

# آبکافت قلیایی پارچه های پلی استر در محلول سدیم هیدروکسید

## الكلی

Alkaline Hydrolysis of Polyester Fabrics in Alcoholic Sodium Hydroxide Solution

صدیقه برهانی، محمد مرشد

دانشگاه صنعت اصفهان، دانشکده تاسیسات

دریافت: ۱۴/۷۹/۲۰، پذیرش: ۵/۷۹/۲۰

### چکیده

آبکافت قلیایی الیاف پلی اتیل ترلفلات (پلی استر) به عنوان روشی بسیار مناسب برای بهبود خواص پلی استر نکار گرفته می شود. سرعت و اکتشاف آبکافت به عوامل متعددی از جمله دما، زمان، غلظت الیاف و وجود ترکیبات آمونیوم نوع چهارم مستگی دارد. در این پژوهش، پارچه پلی استر با محلولهای سدیم هیدروکسید که در آب، متanol یا اتانول نهیه شده عمل آوری و با توجه به تابع بسط آمده از کاهش وزن نمونه ها معلوم شده است که کاهش وزن نمونه های عمل آوری شده با سدیم هیدروکسید کلی بطور محسوس بیشتر از نمونه های عمل آوری شده با محلول سدیم هیدروکسید در آب در شرایط پکشان غلظت، دما و زمان است و بین کاهش وزن دیروزی پارگی نمونه های عمل آوری شده ارتباط خوب و مسدود دارد.

واژه های کلیدی: آبکافت قلیایی، پلی اتیل ترلفلات، پلی استر، کاهش وزن، ابروش ماده

Key Words: alkaline hydrolysis, polyethylene terephthalate, polyester, weight loss, silk-like

نحو شایند گفته ای نیز دارد [۲] به همین دلیل و با توجه به مخاطن این  
الیاف تلاش های بسیاری برای بهبود خواص پلی استر و ایجاد راحتی به  
هنگام استفاده از آن به عنوان پوشاک انجام گرفته است.

اصلاح کردن الیاف پلی استر می تواند به روش مهندسی الیاف،  
تکمیل های موضعی و با استفاده از مواد شیمیایی مختلف انجام گیرد [۱]  
استفاده از سود برای بهبود برخی از خواص الیاف پلی استر کمی بعد از  
تولید تجاری این الیاف توسط شرکت دوپان آمریکا صورت پذیرفت و  
بتدریج با استفاده از عملیات آبکافت قلیایی پلی استر خواص ظاهری آن  
اصلاح شد [۲] این روش به علت سادگی و عدم نیاز به سرمایه گذاری

الیاف پلی استر به علت دارا بودن خصوصیات خوب مانند استحکام و  
مقاومت سایشی زیاد، حافظت بشور و بیوشی و پایداری ایجادی و  
مناسب بودن برای محلول شدن با سایر الیاف خیلی زود جای خود را در  
صنعت ساقی باز کرده است و امروزه بخش بزرگی از الیاف مصنوعی  
تولید شده را تشکیل می دهد [۱] با وجود این، الیاف پلی استر خواص  
نامطلوبی های مانند آبغیربزی، روغن دوستی، کم بودن جذب رطوبت،  
جزک پذیری، تولید الکتریسیته ساکن، زیر دست غیر طبیعی و احساس

و اکتش و میزان کاهش وزن اثری ندارد، ولی ادعای شده است که سرعت کاهش وزن پلی استر در واکنش آبکافت فلیابی به ساختار فیزیکی الیاف بستگی دارد [۸].

بین پژوهشگران اتفاق نظر وجود دارد که آبکافت فلیابی پلی استر به وسیله سود در سطح الیاف صورت می‌پذیرد [۱۲-۱۴] در حالی که قلیاً دیگر مانند آمینهای آلفا-تایک در الیاف نفوذ می‌کنند و با شکستن زنجیرهای پلیمری گروههای آمید ایجاد می‌کنند [۹]. داتی [۶] بیان داشته است که چون پلی استر غیرقطبی است و از نفوذ یونها به داخل پلیمر ممانعت بعمل می‌آورد، اثر محلول آبی سود اساساً به سطح الیاف پلی استر محدود می‌شود.

