بخش اول

مروری بر عوامل مؤثر در هیدرولیز قلیایی الیاف پلی‌استر

دکتر مقداد کمالی مقدم، واحد تحقیق و توسعه شرکت نساجی حجاب شهرکرد

مقدمه

لیف پلی‌استر در میان الیاف مصنوعی سنتزی مختلف، از زمان کشف آن تاکنون روند رو به رشدی داشته است و امروزه به‌عنوان یکی از الیاف پلیمری مصنوعی مهم جهان به شمار می‌رود. در سالیان اخیر خصوصیات بسیار مطلوب الیاف پلی‌استر از قبیل مقاومت بالا در برابر مواد شیمیایی، مقاومت به چروک و خشک شدن سریع سبب شده است که این الیاف نماینده عالی نه‌تنها برای پوشاک و منسوجات بلکه برای کاربردهای صنعتی و کامپوزیتی نیز باشد. بااین‌حال، پلی‌استر در شرایط استاندارد تنها ۰/۴٪ جذب رطوبت دارد که در مقایسه با الیاف پنبه با جذب رطوبت ۷٪، جزو الیاف آب‌گریز در نظر گرفته می‌شود [۱]. ماهیت آب‌گریزی الیاف پلی‌استر منجر به برخی خواص نامطلوب از قبیل خیس شوندگی ضعیف، رفتار رهاسازی چرکی ضعیف در محلول، تمایل به جذب گردوخاک و تجمع سریع الکتریسیته ساکن را سبب شده و موجب محدودیت کاربرد این الیاف در صنعت شده است. تحقیقات علمی بسیار ارزشمندی در اصلاح الیاف پلی‌استر صورت گرفته است تا این الیاف را برای پاسخگویی به نیازهای بی‌پایان جهان مدرن مهیا سازد. امروزه به دلیل افزایش قیمت منسوجات ابریشم طبیعی و عدم تطابق تقاضای بالای این الیاف در برابر تولید آن موجب شده است که رویکرد تحقیقات علمی و تولیدات صنعتی به سمت تولید الیاف پلی‌استر شبه ابریشم هدایت شود [۲]. هیدرولیز قلیایی یکی از مهم‌ترین روش‌های ایجاد منسوجات پلی‌استری شبه ابریشمی است که به دلیل قابلیت اجرایی بودن و کم‌هزینه بودن آن امروزه موردتوجه صنعت قرارگرفته است. این مقاله به‌مرور تحقیقات صورت گرفته در زمینه هیدرولیز قلیایی الیاف پلی‌استر و تأثیر آن بر خواص منسوجات پلی‌استر پرداخته است.

الیاف پلی‌استر

پلی‌استر نام کلی الیاف مصنوعی متشکل از پلیمر سنتزی با طول بلند شامل حداقل ۸۵٪ وزنی استر الکل و ترفتالیک اسید است. ماده خام اصلی آن دی‌متیل ترفتالات (DMT)[1] یا ترفتالیک اسید (TPA)[2] می‌باشد. پلی‌اتیلن ترفتالات (PET)[3] معروف‌ترین پلی‌استری است که در جهان مصرف می‌شود و از اتیلن گلیکول و دی‌متیل ترفتالات یا ترفتالیک اسید از طریق تبادل استری و پلیمریزاسیون تراکمی تهیه می‌شود (شکل ۱) [۳].

پلی‌استر یک پلیمر خطی با واحد تکرارشونده بلند (حدود ۹/۱۰–۷۵/۱۰ آنگستروم) است که به‌طور متناوب از بخش‌های آلیفاتیک منعطف و حلقه‌های بنزن سخت تشکیل‌شده است. مدل‌های مختلفی برای توضیح ساختار لیف پلی‌استر مطرح‌شده است اما به نظر می‌رسد که یک لیف ذوب ریسی شده و کشیده شده دارای سه بخش مشخص است.

