

یک مدل سینتیکی تجربی جدید در رنگرزی اکریلیک با رنگزای کاتیونی

علی‌رضا تهرانی‌بغاء^{۱*}، هژیر بهرامی^۲، برهمن موثق^۳، مختار آرامی^۴، سید حسین امیرشاهی^۲، فرد منگر^۴

۱- گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشگاه صنایع رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۲- دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۳- دانشکده شیمی، دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۱۸-۱۶۳۱۵

۴- Chemistry Department, Emory University, Atlanta 30322, Georgia, USA

تاریخ دریافت: ۱۳۸۶/۸/۲۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۶/۱۱/۱۷ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۶/۱۲/۲۰

چکیده

اثر کندکنندگی یک سری سطح فعال‌های کاتیونی دوقلو در رنگرزی اکریلیک با یک رنگزای کاتیونی (متیلین بلو) با استفاده از طیف‌سنجی نور مرئی - ماوراء بنفش مورد مطالعه قرار گرفت. سرعت جذب رنگزا با افزایش دما، افزایش می‌یابد و قدرت کندکنندگی سطح فعال‌های دوقلوی کاتیونی بسیار بیشتر از نمونه مونومری آنهاست. در این تحقیق یک مدل سینتیکی (همزمان مرتبه اول و دوم) برای رنگرزی لیف اکریلیک ارائه شده است. سینتیک رنگرزی اکریلیک با یک رنگزای کاتیونی در دماهای مختلف و در حضور سطح فعال‌های مونومری و دوقلو با استفاده از معادلات تجربی مورد مطالعه قرار گرفت. معادله جدید در مقایسه با سایر معادلات سینتیکی، توافق بسیار خوبی با مقادیر تجربی نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: مدل سینتیکی، رنگرزی اکریلیک، سطح فعال‌های دوقلو، کندکنندگی، رنگزای کاتیونی.

A New Empirical Kinetic Model for Acrylic Dyeing with a Cationic Dye

A. R. Tehrani-Bagha*, H. Bahrami, B. Movassagh, M. Arami, S. H. Amirshahi, F. M. Menger

Abstract

The retarding effect of gemini cationic surfactants in acrylic dyeing with a cationic dye (methylene blue) was studied by using UV-Vis spectroscopy. The dye adsorption rate increases with increasing temperature. The retarding action of gemini cationic surfactants is much stronger than that of the corresponding monomeric surfactants. In this work, a new empirical kinetic model based on simultaneous first and second order has been proposed. The kinetic of acrylic dyeing with a cationic dye at different temperatures and in the presence of monomeric and gemini cationic surfactants was studied by using different empirical equations. The proposed equation showed a very good correlation with experimental data in comparison to the previous ones. *J. Color Sci. Tech.* 1(2008), 73-82. © Institute for Colorants, Paint and Coatings.

Keyword: Kinetic model, Acrylic dyeing, Gemini surfactants, Retarding, Cationic dye.

۱- مقدمه

از آنجا که تعداد و نوع گروه‌های آنیونی در لیاف مختلف اکریلیک، متفاوت است لذا مقدار کندکننده لازم برای حصول یکنواختی مناسب رنگرزی، به مقدار رنگزا، نوع لیف، شکل کالا و ماشین رنگرزی بستگی دارد. استفاده بیش از اندازه از این مواد می‌تواند باعث مسدود شدن گروه‌های رنگ‌پذیر لیف گردد. مقدار بهینه مصرف این مواد را با استفاده از اطلاعات و فرمول ارائه شده توسط تولیدکننده به دست می‌آورند [۲،۷،۱۴].

در تحقیق قبلی، روش سنتز و خواص فیزیکی - شیمیایی سطح‌فعال‌های کاتیونی دوقلو و خواص کندکنندگی این سطح‌فعال‌های کاتیونی بر روی کالای اکریلیکی در رنگرزی با رنگزای کاتیونی مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۵]. در این تحقیق یک مدل سینتیکی تجربی جدید برای رنگرزی اکریلیک ارائه شد و نتایج با سایر مدل‌های سینتیکی تجربی مورد مقایسه قرار گرفت.

۱-۱- معادلات سینتیکی تجربی

فرآیند رنگرزی لیاف اکریلیک طی سه مرحله انجام می‌گیرد. ابتدا رنگزاهای کاتیونی به واسطه برهمکنش قوی الکترواستاتیکی جذب سطح لیف می‌شوند و در مرحله بعد مولکول‌های رنگزا به داخل لیف نفوذ می‌کنند. برای این منظور لازم است ساختار لیف باز شود که این عمل در دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای لیف امکان‌پذیر است. مرحله نهایی جذب و تثبیت رنگزاها روی مکان‌های آنیونی رنگ‌پذیر لیف است. از آنجا که درک و تفکیک مراحل مختلف رنگرزی شامل جذب رنگزا روی سطح لیف، انتشار و تثبیت آن بر روی لیف عملاً امکان‌پذیر نمی‌باشد، از معادلات سینتیکی تجربی برای بررسی فرآیند رنگرزی استفاده می‌شود [۱۱].

سرعت رنگرزی را معمولاً به صورت مقدار رنگزای جذب شده در واحد زمان تعریف می‌کنند و بنابراین، ثابت سرعت k از معادله $(dC_i/dt) = kf(C_i)$ قابل محاسبه می‌باشد. برای بررسی سینتیکی رنگرزی، معادلات تجربی مختلفی مورد استفاده قرار می‌گیرد که می‌توان به معادلات سهمی (معادله ۱)، مرتبه اول (معادله ۲)، معادله سگارا - پونته^۱ (معادله ۳) و معادله اصلاح شده سگارا - پونته (معادله ۴) اشاره نمود. اگرچه معادلات سینتیکی تجربی دیگری نیز توسعه یافته‌اند، لیکن معادله بهبود یافته سگارا و پونته یکی از بهترین معادلاتی است که برای بررسی سینتیکی رنگرزی استفاده می‌شود و معمولاً توافق خیلی خوبی با نتایج رنگرزی دارد [۱۱،۱۶]. در این معادلات C_i مقدار رنگزای جذب شده بر حسب گرم بر کیلوگرم لیف یا درصد در زمان t می‌باشد و dC_i/dt تغییرات غلظت رنگزا با زمان و یا سرعت رنگرزی را نشان می‌دهد. C_0 و C_∞ نیز به ترتیب غلظت اولیه رنگزا در حمام و غلظت رنگزا در لحظه تعادل را نشان می‌دهند.

