

هیدرولیز آنزیمی پارچه‌های پلی استر بخش دوم: بررسی رفتار رنگری 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^{۱*}، اکبر خدایی، محمد مرشد

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده نساجی، کدپستی ۸۴۱۵۶

دریافت: ۱۶/۸/۱۶، پذیرش: ۱۳/۱۲/۱۶

چکیده

پلی استر پلی اتیلن ترفتالات از الیاف آبرگریز است و رنگهای پراکنده مناسبترین دسته از مواد برای رنگرزی 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 رنگرزی 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 رنگرزی بی‌اثر است و تنها سرعت جذب سطحی لیف را افزایش می‌دهد. علاوه بر آن، رنگرزی 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 رنگرزی

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

مقدمه

نشانده. بنابراین، رنگرزی پلی استر به کمک این مواد رنگرزا 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 رنگرزی و تکمیل به عنوان یک ماده کمکی عمل می‌کنند و باعث افزایش سرعت و میزان جذب رنگ می‌شوند، مثلاً استفاده از آنزیم پروتئاز در رنگرزی پشم [۲] یا استفاده از آنزیم سلولاز در سفیدگری و پخت پنبه [۳] به همین

الیاف پلی استر اصلاح نشده قابلیت رنگرزی با رنگهای پراکنده را دارند. این دسته رنگها مهمترین مواد رنگرزی اند که با محدوده وسیعی از قامها همراه با قدرت پوشاندگی 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°C یا استفاده از شتاب‌دهنده‌ها و حاملها در حالت جوش سرعت رنگرزی 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

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 [۴-۷].

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 [۸-۱۰]. 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 [۵-۷] 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 (°C)	زمان واکنش (min)	pH	نسبت حجم محلول به وزن کالا (L:R)
۱۰۰/۵۰۰/۱۰۰	۵۵، ۴۰، ۲۵	۱۵، ۳۰، ۴۵	۸.۸/۵	۱۰:۱

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 سواد 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 ۴۰°C و زمان ۳۰ دقیقه با غلظتهای ۱۰، ۵۰، ۱۰۰/۵۰ و ۱g/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 (°C)	زمان رنگرزی (دقیقه)
۱%	۴۰:۱	۱ (نمونه ۶)	۱۰۰	۶۰

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

شده در جدول ۱ و شکل ۲ تحت فشار رنگزایی شدند.

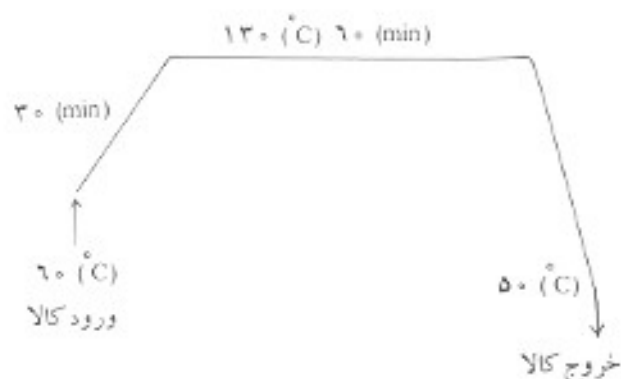
میزان جذب رنگ در تعادل: در این روش نمونه‌های هیدرولیز آتریبی شده به مدت ۲۴ ساعت در شرایط رنگزایی جدول ۱ رنگزایی شده و میزان تابع K/S منسوج رنگ شده محاسبه شده است. اختلاف رنگ نمونه شاهد (نمونه هیدرولیز نشده) با نمونه‌های هیدرولیز شده از فرمول اختلاف رنگ CIELAB زیر منبع نوری D۶۵ و مشاهده کننده استاندارد CIE بر اساس معادله ۲ محاسبه شده است:

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

رنگزایی پلی‌استر آتریبی 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]:

$$\%ASIST = \frac{(K/S)_t - (K/S)_0}{(K/S)_0} \times 100 \quad (3)$$

که در آن $(K/S)_t$ میزان جذب رنگ نمونه هیدرولیز شده و $(K/S)_0$ میزان جذب رنگ نمونه شاهد است.



شکل ۲ - نمودار رنگزایی پلی‌استر تحت فشار.

مقدار پراکنده کننده (mL) % ۱۰	حامل (mL) % ۱۰	استیک اسید (mL) % ۱	وزن نمونه (g)	نسبت حجم 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:

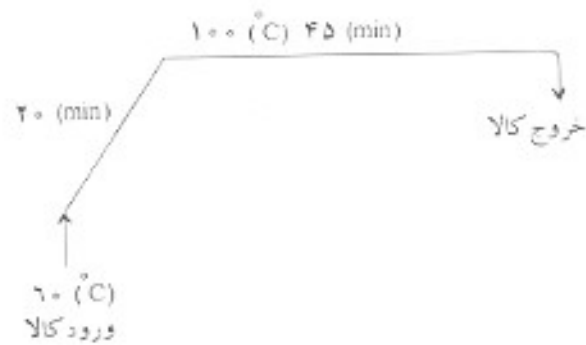
$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

اثر دمای هیدرولیز بر سرعت رنگزایی: 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 ۲ رنگزایی و میزان تابع K/S منسوج رنگ شده محاسبه شده است.