زروین [۱۰] نیز با اندازه گیری گرانشی دانی و چگالی الیاف و تعداد گروههای انتها کربوکسیل پلی استر عمل آوری شده با سود ۱ درصد در دمای ۶۰°C به مدت ۲ ساعت و با توجه به عدم تغییر در پارامترهای یاد شده نتیجه گرفته است که این واکنش موضعی است.

در اثر آبکافت فلیابی پلی استر با سود نیروی پارگی الیاف کاهش می‌پاید [۸] داو و همکاران برای درصد کاهش وزن و درصد کاهش نیروی پارگی رابطه‌ای خطی با خسrib زاویه بزرگتر از یک بدست آورده‌اند که نشان دهنده افزایش سریعتر کاهش نیروی پارگی نسبت به کاهش وزن است [۱۱] در اثر کاهش وزن تغییری در استحکام کششی الیاف پلی استر گوارش نشده است، ولی نیروی پارگی کاهش می‌پاید و قطر الیاف نیز کم می‌شود که در نهایت استحکام کششی بدون تغییر باقی می‌ماند [۱۲].

رطوبت بازیافتی الیاف پلی استر بسیار کم است و در اثر عملیات آبکافت فلیابی، خواص رطوبتی پلی استر اساساً بدون تغییر می‌ماند، ولی خاصیت قابلیت پارچه پلی استر پس از عمل آوری با قلیاً بهبود می‌پاید که این امر به افزایش گروههای آبدوست روی سطح الیاف نسبت داده می‌شود [۱۴]. همچنین، قابلیت ترشدن الیاف پلی استر پس از آبکافت فلیابی افزایش می‌پاید که این امر به ایجاد حفره‌هایی در سطح الیاف پس از عمل آوری با قلیاً و همچنین، افزایش گروههای آبدوست در سطح لیف نسبت داده می‌شود.

یکی از موارد کاربرد آبکافت فلیابی پلی استر بهبود خواص زیر دست پارچه پلی استر است. آبکافت فلیابی پارچه پلی استری که در

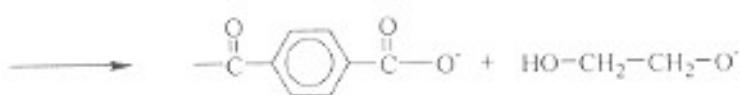
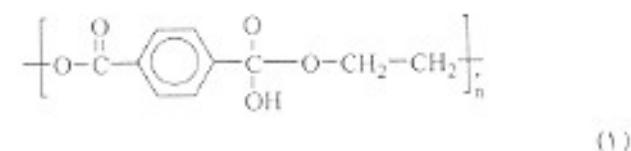
زیاد سرعت گسترش یافته و امروزه در بسیاری نقاط از این روش برای تولید پارچه‌های ظریف ابریشم مانند استفاده می‌شود و با توجه به قیمت گراف پارچه‌های ابریشمی، روش ابریشمی ساختن پارچه‌های پلی استر معمول شده است.

مطالعات زیادی درباره آبکافت فلیابی پلی استر و ابریشمی کردن آن صورت گرفته است [۱۲-۱۴] در روش آبکافت فلیابی، پلی استر به وسیله محلول سدیم هیدروکسید عمل آوری می‌شود، یونهای هیدروکسیل به گروههای کربوکسیل پلی استر حمله می‌کنند و زنجیرهای پلیمری در بعضی پوندهای استری به گروههای هیدروکسید و سدیم کربوکسیلات تبدیل می‌شوند. با وارد شدن مولکولهای زنجیری کوچک‌تر به فاز آبی، وزن پارچه کاهش می‌پاید. این عملیات باعث بهتر شدن لزیز دست پارچه، جذب و پخش بهتر رطوبت، کاهش چرک پذیری، کاهش تقابل به ایجاد پرزدانه، افزایش مقاومت مایشی و بهبود آبریش پارچه به علت جایه جا شدن نخها می‌شود [۲].

