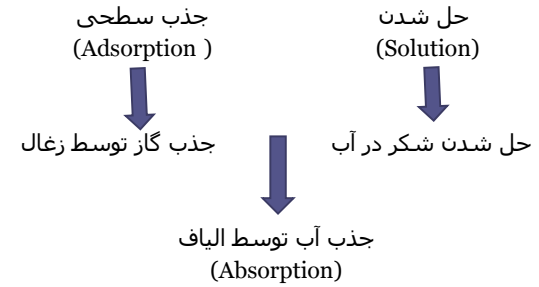


خواص فیزیکی الیاف

تئوری های جذب رطوبت Theories of moisture sorption

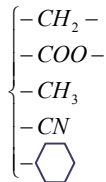
صدیقه برهانی



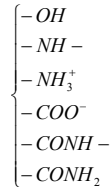
در جذب آب توسط الیاف:
رابطه بین رطوبت نسبی و رطوبت باز یافته $R=f(RH)$
هیستریزیس
تأثیر دما
تغییرات رنگین با دما
تأثیر رنگین بر خواص فیزیکی الیاف
....
مهم است و باید مورد بررسی قرار گیرد.

تأثیر گروههای آبدوست

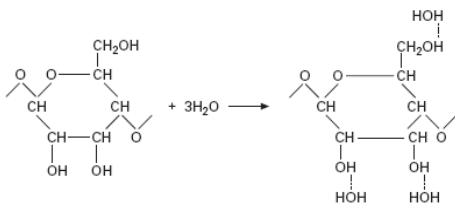
گروههای آبدوست در الیاف:



گروههای آبدوست در الیاف:



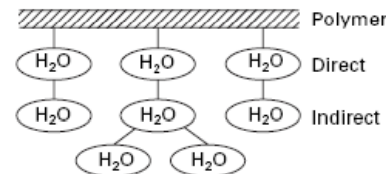
بعنوان مثال جذب آب توسط سلولز:



12.1 Absorption of water by hydrogen bonding to hydroxyl groups in a cellulose molecule.

اتصال ملکول آب به گروههای آبدوست

- جذب آب مستقیم
- جذب آب غیر مستقیم



- جذب آب عمدتاً توسط مناطق غیر بلوری انجام میشود.
- مطالعه دیفراکسیون اشعه ایکس الیاف سلولز طبیعی در هنگام جذب رطوبت بیانگر عدم تغییر در الگوی اشعه ایکس است. یعنی ملکول آب نتوانسته است جذب قسمت بلوری شود.

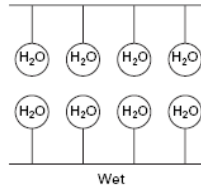
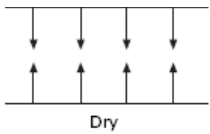
Hysteresis

لیف خشک
دارای تعداد زیادی
پیوند تقاطعی است

پیوند تقاطعی شکسته می شود
و آب جذب می شود.

لیف تر
دارای تعداد کمی
پیوند تقاطعی است

آب خارج می شود و
پیوند تقاطعی تشکیل می شود.



تورم محدود Limited swelling

- گلوکز در اثر قرار گرفتن در آب حل میشود.
- سلولوز در اثر قرار گرفتن در آب بدلیل نفوذ ملکول های آب به نواحی غیر بلوری و عدم امکان نفوذ به نواحی بلوری تا حدودی متورم میشود.

آب موئین Capillary water

در رطوبت های خیلی بالا، آب توسط نیروی کشش سطحی در فضاهای موئینه بین الیاف یا شکافهای در سطح الیاف نگهداری می شود.

$$\log_e \frac{P_a}{P_\infty} = -\frac{2\sigma M}{\rho RTa}$$

رابطه کلین:

$$\text{relative humidity} = H = 100 \left(\frac{P_a}{P_\infty} \right) \%$$

$$\log_e \frac{H}{100} = -\frac{2\sigma M}{\rho RTa} \quad \text{for water at } 20^\circ \text{C} \quad a = \frac{0.47}{2 - \log_{10} H} \text{ nm}$$

