

مروری کوتاه بر آبکافت قلیایی الیاف پلی استر

Alkaline Hydrolysis of Polyester Fibers: A Review

محمد حقیقت‌کیش، مهدی نوری

دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی

دریافت: ۱۳۸۴/۸/۲۳، پذیرش: ۱۳۸۴/۱۲/۲۰

چکیده

آبکافت قلیایی الیاف پلی اتیلن ترفتالات (پلی استر) واکنشی است که در سطح الیاف انجام می‌گیرد و به همین دلیل برای بهبود خواص الیاف پلی استر به کارگرفته می‌شود. در اثر آبکافت قلیایی بتدریج ضخامت الیاف کاهش می‌یابد ولی وزن مولکولی و استحکام الیاف باقی‌مانده چندان تغییری نمی‌کند. در ضمن، آبدوستی الیاف بیشتر می‌شود و مقاومت خمشی پارچه کاهش می‌یابد. جرم مخصوص و ساختار الیاف نیز تغییری نمی‌کند. سرعت واکنش آبکافت بستگی به دما، غلظت قلیا و وجود ترکیبات آمونیم نوع چهارم دارد. مقاله حاضر مروری کوتاه بر منابع منتشر شده در این زمینه است با این هدف که نکات برجسته با نامشخص بررسی شود.

واژه‌های کلیدی: الیاف پلی استر، پلی اتیلن ترفتالات، آبکافت قلیایی، کاهش وزن، خواص زیروست

Key Words: polyester fibers, poly(ethylene terephthalate), alkaline hydrolysis, weight reduction, handle properties

مقدمه

پلی اتیلن ترفتالات (PET) امروزه بیش از انواع دیگر پلی استرها برای تولید الیاف پلی استر مورد استفاده قرار می‌گیرد. بعد از جنگ جهانی دوم این الیاف به صورت انبوه وارد بازار شد و اکنون در صنعت نساجی از اهمیت بسزایی برخوردار است. این الیاف علی‌رغم داشتن خواص مناسب، برای برخی کاربردها معایبی دارد. مثلاً رطوبت را جذب نمی‌کند، ولی روغن‌دوست است. به علاوه، لباسهای تهیه شده از آن پرزدار می‌شود. برای کاهش این معایب غالباً از عملیات آبکافت قلیایی استفاده می‌شود. درباره ویژگیهای این الیاف در منابع مختلف بحث شده است [۱-۳].

چگونگی آبکافت پلی استر بستگی به محیط واکنش دارد [۳]. محیط واکنش می‌تواند اسیدی یا بازی باشد. در شرایط اسیدی، ابتدا اکسیژن مربوط به استر درون زنجیر اصلی پروتون‌دار می‌شود و سپس واکنش با آب انجام شده و گروههای هیدروکسیل و کربوکسیل انتهایی

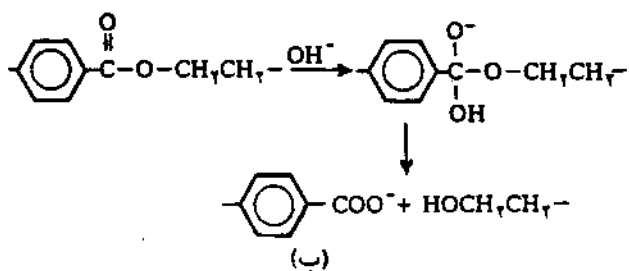
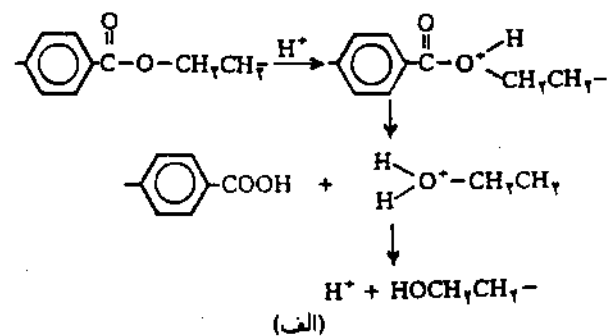
تشکیل می‌شود (شکل ۱ الف). آبکافت اسیدی درون هر لیف صورت می‌گیرد، به طوری که وزن مولکولی باقی‌مانده الیاف بشدت کاهش می‌یابد. سرعت واکنش بستگی به سرعت نفوذ اسید به درون الیاف و قدرت حل‌کنندگی آن دارد. غالباً به هنگام واکنش شیمیایی، مواد به درون الیاف نفوذ کرده و آنها را به گونه‌ای متلاشی می‌کنند که شکل لیف از بین می‌رود.

برخی از مواد شیمیایی به شکل دیگری عمل می‌کنند. نفوذ این مواد به درون الیاف و واکنش آنها کند است. آمینها مانند پروپیل آمین و متیل آمین بتدریج با قسمتهایی از سطح بیرونی الیاف ترکیب می‌شوند و لایه‌هایی ایجاد می‌کنند که در هنگام خشک شدن موجب شکاف و ترک می‌شوند. قلیاهای فلزی مانند سود، پتاس و آب آهک بتدریج با قسمتهای خارجی ترکیب می‌شوند و آنها را متلاشی و از بدنه لیف جدا می‌کنند. در هر دو مورد پس از اینکه مدت زمان نسبتاً قابل توجهی از تاثیر ماده شیمیایی گذشت الیاف باقی‌مانده خرد، ریز و معلق نمی‌شوند و

کاهش وزن مشخصی را پس از زمان معین داشته باشد تا ویژگیهای لازم به‌طور یکتا وخت در پارچه ایجاد گردد.

اگرچه تحقیقات قابل توجهی در زمینه سرعت واکنش انجام گرفته است [۵، ۶]، ولی هنوز تولیدکنندگان باید با انجام آزمایشهای متعدد قبل از تولید، زمان لازم را برای کاهش وزن مورد نظر تعیین کنند. به نظر لاتا [۵] گسیختگی زنجیر (chain cleavage) به دو صورت مختلف قابل تشخیص است. در حالت اول یک یون هیدروکسیل با زنجیر پلی‌استر واکنش می‌دهد و یک گروه انتهایی هیدروکسیل و یک گروه انتهایی آنیون کربوکسیلات تولید می‌کند. این واکنش به‌طور مستقیم باعث کاهش وزن الیاف نمی‌شود و برعکس باعث افزایش وزن در اثر اضافه شدن گروه هیدروکسیل می‌گردد. در واکنش دوم دو یون هیدروکسیل همزمان، در فاصله کمی از هم، به زنجیر پلیمر حمله می‌کنند. در این حالت اجزایی با وزن مولکولی کم پدید می‌آیند که در محیط واکنش محلولند و باعث کاهش وزن الیاف می‌گردند. واکنشهای دیگری که می‌توان در نظر گرفت آبکافت اجزای حل شده در محیط است که تنها باعث از بین رفتن یونهای هیدروکسیل محیط می‌گردد و در فرایند کاهش وزن دخالت ندارد.