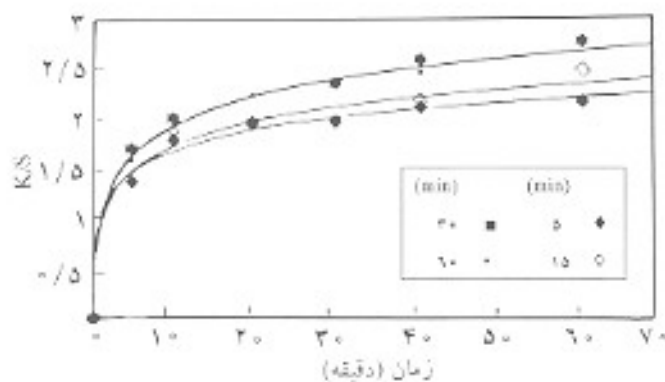
اثر زمان هیدرولیز بر سرعت رنگزایی: در این روش نمونه‌هایی را که در دمای ۴۰°C با غلظت ۰/۵ g/L در زمانهای ۵، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه هیدرولیز شده بودند در شرایط آمده در جدول ۲ رنگزایی و میزان تابع K/S منسوج رنگ شده محاسبه شده است.

اثر هیدرولیز بر میزان جذب رنگ پراکنده رنگزایی نمونه‌ها به کمک حامل: نمونه‌های هیدرولیز آتریبی شده به کمک حامل طبق شرایط آمده در جدول ۲ (با دما و زمان مناسب در غلظت‌های مختلف) و شکل ۱ رنگزایی شدند و میزان تابع K/S منسوج رنگ شده محاسبه شده است.

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



شکل ۱ - نمودار رنگزایی پلی‌استر به کمک حامل.



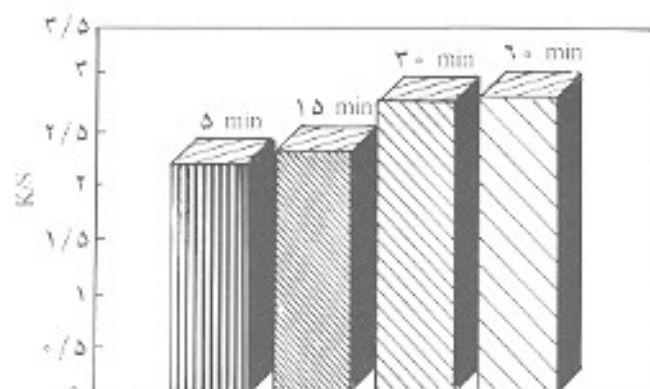
شکل ۸- اثر زمان هیدرولیز بر سرعت رنگ‌رزی.

نتایج بدست آمده از شکل ۱۱ نیز مبین این مطلب است که با افزایش دما به 130°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 لیاز که روی پلی‌استر انجام می‌شود، در میزان جذب رنگ به روشهای متعارف و مناسب رنگ‌رزی این لیف بی‌اثر بوده و خود نیز نمی‌تواند به عنوان یک عامل کمی همچون حامل یا بک ماده تعاونی مانند آنزیم پروتواز در رنگ‌رزی پشم [۱۲] مطرح شود.

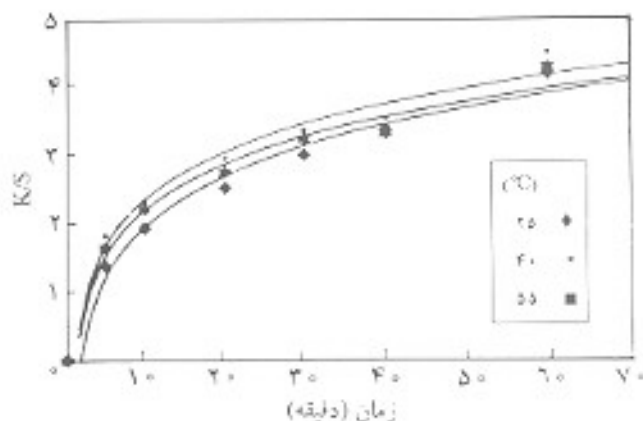
میزان جذب رنگ در تعادل

از نتایج بدست آمده در جدول ۸ مشاهده می‌شود که میزان اختلاف رنگ (ΔE) بین نمونه شاهد و نمونه‌های هیدرولیز شده آنزیمی مقادیر $2 \leq \Delta E$ 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 رنگ‌رزی بی‌اثر است. اثر منفی نیز



شکل ۹- اثر زمان هیدرولیز بر میزان جذب رنگ.