σ = کشش سطحی
 M = وزن ملکولی آب
 ρ = دانسیته آب
 R = ثابت گازها
 T = دمای کلین
 P_∞ = فشار بخار اشباع
 P_a = فشار بخار تعادل
 a = شعاع سطح مقعر

تئوری های کمی جذب رطوبت

- محاسبه آب جذب شده بطور مستقیم و غیر مستقیم و ارتباط آن با رطوبت نسبی از لحاظ تئوری حائز اهمیت فراوان است و چندین تئوری در این زمینه ارائه گردیده است.
- مهمترین تئوری های ارائه شده عبارتند از:
 - تئوری Peirce
 - تئوری BET
 - تئوری Solution
 - تئوری Hailwood and Horrobin

تئوری پیرس

- تئوری پیرس 1929
فرضیات تئوری:
آب به دو صورت مستقیم و غیر مستقیم جذب الیاف می شود.

C = تعداد کل ملکول های جذب شده بر مواضع جذب
 C_a = تعداد کل ملکول های آب که بطور مستقیم جذب شده بر مواضع جذب
 C_b = تعداد کل ملکول های آب که بطور غیرمستقیم جذب شده بر مواضع جذب

$$C = C_a + C_b \quad \text{بنابراین:}$$

اگر تعداد ملکول های آب جذب شده (C) به اندازه dC افزایش یابد، تعداد ملکولهایی که بصورت مستقیم جذب خواهند شد متناسب با تعداد مواضعی که اشغال نشده است ($1-C_a$)، می باشد.

$$\frac{dC_a}{dC} = q(1 - C_a)$$

$$\frac{dC_a}{(1 - C_a)} = q dC \Rightarrow \int \frac{dC_a}{(1 - C_a)} = \int q dC$$

$$-\ln(1 - C_a) = qC \Rightarrow C_a = 1 - e^{-qC}$$

با فرض $q=1$:

$$C_a = 1 - e^{-C}, \quad C_b = C - 1 + e^{-C}$$

$$r = \frac{W}{D} \times 100 \Rightarrow r = \frac{M_w C}{\gamma M_0} \times 100$$

بر حسب تعریف داریم:

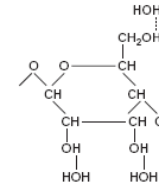
W = جرم آب جذب شده

D = جرم خشک الیاف

M_w = وزن ملکولی آب (18)

M_0 = وزن ملکولی پلیمر بر نقاط جذب شده

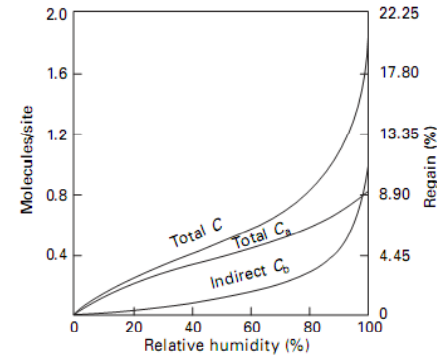
γ = جرم کل کالا به جرم قسمتهای جاذب (غیرپلوری)



• برای سلولز:

$$M_0 = \frac{1}{3} \times \text{وزن ملکولی گلوکز} (162) = 54$$

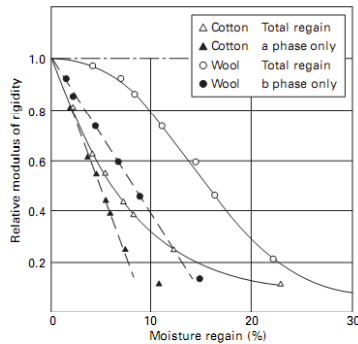
$$r = \frac{18 \cdot C}{\gamma \cdot 54} \times 100 \Rightarrow C = \frac{3 \gamma r}{100}$$



در مورد الیاف پنبه،

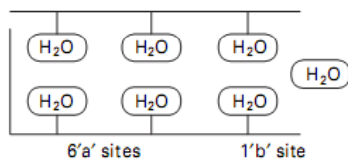
پیرس فرض کرد که کل لیف در جذب رطوبت شرکت میکند ولی از هر سه گروه هیدروکسیل گلوکز فقط یک گروه می تواند در جذب موثر باشد.