واکنش دیگری که قابل تشخیص است قطع شدن (scission) مولکولهای زنجیر است. در واقع طی این واکنش گروههای انتهایی زنجیر که آنیون ترفالات یا گروه هیدروکسیل می‌باشند وارد واکنش



شکل ۱ - واکنشهای آبکافت پلی‌استر در محیط: (الف) اسیدی و (ب) بازی [۳]

ویژگی لیفی خود را حفظ می‌کنند. گاهی این الیاف دارای خواصی مفیدتر از الیاف اولیه خواهند بود. به همین جهت برخی از فرایندهای صنعتی مانند ابریشمی کردن (silken) پارچه و پرزدار نشدن اختراعات ثبت شده براساس این واکنشها هستند [۴]. بدین ترتیب، این واکنشها نیز مورد توجه ویژه پژوهشگران قرار گرفته و برای توجیه پدیده انتخابی بودن واکنش با عدم شرکت قسمت داخلی لیف در آن نظریات مختلفی ارائه شده است.

این مقاله نگرشی هرچند مختصر، لیکن انتقادی، بر نتایج این پژوهشها دارد. در زمینه آبکافت قلیایی پلی‌استر موضوعهای مختلفی مورد توجه قرار گرفته است که در اینجا به تفکیک درباره آنها بحث خواهد شد.

بحث

چگونگی واکنش

بیش از سی سال از ثبت نخستین اختراع مربوط به استفاده از واکنش سود با پلی‌استر گذشته و از سالها پیش کاربرد آن برای بهبود خواص پارچه‌های پلی‌استر در صنعت رایج شده است. لاتا در سال ۱۹۸۴ [۵] چگونگی (mechanism) واکنش را مورد بررسی قرار داد و سرانجام زرورین و کالینز [۴] در سال ۱۹۸۹ اثر قلیاها بر پلی‌استر را در یک مقاله مروری شامل ۴۹ مرجع گزارش کردند. به نظر این پژوهشگران [۳-۵] آبکافت پلی‌استر طی یک واکنش جانشینی هسته‌دوست به وسیله محلول آبی سدیم هیدروکسید انجام می‌گیرد. در این واکنش یونهای هیدروکسیل به گروه کربونیل که دارای کمبود الکترون است حمله می‌کنند و تشکیل یک آنیون واسطه را می‌دهند. در پی آن زنجیر پلیمر پاره می‌شود و گروههای انتهایی کربوکسیل و هیدروکسیل تولید می‌گردد [۳]. در شکل ۱ ب چگونگی واکنش نشان داده شده است. گروههای هیدروکسیل براحتی نمی‌توانند به داخل پلی‌استر روغن‌دوست ناقطبی نفوذ کنند و به این علت حمله گروه هیدروکسیل به سطح الیاف محدود می‌گردد [۳].

در اثر پیشرفت واکنش سطح الیاف بتدریج خورده شده و مولکولهای زنجیری کوچک پلی‌استر تشکیل می‌شوند که در داخل محیط واکنش به صورت محلول درمی‌آیند. بدین ترتیب در اثر پیشرفت واکنش از وزن الیاف کاسته می‌شود و قطر آنها کاهش می‌یابد.

سرعت واکنش

برای تولید پارچه‌های پلی‌استر تکمیل شده (finished) با قلیا، سرعت واکنش دارای اهمیت زیادی است. تکمیل کننده پارچه باید بتواند همیشه

که در آن n تعداد مولهای پلی استر ترکیب نشده، A مساحت سطح در حال واکنش، C غلظت یونهای OH (سدیم هیدروکسید)، k ثابت سرعت واکنش و h درجه واکنش است که برابر یک فرض شده است. چون مقادیر A و C خود تابعی از زمان می باشند، کالای و همکاران [۶] رابطه‌هایی بین مقادیر شعاع سطح مقطع الیاف (با فرض دایره‌ای بودن)، غلظت سود، مقدار پلی استر و زمان با توجه به مقادیر اولیه آنها بدست آورده و سپس مقدار dn/dt و از آنجا کاهش نسبی وزن پلی استر را محاسبه کرده‌اند.

نتایج تجربی با نتایج حاصل از نظریه بالا توافق قابل توجهی دارد و ملاحظه شده است که افزایش دما، طبق معادله آرنیوس، سرعت کاهش وزن را کم می‌کند و وجود سطح فعال کاتیونی، وقتی غلظت سود زیاد است، باعث کاهش ثابت سرعت واکنش می‌گردد.

در اثر واکنش یون هیدروکسیل با پلی استر تعداد گروههای انتهایی افزایش می‌یابد و با زیاد شدن غلظت سود تعداد آنها بیشتر می‌شود [۵]. تعداد گروههای انتهایی کربوکسیل نسبت به هیدروکسیل افزایش بیشتری پیدا می‌کند. به عبارت دیگر، نسبت گروههای انتهایی هیدروکسیل به کربوکسیل کاهش می‌یابد. در اثر استفاده از شتاب‌دهنده‌ها (ترکیبات آمونیم نوع چهارم) در واکنش نیز تعداد این گروهها افزایش چشمگیری پیدا می‌کند. این واقعتها را می‌توان به طریق زیر توجیه کرد:

الف - غلظت بیشتر سود احتمال انجام واکنشهای دو مولکولی را افزایش می‌دهد.

ب - واکنش در گروههای انتهایی ترفالات سریعتر از واکنش در گروههای انتهایی هیدروکسیل است.

ج - شتاب‌دهنده‌ها باعث افزایش سرعت گسیختگی زنجیر و واکنش روی گروه انتهایی هیدروکسیل می‌شوند.

زرورین [۴] گزارش کرده است که والک و استین رابطه‌ای خطی بین جذر وزن باقیمانده الیاف و غلظت سود بدست آورده‌اند، اما دیو و همکارش [۸] ارتباطی غیرخطی (به شکل معادله ۴) برای کاهش وزن پیشنهاد کرده‌اند:

$$w_l = ac + dc^2 \quad (4)$$

که در آن c غلظت و a و b ثابتهایی هستند که بستگی به زمان و دمای واکنش دارند.

