

پوشش سلولزی روی نخ پلی اتیلن ترفتالات

چکیده

امروزه نخ‌های، پلی اتیلن ترفتالات به دلیل ارزان بودن جایگزین نخ پنبه شده‌اند. اما خواص سلولز مانند دمای انتقال شیشه (Tg) بالا و جذب رطوبت؛ ویژگی‌های مهمی است که نخ پلاستیکی ندارد. ذوب و مخلوط کردن پلی استر و سلولز روشی معمول است اما سبب کاهش مقاومت مکانیکی می‌شود. بنابراین در این پژوهش سطح پلیمر مصنوعی پلی اتیلن ترفتالات با سلولز ویسکوز پیوند خورد و پوشش سلولزی برقرار شد. برای پوشش پلی اتیلن ترفتالات در روش اول، ابتدا سطح پلیمر در محلول H_2SO_4 ۸۵ درصد هیدرولیز شد سپس با قرار دادن در محلول سلولز ویسکوز؛ پلیمر با سلولز پیوند داده شد. در روش اول سلولز ویسکوز با اتیلن دی آمین و $Cu(OH)_2$ تهیه شد. در روش دوم PET پس از قرار گرفتن در محلول H_2SO_4 ۸۵ درصد به مدت ۵ دقیقه؛ داخل محلول سلولز ویسکوزی رفت که با استفاده از NaOH ۵۰ درصد و CS_2 تهیه شده بود. روش سوم هیدرولیز پلی اتیلن ترفتالات در محلول NaOH و پوشش آن با خمیر سلولزی که شامل آمیزه‌ای از اتیلن گلیکول و اوره بود. از طیف‌سنجی فرورسرخ برای سنجش پیوند سلولز و PET استفاده شد. تفسیر نتایج FT-IR نشان داد پیوند شیمیایی بین PET و سلولز برقرار شده و در روش اول پیوند بهتری برقرار شده بود.

واژگان کلیدی: نخ PET، سلولز ویسکوز، پوشش پلیمر، پاپ کاغذ.

جواد صالحی^{۱*}
احمد میرشکرایی^۲
اعظم منفرد^۳

^۱ دانشجوی دکتری، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

^۲ استاد، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

^۳ دانشیار، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

مسئول مکاتبات:
salehi3222737@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۸/۱۴

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۱/۲۰

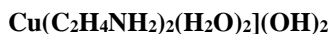
مقدمه

امروزه با توجه به کمبود پنبه، گرایش و رویکرد نساجی به سمت پلاستیک‌های ارزان پلی پروپیلن (PP) و پلی اتیلن ترفتالات (PET) است. اما این گونه منسوجات پلاستیکی به سه دلیل مناسب نیستند: اولاً تولید الکتریسیته ساکن می‌کنند و خاصیت ریبو الکتریک و حساسیت پوستی دارند؛ دوم اینکه تبادل رطوبت ندارند؛ دلیل سوم خاصیت رنگ‌پذیری پایین این مواد است؛ بنابراین با سلولز باید اصلاح شوند. برای آمیختن سلولز و پلیمر مصنوعی راهکار ذوب و مخلوط کردن در مورد پلی استر شیوه‌ای معمول است [۲]؛ اما روش‌های قبلی دو

اشکال مهم دارد: دمای ذوب PET برابر ۳۰۰ درجه- سانتیگراد است با این حساب که همی سلولز در ۲۰۰ درجه سانتیگراد دچار تباهی (Decompose) می‌شود؛ دلیل دوم اینکه این روش قدرت مکانیکی و مقاومت کششی را به شدت کاهش می‌دهد [۳، ۱۳، ۱۴]؛ بنابراین مشکلات می‌توان گفت پوشش سطح پلیمر برای کاربرد نخ روش بهتری است. نوآوری این پژوهش این است که سطح پلیمر مصنوعی ابتدا هیدرولیز شد سپس با استفاده از روش‌های ویسکو سلولز؛ محلول سلولز با پلیمر مصنوعی آمیخته شد. هیدرولیز PET شامل ۵ روش است:

مواد شیمیایی لازم: ۱-سولفات مس ۲- محلول آبی نیدروکسیدسديم ۳- (EDA) اتیلن دی آمین ۴- پالپ کاغذ ۴- (PET) پلی اتیلن ترفتالات ۵- سولفید کربن

