الیاف با کیفیت و خصوصیات مطلوب است.

از آنجا که منابع سلولزی به وفور در سطح کشور یافت می‌شود، باید در زمینه تبدیل آن به الیاف روشهایی دنبال شود که مشکلات زیست محیطی در پی نداشته باشد.

مراجع:

- 6- حقیقت کیش، محمد، پیشرفتهایی در صنعت تولید الیاف بشر ساخته، علوم و تکنولوژی پلیمر، سال سوم، شماره ۴، بهمن ۱۳۶۹، صفحه ۲۹۲.
- 7- Dawsey T.R. and McCormick C.L., The Lithium Chloride / Dimethylacetamid Solvent For Cellulose, *Macromol. Chem. Phys.*, 405-440, 1990.
- 8- Albin Turbak F., Recent Developments in Cellulose Solvent Systems, *Tappi J.*, 94 - 96, January 1984.
- 9- Hudson S.M. and Cuclo J.A., *J. Polym. Sci. Polym. Chem (Ed.)*, 20, 499 - 511, 1982.
- 10- Kung Liu C. and Cuclo J.A., *J. Polym. Sci. Polym. phys. (Ed.)* 22, 2493 - 2511, 1989.
- 11- Kung Liu C. and Cuclo J.A., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. (Ed.)*, 28, 449 - 465, 1990.
- 12- Kung Liu C. and Cuclo J.A., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. (Ed.)*, 29, 181-196, 1991.
- 13- Lobinoux D. and Chaunis S., *An Experimental Approach of Spinning New Cellulose Fibers with NMMO as Solvent of Cellulose*, Lenzinger Berichte, 106 - 110, 1985.
- 14- Tencel - Courtaulds Solvent Spun Cellulosic Fiber Man- Made Fiber Year Book, 106, 1989.
- 15- Cheolay A.S. and Perinshpan D., Production of Regenerated Cellulose Fibers Without Carbon Disulfide, *Textile Research J.*, 501 - 505, sept. 1989.

- 1- Albrecht W. and Wolfhorst B., *Regenerated Cellulose Fibers*, Man - Made Fiber Year Book, 26-32, 1991.
- 2- Nevell T.P. and Zeronian S.H., *Cellulose Chemistry and Its Application*, Ellis Horwood Publication, 1987.
- 3- Grayson M., *Encyclopedia of Textile, Fiber and Nonwoven Fabrics*, John Wiley & Sons, 1984.
- 4- Mark F., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, 14, 45, 1988.
- 5- Lewin M., *Handbook of Fiber Science and Technology, Fiber Chemistry*, Marcel Dekker Inc, 4; 1985.