با اینکه روابط متفاوتی بین کاهش وزن، غلظت قلیا و زمان ارائه شده است، لیکن هنوز برای رسیدن به کاهش وزن مشخص باید آزمایشهای متعددی انجام گیرد تا دقیقاً شرایط عملیات صنعتی برای تولید یک نوع پارچه مشخص گردد. نمونه‌ای از اثر غلظت سود بر

شده و به صورت دی‌آنیونهای ترفالات یا اتیلن گلیکول از زنجیر جدا می‌شوند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که سرعت واکنش اجزای انتهایی نسبت به غلظت یون هیدروکسیل از مرتبه یک است. اما واکنش پاره شدن زنجیر پلیمر می‌تواند مرتبه یک یا دو باشد.

لذا در نهایت برای سرعت واکنش چنین نتیجه گرفت که مرحله تعیین کننده سرعت واکنش مرحله گسیختگی زنجیر است و سرعت آن نسبت به گروه هیدروکسیل از مرتبه دو است که سرعت کاهش وزن را بیان می‌کند. واکنش دیگری که برای کاهش وزن وجود دارد حذف گروههای انتهایی به صورت دی‌آنیون ترفالات و اتیلن گلیکول است که هر دو واکنش سریعتر از واکنش گسیختگی زنجیر و سرعت آنها از مرتبه یک است و براین اساس برای سرعت واکنش معادله ۱ ارائه شده است [۵]:

$$w_l = 100 \cdot [\exp(-at[OH] \cdot x - bt[OH] \cdot c) - 1] \quad (1)$$

که در آن $[OH]$ غلظت سود بر حسب مول در لیتر و t زمان بر حسب دقیقه است. w_l درصد کاهش وزن است که به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$w_l = \frac{w_0 - w}{w_0} \times 100 \quad (2)$$

w_0 وزن اولیه پلیمر و w وزن پلیمر پس از آبکافت است.

مقادیر a و b در معادله ۱ ثابت‌اند و بستگی به شرایط واکنش دارند و از راه تجربی بدست می‌آیند. مثلاً، برای الیاف پلی استر معمولی با دینر $1/5$ ، $a=b=0/008$ بدست آمده است. مقدار کاهش وزن الیاف در اثر افزایش زمان واکنش بستگی به مقدار یونهای هیدروکسیل اولیه بکار رفته در واکنش دارد. کالای و همکاران [۶،۷] معتقدند که سرعت واکنش یونهای هیدروکسیل با پلی استر باید نسبت به زمان کاهش یابد، زیرا سطح واکنش دهنده در اثر کم شدن قطر الیاف پلی استر کاهش می‌یابد.

این پژوهشگران واکنش الیاف پلی استر با قلیا را پدیده‌ای فیزیکی-شیمیایی می‌دانند و نظریه‌ای برای تعیین سرعت واکنش بر اساس واکنش سطحی پلی استر با قلیا ارائه داده‌اند. پس از تأیید تجربی این نظریه، اثر دما به صورت یک معادله آرنیوسی در نظر گرفته شده و تأثیر یک سطح فعال از نوع اسیدهای چرب آمینوآمیدی نیز مورد آزمایش قرار گرفته است. بر طبق این نظریه سرعت واکنش از معادله ساده زیر محاسبه می‌شود:

$$\frac{dn}{dt} = -kAc^h \quad (3)$$

کاهش وزن در شکل ۲ نشان داده شده است [۹].

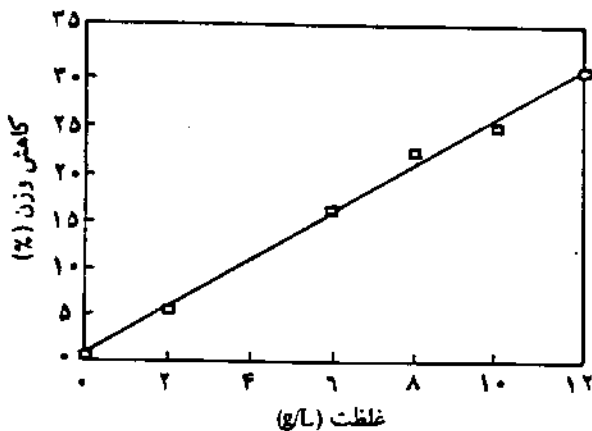
بررسی انجام شده روی دو نوع پارچه با بافتهای مختلف کرپ و تافته نشان می‌دهد که نوع بافت پارچه اثری بر سرعت آبکافت پلی‌استر به وسیله سود ندارد [۱۳].

نیو [۱۴] و همکارانش اخیراً اثر تثبیت گرمایی پارچه در دماهای مختلف را روی کاهش وزن مورد بررسی قرار داده‌اند. دو نوع الیاف پلی‌استر یکی معمولی و دیگری نیمه‌آرایش یافته مورد آزمایش قرار گرفته و ملاحظه شده است که با زیاد شدن دمای تثبیت ابتدا سرعت کاهش وزن کم و پس از دمای 150°C افزایش می‌یابد و همراه با افزایش دمای تثبیت درصد بلورینگی به صورت خطی زیاد می‌شود. به همین دلیل، تغییر کاهش وزن به اندازه و توزیع مناطق بلوری نسبت داده شده و معلوم شده است که ساختار خارجی الیاف بشدت بستگی به دمای تثبیت گرمایی دارد. بدین ترتیب که میزان تشکیل حفره‌ها در الیاف تثبیت نشده بسیار کم و در الیافی که در دمای 220°C تثبیت شده‌اند بسیار زیاد است.

اثر مواد فعال در سطح بر آبکافت پلی‌استر

سرعت کاهش وزن پلی‌استر در دما و غلظت پیکان سود در اثر وجود ترکیبات آمونیم نوع چهارم به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد [۱۶، ۱۵، ۹، ۳، ۴]. مثلاً مشاهده شده است که وقتی نخ پلی‌استر بافته شده با محلول سود ۳٪ در دمای 104°C برای یک ساعت عمل آورده شود، در اثر افزودن یک ترکیب آمونیم نوع چهارم مقدار کاهش وزن سه برابر می‌گردد [۴].

مک‌ایتنیر [۳] افزایش سرعت آبکافت در اثر وجود ترکیبات آمونیم نوع چهارم را به توانایی زنجیره‌های بلند این‌گونه مواد در انتقال یونهای هیدروکسیل به درون الیاف نسبت داده است.



شکل ۲- کاهش وزن پلی‌استر در غلظتهای مختلف سود در دمای 130°C و زمان یک ساعت [۹].