روش اول پوشش PET با سلولز کمپلکس شده با



در بشر ۲۵۰ میلی لیتری ابتدا قطعه PET به قطاع 2×10 سانت در محلول سولفوریک اسید ۹۵-۹۸ درصد که در آن پودر الیگومر PET (محصول پتروشیمی تند گوین) به میزان ۲ درصد وزنی حجمی قبلاً حل شده؛ در بشر دوم خمیر کاغذ با محلول سود به غلظت ۱۸ درصد آمیخته شد و در حرارت ۱۸ تا ۲۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت خمیر تحت تأثیر سود قرار گرفت، سپس در مگنه قرار گرفت که سود زائد آن خارج شود. ده گرم سولفات مس را در یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری ریخته شد و به آن در حین هم زدن آنقدر آب اضافه گردید تا محلول اشباع شده به دست آمد. سپس به محلول اشباع شده، هیدروکسید سدیم رقیق افزوده شد تا رسوب هیدروکسید کامل شود. رسوب با اتیلن دی آمین (EDA) حل شد تا محلول آبی حاصل شود. پالپ کاغذ در داخل ارلن مایر محتوی محلول شوایتزر انداخته. مخلوط خوب به هم زده شد تا محلول غلیظ ویسکوز به دست آمد. قطعه PET از بشر اول خارج شد و در محلول کمپلکس کوپر آمونیم مس و سلولزتر بشر دوم فرورفت؛ و پس از چند دقیقه بیرون آورده در آن ۱۰۰ درجه خشک شد.

۱. هیدرولیز (آبکافت) با اسیدسولفوریک ۹۵-۹۸٪ در دما و فشار اتاق یا هیدرولیز در محلول HNO_3 در دمای ۱۰۰ درجه [۷].

۲. آبکافت با NaOH ۴۰ درصد طی ۳-۵ ساعت دمای ۲۵۰-۲۱۰ درجه و فشار ۲ MPa [۸].

۳. آمینولیز در دمای ۱۲۰-۱۸۰ درجه در حلال EG و NH_3 و فشار ۲۰ bar [۹].

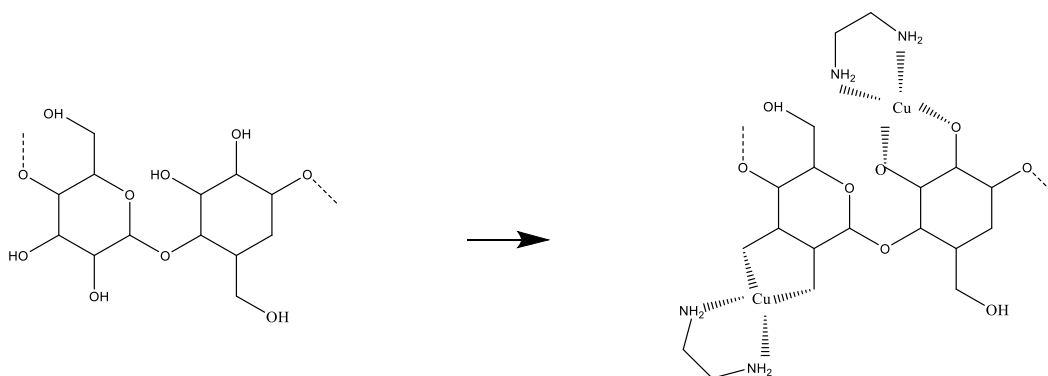
۴. گلیکولیز در دمای ۲۲۰ تا ۲۰۰ با استات روی [۱۰].

۵. متانولیز در دمای ۲۰۰ دره سانتی گراد و فشار بالا و کاتالیست آلومینیم طی ایزو پروپوکسید [۱۵].

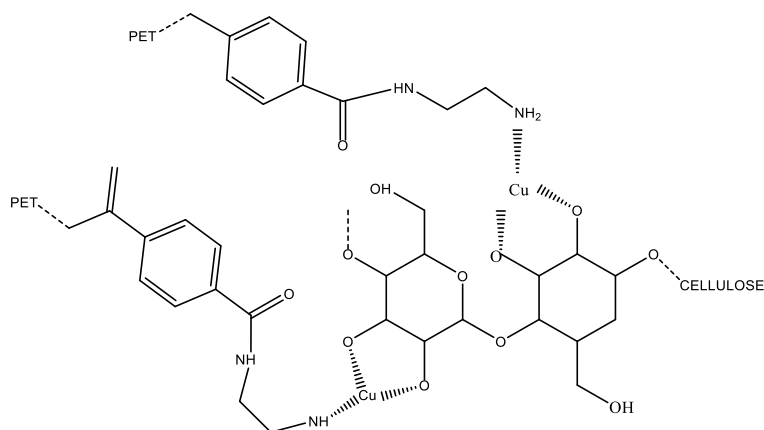
از بین این روش ها هیدرولیز پلی اتیلن ترفتالات با اسیدسولفوریک و هیدروکسید سدیم مقرون به صرفه تر و سریع تر است. برای آماده سازی سلولز نیز از روش ژل سلولزی و روش حلال سولفید کربن و روش شوایتزر [۴،۵] استفاده شده. البته با توجه به شرایط واکنش و جهت رسیدن به بازده بالاتر هریک از این روش ها با کمی تغییرات در این پژوهش اجرا شد. در این میان لازم به ذکر ایت برای پوشش های پروتیک روی پلیمر مصنوعی از اپوکسیدها و پلی استرها و آکرلیک استفاده می توان کرد تا سلولز پایداری بیشتری داشته باشد [۶].