واکنش سدیم هیدروکسید با پلی استر مطابق معادله ۱ اتفاق می‌افتد [۴]:

علامل موثر بر سرعت واکنش آبکافت و میزان کاهش وزن پلی استر توسط محققان زیادی مورد بررسی قرار گرفته [۳-۶] و ادعا شده است که سرعت کاهش وزن با بالا رفتن دما افزایش می‌پاید و تعییری ناگهانی در سرعت واکنش در حدود دمای انتقال شیشه‌ای پلی استر در ۸۰°C اتفاق می‌افتد. همچنین، سرعت واکنش و میزان کاهش وزن با افزایش درصد سود و زمان عملیات بیشتر می‌شود. در کل، مه پارامتر دمای درصد سود و زمان عملیات با توجه به میزان کاهش وزن مورد نظر و جبهه اقتصادی عمل تنظیم می‌شود [۵-۷]. همچنین، اظهار شده است که اضافه کردن سطح فعال کاتیونی سرعت آبکافت فلیابی پلی استر را افزایش می‌دهد [۱۵]. افزایش سرعت واکنش و میزان کاهش وزن در آبکافت فلیابی پلی استر در مجاورت نمکهای آمونیوم چهارظرفیتی به این دلیل است که یونهای آمونیوم چهارظرفیتی با پار مثبت، پارهای منفی روی پلی استر را می‌پوشانند و بنابراین، حمله بعدی یونهای هیدروکسیل را که منجر به گستره شدن نختر اتصالهای استری می‌شود آسان می‌کنند [۴].

گاویش [۷] آبکافت فلیابی پارچه‌های پلی استر با بافت‌های ساده و کربه را بررسی کرده و بیان داشته است که نوع بافت پارچه در سرعت



سیس، نمونه ها به مدت ۲۶ ساعت در شرایط استاندارد ( $20^{\circ}\text{C}$ )، رطوبت تسبی ۱۵ درصد) فرار گرفته و به دقت توزین شدند. محلولهای ۱ و ۱۰ درصد (W/V) سدیم هیدروکسید در آب، متانول و اتانول تهیه شد. محلول ۱ درصد (W/V) سدیم هیدروکسید در اتانول علاوه بر این که مشکل حل شدن را به همراه دارد، پس از حل شدن بیشتر نایابدار است، از این رو، فقط محلول ۱ درصد (W/V) سدیم هیدروکسید در اتانول تهیه شد.

برای آبکافت قلایابی پلی استر، ابتدا نمونه ها در دمای سو ره نظر وارد محلول قلایابی با  $\text{R/L} = 20:1$  شدند. پس از گذشت مدت زمان لازم نمونه ها از محلول خارج و با آب منظیر فراوان شسته شدند. سپس، به منظور خشک سازی، نمونه ها در محلول استیک اسید رقیق فرار داده شدند و پس از آن دوباره با آب مقططر شسته شدند تا عملیات خشک سازی کامل گردید. پس از خشک شدن، نمونه ها دوباره به مدت ۲۶ ساعت در شرایط استاندارد فرار داده شد و پس از توزین سایر خواص آن اندازه گیری گردید. کاهش وزن نمونه ها به کمک معادله زیر اندازه گیری شد:

$$\frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad \text{درصد کاهش وزن}$$

که در آن  $W_1$  وزن نمونه پیش از آبکافت و  $W_2$  وزن نمونه پس از آبکافت است. برای اندازه گیری تیروی پارگی از هر نمونه ۱ نخ تار به طول ۲۰ cm بیرون آورده شد و هر یک بوسیله دستگاه اندازه گیری استحکام ۳۰ mm/min (CRB) و با سرعت ۰.۵ mm/min مورد آزمایش فرار گرفت و میانگین تیروی پارگی آنها بدست آمد.

جدول ۱ - مشخصات پارچه مورد استفاده.