الیاف اکریلیک ممکن است در ساختار خود دارای گروه‌های آنیونی مختلفی باشند که قابلیت رنگ‌پذیری با رنگزاهای کاتیونی یا بازیک را به آنها می‌بخشد. این گروه‌ها ممکن است به واسطه آغازگر پرسولفات در فرآیند پلیمریزاسیون در ساختار لیاف اکریلیک به وجود بیایند [۱-۳].

جذب رنگزاهای بازیک بر روی لیاف اکریلیک از مکانیسم جذب لانگمیر پیروی می‌کند و به یک مقدار اشباع می‌رسد. این مقدار اشباع متناسب با تعداد گروه‌های آنیونی موجود در لیف می‌باشد. در فرآیند رنگرزی، کاتیون‌های رنگزا از طریق مکانیسم تبادل یونی جایگزین کاتیون‌های بی‌رنگ (سدیم، پتاسیم و هیدروژن) متصل به گروه‌های آنیونی لیف می‌شوند [۴-۸]. بنابراین، یونیزاسیون رنگزا و گروه‌های اسیدی لیف، نقش بسیار مهمی در برداشت رنگزا توسط لیاف اکریلیک دارند [۴]. در هر حال مشاهده شده است که میزان رنگزای کاتیونی جذب شده بر روی لیاف اکریلیک اندکی از مقدار مورد انتظار برای جذب روی گروه‌های اسیدی لیف بیشتر است. این امر را به حل شدن رنگزا و ایجاد تجمعات مولکولی آن در داخل لیف نسبت می‌دهند [۷-۵].

در فرآیند رنگرزی اکریلیک با مواد رنگزای کاتیونی، در آغاز تعداد گروه‌های رنگ‌پذیر لیف و گرادیان غلظت رنگزا در سطح لیف زیاد است، سرعت جذب و برداشت رنگزا روی سطح لیف بسیار سریع می‌باشد. برای تداوم فرآیند جذب رنگزا، مولکول‌های جذب شده یا باید واجد پیدا کرده و در روی سایر مناطق رنگ‌پذیر جذب شوند و یا این که مولکول‌های جدید رنگزا به داخل لیف نفوذ کرده و جذب مکان‌های موجود شوند. چنین فرآیندی به تمایل ذاتی رنگزا، گرادیان غلظت رنگزا در اطراف لیف، در دسترس بودن مکان‌های رنگ‌پذیر و تعداد مولکول‌های رنگزای جذب شده بستگی دارد [۱۲-۴،۲].

به دلیل برداشت سریع رنگزاهای کاتیونی متداول در یک محدوده کوچک دمایی ($10-15^\circ\text{C}$) بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) و عدم مهاجرت این رنگزاها از لیف، کنترل یکنواختی رنگرزی توسط کنترل دما و افزودن الکترولیت به تنهایی کفایت نمی‌کنند. از این رو، برای انجام رنگرزی‌های یکنواخت، استفاده از عوامل کندکننده رنگرزی الزامی است. کندکننده‌ها اغلب سطح‌فعال‌های کاتیونی هستند که با انتخاب نوع مناسب با غلظت بهینه، می‌توان رنگرزی یکنواخت و با صرفه اقتصادی بالا انجام داد [۱،۳]. کاتیون‌های بی‌رنگ سطح‌فعال با کاتیون‌های رنگزا برای تصاحب مکان‌های محدود آنیونی سطح لیف رقابت می‌کنند و تعداد کاتیون‌های مؤثر برای اشباع نسبی (نسبت کاتیون‌های مؤثر موجود در حمام رنگرزی به مکان‌های رنگ‌پذیر آنیونی لیف) را افزایش می‌دهند. این رقابت باعث کاهش سرعت رنگرزی و کاهش سرعت انتشار رنگزا به داخل لیف می‌شود و سبب بهبود یکنواختی رنگرزی می‌گردد [۱۳،۳،۲].

1- Cegarra-Puente

(DTAB)^۱ (>۰.۹۷)، متیلان بلو (MB)^۲ (>۰.۹۶)، استن خشک (۰.۹۹، ۵)، دی اتیل اتر (۰.۹۹)، تولوئن (۰.۹۹) از شرکت مرک آلمان و دی متیل دو دسیل آمین (۰.۹۵) از شرکت آکرس آمریکا و استن (۰.۹۹، ۵)، اتانول (۰.۹۹، ۵)، اسید استیک (۰.۹۹، ۷) و سدیم استات هیدراته (۰.۹۹) از شرکت‌های پانراک اسپانیا و لب اسکن ایرلند تهیه شدند.

نخ حجیم شده اکریلیک ۲۴ دولا (۱۲، ۲ Nm) با ۲۶۰-۲۵۰ تاب در متر متشکل از الیاف ۳ و ۵ دنیر نوع درالون^۳ (بایر آلمان) توسط شرکت نخیران اهدا شد. این نوع از الیاف اکریلیک به روش تر ریسی تهیه می‌شوند و متشکل از ۹۳٪ اکریلونیتریل و ۷٪ وینیل استات در ساختار پلیمری خود هستند. به دلیل حضور یون‌های پرسولفات به عنوان آغازگر در پلیمریزاسیون رادیکالی، این الیاف دارای گروه‌های سولفات و یا سولفونات در انتهای زنجیرهای پلیمری خود هستند.