مواد و روش ها

دستگاه های مورد نیاز عبارتند از: ۱- FT-IR ۲- Volatile matter (برند Metrohm)



شکل ۱- آمینولیز سلولز و کمپلکس با مس
Aminolised cellulose and complexed with copper

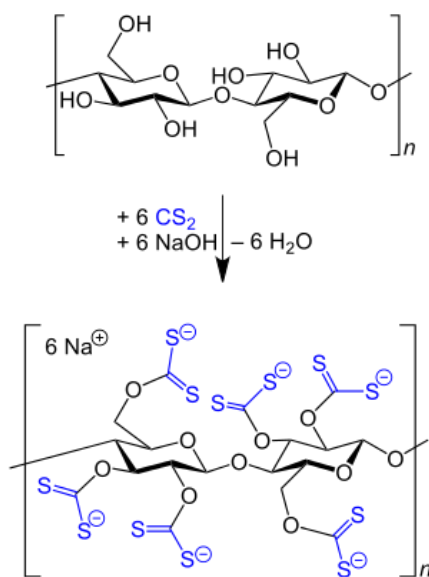


شکل ۲ - رشته‌های سلولز پیوسته به رشته‌های PET
Cellulose jointed with PET

با CS_2 حل شد تا گزانتات آلفا سلولز حاصل شود سپس با چند گرم سولفات روی و سولفات مس آمیخته می‌شود تا قوام پیدا کند. بعد از فیلتراسیون و ترکیب با قلیا و زمان دادن، قطعه PET از بشر اولی وارد سلولز ویسکوز می‌شود؛ و پس از چند دقیقه بیرون آورده در آن ۱۰۰ درجه خشک شد.

روش دوم پوشش پلی اتیلن ترفتالات با زنتات و سولفات روی و مس

در بشر ۲۵۰ میلی لیتری ابتدا قطعه PET به قطاع 2×10 سانتی متر در محلول سولفوریک اسید ۸۵ درصد به مدت ۱ ساعت فرو برده شد در ظرف دیگر، سلولز



شکل ۳ - زانتات سلولز
Xantate cellulose

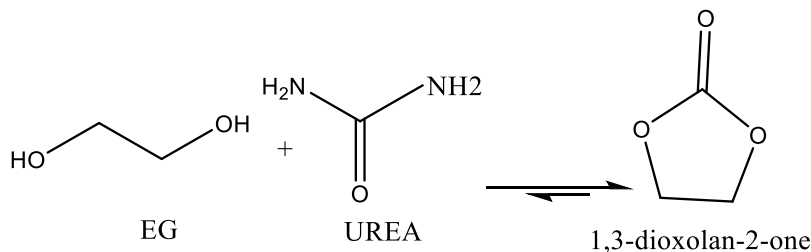
اگر اتیلن گلیکول (EG) نباشد سطح PET به صورت پوسته پوسته ترد و شکننده می‌شود اما با EG حالت لزج پیدا می‌کند) در بشر ۲۵۰ میلی لیتر دیگر ژل سلولز حاصل از (Ethylene Glycol), EG، اوره (با نسبت وزنی اوره به هیدروکسید برابر ۸/۶،۵) و همچنین سلولز (به نسبت

روش سوم پوشش پلی اتیلن ترفتالات با ژل سلولزی اوره و با استفاده از سود سوز آور

در روش سوم قطعه ۱۰ در ۲ سانتی متری PET در برابر حرارت بالای ۲۰۰ درجه قرار گرفت سپس وارد محلول هیدروکسید سدیم ۵۰ درصد و EG شد (در این مرحله

این دما احتمال تشکیل هتروسیکل دی اکسان وجود دارد؛ اما دمای بالای ۹۰ درجه سانتیگراد این هتروسیکل تخریب می‌شود.