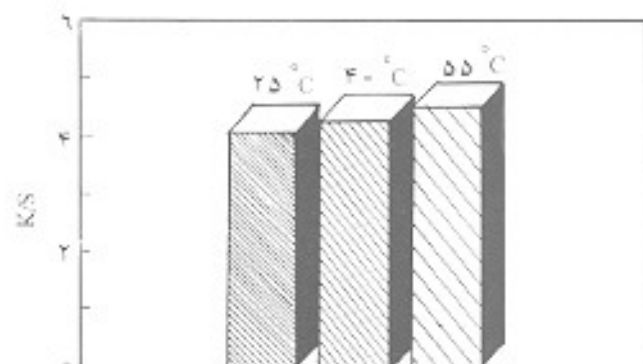


شکل ۶- اثر دمای هیدرولیز بر سرعت رنگ‌رزی.

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

رنگ‌رزی 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 رنگ‌رزی که در قسمت سرعت مطرح شد (حمام رنگ‌رزی فقط شامل آب و رنگ بود و عامل کمکی مانند حامل وجود نداشت)، افزایش میزان جذب و سرعت رنگ‌رزی 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 رنگ‌رزی است. خلل و فرج سطحی نقش عمده‌ای در میزان جذب رنگ نهایی لیاف 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.

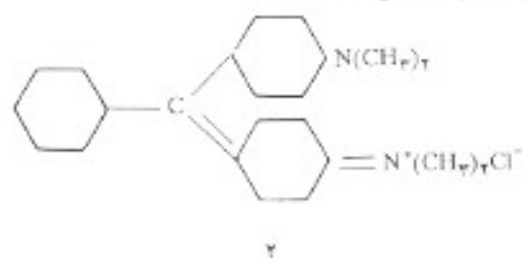
جدول ۸- بررسی اختلاف رنگ نمونه‌های رنگرزی شده در تعادل.

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 پگنواخت 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

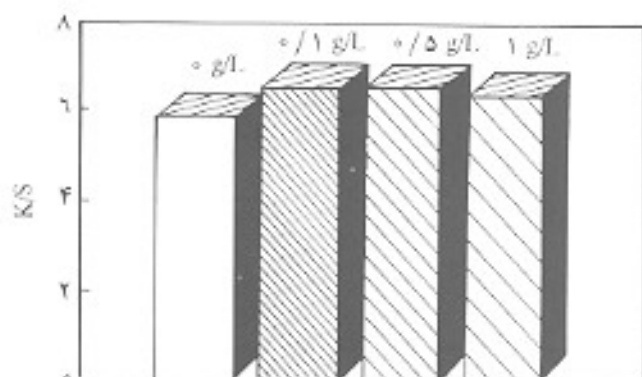
میزان جذب رنگ سبز بازی ۴ C.I. با ساختار شیمیایی ۲ روی پلی‌استر هیدرولیز شده ۰/۷ درصد و بسیار ناچیز بوده و همین میزان جذب نیز مربوط به جذب سطحی است.



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 رنگرزی لیف آنگریز و فشرده پلی‌استر بی‌تاثیرند.

نتیجه‌گیری

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



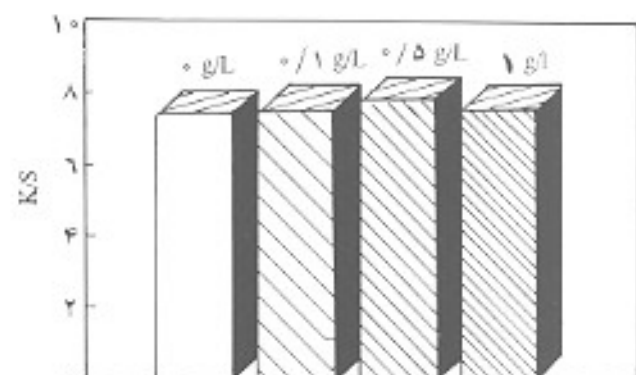
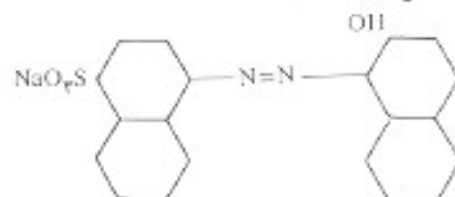
شکل ۱۰- میزان جذب رنگ نمونه‌های رنگرزی شده به کمک حامل.

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 رنگرزی



شکل ۱۱- میزان جذب رنگ نمونه‌های رنگرزی 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 - خدایم 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 - خدایم 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 - خدایم اکبر، امیرشاهی سید حسین، نورالدین مهرخ، مجله امیرکبیر، سال دهم، شماره ۴۰، صفحه ۳۳، ۱۳۷۸.