هرل معتقد است که فقط 1/3 لیف که غیرپلوری است قادر به جذب رطوبت می باشد و در این قسمت هر سه گروه هیدروکسیل گلوکز در جذب موثر است.



• ملکولهای که بطور مستقیم جذب می شوند، پیوندهای بین ملکولی را می شکنند و بر خواص مکانیکی تاثیرگذارند.

• ملکولهای جذب شده بطور غیر مستقیم، اولین ملکولهای هستند که بصورت بخار در می آیند و لذا این جذب شدیداً بر فشار بخار اثرگذار است. این مسئله این امکان را فراهم می کند که بتوان رابطه بین رطوبت نسبی و رطوبت باز یافته را حساب کرد.



• پیرس فرض کرد که فقط یک قسمت از محل های موجود، برای جذب غیر مستقیم موثر میباشد ($1/\beta$)، زیرا یک جذب غیر مستقیم باعث می شود تعدادی از مکانهای جذب بطور غیر فعال درآیند.

• اگر P_0 فشار بخار اشباع شده باشد:

کسر مواضع اشغال شده \times فشار بخار اشباع = فشار بخار

$$\text{کسر مواضع اشغال شده} = \frac{P}{P_0}$$

بنابراین:

اگر C_b به اندازه dC_b افزایش یابد، ملکولهای آب بین مکانهایی که قبلاً پر شده است و مکانهای خالی تقسیم خواهد شد.

$$d\left(\frac{P}{P_0}\right) = \left(\frac{1}{P_0}\right) dP$$

لذا افزایش مواضع اشغال شده برابر است با:

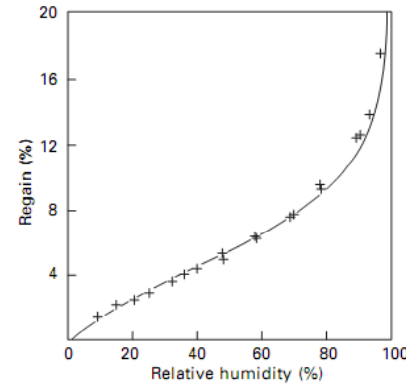
$$\frac{d\left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left(\frac{1}{P_0}\right) dP} = \frac{\text{ملکولهای اضافه شده} \times \text{کسر مواضع اشغال نشده}}{\text{مجموع کل مکانها}} = \left(\frac{1}{P_0}\right) dP$$

$$\left(\frac{1}{P_0}\right) dP = \frac{(1 - P/P_0) dC_b}{1/\beta}$$

$$\int \frac{dP}{(1 - P/P_0)} = \int \beta P_0 dC_b$$

$$-P_0 \ln(1 - P/P_0) = \beta P_0 C_b \Rightarrow 1 - \frac{P}{P_0} = e^{-\beta C_b} \Rightarrow \frac{P}{P_0} = 1 - e^{-\beta C_b}$$

$$1 - rh = \left\{ 1 - K \left(1 - e^{-3\gamma r/100} \right) \right\} \times e^{-\beta \left(e^{-3\gamma r/100} - 1 + 3\gamma r/100 \right)}$$



بر این اساس منحنی تغییرات رطوبت بازیافته در برابر رطوبت نسبی سلولز بدین شکل است و رابطه منحنی بصورت زیر است:

$$1 - \frac{P}{P_0} = (1 - 0.4 C_a) \times e^{-5.4 C_b}$$

• کوپر نشان داد که در رطوبت نسبی های خیلی کم، معادله پیرس به فرم زیر ساده خواهد شد:

$$-\ln \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) = b_1 r + b_2 r^2$$

• این رابطه، ارتباط بین رطوبت نسبی و رطوبت جذب شده را نشان میدهد ولی برای رسم این ارتباط لازم است تصحیحی برای تبخیر ناشی از مواضعی که ملکولهای آب بطور مستقیم جذب شده اند، در نظر گرفته شود:

$$\text{تعداد این مواضع} = \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) C_a = C_a e^{-\beta C_b}$$