اثر دما بر سرعت واکنش

اثر دما بر آبکافت پلی‌استر توسط داتیه [۱۰] در محدوده دمایی ۲۵ تا 100°C بررسی شده است. با ازدیاد دما کاهش وزن نیز افزایش می‌یابد. در این بررسی میزان کاهش وزن در یک دمای معین تغییر ناگهانی نشان می‌دهد. این دما حدود 80°C است که به دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌استر (T_g) ارتباط داده شده است.

افزایش ناگهانی کاهش وزن در بالاتر از دمای T_g به حرکت بیشتر زنجیرهای پلیمر و آسانتر جدا شدن زنجیرهای آبکافت نسبت داده شده است.

اثر ساختار فیزیکی الیاف و بافت پارچه بر سرعت واکنش

آبکافت قلیایی انواع پلی‌استر تجارتمی در سرتهای متفاوتی انجام می‌شود. داتیه و پلان [۱۰] واکنش پلی‌استر معمولی PET، کوپلی‌استر پلی‌اتیلن ترفتالات-پلی‌اتیلن گلیکول و کوپلیمر آنیونی پلی‌استر را مورد بررسی قرار داده‌اند.

در این تحقیق کاهش وزن، نیروی بازگویی، استحکام کنشی، گراتروی ذاتی، چگالی، غلظت گروههای انتهایی $-\text{COOH}$ و قطر رشته‌ها اندازه‌گیری و ملاحظه شده است که سرعت واکنش PET کمتر از کوپلی‌استر پلی‌اتیلن ترفتالات-پلی‌اتیلن گلیکول بوده و به نوبه خود کمتر از کوپلیمر آنیونی پلی‌استر است. این اختلاف می‌تواند در اثر ویژگی شیمیایی ذاتی یا تغییر فیزیکی ایجاد شده در ساختار باشد.

افزایش سرعت آبکافت کوپلیمر آنیونی پلی‌استر، که از طریق کسولیم شدن واحدهای دارای گروه سولفونات تولید می‌شود، می‌تواند به علت کمبود قابل توجه الکترود روی کربن گروه کربونیل به دلیل اثر القایی گروه سولفونات باشد. این امر باعث افزایش واکنش پذیری پلی‌استر در برابر یونهای هیدروکسیل می‌گردد [۴]. کاهش استحکام در نخهای کوپلی‌استر پلی‌اتیلن ترفتالات-پلی‌اتیلن گلیکول بیشتر بوده و برای تمام نخها تغییری در گراتروی ذاتی، غلظت گروههای $-\text{COOH}$ و چگالی ملاحظه نشده است. شکل خوردگیهای موضعی ایجاد شده روی سطح رشته‌های انواع پلی‌استرها نیز متفاوت بوده است.

در گزارشهای دیگر کاهش وزن رشته‌های پلی‌استر با درصد بلورینگی کم و پلی‌استر کشیده شده با درصد بلورینگی زیاد مورد آزمایش قرار گرفته و ملاحظه شده است که در دمای 50°C سرعت واکنش رشته‌های متبلور کمتر از نمونه‌های با درصد بلورینگی کم بوده است. این اختلاف به افزایش تبلور در سطح الیاف نسبت داده شده است [۱۱، ۱۲].

افزایش می‌یابد و این در حالی است که اندازه حفره‌ها بستگی به زمان آبکافت پلی‌استر با سود دارد. در واقع به علت تخریب پلیمر در اطراف ذرات TiO_2 و خارج شدن آنها حفره‌های سطحی ایجاد می‌شود و بزرگتر شدن حفره‌ها در اثر تخریب پلیمر در اطراف این ذرات صورت می‌گیرد [۱۹]. به نظر می‌رسد که با تغییر ابعاد ذرات TiO_2 بتوان اندازه حفره‌های به وجود آمده روی سطح پلی‌استر را تغییر داد. ونی نسبت گرمایی را نباید بی‌اثر دانست [۱۴].

اثر آبکافت قلیایی بر خواص باقیمانده الیاف

تغییر قطر و سطح خارجی الیاف

واکنش پلی‌استر با محلول سدیم هیدروکسید در سطح الیاف صورت می‌گیرد و یک واکنش توپوشیمیایی (topochemical) است [۴]. در اثر گسیختگی زنجیرهای پلیمر، زنجیرها کوتاه شده و در محلول حل می‌شوند. سطح جدید آماده پذیرش یونهای هیدروکسید می‌گردد و در ادامه این عملیات قطر الیاف کاهش می‌یابد.

در اثر حمله یونهای هیدروکسید حفره‌های سطحی در الیاف ایجاد می‌شود [۲۰-۱۱، ۱۸] که تعداد و عمق این حفره‌ها در اثر وجود جلاگیرها (delusterants) در الیاف افزایش می‌یابد [۱۹].

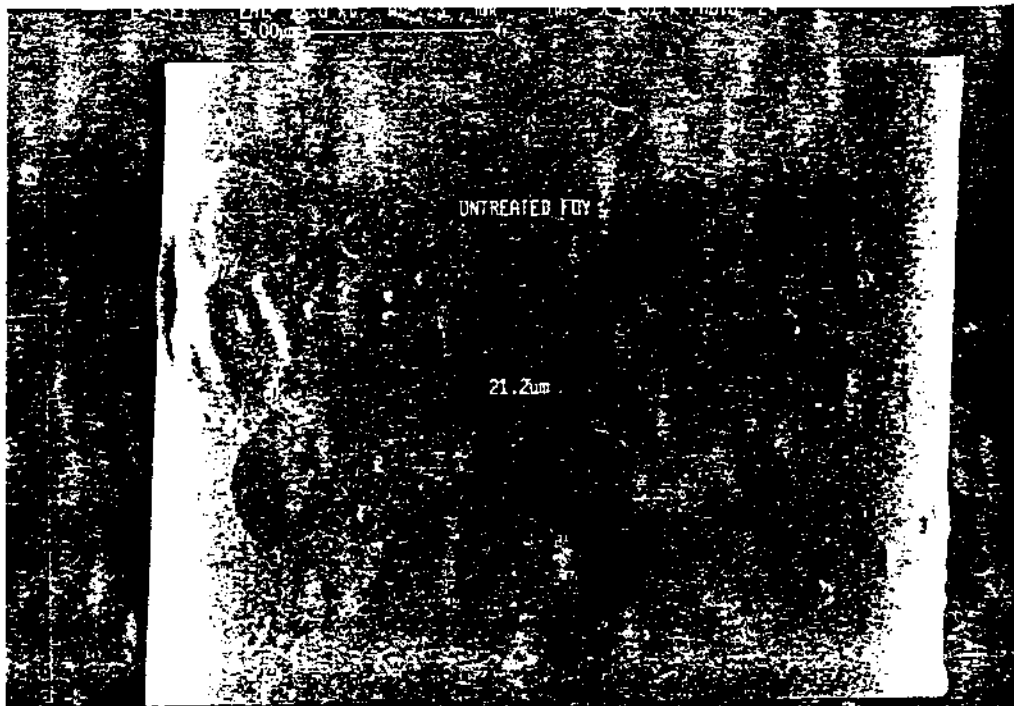
شکلهای ۳ و ۴ سطح خارجی الیاف پلی‌استر را قبل و بعد از عملیات آبکافت و پس از ۲۰٪ کاهش وزن نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود روی سطح الیاف حفره‌های خالی که شاید در اثر خارج شدن TiO_2 است وجود دارد. در آزمایشی نیز مشخص شده است که