یک سوم وزن محلول) ساخته شد. سپس قطعه PET وارد محلول ژل سلولزی شد و سپس به مدت ۶۰ دقیقه در آن با دمای بین ۶۰ تا ۹۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت که در

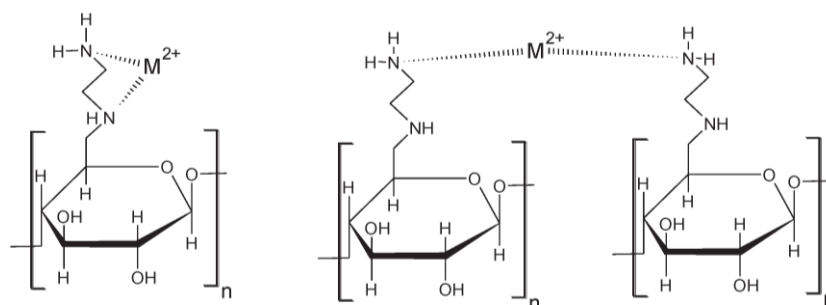
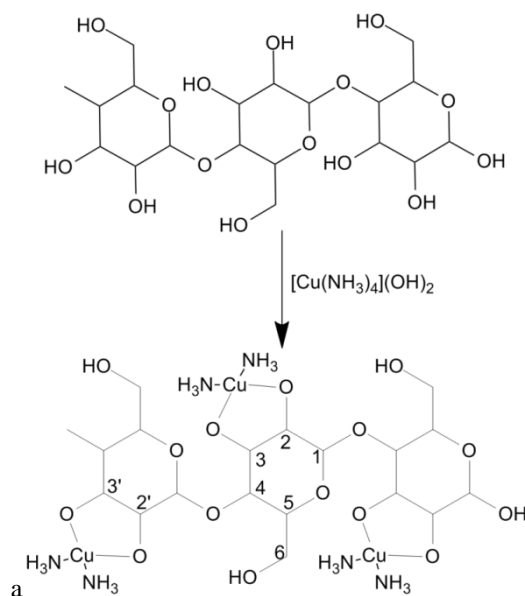


شکل ۴ - واکنش اوره و اتیلن گلیکول و تشکیل انیدرید سوکسینیک در ژل سلولزی [۱۱].
Reaction of urea & EG to product succinic

اول کار شده در این پژوهش نسبت به روش معمول شوآیتزر پیوندهای عرضی بیشتری دارد و روی سطح PET هیدرولیز شده ایستایی و پایداری بیشتری نشان می‌دهد.

نتایج و بحث

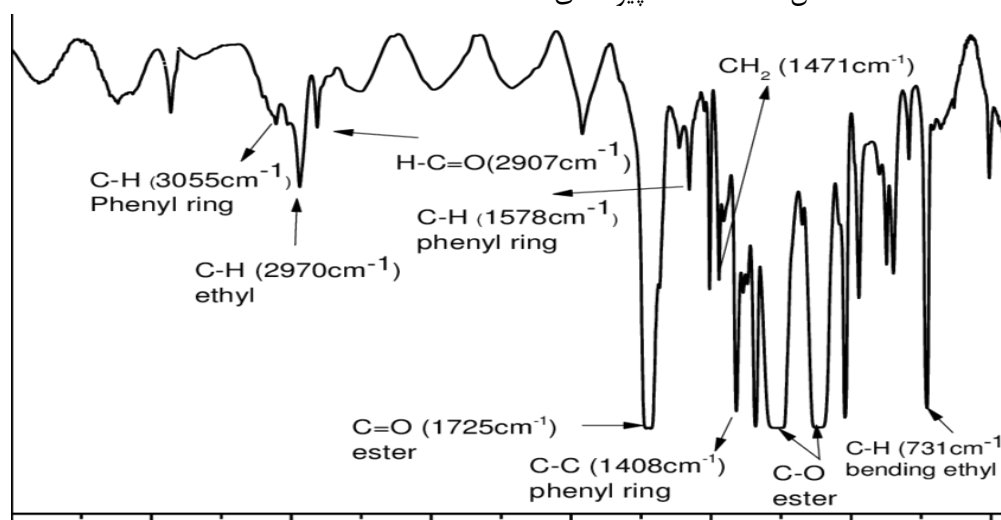
مقایسه شکل سلولز شوآیتزر و سلولز ویسکوز (شکل ۵ بخش a&b) در این پژوهش نشان داده که محصول روش