اگر فرض کنیم تاثیر جذب مستقیم K برابر جذب غیر مستقیم باشد، خواهیم داشت:

$$\frac{P}{P_0} = 1 - e^{-\beta C_b} + K C_a e^{-\beta C_b} \Rightarrow 1 - \frac{P}{P_0} = (1 - K C_a) \times e^{-\beta C_b}$$

$$C_a = 1 - e^{-C}$$

$$C_b = C - 1 + e^{-C}$$

$$C = \frac{3\gamma r}{100}$$

$$1 - \frac{P}{P_0} = \left\{ 1 - K \left(1 - e^{-3\gamma r/100} \right) \right\} \times e^{-\beta \left(e^{-3\gamma r/100} - 1 + 3\gamma r/100 \right)}$$

تئوری BET

• تئوری BET براساس تئوری جذب لانگ میور برای گازها و بخارات جذب شده در یک لایه منومولکولی روی سطح ماده است و توسط سه محقق به نامهای Brunauer, Emmett, and Teller ارائه شده است.

تئوری لانگ میور

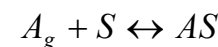
• تئوری لانگ میور، جذب ملکولهای گاز روی سطح یک جامد را بیان می کند.

• لانگ میور فرض کرد که :

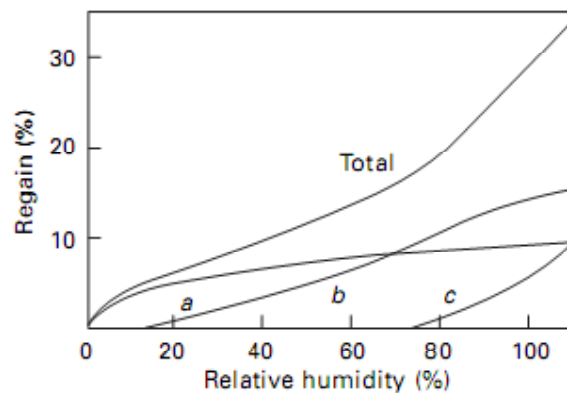
- سطوح جامدات از واحدهایی ساخته شده اند که هر یک از آنها یک ملکول گاز را جذب می کنند.
- تمایل واحدها به جذب ملکولهای گاز یکسان می باشد.
- همچنین جذب یک ملکول در یک واحد، تاثیری بر جذب ملکولهای دیگر واحدها ندارد.

• مکانیزم جذب پیشنهادی:

- A_g ملکول گاز
- S محل جذب



- اسپیکمن تئوری مشابه تئوری پیرس را برای پشم ارائه کرد ولی جذب رطوبت را به سه جزء تقسیم کرد:
- جذب ناشی از گروههای هیدروفیلیک زنجیرهای جانبی کراتین
- جذب ناشی از گروههای هیدروفیلیک زنجیر اصلی کراتین
- جذب ناشی از ملکولهای آزاد (جذب غیر مستقیم) در رطوبت های زیاد



$$r\theta = r_{-1}(1-\theta)P \Rightarrow \theta = \frac{KP}{1+KP} \quad K = \frac{r_{-1}}{r}$$

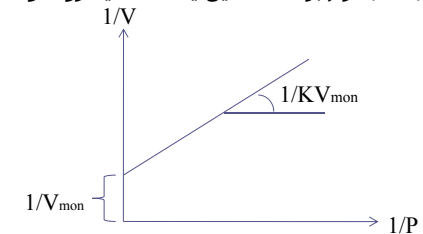
K مقدار ثابتی است که به دما بستگی دارد و نشان دهنده این واقعیت است که هر ملکول که به سطح برخورد کند روی سطح نمی ایستد.

اگر فرض کنیم حجم گاز جذب شده (V) متناسب با θ باشد، خواهیم داشت:

$$\theta = \frac{V}{V_{mon}} \quad \text{حجم گاز (STP) لازم برای تشکیل یک تک لایه روی واحد جرم جاذب}$$

$$V = \frac{V_{mon}KP}{1+KP}$$

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{mon}} + \frac{1}{KV_{mon}} \frac{1}{P}$$



نتایج آزمایشها روی گازها نشان می دهد که فقط در فشارهای کم این تئوری صحیح می باشد و جذب روی سطوح جامد پیچیده تر از این تئوری ساده است.