۲-۲- روش کار

نمونه‌های اکریلیک بافته شده، توسط محلول ۵٪، سطح فعال غیریونی دیاداوین^۴ در ۶۰°C شستشو و چندین بار با آب مقطر آبکشی شدند. محلول‌های رنگرزی با استفاده از محلول بافر استات با pH=۴.۵ در آب مقطر تهیه شدند. برای ساخت محلول بافر از اسید استیک و استات سدیم (۱٪ نسبت به وزن کالا) استفاده شد. یک راکتور شیشه‌ای چهار دهانه ۵۰۰ میلی‌لیتری جهت بررسی سینتیکی جذب رنگزا روی الیاف اکریلیک مورد استفاده قرار گرفت. سیستم حرارت‌دهی از طریق یک حمام روغن بر روی یک گرم‌کن با همزن مغناطیسی بود. کنترل دقیق حرارت توسط سیستم PID ساخت شرکت آتبین ایران با حسگر حرارتی Pt-100 انجام گرفت. یک قطعه مغناطیسی با روکش تفلون جهت همزدن محلول داخل راکتور استفاده شد. یک استوانه مشبک از جنس استیل ضد زنگ برای جلوگیری از تماس مستقیم این قطعه با نمونه اکریلیک روی آن قرار داده شد. در این فرآیند، حجم محلول رنگرزی ۳۰۰ میلی‌لیتر بود. پس از حصول دمای مورد نظر، نمونه اکریلیکی آماده‌سازی شده (۳ گرمی) به داخل محلول وارد شد و نمونه‌برداری از این محلول در زمان‌های مختلف انجام گرفت. این نمونه‌ها بعد از رقیق‌سازی با آب مقطر توسط دستگاه جذب سنجی نور مرئی - ماوراء بنفش مورد ارزیابی قرار گرفتند. میزان رمق‌کشی^۵ کالا از محلول رنگی در زمان t با استفاده از معادله ۱۱ محاسبه می‌شود که در اینجا C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت رنگزا در زمان t می‌باشند.

$$Exhaustion(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (11)$$

- 1- Dodecyltrimethyl ammonium bromide
- 2- Methylene blue
- 3- Dralon
- 4- Diadavin
- 5- Exhaustion

$$\frac{dC_t}{dt} = \frac{k}{C_t} \rightarrow C_t = k\sqrt{t} \quad (1)$$

$$\frac{dC_t}{dt} = k(C_\infty - C_t) \rightarrow \ln(1 - \frac{C_t}{C_\infty}) = -kt \quad (2)$$

$$\ln(1 - \frac{C_t^2}{C_\infty^2}) = -kt \quad (3)$$

$$\ln[\ln(1 - \frac{C_t^2}{C_\infty^2})] = a \times \ln k + a \times \ln t \quad (4)$$

۱-۲- معادله همزمان مرتبه اول و دوم (معادله سینتیکی پیشنهادی)

علاقه به توسعه و به کارگیری معادلات جدیدتر در فرآیندهای مختلف جذب و از جمله رنگرزی همواره وجود داشته است. یکی از معادلات سینتیکی ارائه شده، معادله همزمان مرتبه اول و دوم است که به صورت $(A \xrightarrow{k_1, k_2} B)$ نشان داده می‌شود. معادله سرعت واکنش به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_1 \times C_t - k_2 \times C_t^2 \quad (5)$$

سرعت فرآیند رنگرزی در لحظه تعادل صفر می‌شود، بنابراین، معادله زیر بین ثابت سرعت k_1 و k_2 برقرار می‌شود:

$$\lim_{C_t \rightarrow C_\infty} \frac{dC_t}{dt} = 0 \Rightarrow -k_1 \times C_\infty - k_2 \times C_\infty^2 = 0 \quad (6)$$

$$\Rightarrow k_1 = -k_2 \times C_\infty$$

با قرار دادن k_1 از معادله ۶ در معادله ۵ و با فرض $k = k_2 \times C_\infty^2$ می‌توان نوشت:

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_2 \times C_\infty \times C_t - k_2 \times C_t^2 \quad (7)$$

$$\frac{dC_t}{dt} = k_2 \times C_\infty^2 \times \left(\frac{C_t}{C_\infty} \right) \times \left(1 - \frac{C_t}{C_\infty} \right) \quad (8)$$

با فرض $c = C_t / C_\infty$ و پس از مرتب‌سازی و انتگرال‌گیری در محدوده مشخص خواهیم داشت:

$$\int_0^c \frac{dc}{c \times (1-c)} = \int_0^t k dt \quad (9)$$

$$\ln\left(\frac{c}{1-c}\right) = kt \quad (10)$$

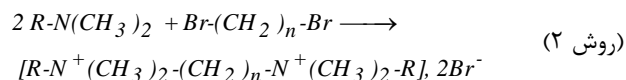
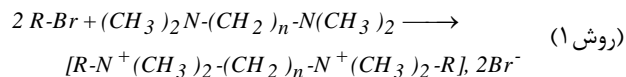
در این تحقیق از معادله ۱۰ که فرم تغییر یافته معادله سرعت همزمان مرتبه اول و دوم است در کنار سایر معادلات تجربی سینتیکی استفاده شده و نتایج با یکدیگر مقایسه شده است.

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد شیمیایی

دسیل برمید (۰.۹۸)، دو دسیل برمید (۰.۹۸)، ۱ و ۴-دی‌برموپوتان (۰.۹۸)، ۱ و ۶-دی‌برمو هگزان (۰.۹۷)، N', N', N, N -ترامتیل اتیلن دی آمین (۰.۹۸)، دو دسیل تری متیل آمونیوم برمید

سطح‌فعال‌های کاتیونی ساده را می‌توان با یکی از دو روش زیر سنتز نمود که در اینجا R زنجیر آلکیل می‌باشد:



برای سنتز سطح‌فعال‌های دوقلوی کاتیونی، معمولاً واکنشگرها تحت رفلکس در اتانول و یا استن خشک قرار می‌گیرند و محصول به وسیله نوبلور کردن خالص می‌شود. وقتی $n=2$ باشد، سنتز سطح‌فعال کاتیونی دوقلو به روش اول انجام می‌پذیرد. چنانچه دی‌برمید در دسترس باشد روش دوم ترجیح داده می‌شود. در هر حال، امکان سنتز سطح‌فعال‌های دوقلوی کاتیونی با $n \geq 3$ به روش اول نیز امکان‌پذیر است. نحوه سنتز و خالص‌سازی سطح‌فعال‌های دوقلوی کاتیونی مورد استفاده در این تحقیق در [۱۹] به طور کامل توضیح داده شده است.