ممکن است امکان دارد اثر القایی گروه کربونیل نیز در این عمل مؤثر باشد. ترکیبات آمونیم نوع چهارم می‌توانند به گروه‌های کربونیل زنجیر پلیمر که دارای الکرون اضافی است متصل شوند. این پروتون‌دار شدن کمبود الکترون گروه کربونیل را قابل توجهتر می‌کند و باعث افزایش قابلیت آبکافت زنجیر پلیمر می‌گردد [۴]. در مقاله‌ای دیگر [۱۶] در مورد عملکرد این گونه مواد چنین آمده است که ترکیبات کاتیونی دارای بار مثبت، بارهای منفی الیاف پلی‌استر آبکافته را می‌پوشانند و باعث حمله آسانتر آنیونهای هیدروکسید بعدی می‌شوند.

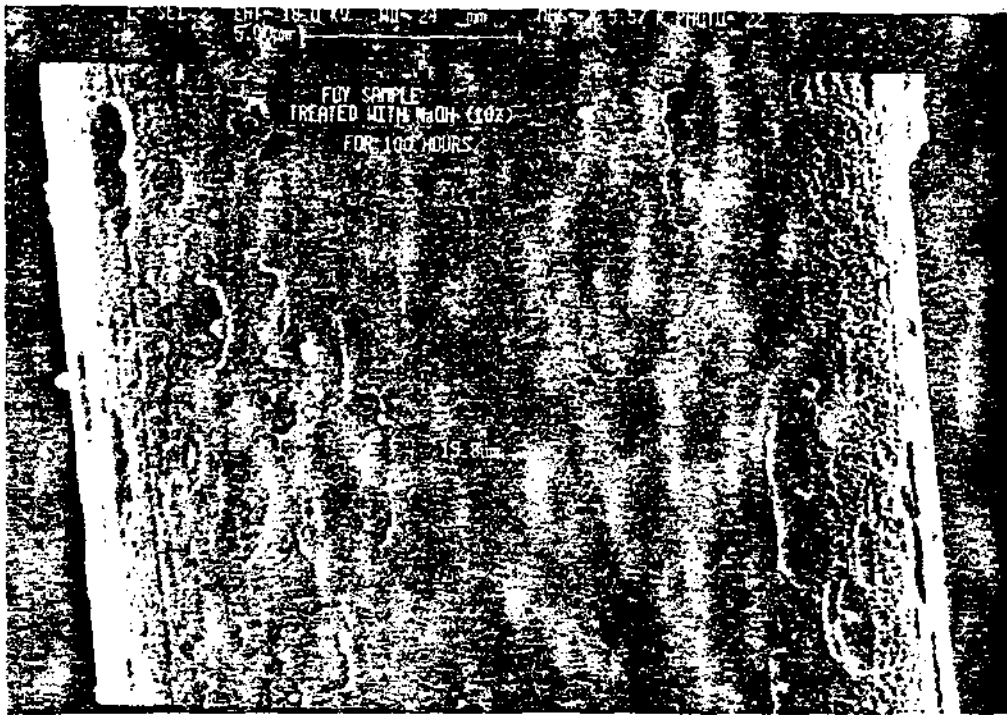
کاهش استحکام نمونه‌های آبکافته در مجاورت ترکیبات آمونیم نوع چهارم بیشتر از شرایطی است که این گونه مواد وجود ندارند [۱۷، ۱۸]. با وجود این، زرونین و همکارانش [۴] این کاهش استحکام را گزارش نکرده‌اند. با توجه به تناقضی که در این گزارشها ملاحظه می‌شود نمی‌توان موضوع کاهش شدید استحکام را مورد توجه قرار داد و آزمایشهای بیشتری مورد نیاز است.

اثر تیتان دی‌اکسید بر آبکافت پلی‌استر

اثر تیتان دی‌اکسید موجود در الیاف پلی‌استر بر چگونگی آبکافت پلی‌استر به وسیله سود مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که شکل سطح الیاف پلی‌استر آبکافته دارای TiO_2 نسبت به پلی‌استر بدون آن اختلاف زیادی دارد. ایجاد حفره‌های سطحی در الیاف در اثر آبکافت بستگی به میزان تیتان دی‌اکسید موجود در الیاف دارد. تعداد نسبی حفره‌ها در سطح الیاف آبکافته با زیاد شدن مقدار TiO_2 در الیاف



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح الیاف پلی‌استر پیش از آبکافت [۱۵].



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح الیاف پلی‌استر پس از آبکافت با سود و ۲۰٪ کاهش وزن [۱۵].

[۴، ۱۲، ۲۰]. در تحقیقات مختلف تغییری محسوس در چگالی نمونه‌های آبکافت با سود ملاحظه نشده است [۴، ۲۰]. با وجود این، کالیتز و همکارانش [۱۲] افزایش تدریجی چگالی را در اثر زیاد شدن میزان کاهش وزن گزارش کرده‌اند و از این موضوع با فرض انجام واکنش در سطح الیاف نتیجه گرفته‌اند که چگالی الیاف پلی‌استر از سطح تا درون آن به طور تدریجی افزایش می‌یابد.

چگالی الیاف پلی‌استر نماینده درصد بلورینگی الیاف است [۱۷]. بنابراین، از عدم تغییر چگالی در الیاف می‌توان نتیجه گرفت که درصد بلورینگی الیاف در اثر کاهش وزن بدون تغییر باقی می‌ماند. این موضوع دلالت بر انجام واکنش در سطح الیاف دارد. اگر یونهای هیدروکسیل به درون الیاف نفوذ می‌کردند و مناطق بی‌نظم را تحت تاثیر قرار می‌دادند، همان‌طور که در اثر حمله آمینها رخ می‌دهد [۴، ۲۰]، چگالی (درصد بلورینگی) الیاف افزایش می‌یافت.