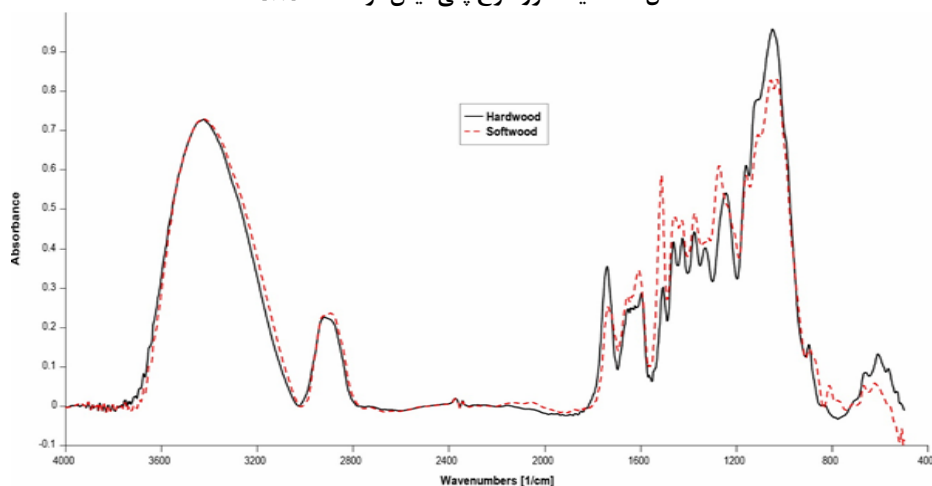
شکل ۵ - سلولز آمینولیز در اتیلن دی آمین (پایین b) در مقایسه با روش شوآیتزر (بالا a)
Compared between a) shoaitzer manner & b) aminolysed cellulose in EDA

هیدروکسیل کامل آمینولیز شده یعنی پیک بلند cm^{-1} 3500^1 هیدروکسیل از سلولز خالص تبدیل به پیک کوتاه و پهن آمیناز سلولز آمینولیز در ناحیه cm^{-1} 3500 شده است. مقایسه طیف PET با PET هیدرولیز (شکل ۶ و ۹) نشان می‌دهد در cm^{-1} 3000 تا cm^{-1} 3600 قله‌های درهم‌آمیخته مربوط به هیدروکسیل حاصل از هیدرولیز پلی‌استر دیده می‌شود. مقایسه طیف PET هیدرولیز با PET سلولز (شکل ۹ و ۱۰) نشان می‌دهد قله‌های بلند و آشفته پیوندهای هیدروکسیل ناحیه cm^{-1} 3000 تا cm^{-1} 3500 در PET هیدرولیز؛ در PET سلولز دیده نمی‌شود. در شکل ۱۰ قله کربونیل از پلی‌استر در cm^{-1} 1700 دیده می‌شود که در طیف‌های سلولز (شکل ۷ و ۸) دیده نمی‌شود همچنین پیک شاخص 1245 مربوط به پیوند کربن-نیتروژن فقط در شکل ۱۰ دیده می‌شود.

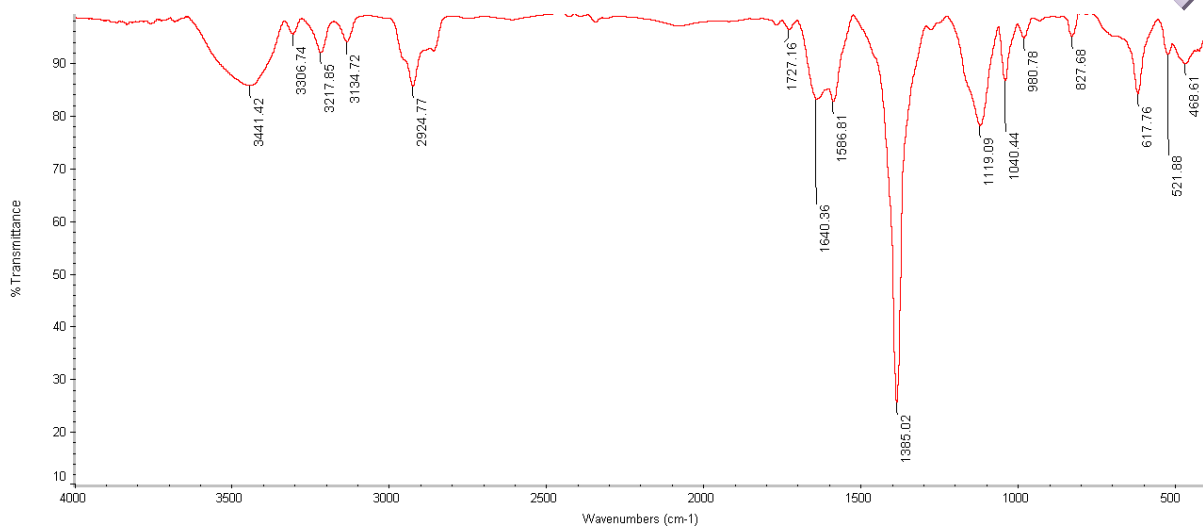
همچنین روش اول نسبت به روش دیگر پایداری لایه سلولز روی سطح PET بیشتر است. PET در برابر NaOH بسیار نفوذپذیر است و پوسته‌پوسته می‌شود و استحکام خود را از دست می‌دهد ولی در برابر سولفوریک اسید سطح آن لزوج می‌شود. نمونه‌ها در آب مقطر قرار گرفتند و پس از ۲۰ دقیقه خارج شده با دستمال کاغذی سطح آن‌ها خشک شد و پس از قرار دادن در دستگاه Volatile (برند Metrohm) در صد جذب رطوبت ثبت شد. دیده شد روش دوم (زانتات سلولز) بیشترین جذب رطوبت یعنی $\frac{3}{4}$ درصد را نشان می‌دهد در صورتی که روش اول $\frac{2}{8}$ درصد و روش سوم $\frac{2}{2}$ درصد را نشان داد. بنابراین در مورد جذب رطوبت روش دوم کارایی بهتری را نشان داده سپس روش اول و در نهایت روش سوم. مقایسه طیف سلولز خالص و سلولز آمینولیز (شکل ۷ و ۸) در ناحیه طول موج cm^{-1} 3500 نشان داده که پیوندهای