۳- نتایج و بحث

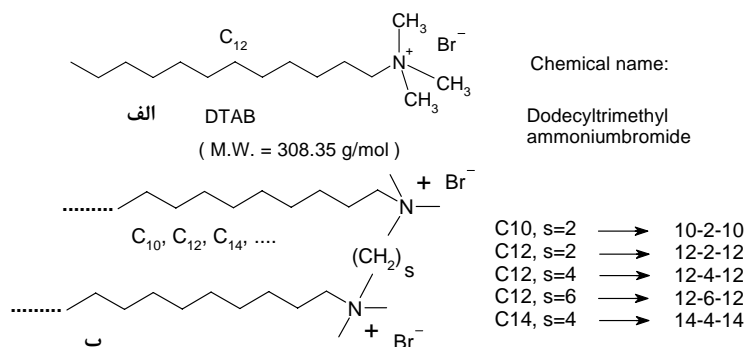
ساختار شیمیایی سطح‌فعال‌های کاتیونی مورد استفاده در این تحقیق در شکل ۱ ارائه شده است. سطح‌فعال کاتیونی DTAB در واقع نمونه مونومری سطح‌فعال‌های ۶ و ۴، ۲، $s=12$ به حساب می‌آید که در اینجا s نمایانگر طول پل ارتباطی بین دو گروه آبدوست سطح‌فعال دوقلو می‌باشد. یک نمونه با طول زنجیر آلکیل کوتاه‌تر ۱۰-۲-۱۰ و بلندتر ۱۴-۴-۱۴ نیز سنتز شده است که در این شکل ارائه شده‌اند.

سطح‌فعال‌های دوقلو در مقایسه با سطح‌فعال‌های مونومری دارای دو گروه کاتیونی در هر مولکول خود هستند. از این رو برای مقایسه و تنظیم نسبت بار به مولکول، غلظت مولی آنها در بررسی اثر کندکنندگی، نصف غلظت مولی سطح‌فعال مونومری در نظر گرفته شده است. این کار باعث می‌شود مقایسه‌ها در شرایط یکسان از لحاظ تعداد گروه‌های کاتیونی موجود در حمام رنگری انجام شود.

مقدار اشباع لیف اکریلیک در واقع مشخص‌کننده مکان‌های رنگ‌پذیر آنیونی لیف می‌باشد و نشان می‌دهد که چه مقدار رنگزا یا کندکننده کاتیونی (lowf) برای اشباع این مکان‌ها لازم است. در صورت مشخص بودن وزن مولکولی، کل بار مثبت و خلوص رنگزا یا کندکننده امکان محاسبه مقدار اشباع لیف وجود خواهد داشت [۱۷]. تعیین فاکتور اشباع لیف اکریلیک (S_F) و غلظت رنگزا تا حد اشباع (C_{Sat}) بر طبق استاندارد انجمن رنگرزان و متخصصین رنگ انجام شده است [۱۸]. برای این منظور ۶ کالای اکریلیکی آماده‌سازی شده با غلظت‌های مختلف از یک رنگزای کاتیونی با فاکتور اشباع مشخص به مدت ۶ ساعت رنگری شدند. pH حمام‌های رنگری توسط بافر استیک اسید و استات سدیم در $pH=4.5$ تنظیم شدند و نسبت حجم محلول به وزن کالا ۱۰۰ به ۱ انتخاب شد. محلول‌ها قبل و بعد از رنگری، بعد از رقیق‌سازی با نسبت مشخص توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر جذبی مورد ارزیابی قرار گرفتند. درصد رنگزای به کار گرفته شده برحسب مقدار رنگزای باقی مانده در حمام رنگری رسم می‌شود و غلظتی از رنگزا که در آن ۹۰٪ اشباع لیف حاصل شده است برطبق قرارداد به عنوان غلظت اشباع لیف در نظر گرفته می‌شود. این مقدار با استفاده از معادله ۱۲ به مقدار اشباع لیف مربوط می‌شود که فاکتور اشباع ماده رنگزا (f_{Dye}) از معادله ۱۳ محاسبه می‌شود.

$$S_F = f_{Dye} \times C_{Sat} \quad (12)$$

$$f_{Dye} \approx \frac{400}{dye \text{ molecular weight}} \times Dye \text{ Purity (\%)} \quad (13)$$

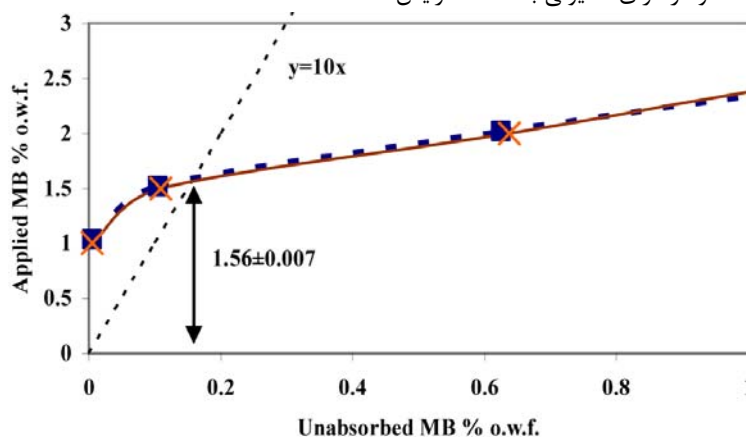


شکل ۱: ساختار شیمیایی (الف) تری متیل آمونیوم برمید و (ب) سطح‌فعال‌های کاتیونی دوقلو.

می یابد [۱۳، ۳، ۱].