طیفهای تهیه شده به وسیله پراش پرتوی ایکس نشان می‌دهد که ساختار بلوری الیاف باقیمانده در اثر آبکافت بدون تغییر باقی می‌ماند [۱۱، ۲۱]. پژوهشگران آرایش یا جهتگیری مولکولی را چندان مورد توجه قرار نداده‌اند. نتایج آزمایشهای معدود انجام شده نشان می‌دهد که جهتگیری مولکولی در اثر آبکافت بدون تغییر باقی می‌ماند [۱۱].

تغییر خصوصیات رطوبت‌پذیری

رطوبت بازگرفته (regain moisture) الیاف پلی‌استر بسیار کم است

شکل حفره‌ها بستگی به ساختار فیزیکی الیاف دارد. در الیاف کشیده شده حفره‌ها مدور و در الیاف کشیده شده حفره‌ها درازند [۱۱].

تغییر استحکام کششی

در اثر آبکافت الیاف پلی‌استر با سود نیروی پارگی الیاف کاهش می‌یابد [۵، ۸-۱۰، ۱۸]. دیو و همکارانش [۸] برای درصد کاهش وزن و درصد کاهش نیروی پارگی رابطه‌ای خطی با ضریب زاویه بزرگتر از یک بدست آورده‌اند که نشان دهنده افزایش سریعتر کاهش نیروی پارگی نسبت به کاهش وزن است. در اثر کاهش وزن تغییری در استحکام کششی (tenacity) الیاف پلی‌استر گزارش نشده است [۴]. نیروی پارگی الیاف کاهش می‌یابد، اما قطر الیاف نیز کم شده و در نهایت استحکام کششی (نیروی پارگی بخش بر نمره لیف) بدون تغییر باقی می‌ماند. عدم تغییر استحکام در اثر کاهش وزن دلالت بر این دارد که سود بر باقیمانده الیاف تاثیری نداشته است. در گزارش دیو [۸] سرعت کاهش استحکام کمتر از سرعت کم شدن نیروی پارگی است. مثلاً در ۲۴٪ کاهش وزن به ترتیب ۲/۲۴٪ کاهش نیروی پارگی و ۱۲٪ کاهش استحکام کششی گزارش شده است.

تغییر ساختار فیزیکی و چگالی

چگالی مشخصه‌ای برای شناخت ساختار فیزیکی الیاف پلی‌استر است [۲۰] که تغییرات آن در آبکافت پلی‌استر بررسی شده است

(Zeta potential)، که در اطراف سطح تماس جامدات با مایعات وجود دارد، ارتباط داده شده است [۴].

تغییر وزن مولکولی

در چند کار پژوهشی وزن مولکولی نمونه‌های پلی‌استر آبکافت با سود اندازه‌گیری شده است [۲۵، ۲۰]. در این گزارشها وزن مولکولی از راه گرانروی‌سنجی و تجزیه گروه‌های انتهایی اندازه‌گیری شده است. نتایج بدست آمده حاکی از کاهش جزئی وزن مولکولی الیاف باقیمانده است که این نیز دلیل سطحی بودن واکنش سود با پلی‌استر است.

علاوه بر این، توزیع وزن مولکولی پلی‌استر آبکافت با سود نیز مطالعه شده است. در این گزارش توزیع وزن مولکولی به روش کروماتوگرافی ژل تراوایی بدست آمده است. در این مطالعه توزیع وزن مولکولی تا ۹۰٪ کاهش وزن بدون تغییر گزارش شده است. با وجود این، در این توزیع انتقال جزئی به سمت وزنه‌های مولکولی کمتر مشاهده شده است [۲۵، ۴] که در هر حال این تغییر ناچیز می‌نماید.

تغییر خواص پارچه

یکی از موارد کاربرد آبکافت قلبایی پلی‌استر بهبود خواص زیردست (handle properties) پارچه‌های پلی‌استری است. عملیات قلبایی روی پارچه پلی‌استری بافته‌شده از رشته‌های یکسره، که در دمای بالا تثبیت شده‌اند، باعث حرکت آسانتر رشته‌ها روی یکدیگر شده و در نتیجه میزان آویزش پارچه بیشتر می‌شود. همچنین، در اثر آبکافت پارچه خاصیت هواتراوایی (air permeability) پارچه بیشتر شده [۴] و از سختی خمشی (flexural rigidity) آن کاسته می‌شود [۲۶، ۹]. در گزارشی دیگر [۲۷] اثر آبکافت پلی‌استر بر خواص زیردست پارچه بررسی و معلوم شده است که در اثر این عملیات خواص زیردست پارچه‌ها بهتر می‌شود.

اثر کاهش وزن با قلباها بر رنگ‌پذیری

تغییر خصوصیات رنگ‌پذیری پارچه‌های پلی‌استر در کاهش وزنه‌های مختلف به وسیله سدیم هیدروکسید بررسی شده است [۲۹، ۲۸، ۱۶]. در یک پژوهش [۱۶] نمونه‌هایی از پارچه پلی‌استر به وسیله ماده‌ای رنگزا در حالت پراکنده در ۱۰۰°C رنگ‌رزی شده و مختصات رنگی آنها (X, Y, Z) در سیستم (Comission International CIE LAB) (Éclairage) اندازه‌گیری شده است. از این مطالعات معلوم می‌شود که آبکافت قلبایی پلی‌استر اثر چندانی بر خصوصیات رنگ‌پذیری آن ندارد. در واقع با وجود اینکه لایه‌های سطحی الیاف از بین می‌رود، ولی گرایش این الیاف به جذب رنگ تغییری نمی‌کند. تغییرات جزئی مشاهده شده به این صورت است که نمونه‌های دارای کاهش وزن

(حدود ۰/۴ در ۵۱٪ رطوبت نسبی و ۲۱°C) و در اثر واکنش پلی‌استر با قلبا رطوبت بازگرفته بدون تغییر باقی می‌ماند [۲۳، ۲۲، ۱۷]. عدم تغییر شاید به علت کم بودن دقت دستگاه‌های اندازه‌گیری مورد استفاده باشد. آب باقیمانده در پارچه بعد از عملیات آبکافت قلبایی افزایش می‌یابد [۲۳، ۱۷]. همچنین خاصیت قلیه‌ای، که عبارت است از ارتفاع آب بالا رفته از یک نوار آویزان پارچه که انتهای آن در داخل آب قرار گرفته است، افزایش چشمگیری را نشان می‌دهد. ازدیاد خاصیت ترشدن الیاف پس از آبکافت با سود به وسیله کاهش زاویه تماس آب نیز نشان داده شده و برای افزایش خاصیت آبدوستی الیاف آبکافت با سود سه دلیل ارائه شده است [۱۷]

الف - افزایش زبری سطح الیاف،

ب - زیاد شدن احتمالی تعداد گروه‌های آبدوست در سطح الیاف که در اثر پاره‌شدن زنجیر پلیمر اتفاق می‌افتد،

ج - در دسترس قرار گرفتن بیشتر گروه‌های آبدوست موجود در الیاف.