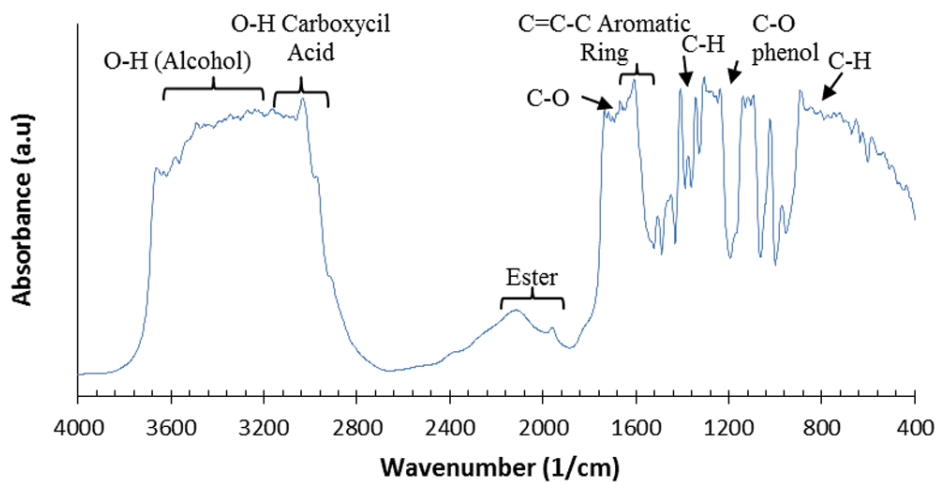
شکل ۶ - طیف فروسرخ پلی‌اتیلن ترفتالات [۱۲].



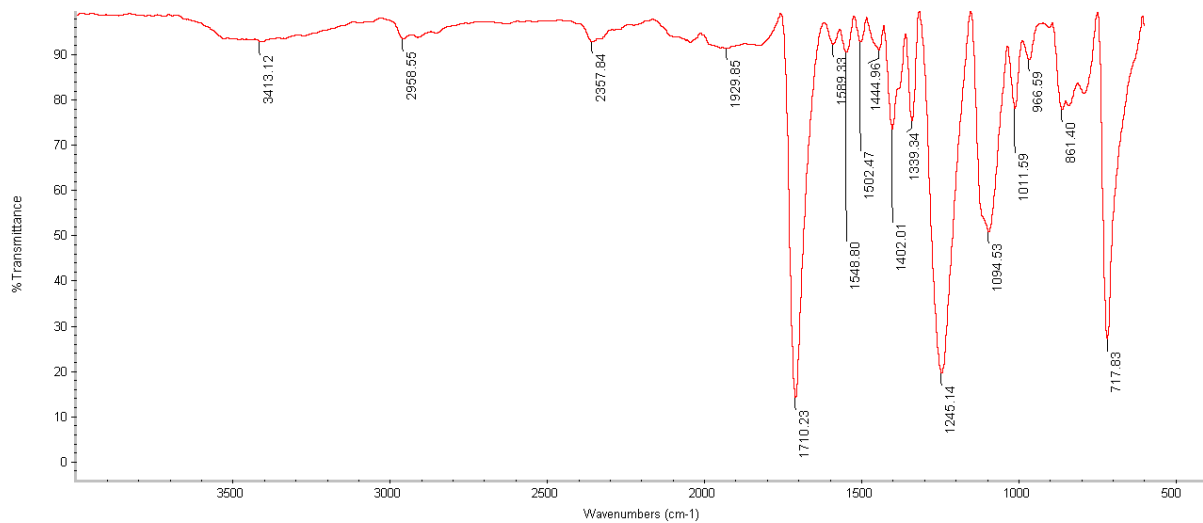
شکل ۷ - طیف فروسرخ سلولز [۱۱]