اگر θ = کسری از سطح که بوسیله ملکولهای گاز اشغال شده است
سرعت تبخیر از یک سطح کاملاً پوشیده شده در دمای معین = r

سرعت تبخیر از سطح برابر است با: $r\theta$

سرعت جذب ملکولها روی سطح متناسب با کسری از سطح که پوشیده نشده است $(1-\theta)$ و فشار گاز (P) است.

سرعت جذب برابر است با: $r_{-1}(1-\theta)P$

در حال تعادل سرعت تبخیر گاز جذب شده برابر با سرعت جذب است لذا:

$$r\theta = r_{-1}(1-\theta)P$$

• در تئوری BET اصول تئوری لانگ میور بکار برده شده است ولی یکی از فرض ها حذف شده است.

• فرضیات تئوری BET:

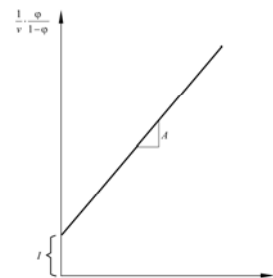
- سطح دارای موضع های جذب یکنواخت است.
- جذب توسط یک موضع بر دیگری اثر نمی گذارد.
- جذب فقط در یک سطح نمی باشد. (Multi-layer adsorption)

• تجزیه و تحلیل تئوری بر اساس تعادل بین سرعت تبخیر و سرعت میعان در سطح می باشد:

• Γ_1 = رطوبت بازیافته مطابق با تک لایه

$$\frac{r}{r_1} = \frac{\alpha P}{(P_0 - P)\{1 + (\alpha - 1)P/P_0\}}$$

$$\frac{P}{r(P_0 - P)} = \frac{1}{\alpha r_1} + \frac{\alpha - 1}{\alpha r_1} \cdot \frac{P}{P_0}$$

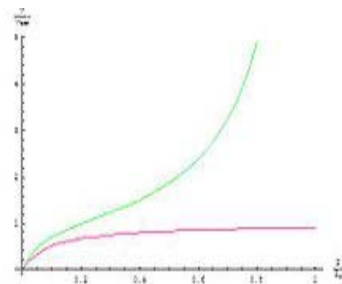


$$\alpha \approx e^{\{(E_1 - E_L)/RT\}}$$

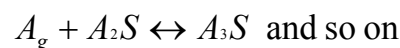
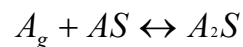
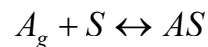
- E_1 = حرارت جذب لایه اول
- E_L = حرارت جذب سایر لایه ها

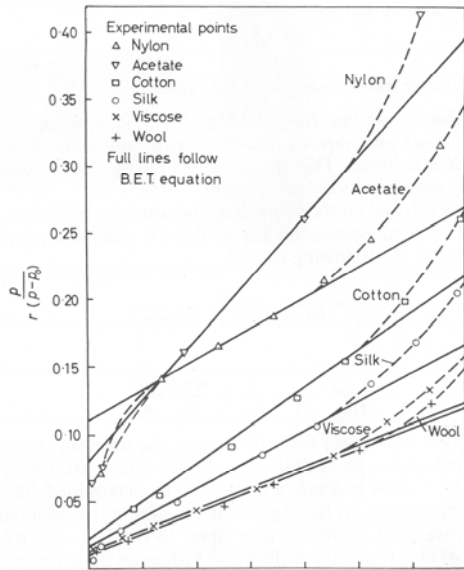
• اغلب ملکولها تشکیل چند لایه می دهند، بعضی از آنها روی ملکولهای جذب شده، جذب می شوند و در این صورت تئوری لانگ میور معتبر نیست.

• در سال 1938 محققان در تئوری BET، مدل لانگ میور را بدین شکل اصلاح نمودند:



Langmuir isotherm (red) and BET isotherm (green)





شکل نمودار ایزوترم حاصل از معادله BET ،
سیگموئیدال است و با چندین نتیجه عملی از جذب
موافقت دارد.