۳-۳- مقایسه اثر سطح فعال ها

نتایج نشان می دهد که سطح فعال های کاتیونی مورد آزمایش با اشغال تعدادی از گروه های آنیونی رنگ پذیر لیف اکریلیک مانع از دسترسی رنگزای کاتیونی به این گروه ها و برقراری پیوند یونی با آنها می شوند. تفاوت بسیار زیاد در مقدار رنگزای جذب شده MB در حضور سطح فعال های دوقلوی کاتیونی و سطح فعال مونومری DTAB نشان دهنده برقراری اتصال قوی تر با گروه های آنیونی لیف اکریلیک است. تفاوت چندانی بین اثر سطح فعال های (۶ و ۴، ۲=۵ و ۱۲-۵) در دماهای مختلف ملاحظه نمی شود. لیکن تأثیر کندکنندگی جذب رنگزای MB در حضور سطح فعال های ۱۰-۲-۱۰ و ۱۴-۴-۱۴ نسبت به سری ۱۲-۵-۱۲ به ترتیب کمتر و بیشتر است. از این رو، می توان نتیجه گرفت که با افزایش طول زنجیر آلکیل در این سطح فعال ها و در نتیجه افزایش آگریزی آنها، اثر کندکنندگی افزایش یافته است. این مسأله را می توان از دو دیدگاه مختلف مورد بررسی قرار داد. اول اینکه سطح فعال های کاتیونی جذب مکان های آنیونی سطح لیف می شوند و از طریق کاهش مکان های محدود رنگ پذیر سطح لیف با رنگزای کاتیونی رقابت می کنند. این امر باعث کاهش بار منفی سطح لیف می شود. دوم اینکه زنجیرهای آگریزی این سطح فعال ها می توانند با ایجاد ممانعت فضایی و یا آگریزی کردن سطح لیف، جذب رنگزا را تا حد زیادی کاهش دهند. بدیهی است که افزایش ممانعت فضایی و افزایش مقدار آگریزی سطح نسبت مستقیم با طول زنجیر چرب سطح فعال دارد. نیروهای واندروالس و آگریزی بین زنجیر چرب سطح فعال و زنجیر آگریزی پلیمر اکریلونیتریل با افزایش طول زنجیر چرب سطح فعال افزایش می یابد. این امر سبب ایجاد اتصال قوی تر با لیف می شود و از این رو مولکول رنگزا برای جایگزین کردن مولکول سطح فعال با طول زنجیر چرب طولی تر دشواری بیشتری خواهد داشت.



شکل ۲: تعیین غلظت اشباع رنگزای (MB) بر روی کالای اکریلیک. مقدار رنگزای متیلین بلو (MB) مورد استفاده در مقابل رنگزای جذب نشده در غلظت های مختلف.

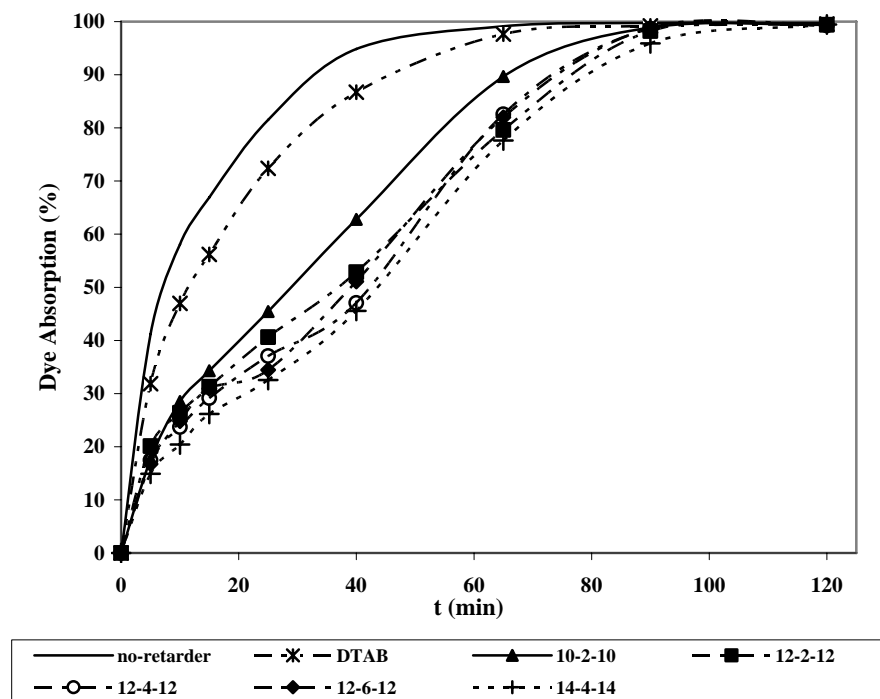
تعیین فاکتور اشباع لیف اکریلیک (S_F) و غلظت رنگزا تا حد اشباع (C_{Sat}) بر طبق استاندارد انجمن رنگرزان انجام شده است [۱۸]. درصد رنگزای به کارگرفته شده برحسب مقدار رنگزای باقی مانده در حمام رنگرزی برای رنگزای متیلین بلو (MB) در شکل ۲ ارائه شده است. میانگین مقادیر دوبر اندازه گیری غلظت اشباع رنگزای متیلین بلو، ۱،۵۶٪ می باشد. با معلوم بودن وزن مولکولی و خلوص ماده رنگزا می توان فاکتور اشباع لیف (S_F) را محاسبه نمود.

۳-۱- اثر غلظت در دمای ثابت

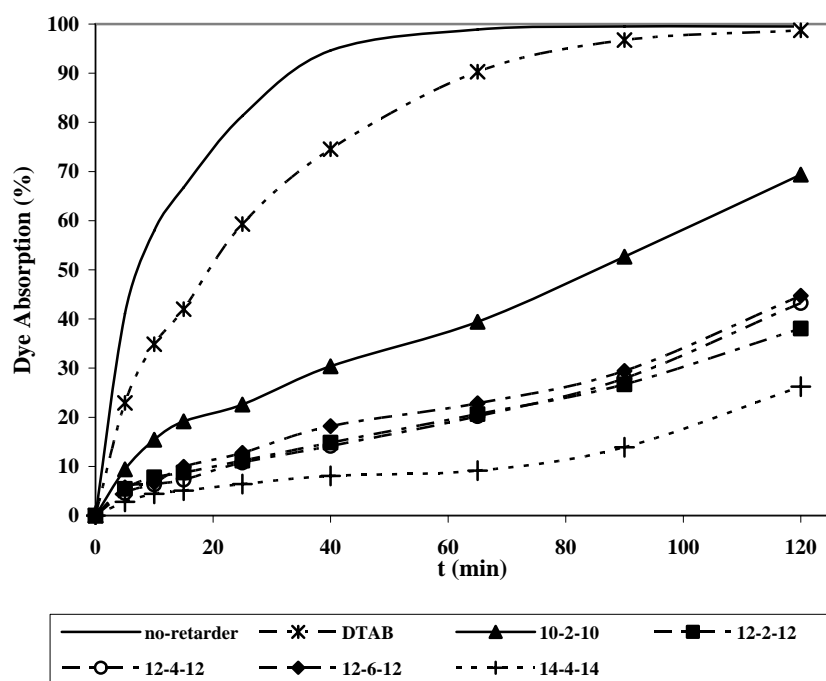
بررسی اثر کندکنندگی سطح فعال های کاتیونی در سه غلظت مختلف در دمای ثابت ۹۰°C مورد بررسی قرار گرفت که برای نمونه تنها دو سری از منحنی های جذب در شکل های ۳ و ۴ آورده شده اند. برای مقایسه و تنظیم نسبت بار به مولکول، غلظت مولی سطح فعال های دوقلو نصف غلظت مولی سطح فعال مونومری آنها در نظر گرفته شده است. همان طور که ملاحظه می شود با افزایش غلظت سطح فعال های کاتیونی، جذب رنگزای MB بر روی اکریلیک کاهش می یابد. این امر به دلیل افزایش تعداد کاتیون های رقیب حاضر در حمام رنگرزی از طریق افزایش اشباع نسبی لیف و رقابت برای تصاحب مکان های رنگ پذیر آنیونی لیف می باشد.