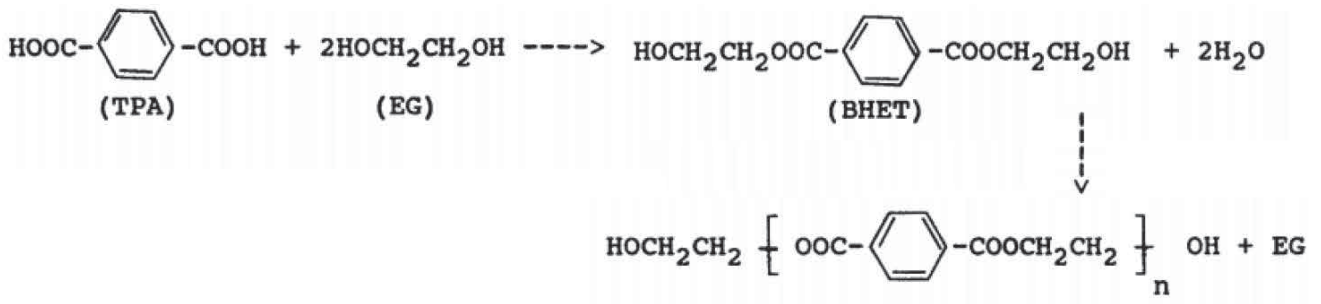
۱– مناطق آمورف میکروفیبریل،

۲– مناطق بلورین میکروفیبریل و

۳– مناطق داخلی میکروفیبریل‌ها (فازهای میانه و آمورف آرایش یافته). والک[4] و همکاران نشان دادند که سست‌سازی بخش آمورف ایزوتروپیک و غیر ایزوتروپیک در دماهای ۳۵– °C و ۸۰ اتفاق می‌افتد. آنالیز حرارتی تفاضلی نیز نشان داد که در دمای ۷۸– °C ۸۰ درجه انتقال نوع دوم اتفاق می‌افتد و پیک گرمازای تبلور در دماهای ۱۲۵ °C تا ۱۸۰ و پیک گرماگیر دمای ذوب در دمای ۲۶۰– °C ۲۶۵ اتفاق می‌افتد [۳].

تولید الیاف پلی‌استر شبه ابریشم

قطر یا ظرافت الیاف متداول در محدوده ۱/۵ تا ۴ دنیر به ازای هر فیلامنت (DPF)[5] است. برای مثال، ظرافت الیاف پنبه ۱/۵ DPF و الیاف پلی‌استر ۲ DPF است. ظرافت میکرو الیاف در محدوده ۰/۵ DPF (حداقل زیر ۱ DPF) است و مانند سایر الیاف استاندارد از طریق اکستروژن تولید می‌شود. میکرو الیاف در مقایسه با



شکل ۱. پلیمریزاسیون تراکمی پلی‌استر [۳].

جدول ۱. جزئیات فنی پارچه ابریشمی [۳]

نمره نخ	تعداد فیلامنت	دنیر هر فیلامنت (دسی‌تکس)	کاربرد
۵۴ دنیر	۶۰–۳۰	۱/۸ – ۰/۹	کیفیت ابریشمی کلاسیک
۴۸/۶ دنیر	۴۴–۲۴	۲/۰۲– ۱/۱۰	نخ تاروپود برای لباس یا پیراهن
۴۸/۶ دنیر تکسچره شده تاب‌دار	۴۴–۲۴	۲–۱	کرپ نرم، لباس بیرونی خانم‌ها
۶۸/۴ دنیر	۵۰	۱/۳۷	پیراهن سبک‌وزن

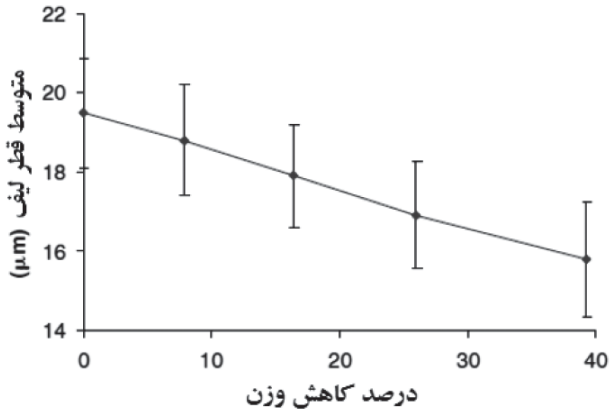
الیاف متداول، دارای مساحت سطحی بیشتری است. افزایش مساحت سطحی سبب می‌شود که برخی خواص لیف نظیر آب‌دوستی و رنگ‌پذیری تغییر کند. در اثر افزایش مساحت سطحی، خواص آب‌دوستی میکرو الیاف در مقایسه با الیاف استاندارد به‌طور چشمگیری بهبود می‌یابد به‌گونه‌ای که زیردست این الیاف شبیه به زیردست الیاف ابریشم می‌شود [۱].