برای الیاف در رطوبت نسبی بین 5 تا
50 درصد نتایج تئوری بر نتایج تجربی
منطبق است.

• انتقادات تئوری BET :

- ایده جذب روی یک سطح، حتی در یک سطح داخلی برای مخلوط لیف و آب معتبر نیست (ملکولها روی سطح نمی نشینند و در واقع یک عمل مخلوط شدن است نه جذب سطحی.)
- تأثیر متقابل بین ملکولهای مجاور در یک لایه را در نظر نمیگیرد.
- تأثیر تورم ومحدودیتهای مکانیکی در نظر گرفته نمی شود.

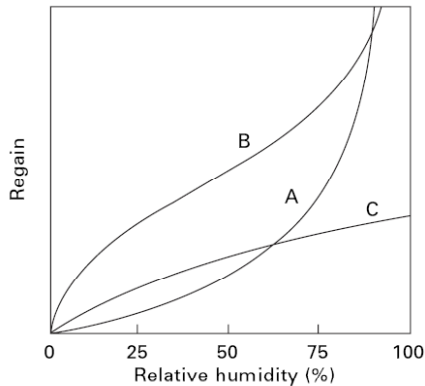
تیلور نشان داد که در مورد الیاف ویسکوز و پنبه در رطوبت نسبی های زیر 5% رابطه فرنرلیج موافقت خوبی با نتایج تجربی دارد:

r, K مقادیر ثابتی هستند.

اشکال این رابطه در این است که فاقد اساس تئوری صحیح می باشد.

$$r = KP^{1/n}$$

تئوری حلالیت
Solution Theory



12.13 Comparison of plots of regain against relative humidity on: A solution theory, B BET isotherm and C Langmuir isotherm.

$$\log_e \frac{H}{100} = \log_e v_1 + v_2 + \mu v_2^2 + \frac{KV}{RT} \left(\frac{1}{-v_2^{1/2}} - 1 \right) \left(\frac{5}{3v_2^{1/2}} - 1 \right)$$

H = relative humidity %

v_1 = volume fraction of the material,

v_2 = volume fraction of the absorbed water,

V = partial molal volume of liquid,

μ = a constant, determined by the heat and entropy of mixing,

K = a constant, depending on the mechanical reaction of the polymer to sorption.

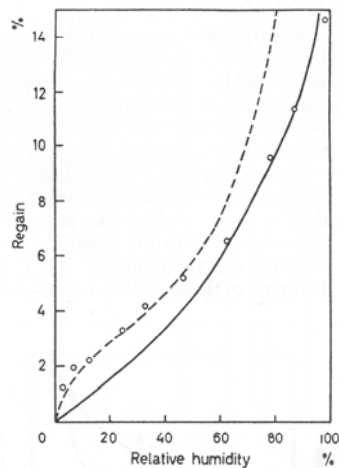
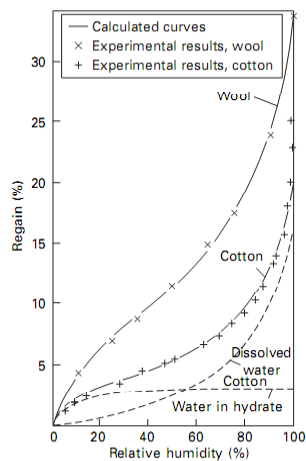


Figure 12.15. Comparison of Rowen and Simha's equation [34] (full line) with experimental results for cotton. The dotted line is the B.E.T. isotherm

تئوری هوروبین-هیل وود Horrobin- Hailwood Theory

- فرضیات تئوری:
در مرحله اول ملکول های آب به قسمت های مشخصی از پلیمر جذب شده (گروه های عاملی) در مرحله بعد (رطوبت های بالاتر) یک حالت حل شدن پلیمر در آب ایجاد می شود.
جهت مطالعه به فصل 12.2.4 کتاب خواص فیزیکی الیاف هرل مراجعه شود.



12.14 Comparison of Hailwood and Horrobin's equation [38] with experimental results for wool and cotton.