۳-۲- اثر دما در غلظت ثابت

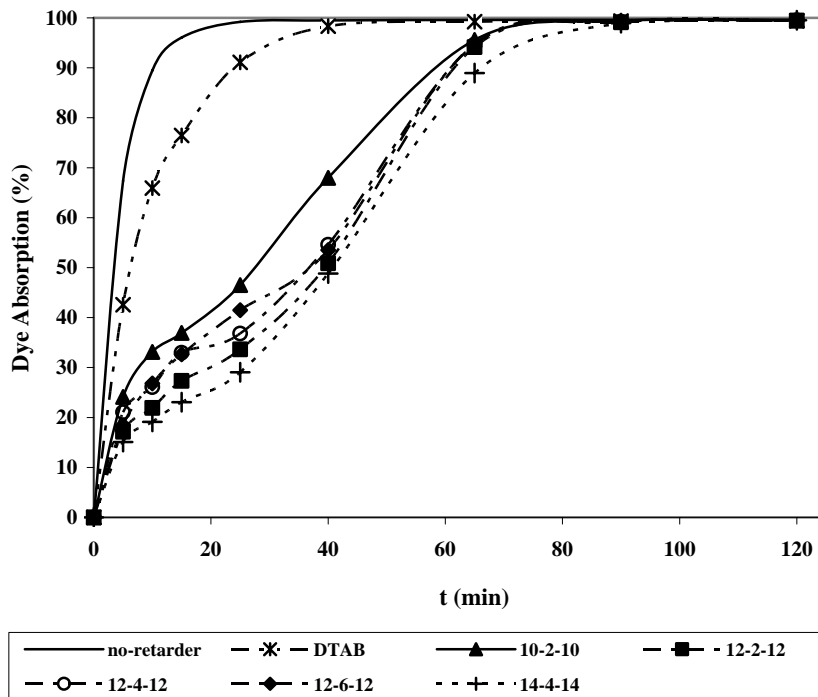
بررسی اثر کندکنندگی سطح فعال های کاتیونی در غلظت ثابت در چهار دمای مختلف ۹۰، ۹۲، ۹۵، ۹۷°C (جوش) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج برای نمونه در ۹۰°C (شکل ۴) و ۹۵°C (شکل ۵) ملاحظه می شوند. با در نظر گرفتن روند تغییرات در یک غلظت ثابت می توان نتیجه گرفت که با افزایش دما مقدار جذب رنگزای MB افزایش یافته است. افزایش دما (بالا تر از دمای T_g لیف اکریلیک)، باعث افزایش تحرک زنجیرهای مولکولی لیف اکریلیک می شود. این امر امکان دسترسی کاتیون های رنگزا به گروه های رنگ پذیر داخل لیف را فراهم می آورد و در نتیجه سرعت نفوذ رنگزای کاتیونی به شدت افزایش



شکل ۳: تغییرات درصد رنگزای متیلن بلو جذب شده توسط کالای اکریلیک در 90°C در مقابل زمان (نسبت مولی سطح‌فعال‌های دوقلو به MB برابر با ۰,۲۵ و نسبت مولی DTAB به MB برابر با ۰,۵ می‌باشند).



شکل ۴: تغییرات درصد رنگزای متیلن بلو جذب شده توسط کالای اکریلیک در 90°C در مقابل زمان (نسبت مولی سطح‌فعال‌های دوقلو به MB برابر با ۰,۵ و نسبت مولی DTAB به MB برابر با ۱,۰ می‌باشند).



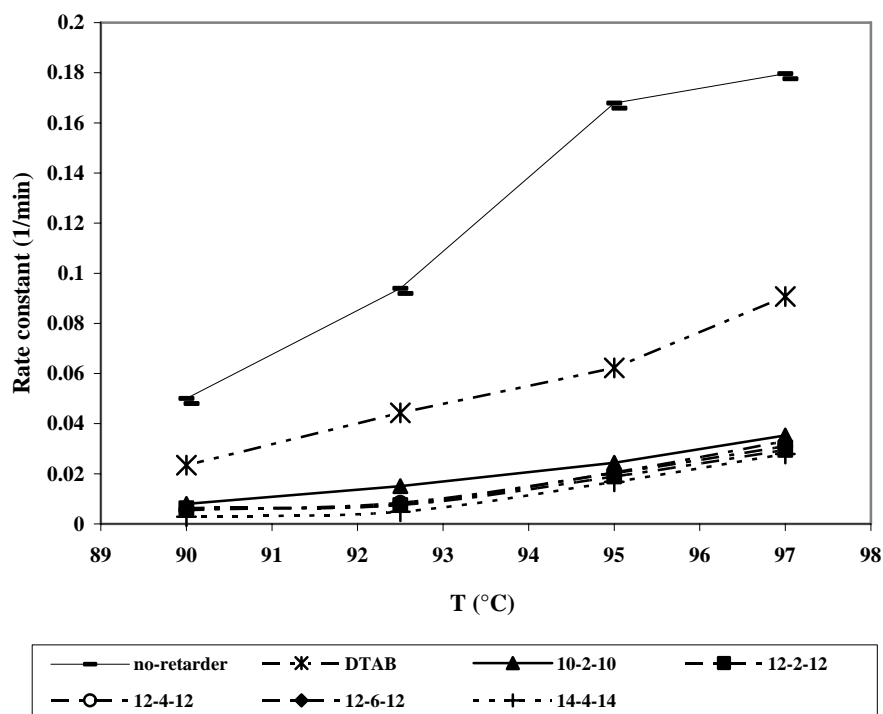
شکل ۵: تغییرات درصد رنگزای متیلن بلو جذب شده توسط کالای اکریلیک در ۹۵ °C در مقابل زمان (نسبت مولی سطح فعال‌های دوقلو به MB برابر با ۰,۵ و نسبت مولی DTAB به MB برابر با ۱,۰).