گروه‌های آبدوست موجود در الیاف پلی‌استر گروه‌های انتهایی هیدروکسیل و کربوکسیل هستند. لاتا [۵] گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح الیاف را عامل آبدوستی الیاف پلی‌استر معرفی کرده است و دلیل آن را براساس مطالعاتش بر روی نمونه‌های آبکافت استیل‌دار شده با ایندرید استیک بیان کرده است.

زرونین [۲۳] نیز کاهش زاویه تماس آب و افزایش آبدوستی سطحی الیاف پلی‌استر پس از کاهش وزن گزارش کرده است و علت آن را ناشی از زیاد شدن گروه‌های آبدوست هیدروکسیل و کربوکسیل در سطح الیاف و همچنین بیشتر شدن سطح جذب‌کننده در اثر بوجود آمدن حفره‌های سطحی ناشی از آبکافت قلبایی می‌داند.

سولبرینگ و اوین‌دورف [۲۴] قابلیت ترشدن فیلم PET را که به وسیله سزیم هیدروکسید عمل آمده بود، بررسی کرده‌اند. استفاده از سزیم هیدروکسید این امکان را بوجود می‌آورد که بتوان گروه‌های شیمیایی انتهایی پیوندشده به سزیم را با روش‌های تجزیه مشخص کرد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که عوامل شیمیایی علاوه بر زیرکردن سطح فیلم، در رطوبت‌پذیری آن دخالت دارند. گروه‌های قطبی که در سطح ایجاد می‌شوند نیز باعث کاهش زاویه تماس و در نتیجه افزایش رطوبت‌پذیری می‌شوند. وقتی نمونه‌ها در زمان بسیار کوتاهی در ۶۰°C با سزیم هیدروکسید عمل می‌آیند، رطوبت‌پذیری آنها افزایش می‌یابد و ادامه عملیات در مدت زمان بیشتر، با اینکه باعث زبری بیشتر سطح فیلم می‌شود، بر رطوبت‌پذیری تأثیری ندارد.

در ضمن، چرک‌زدایی از الیاف پلی‌استر آبکافت با قلبا بهبود می‌یابد. کاهش چرک‌زدایی الیاف آبکافت به افزایش آبدوستی سطحی الیاف در اثر گسیختگی زنجیرهای پلیمری و در نهایت تغییر پتانسیل زینا

قلیاهای دیگر

الترکسیم هیدروکسید پلی‌استر

اغلب مقالات موجود در زمینه آبکافت قلیایی پلی‌استر منحصر به اثر سدیم هیدروکسید بر پلی‌استر است و در مورد اثر آب آهک، Ca(OH)_2 ، بر پلی‌استر منابع چندانی در اختیار نیست. در دو پروژه کارشناسی ارشد [۹، ۱۸] اثر آب آهک بر پلی‌استر بررسی و مشخص شده است که آب آهک می‌تواند در 130°C کاهش وزنی مشابه با سود ۱۰٪ در 80°C در پلی‌استر ایجاد کند. نتایج آزمایشها نشان می‌دهد که در دما و غلظت مشابه سرعت کاهش وزن پلی‌استر در آب آهک نسبت به سود بیشتر است.

به نظر مکن اینتایر [۳] آب آهک به علت آسانی نفوذ به درون الیاف پلی‌استر سریعتر از سود به پلی‌استر حمله می‌کند.

اثر پتاس و سزیم هیدروکسید بر پلی‌استر

در بررسی اثر پتاس بر پلی‌استر [۳۰] تفاوت محسوسی بین نحوه آبکافت پلی‌استر به وسیله پتاس و سود مشاهده نشده است که علت آن نبودن دستگاههای اندازه‌گیری دقیق برای بررسی این اختلاف احتمالی است.

اثر سزیم هیدروکسید [۲۴] نیز در قسمت تغییر خصوصیات رطوبت‌پذیری، به جهت اهمیت آن در یافتن اطلاعاتی درباره چگونگی واکنش، مورد بحث قرار گرفت که محدود به فیلم پلی‌استر می‌شود.

نتیجه‌گیری

نتایج تحقیقات منتشر شده موجود در زمینه آبکافت قلیایی پلی‌استر در این مقاله مرور شد. قلیاهای مورد استفاده به ترتیب تعداد گزارش عبارتند از: سدیم هیدروکسید، سزیم هیدروکسید و کلسیم هیدروکسید. واکنش آبکافت قلیایی به علت سطحی بودن آن از واکنشهای دیگر شیمیایی متمایز می‌شود. این واکنش می‌تواند سطح خارجی الیاف را که قطری حدود ۲۲ میکرون دارند حل کند و بدون اینکه اثر مخرب محسوسی بر باقیمانده الیاف داشته باشد، کاهش وزن حتی بیشتر از ۳۰٪ به وجود آورد که در این صورت قطر الیاف به حدود ۱۹ میکرون کاهش می‌یابد. این ویژگی در صنعت قابلیت‌های متفاوتی را برای تکمیل و اصلاح الیاف پلی‌استر ایجاد می‌کند.

به نظر می‌رسد که نکات جالب توجهی در این زمینه برای تحقیق و تبیین بیشتر وجود دارد. مثلاً، هنوز مشخص نیست که علت تغییر خواص زیر دست پارچه و افزایش آبدوستی آن در کاهش وزنیهای جزئی، که تغییری در مدول خمشی پارچه ایجاد نمی‌کند، چیست؛ یا چگونه می‌توان بدون ایجاد تخریب، سرعت کاهش وزن را افزایش داد. چرا واکنش به سطح جانبی محدود می‌شود و سطوح داخلی و نواقص

انعکاس پایتیری در محور Y دارند و این نشان‌دهنده افزایش عمق رنگرزی این نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های خام است. این افزایش عمق رنگرزی را به افزایش گروه‌های انتهایی OH و COOH - نسبت داده‌اند. در این بررسی اختلافاتی در مقادیر X و Y نمونه‌های کاهش وزن یافته و خام مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده تغییر ته‌رنگ در رنگرزی می‌باشد.

نیدلس [۲۸] خصوصیات رنگرزی پارچه‌های پلی‌استر آبکاته به وسیله سدیم هیدروکسید را برای نمونه‌های با کاهش وزن بین ۸ تا ۵۲ درصد بررسی کرده است.