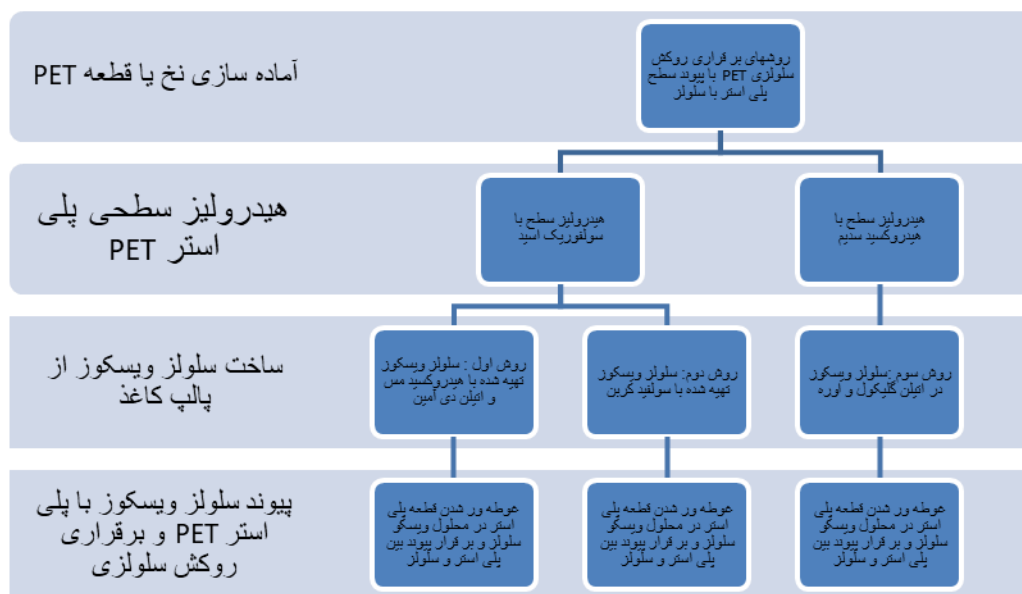
شکل ۸- سلولز آمینولیز شده



شکل ۹- طیف PET هیدرولیز [۱۲].



شکل ۱۰- طیف PET پیوند خورده با سلولز آمینولیز



شکل ۱۱- مقایسه روش‌ها در نمایی کلی

آمیخته شد و در روش دوم PET هیدرولیز شده با سلولز ویسکوز محلول در سولفید کربن آمیخته شد. در روش سوم سطح PET با محلول هیدروکسید سدیم و اتیلن گلیکول هیدرولیز شد سپس در محلول ژلاتینی حاصل از سلولز، اوره، اتیلن گلیکول قرار گرفت. در هر سه روش PET با سلولز آمیختگی و پوشش داده شد اما روش اول بنا به آنچه طیف IR نشان داده پیوند بهتری و پوشش پایدارتری را ایجاد کرده است. تفاوت سلولز ویسکوز این پژوهش با سلولز ویسکوز روش شوآیتزر این است که در این پژوهش برای قوام محصول به جای محلول ۶۵ درصد آمونیاک از اتیلن دی آمین استفاده شد. همچنین در روش زانتات برای قوام از سولفات مس و روی استفاده شد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش به جای آمیختن به روش ذوب (Molding & Blending) دو پلیمر مصنوعی و طبیعی؛ روکشی درمقیاس نانو ذرات سلولز ویسکوز روی PET کشیده شد. تا هم خواص مکانیکی پلیمر مصنوعی حفظ شود هم خواص جاذب رطوبت بودن سلولز به آن افزوده شود و این در حالی است که در روش‌های معمول ذوب و مخلوط کردن محصول خواص مکانیکی و جذب رطوبت مطلوبی را نشان نمی‌دهد. در این پژوهش ۳ روش کار شد که در روش اول و دوم ابتدا سطح پلیمر در اسیدسولفوریک حاوی الیگومر PET هیدرولیز شد سپس PET هیدرولیز شده در اسید در روش اول با سلولز ویسکوزی که با اتیلن دی آمین هیدرولیز و با هیدروکسید مس کمپلکس شده؛