الیاف ابریشم، الیافی بسیار ظریف با ظرافت ۱/۲ تا ۱/۳ دسی‌تکس (۱/۰۸ تا ۱/۱۷ دنیر) می‌باشد و تولید الیاف مصنوعی در محدوده دنیر مشابه قطعاً احساس نزدیکی به الیاف ابریشم ایجاد می‌کند. ظرافت تک فیلامنت در نخ، منجر به زیردست بهتر پارچه می‌شود. جدول ۱ ایده مختصری از محدوده نمره به‌کاررفته در نخ‌های فیلامنتی شبه ابریشمی ارائه می‌کند [۳]. یکی از روش‌های مؤثر برای تهیه پارچه پلی‌استری شبه ابریشمی، فرایند هیدرولیز قلیایی یا کاهش دنیر (ظرافت) فیلامنت است.

فرایند هیدرولیز قلیایی

هیدرولیز قلیایی الیاف پلی‌استر واکنشی است که در سطح الیاف و برای بهبود خواص آن انجام می‌شود. عمل نمودن الیاف پلی‌استر با محلول هیدروکسید سدیم، با کاهش قطر مونوفیلامنت (کاهش دنیر الیاف) و خراش سطحی روی فیلامنت منجر به ایجاد ظاهر و احساس ابریشمی می‌شود [۳]. کاهش دنیر با کاهش وزن همراه است و این کاهش به ضخامت اولیه پارچه و شرایط عملیات وابسته است.

شکل ۲، کاهش قطر الیاف با افزایش درصد کاهش وزن پارچه ۱۰۰٪ پلی‌استر نیمه مات تکسچره شده با تراکم تاروپود یکسان را نشان می‌دهد [۵]. با کاهش



شکل ۲. تغییرات متوسط قطر الیاف پلی‌استر تکسچره شده نیمه مات در برابر کاهش وزن [۵]

قطر الیاف، فضای داخلی بین الیاف و نخ در پارچه افزایش می‌یابد و سبب افزایش تدریجی تخلخل و درنتیجه نفوذپذیری هوا می‌شود. زیردست ابریشمی پارچه پلی‌استر هیدرولیز شده به دلیل وجود فضای کوچک بین رشته نخ‌های تاروپود در نقطه تقاطع آن‌هاست. چروک‌پذیری پارچه هیدرولیز شده به دلیل اینکه مغز فیلامنت بدون تغییر باقی می‌ماند تحت تأثیر چندانی قرار نمی‌گیرد [۶].

واکنش کاتالیزوری قلیا به‌مرور با تشکیل اسید (نمک دی سدیم ترفتالیک اسید) طی واکنش هیدرولیز و واکنش با قلیای محلول به اتمام می‌رسد. به همین دلیل حداقل یک اکی‌والان قلیا برای هر اکی‌والان استر هیدرولیز شده نیاز است (شکل ۳) [۳]. همان‌گونه که پیش‌ازاین بیان شد، هیدرولیز قلیایی منجر به کاهش وزن لیف می‌شود. این کاهش وزن توسط سرعت هیدرولیز تعیین می‌شود و این سرعت هیدرولیز در حقیقت تحت تأثیر پارامترهای مختلف از قبیل شرایط عملیات، نوع و مقدار کاتالیزور به‌کاررفته، بستر قلیایی، نوع لیف، دنیر هر فیلامنت، ساختار پارچه و عملیات حرارتی مقدماتی می‌باشد [۳].