مختصات رنگی نمونه‌ها در سیستم CIE و همچنین ضریب کولبکا مانک (Kubelka-Munk)، یعنی نسبت ضریب جذب به ضریب انتشار (K/S)، اندازه‌گیری شده است. عوامل رنگرزی بعضی از نمونه‌ها نیز استخراج شده و غلظت آنها از راه طیف نورسنجی اندازه‌گیری شده است. نتایج نشان‌دهنده اختلافات جزئی ولی معنی‌دار بین نمونه‌های آبکاته و نمونه‌های خام است. در بیشتر حالات مقدار L (روشنایی) نمونه‌های آبکاته کوچکتر از مقدار L نمونه‌های خام است که نشان‌دهنده افزایش عمق رنگرزی است. K/S و غلظت رنگ روی پارچه برای نمونه‌های آبکاته بیشتر بوده است که این نیز دال بر افزایش عمق رنگرزی است.

نیدلس [۲۸] این‌گونه نتیجه می‌گیرد که به علت آبکافت قلیایی پلی‌استر سطح الیاف از بین می‌رود، بنابراین قسمت داخلی الیاف پلی‌استر آسانتر از پوسته و سطح این الیاف رنگرزی می‌شود که این نشان‌دهنده اختلاف در ساختار پوسته این الیاف نسبت به مغزه آن است.

داتیه [۲۹] افزایش جذب سواد رنگزا به وسیله نمونه‌های آبکاته با سود را ناشی از افزایش سطح واحد جرم در این نمونه‌ها می‌داند. وی معتقد است که در عملیات آبکافت قلیایی قطر الیاف کاهش می‌یابد، یعنی سطح واحد جرم افزایش پیدا می‌کند و سرعت جذب رنگ که بستگی به سطح جذب در الیاف دارد زیاد می‌شود. همچنین، ثابت ماندن چگالی الیاف پلی‌استر آبکاته با سود را نیز دال بر تفاوت نداشتن بخش سطحی و داخلی الیاف پلی‌استر می‌داند.

تفسیر خصوصیات لکه‌گذاری مواد رنگرزی بازی روی پلی‌استر بعد از عملیات کاهش وزن به وسیله سدیم هیدروکسید بررسی شده است [۲۲] و ضریب کولبکا مانک (K/S) در 664nm ، که نشان‌دهنده میزان جذب مواد رنگرزی است، در نمونه‌های آبکاته و خام اندازه‌گیری شده است. نتایج حاکی از آن است که نمونه‌های دارای ۵/۵٪ کاهش وزن ۲/۷ برابر نمونه‌های خام رنگ بازی را جذب می‌کنند. این افزایش به زیاد شدن تعداد گروه‌های کربوکسیل در نمونه‌های آبکاته نسبت داده شده است.

- 15 Shenai V. A. and Nayak W. K.; *Textile Dyer and Printer*; 11, 25-30, 1981.
- 16 Shet R. T., Zeronian S. H., Needless H. L. and Siddiqui A.; *Textile Chemist and Colorist*; 14, 233-237, 1982.
- 17 Sanders E. M. and Zeronian S. H.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 27, 4477-4491, 1982.
- ۱۸ - یوسفی مصطفی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی، ۱۳۶۹.
- 19 Solbrig C. M. and Obendorf S. K.; *Textile. Res. J.*; 61, 177-181, 1991.
- 20 Ellison M. S. H., Zeronian H., Fisher L. D. and Alger K. W.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 27, 247-257, 1982.
- 21 Hsieh Y. L. and Zhishen M.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 33, 1479-1485, 1987.
- 22 Olson M. L. and Wentz M.; *Textile Chemist and Colorist*; 16, 2, 35-41, 1984.
- 23 Zeronian S. H., Wang K. and Alger K.W.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 41, 527-534, 1990.
- 24 Solbrig C. M. and Obendorf S. K.; *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*; 47, 437-444, 1991.
- 25 Collins M. J. and Zeronian S. H.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 45, 797-804, 1992.
- 26 Zeronian S. H. and Collins M. J.; *Textile Chemist and Colorist*; 20, 4, 25-28, 1988.
- 27 Xuyen L. T. K. and Militky J.; *31-st Symposium of Textiles*; Liberec, Czech, 1993.
- 28 Needles H. L., Holmes S. and Park M. J.; *J. Soc. Dyers and Colorist*; 106, 885-888, 1990.
- 29 Datye K. V.; *J. Soc. Dyers and Colorist*; 107, 218-219, 1990.
- ۳۰ - بختیاری رجب علی، پرزحمت علی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی، ۱۳۶۹.

بلورها مورد حمله قرار نمی گیرند؟ چه ارتباطی بین مقدار کاهش وزن و خواص زیردست پارچه وجود دارد؟ این گونه سئالات تلاش بیشتر پژوهشگران را برای پاسخ به آنها می طلبد.

مراجع

- ۱ - دبیری اصفهانی حسن، پتروشیمی، دفتر مرکزی جهاد دانشگاهی، چاپ اول، ۱۳۶۴.
- ۲ - سید اصفهانی سیرهادی، تکمیل کالای نساجی، جلد اول، چاپ اول، ۱۳۶۴.
- 3 McIntyre J.E.; *Handbook of fiber Science and Technology*; Marcel Dekker; 4, 1-69, 1985.
- 4 Zeronian S. H. and Collins M. J.; *Textile Prog.*; 20, 2, 1-29, 1989.
- 5 Latta M.; *Textile Res. J.*; 54, 766-775, 1984.
- 6 Kallay N., Grancaric A. M. and Tomic M.; *Textile Res. J.*; 60, 663-668, 1990.
- 7 Grancaric A. M. and Kallay N.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 49, 175-181, 1993.
- 8 Dave J., Kumar R. and Srivastava H. C.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 33, 455-477, 1987.
- ۹ - نوری مهدی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی، ۱۳۷۳.
- 10 Datye K. V. and Plan B. H.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 38, 1447-1469, 1989.
- 11 Haghighat Kish M. and Yousefi M.; *Iranian J. Polym. Sci. Tech.*; 1, 2, 56-61, 1992.
- 12 Collins M. J., Zeronian S. H. and Semmelyer M.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 42, 2149-2162, 1991.
- 13 Gawish S. M. and Ambroise G.; *American Dyestuff Reporter*, 30-32, Feb. 1986.
- 14 Niu S., Wakida T., Ueda M., Ogasawara S. and Fujimatsu H.; *Sen-I Gakkashi*; 49, 594-600, 1993.