۵۴/cm	تر اکم تار
۱۹/cm	تر اکم پود
۲۲ Ne	نمود نخ تار
۲۱ Ne	نمود نخ پود

دمای بالا تیست شده است، باعث حرکت آسانتر نخها روی یکدیگر شده و باعث آویزش بهتر پارچه می شود [۲]. با توجه به اینکه سدیم هیدروکسید علاوه بر آب در الکلها نیز محلول است، از الکل هم می توان برای تهیه محلول قلایابی سدیم هیدروکسید استفاده کرد. الکلها را می توان به عنوان مشتملات هیدروکرسها که در آنها یک یون هیدروژن به وسیله گروه هیدروکسیل (OH)، جاتشن شده است در نظر گرفت. الکلها مانند آب احمدی دو خصلتی اند و می توانند در مقایل اسید های سیار قوی به صورت یونیزه بروتون و در مقایل بازهای قوی به صورت دهنه بروتون عمل کنند. با این همه الکلها نسبت به آب از لحاظ قدرت اسیدی و بازی فسیلیترند، در نتیجه اسید های مزدوج (ROH<sup>+</sup>) و بازهای مزدوج (OR<sup>-</sup>) مربوط از H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> و OH<sup>-</sup> قویترند [۱۲]. در این مقاله نتیجه بدست آمده از عمل آوری الیاف پلی استر با محلول سدیم هیدروکسید در محلیهای متانول، اتانول و آب در دماهای مختلف برای زمانهای مختلف عمل آوری، در قالب کمیتهای کاهش وزن و تیروی پارگی بررسی شده است.

## نتایج و بحث

آبکافت قلایابی پلی استر فرایند شاخه شده ای است که برای بهبود خصوصیات ظاهری الیاف انجام می شود.

سدیم هیدروکسید علاوه بر آب در الکلها نیز محلول است. در این پژوهش از محلولهای سدیم هیدروکسید در آب، متانول و اتانول برای آبکافت قلایابی پلی استر استفاده شده است. جدول ۲ نتایج درصد کاهش وزن و کاهش تیروی پارگی نمونه های عمل آوری شده را با محلول ۱ درصد (W/V) آبسی، متانولی و اتانولی سدیم هیدروکسید در دماهای مختلف برای زمانهای مختلف عملیات نشان می دهد.

کاهش وزن با کاهش قطر نمونه ها همراه است که باعث کاهش تیروی پارگی نمونه ها می شود، ولی استحکام کششی (تیروی پارگی

پارچه صد درصد پلی استر با بافت کرب و وزن ۱۳۸ g/m<sup>2</sup> که مشخصات آن در جدول ۱ آمده است بکار برده شد. سایر مواد غیراتند از: سدیم هیدروکسید، استیک اسید با خلوص ۹۸ درصد، متانول، اتانول مرک.

دستگاههای دستگاه مورد استفاده عبارت است از: دستگاه اندازه گیری استحکام زوییک ۱۴۴۶ Material Prufung ساخت کشور آلمان.

## روشها

پارچه پلی استر در اندازه های ۲۰، ۲۴ cm بربده شد و سپس در آب و شوینده غیر یونی صابونی شده و در دمای  $20^{\circ}\text{C}$  خشک گردید.

جدول ۲ - درصد کاهش وزن و درصد کاهش نیروی پارگی نمونه های عمل آوری شده با محلول ۱ درصد (W/V) سدیم هیدروکسید در آب، متابول و اتانول.