- [1] Mishra, S., Goje, A. S., & Zope, V. S. 2003. Chemical recycling, kinetics, and thermodynamics of hydrolysis of poly (ethylene terephthalate) (PET) waste in sulfuric acid in presence of phosphoric acid. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 42(4): 581-603.
- [2] Santos, A. S., Farina, M. Z., Pezzin, P. T., & Silva, D. A. 2008. The application of peach palm fibers as an alternative to fiber reinforced polyester composites. *Journal of reinforced plastics and composites*, 27(16-17): 1805-1816.
- [3] Abdolrasoulromiehie-fatemehjafarzadeh. 2015. plastic-wood composite associate professor. 10th Ed. iran polymer and petrochemical institute polymer engineer.97p. ISBN: 978-964-91241-0-0. (In Persian)
- [4] B. Masoomy .A.entezami. 2011.essentialofchemical polymer .4th Ed.Public by payam nor university.120p. ISBN: 978-964-387-297-7. (In Persian)
- [5] Dr. Mohammad J.Zohurian-Mer. 2014. Natural polymers. iran polymer and petrochemical institute.616p. ISBN: 978-600-93931-6-9. (In Persian)
- [6] Liu, D., Liu, Y., & Sui, G. 2016. Synthesis and properties of sandwiched films of epoxy resin and graphene/cellulose nanowhiskers paper. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 84: 87-95.
- [7] Karayannidis, G. P., & Achilias, D. S. 2007. Chemical recycling of poly (ethylene terephthalate). *Macromolecular Materials and Engineering*, 292(2): 128-146.
- [8] Mishra, S., Goje, A. S.2003."Chemical recycling, kinetics, and thermodynamics of alkaline depolymerization of waste poly (ethylene terephthalate) (PET)", *Polym React Eng*, 11: 963-987.
- [9] Shukla, S. R., & Harad, A. M.2006. Aminolysis of polyethylene terephthalate waste. *Polymer degradation and stability*, 91(8): 1850-1854.
- [10] Kathalewar, M., Dhopatkar, N., Pacharane, B., Sabnis, A., Raut, P., & Bhawe, V. 2013. Chemical recycling of PET using neopentyl glycol: Reaction kinetics and preparation of polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings*. 76(1): 147-156.
- [11] Fan, M., Dai, D., & Huang, B. 2012. Fourier transform-materials analysis. *Fourier transform-materials analysis*,60: 45-68. DOI: 10.5772/35482.
- [12] Pereira, A. P. D. S., Silva, M. H. P. D., Lima Júnior, É. P., Paula, A. D. S., & Tommasini, F. J. 2017. Processing and characterization of PET composites reinforced with geopolymer concrete waste. *Materials Research*, 20: 411-420.
- [13] Ciera L, Beladjal L, Almeras X, Gheysens T, Van Landuyt L, Mertens J, Niestrasz V, Van Langenhove L. .2014. Morphological and Material Properties of Polyethyleneterephthalate (PET). *Fibres with Spores Incorporated. FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, 22 (106): 29-36.
- [14] E. Ostadi1, J. Morshedian. And Y. Jahani. 2015. The influence of using waste PET on the mechanical and rheological properties of wood flour filled PP composites. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 29 (4):581-590. DOI: <http://dx.doi.org/10.22092/ijwpr.2014.8478>.
- [15] Kurokawa, H., Ohshima, M. A., Sugiyama, K., & Miura, H. 2003. Methanolysis of polyethylene terephthalate (PET) in the presence of aluminium tiisopropoxide catalyst to form dimethyl terephthalate and ethylene glycol. *Polymer Degradation and Stability*, 79(3): 529-533.

Cellulose coating on Poly (Ethylene Terephthalate) yarn

Abstract

Nowadays, Polyethylene terephthalate (PET) yarn are replaced by cotton yarn because they are cheaper than cotton yarn. However, some cellulose properties such as high Glass transition temperature (TG) and moisture absorption are among important features of cellulose that plastic yarn lacks. Molding and blending are usual techniques but decline mechanical properties. Therefore, in this research, the surface of artificial polymer was grafted with viscose and coated with cellulose. For PET coating in the first method, the surface of polymer was hydrolyzed by dipping in the H₂SO₄ 85% solution, and then the product was grafted with cellulose by dipping in the viscose cellulose solution. In this method viscose cellulose was prepared with Ethylene diamine, and Cu (OH)₂. In the second method, PET was first placed in a solution of H₂SO₄ 85%, then was placed in a viscose cellulose solution that had been prepared by NaOH 50% and CS₂. In the third method, the surface of polymer was hydrolyzed by NaOH solution and coated surface of polyester with paste of cellulose that included Ethylene glycol and urea. (FT-IR) were used to study properties of PET-graft-Cellulose fibers. The result of FT-IR exhibits coupling between PET and cellulose was accomplished and the first method is a better adhesive.

Keywords: PET yarn, viscosecellulose, Coating Polymer.

J. Salehi^{1*}
A. Mirshokrai²
A. A. Monfared³

¹ MSc in chemical organic, university of payamnoor-Tehran shargh. Iran

² Professor of Department of Chemistry, Payame Noor University, P. OBox, 19395-4697, Tehran, Iran

³ Assistance Professor of Department of Chemistry, Payame Noor University, P. OBox, 19395-4697, Tehran, Iran

Corresponding author:
Salehi3222737@yahoo.com

Received: 2019/11/05
Accepted: 2020/04/08