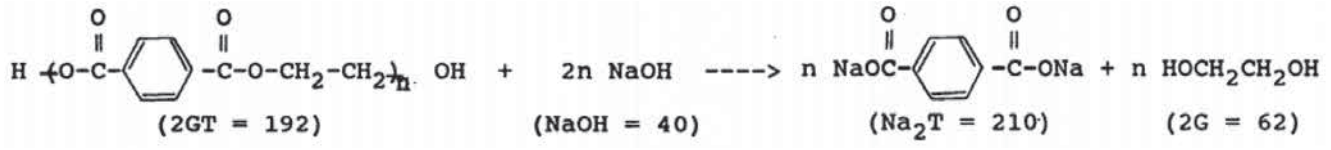
روش‌های هیدرولیز

فرایند هیدرولیز می‌تواند به سه روش مرحله‌ای، نیمه‌پیوسته و پیوسته انجام شود. در فرایند مرحله‌ای از دستگاه‌هایی نظیر ژیگر، وینچ یا جت اورفلو استفاده می‌شود. زمان واکنش می‌تواند بر اساس ظرافت لیف (دنیر)، غلظت قلیا، نسبت حمام و دما محاسبه شود. در انجام محاسبات، نه‌تنها نوع لیف بلکه تاریخچه حرارتی لیف نیز باید لحاظ شود. در فرایند نیمه‌پیوسته، پارچه در محلول کاستیک سودا در دمای نسبتاً بالاتر آغشته می‌شود.

دو نوع روش نیمه‌پیوسته وجود دارد. درروش اول، پارچه با ۲۰–۳۰٪ هیدروکسید سدیم پَد می‌شود و سپس به مدت ۱۲ تا ۲۴ ساعت در دمای بین ۲۵ °C تا ۶۰ قرار داده می‌شود.

درروش دوم، پارچه با ۱۰–۲۰ گرم بر لیتر هیدروکسید سدیم پَد می‌شود و سپس در دمای ۱۰۰°C در محفظه بخار ماکرویو قرار داده می‌شود. فرایند پیوسته شامل آغشته سازی پارچه با محلول هیدروکسید سدیم و سپس قرار گرفتن در بخار اشباع یا سوپرهیت در دمای ۱۰۵°C–۱۱۰ است. در این فرایند، کاهش وزن با افزایش غلظت قلیا افزایش می‌یابد اما درنهایت به یک حالت ثابت می‌رسد.

در این روش کاهش وزن ۱۵–۳۰٪ امکان‌پذیر است و به دلیل کاهش خصوصیات مکانیکی الیاف پلی‌استر در درصدهای بالای کاهش وزن، معمولاً فراتر از این مقدار کاهش وزن معقول نمی‌باشد [۱].



شکل ۳. هیدرولیز قلیایی پلی‌استر

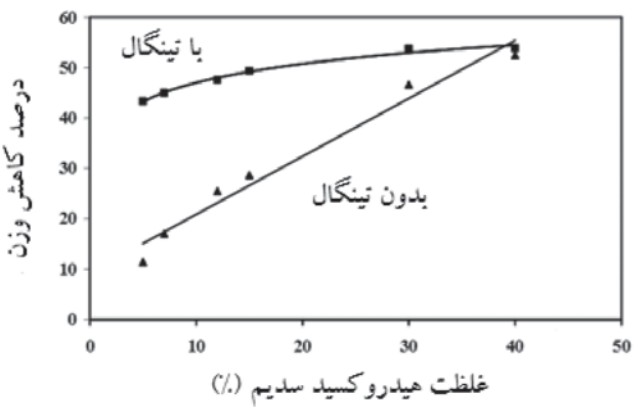
شرایط عملیات مقدماتی

مقالات متعددی در مورد شرایط عملیات مقدماتی هیدرولیز قلیایی نظیر فاصله زمانی عملیات، دمای عملیات، غلظت و مقدار قلیایی به‌کاررفته منتشرشده است. در مطالعات اولیه، محققان مشاهده کردند که کاهش وزن بازمان عملیات دارای رابطه خطی است. این در حالی است که کاهش وزن رابطه غیرخطی با غلظت قلیا دارد [۳]. این تحقیقات زمانی صادق است که غلظت قلیا تقریباً در تمام واکنش ثابت باشد. اگر مقدار محدودی از قلیا استفاده شود آنگاه غلظت قلیا با ادامه فرایند کاهش می‌یابد و سرعت هیدرولیز (رابطه کاهش وزن/ زمان) به‌صورت لگاریتمی خواهد شد.