متانولی	کاهش وزن (%) <sup>a</sup>		کاهش نیروی پارگی (%) <sup>b</sup>			دما (°C)	زمان (min)
	اتانولی	آبی	متانولی	اتانولی	آبی		
۰/۵۱	۰/۹۲	-	۴/۷۵	۱/۷	-	۳۰	
۰/۹۶	۲/۵۹	-	۵/۸۴	۱۸/۶	-	۶۰	۳۰
۲/۰۸	۲/۸۸	-	۹/۲۶	۲۹/۸	-	۹۰	
۲/۲۲	۶/۱۴	-	۱۰/۰۳	۳۸/۶	-	۱۲۰	
۲/۱۵	۵/۲۲	-	۸/۱	۱۰/۸۶	-	۳۰	
۳/۶۲	۱۱/۹۲	-	۱۰/۸۶	۲۲/۲۵	-	۶۰	۴۰
۹/۸۸	۱۸/۰۸	-	۲۴/۵۸	۳۲/۰۷	-	۹۰	
۱۲/۷۸	۲۲/۷۱	-	۲۴/۸۲	۴۲/۰۷	-	۱۲۰	
۳/۹۷	۱۴/۶۳	۰/۰۳	۱۲/۶	۲۷/۶	۱/۳۷	۳۰	
۱۲/۶۲	۲۶/۵	۰/۲۱	۴۰/۲	۴۵/۲	۱/۷۱	۶۰	۵۰
۲۵/۰۷	۳۸/۵۴	۰/۲۹	۵۵/۰۵	۶۱/۷۵	۲/۴۸	۹۰	
۲۴/۵۴	۴۷/۵۹	۰/۳۱	۶۱/۶۷	۶۶/۲۹	۲/۶۴	۱۲۰	

الف - کاهش نیروی پارگی نسبت به نمونه خام است، ب - میانگین سه بار آزمایش است.

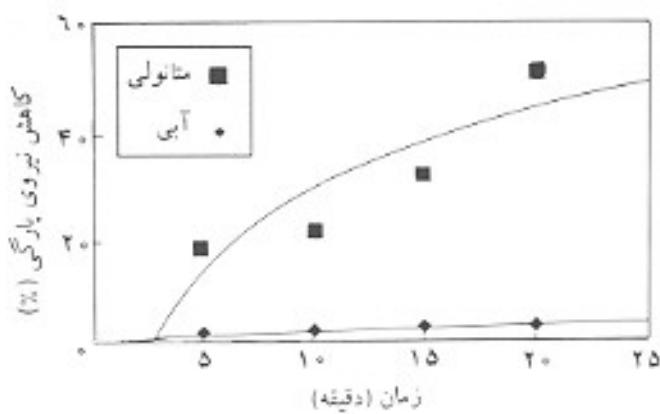
بین نمونه های عمل آوری شده با سدیم هیدروکسید در متابول و اتانول مقادیر کاهش وزن نمونه های عمل آوری شده با محلول اتانولی در شرایط مشخص يشتر است.

نتایج مشابهی برای نمونه های عمل آوری شده با محلول ۱۰ درصد (W/V) سدیم هیدروکسید آبی و متانولی بدست آمده است که در شکل های ۱ و ۲ مشاهده می شود.

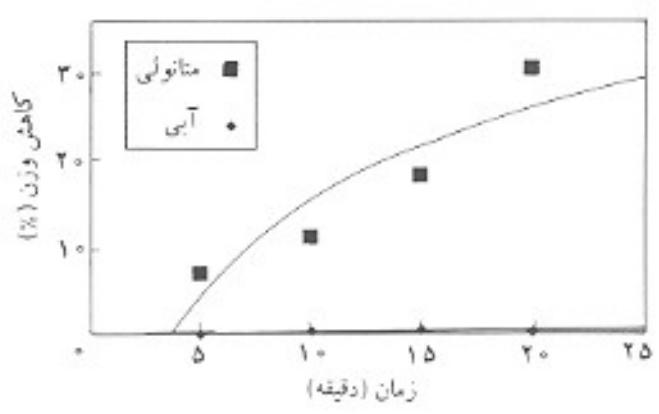
سدیم هیدروکسید در محلول آبی تعامل به تشکیل پون آبیوشیده دارد که اندازه این پونها به غلظت سدیم هیدروکسید در

بخش بر نمره لیف) بدون تغییر باقی می ماند که این امر دلالت بر عدم تاثیر سود بر باقیمانده الیاف دارد.