۴-۳- بررسی رنگرزی اکریلیک با استفاده از معادلات سینتیکی تجربی

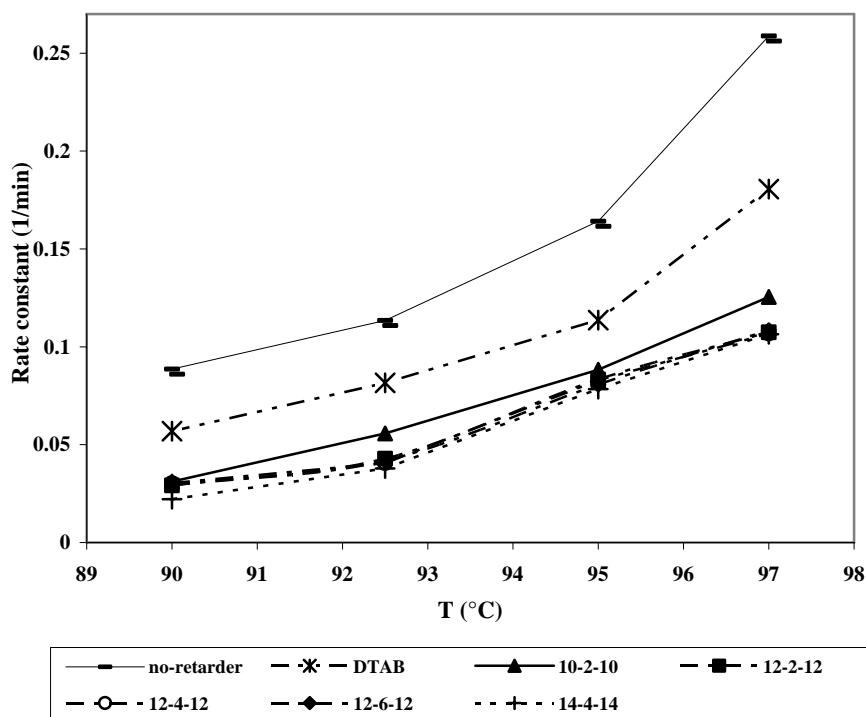
فرآیند رنگرزی اکریلیک با رنگزای متیلن بلو در حضور DTAB و پنج سطح فعال دوقلوی کاتیونی در چهار دمای مختلف (۹۰، ۹۲، ۹۵ و ۹۷ °C) مورد مطالعه قرار گرفت و ثوابت سرعت برای هر سیستم، با استفاده از معادلات سینتیکی مختلف تعیین گردید. در این میان معادله مرتبه اول (معادله ۲)، معادله اصلاح شده سگارا-پونته (معادله ۴) و معادله همزمان مرتبه اول و دوم (معادله ۱۰) نتایج بهتری نسبت به سایر معادلات تجربی سینتیکی نشان دادند. منحنی تغییرات ثوابت سرعت رنگرزی بر حسب دما با استفاده از معادلات ۴ و ۱۰ محاسبه و در شکل‌های ۶ و ۷ ارائه شده‌اند.

ثوابت سرعت محاسبه شده با استفاده از این معادلات نشان می‌دهند که با افزایش دمای رنگرزی، سرعت رنگرزی به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد و تفاوت قابل توجهی بین سرعت رنگرزی در حضور سطح فعال‌های دوقلوی کاتیونی و DTAB وجود دارد. در هر حال ثابت‌های سرعت محاسباتی تفاوت کمی را در حضور سطح فعال‌های دوقلوی (۶ و ۴) و (۱۲-۵-۱۲) نشان می‌دهند. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که طول پل ارتباطی تفاوت زیادی در اثر کندکنندگی این

در مطالعه رنگرزی اکریلیک در حضور آمین‌های پلی‌اتوکسیله گزارش شده است که سهولت نفوذ و انتشار آمین‌ها به داخل لیف، مهم‌ترین عامل در تعیین میزان کندکنندگی رنگرزی است. یعنی میزان کندکنندگی وابسته به درجه اتوکسیله شدن سطح فعال‌ها است. با افزایش طول زنجیر اتیلن اکسید، حلالیت آمین در آب بالاتر می‌رود و در مقابل نفوذ و انتشار آن به داخل لیف کمتر می‌شود [۱۶]. از طرفی اثر کندکنندگی پلی‌اکریل آمیدها در رنگرزی اکریلیک نشان می‌دهد که این کندکننده‌های پلی‌کاتیونی به دلیل وزن مولکولی بالا نمی‌توانند به داخل لیف اکریلیک نفوذ کنند و ایجاد ممانعت فضایی و خنثی‌سازی بار سطح لیف به عنوان دلیل رقابت با مولکول‌های رنگزای کاتیونی معرفی شده‌اند [۲۰]. بنابراین، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که نفوذ و سرعت انتشار مولکول‌های سطح فعال و اشغال مکان‌های رنگ‌پذیر لیف از مهم‌ترین عواملی هستند که باعث کند شدن سرعت رنگرزی و جذب رنگزای کاتیونی می‌شوند. مطالعه اثر کندکنندگی سطح فعال‌های دوقلوی کاتیونی در مقایسه با نمونه مونومری آنها نشان می‌دهد که در کنار عواملی چون حلالیت و اثر آبگریزی سطح فعال‌ها در محلول رنگرزی، عوامل دیگر مانند قدرت پیوند و ممانعت فضایی می‌توانند نقش بسیار تعیین کننده‌ای داشته باشند.



شکل ۶: ثابت‌های سرعت رنگرزی اکریلیمک با رنگزای MB در حضور سطح‌فعال‌های کاتیونی در چهار دمای مختلف با استفاده از معادله سینتیکی اصلاح شده سگارا- پونته (معادله ۴).