نوع و مقدار کاتالیزور

سرعت هیدرولیز منسوجات پلی‌استر می‌تواند با افزودن ترکیبات معینی از آمونیوم کواترنر یا سطح‌فعال‌های کاتیونی به‌عنوان کاتالیزور واکنش به محلول قلیایی بهبود یابد به‌طوری‌که زمان عملیات و غلظت قلیای موردنیاز تحت شرایط معین نصف شود. محققان نشان داده‌اند که ترکیبات آمونیوم کواترنر مختلف می‌توانند تأثیر متفاوتی بر هیدرولیز داشته باشند [۳].

شکل ۴ نشان می‌دهد که استفاده از سود ۴۰٪ منجر به کاهش وزن ۵۰٪ شده است این در حالی است که به‌کارگیری ۲٪ نمک آلکیل آمونیوم نوع چهارم (تینگال PAC) سبب کاهش وزن بیشتر نمونه پارچه شده است به‌طوری‌که استفاده از این ماده در محلول سود ۱۰٪، کاهش وزنی معادل به‌کارگیری محلول سود ۴۰٪ را به همراه دارد. تینگال یک ماده کاتیونی است و گروه منفی پلی‌استر را می‌پوشاند (آنیون واسطه منفی یون هیدروکسیل را دفع می‌کند) و موجب حمله بیشتر هیدروکسیل به زنجیرهای پلی‌استر می‌شود [۷].



شکل ٤. تأثیر غلظت سود بر کاهش وزن [۷]

محیط قلیایی

واکنش هیدروکسید سدیم در محیط‌های مختلف متفاوت است. تأثیر هیدرولیز قلیایی الیاف پلی‌استر در محیط‌های هیدروکسید سدیم در آب، سدیم متوکسید در متانول، سدیم اتوکسید در اتانول، سدیم ایزوپروپوکسید در ایزوپروپانول و پتاسیم ترت–بوتوکسید در ترت–بوتانول دردمای ۶۰ °C و در غلظت‌های مختلف قلیا بررسی‌شده است.

نتایج حاکی از آن است که اثرگذاری محیط متأثر از هسته‌دوستی قلیا و ممانعت فضایی ساختار است به‌طوری‌که بیشترین کاهش وزن به ترتیب ناشی از محیط اتوکسید، متوکسید، پروپوکسید، بوتوکسید و هیدروکسید سدیم است. نکته جالب‌توجه این است که هیدرولیز منسوج پلی‌استر در محیط سرد نظیر دمای ۲۱ °C و در محیط هیدروکسید سدیم/ متانول منجر به کاهش وزن بیشتر نسبت به محیط هیدروکسید/آب در دمای ۶۰ °C می‌شود [۳]. از طرفی pH محلول هیدرولیز روی کاهش وزن اثرگذار است به‌طوری‌که کاهش pH، سبب کاهش وزن کمتر می‌شود. رقیق‌سازی محلول هیدرولیز قلیایی و کاهش pH می‌تواند با آب یا کربنات سدیم انجام شود.

مراجع

[1] S. F and M. W. P, "Fashion application for polyester fiber, particularly hydrophilic polyester," 1999.

[2] Q. Wei, Surface modification of textiles vol. 97. New Delhi: Woodhead Publishing in Textiles, 2009.

[3] "Chapter 2. literature review, p7-46."

[۴] "محمد حقیقت کیش، مروری کوتاه بر آبکافت قلیایی الیاف پلی‌استر، علوم و تکنولوژی پلیمر، سال هشتم، شماره چهارم ، زمستان ۱۳۷۴."

[5] H. Tavanai, "A new look at the modification of polyethylene terphetalate by sodium hydroxide," The Journal of The Textile Institute, vol. 100, pp. 633- 639, 2009.

[6] J. Davve, R. Kumar, and H. C. Srivastava, "Studies on modification of polyester fabrics I: Alkaline hydrolysis " Journal of Applied Polymer Science, vol. 33, pp. 455- 477, 1987.

[۷] "حاجی امین الدین، محمد علی مالک رضا، مظاهری فیروزمهر، حقیقت کیش محمد، فرایند پد خبار برای عملیات قلیایی پارچه پنبه پلی‌استر به روش مداوم، نشریه علوم و فناوری رنگ، شماره ۲، ص ۱۴۹–۱۴۱، ۱۳۸۷."

پاورقی

1 Dimethyl terephthalate
2 Terephtalic acid
3 Polyethylene terephthalate
4 Valk
5 Denier per filament