مشاهده می شود که با افزایش دما، درصد کاهش وزن پلی استر نیز افزایش می یابد. همچنین، در دمای های مشخص افزایش زمان واکنش با افزایش درصد کاهش وزن نمونه ها همراه است. با توجه به نتایج بدست آمده از کاهش وزن نمونه ها ملاحظه می شود که مقادیر کاهش وزن برای نمونه های عمل آوری شده با سدیم هیدروکسید الکلی بمراتب بیشتر از نمونه های عمل آوری شده با سدیم هیدروکسید آبی است. همچنین، در



شکل ۲ - کاهش نیروی پارگی نمونه های عمل آوری شده با سود ۱۰ درصد در دمای ۳۰°C.



شکل ۱ - کاهش وزن در برابر زمان عمل آوری با سود ۱۰ درصد در دمای ۶۰°C.

جدول ۳ - جدول تجزیه و تحلیل درجه آزادی مربوط به نتایج در  $50^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه.

منع تغیرات	درجه آزادی (df)	SS	MS	F	Pr>F
مدل	۳	۶۸۹/۶۰۹۳۶۶۷	۲۲۹/۸۶۹۷۸۸۹	۴۱۲۵/۱۸	۰/۰۰۰۱
خطا	۶	۰/۲۳۳۵۳۲۳	۰/۰۵۵۵۸۸۹	-	-
کل	۹	۶۸۹/۹۴۲۹۰۰	-	-	-

کاهش وزن بیشتر پلی استر می شود. شکل ۲ ارتباط بین نیروی پارچگی و کاهش وزن نمونه های عمل آوری شده با قلیاب را نشان می دهد. مشاهده می شود که در اثر آبکافت قلیابی درصد کاهش نیروی پارچگی الیاف مناسب با درصد کاهش وزن الیاف بیشتر می شود.

تجزیه و تحلیلهای آماری انجام شده روی نتایج بدست آمده از سه روش در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه در جدول تجزیه و تحلیل درجه آزادی (جدول ۳) نشان داده شده است. بنابراین، چنین می توان نتیجه گرفت که نتایج حاصل از سه روش بکار گرفته شده با یکدیگر تفاوت دارند و اختلاف معنی داری وجود دارد. همچنین، آزمون دانکر برای مقایسه نتایج حاصل از دو روش متابولی و اتانولی نیز انجام و مشاهده شد که بین نتایج هر محلول اختلاف معنی داری وجود دارد. نتایجی مشابه برای زمانهای ۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه نیز بدست آمد.

#### نتیجه گیری

از عمل آوری پارچه پلی استر با سدیم هیدروکسید متابولی ۱ درصد (W/V) در  $50^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه، کاهش وزن حدود  $12/5$  درصد حاصل می شود. این کاهش وزن برای سدیم هیدروکسید اتانولی حدود  $26/5$  درصد و مقادیر مشابه برای سدیم هیدروکسید آبی فقط  $21/2$  درصد است.

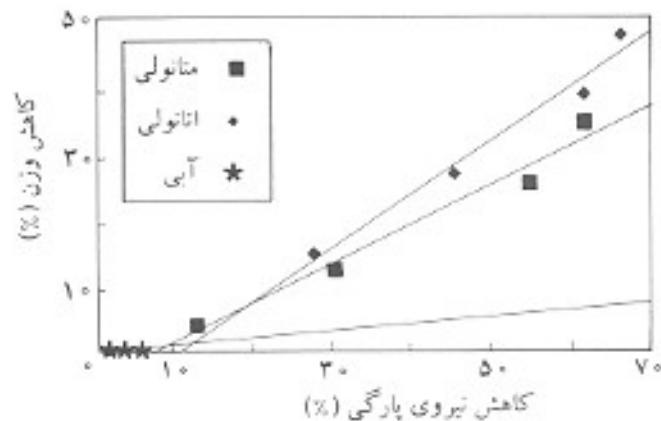
بنابراین، چنین می توان نتیجه گرفت که محلولهای الکلی سدیم هیدروکسید در واکنش آبکافت قلیابی پلی استر برای کاهش وزن مطلوب بیشتر عمل می کنند و در مقایسه با استفاده از مواد اضافی مانند آینهای آلیافاتیک، که موجب تجزیه الیاف می شوند، بنتظر می رسد که استفاده از محلولهای قلیابی الکلی ایستر و سریعتر است.

#### قدرتانی

از خانها مهندس پروانه حیدری و مهندس بهاره جاندل به دلیل

محلول بستگی دارد و اندازه یون آبپوشیده تعیین کننده قابلیت نفوذ یون به درون لیف است. اندازه یون با افزایش غلظت سدیم هیدروکسید کاهش می یابد [۱۴]. برای آبکافت پلی استر لازم است که مولکولهای سدیم هیدروکسید بخوبی به سطح الیاف دسترسی داشته باشند. همچنین، باید توجه شود که پلی استر یک لیف آبگزیر است و تسامیله به دفعه مولکولهای بسیار قطبی آب (که برای تشکیل یون آبپوشیده به سدیم هیدروکسید متصل می شود) دارد، در حالی که الکلها (متابولی و اتانول) کمتر از آب قطبی اند و بنابراین مولکولهای آنها کمتر به وسیله لیف پلی استر دفع می شود. بنظر می رسد که اندازه بزرگتر یون سدیم هیدروکسید آبپوشیده و دافعه بیشتر آن نسبت به پلی استر آبگزیر، علت واکنش بی اندازه کم سدیم هیدروکسید آبی  $10^{\circ}\text{C}$  درصد با پلی استر و همچنین کاهش وزن کمتر باشد. به عبارت دیگر، اندازه کوچکر مولکولهای سدیم هیدروکسید حل شده در الکلها (کوچکتر از یونهای آبپوشیده) و دافعه کمتر آنها از لیف پلی استر به سبب قطبیت کمتر منجر به افزایش سهولت دسترسی مولکولها به سطح لیف می شود و در نتیجه کاهش وزن پلی استر افزایش می یابد [۱۲، ۱۴].

همچنین، به دلیل قطبیت کمتر اتانول نسبت به متابولی و اندازه کوچکر یونهای حللاً پوشیده ای که در محلول اتانول تشکیل می شود، دافعه مولکولها از لیف پلی استر کمتر و در نتیجه دسترسی آنها به سطح لیف راحت تر خواهد بود و سرعت واکنش افزایش می یابد که منجر به



شکل ۲- کاهش نیروی پارچگی در برایر کاهش وزن نمونه های عمل آوری شده با سود ۱ درصد در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  در زمانهای مختلف.

- ۸- یوسفی م؛ بررسی اثر قلاییها در تکمیل پارچه‌های پلی‌استر، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی، ۱۳۶۹.
9. Avny Y. and Rebenfeld L.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **32**, 4009-25, 1986.
10. Ellison M.S., Fisher L.D., Alger K.W. and Zeronian S.H.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **27**, 247-54, 1982.
11. Dave I., Kumar R. and Stivastava H.C.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **33**, 455-77, 1987.
- ۱۲- حقیقت کیش محمد، نوری محمد، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال هشتم، شماره چهارم، زمستان ۱۳۷۴.
- ۱۲- چارتز مورتیمر، شیمی عمومی جلد دوم، ترجمه منصور عابدینی و احمد خواجه نصیر طوسی، مرکز نشر دانشگاهی، تهران، ۱۳۷۱.
14. Shukla S. R., Mathur M. R. and Hedao V. B.; *Am. Dyestuff Rep.*; **48**-56, Oct. 1997.
- ۱۵- Pushpa B.; *Indian J. Fibre Text. Res.*; **21**, 79-89, 1996.
2. Latta B.M.; *Text. Res. J.*; **54**, 766-75, 1984.
3. Houser K.D.; *Text. Chemist Colorist*; **15**, 70-3, 1983.
4. Zeronian S.H., Shet R.T. and Siddiqui S.A.; *Text. Chemist Colorist*; **14**, 233-7, 1982.
5. Zeronian S.H. and Collins M.J.; *Text. Chemist Colorist*; **20**, 25-8, 1988.
6. Datye K.V., Plan B.H.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **38**, 1447-69, 1986.
7. Gawish S.M. and Amborise G.; *Am. Dyestuff Rep.*; **30**-2, Feb. 1986.

## مراجع