شکل ۷: ثابت‌های سرعت رنگرزی اکریلیمک با رنگزای MB در حضور سطح‌فعال‌های کاتیونی در چهار دمای مختلف با استفاده از معادله سینتیکی همزمان مرتبه اول و دوم (معادله ۱۰).

از سوی دیگر می‌تواند بر این نتیجه‌گیری تأثیرگذار باشد. از این رو، مطالعه و بررسی این مدل سینتیکی جدید و استفاده از آن در سایر فرآیندهای رنگرزی می‌تواند مورد توجه قرار گیرد.

انرژی فعال‌سازی ظاهری در فرآیند رنگرزی (E_a) را می‌توان از شیب معادله تجربی آرنیوس (معادله ۱۴) به دست آورد. در این معادله k ثابت سرعت رنگرزی، T دمای رنگرزی برحسب درجه کلونین و R ثابت گازها را نشان می‌دهد. بنابراین شیب منحنی $\ln k$ برحسب $1/T$ مقدار E_a/R می‌باشد که با معلوم بودن مقدار R انرژی فعال‌سازی سیستم رنگرزی محاسبه می‌شود [۱۱،۱۶]. مقادیر انرژی فعال‌سازی برای سیستم‌های مختلف رنگرزی در جدول ۲ ارائه شده‌اند.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (14)$$

همان‌طور که در جدول ۲ ملاحظه می‌شود، انرژی فعال‌سازی در حضور کندکننده‌ها تا حد زیادی افزایش پیدا می‌کند و لذا مولکول‌های رنگزا برای گذشتن از سد انرژی و غلبه بر شرایط تحمیل شده محیطی احتیاج به انرژی بیشتری خواهند داشت. تفاوت انرژی فعال‌سازی در حضور سطح فعال‌های دوقلو (۶ و ۴ و ۲) و $s=12-10$ بسیار نزدیک به هم است و این مقدار به طور قابل توجهی از انرژی فعال‌سازی در حضور سطح‌فعال مونومری آنها DTAB بیشتر است.

سطح فعال‌ها ایجاد نمی‌کند. از طرفی ثابت‌های سرعت رنگرزی با افزایش طول زنجیر آبگریز سطح فعال‌های دوقلو کاهش نشان می‌دهند که نشان دهنده افزایش اثر کندکنندگی این سطح‌فعال‌ها با افزایش طول زنجیر آبگریز می‌باشد.

برای بررسی مطابقت مقادیر تجربی رنگرزی و مدل‌های ارائه شده، ضرایب همبستگی (R^2) این معادلات برای هر سیستم رنگرزی محاسبه و در جدول ۱ ارائه شده‌اند. میانگین و حداقل ضریب همبستگی به عنوان شاخصی برای مقایسه این سه معادله در نظر گرفته شده است. لازم به ذکر است که ضرایب همبستگی برای سایر معادلات سینتیکی (سه‌می، مرتبه دوم و ...) نیز محاسبه شدند. اما این سه معادله بالاترین ضرایب همبستگی و به عبارت دیگر بهترین مطابقت را با مقادیر تجربی جذب رنگزای کاتیونی بر روی لیف اکریلیک از خود نشان دادند که در جدول ۱ آورده شده‌اند.

همان‌طور که در جدول ۱ ملاحظه می‌شود، مدل جدید ارائه شده (معادله سینتیکی مرتبه اول و دوم) مطابقت بهتری نسبت به سایر معادلات تجربی سینتیکی دارد. در کلیه سیستم‌های رنگرزی مورد بررسی، میانگین و حداقل ضرایب همبستگی این مدل بالاتر از سایر معادلات می‌باشد. این نتیجه‌گیری بر اساس ۴۲ سیستم رنگرزی مختلف استوار می‌باشد که نمایانگر کارآیی مناسب معادله پیشنهادی (معادله ۱۰) می‌باشد. اما در هر حال وجود خطاهای تصادفی و اندازه‌گیری از یک سو و بررسی سیستم رنگرزی خاص لیف اکریلیک

جدول ۱: ضرایب همبستگی (R^2) معادله سینتیکی مرتبه اول، اصلاح شده سگارا-پونته و همزمان مرتبه اول و دوم در بررسی رنگرزی اکریلیک با رنگزای MB براساس نتایج ۴۲ سیستم رنگرزی مختلف.

ضرایب همبستگی (R^2)		
معادله سینتیکی مرتبه اول (معادله ۲)	معادله سینتیکی اصلاح شده سگارا-پونته (معادله ۴)	معادله سینتیکی همزمان مرتبه اول و دوم (معادله ۱۰)
حداقل	۰,۸۳۸۲	۰,۸۸۸۳
میانگین	۰,۹۴۵۶	۰,۹۶۴۸

جدول ۲: مقدار انرژی فعال‌سازی فرآیند رنگرزی اکریلیک با MB در حضور و عدم حضور کندکننده‌ها.

مقدار انرژی فعال‌سازی (E_a) سیستم رنگرزی برحسب Kcal/mol						
بدون کندکننده	در حضور DTAB	در حضور ۱۰-۲-۱۰	در حضور ۱۲-۲-۱۲	در حضور ۱۲-۴-۱۲	در حضور ۱۲-۶-۱۲	در حضور ۱۴-۴-۱۴
۴۰,۳	۴۲,۷۹	۵۲,۷۸	۵۲,۱۴	۵۱,۰۱	۵۲,۱۷	۶۱,۹۹

۴- نتیجه‌گیری

بنابراین، دارای اثر انسدادی بوده و استفاده غیر بهینه از آنها باعث جلوگیری از جذب کامل رنگزای کاتیونی می‌شود. ثابت‌های سرعت رنگری توسط معادلات سینتیکی تجربی مرتبه اول، معادله اصلاح شده سگارا-پونته و مدل ارائه شده در این تحقیق (معادله همزمان مرتبه اول و دوم) تعیین شدند. مدل همزمان مرتبه اول و دوم بالاترین توافق با مقادیر به دست آمده از رنگری اکریلیک در حضور سطح‌فعال‌های کاتیونی دوقلو را نشان می‌دهد. از این رو، می‌توان از این معادله تجربی برای تعیین ثابت‌های سرعت در رنگری اکریلیک استفاده نمود.

رنگری کالای اکریلیک با رنگزای کاتیونی متیلن بلو در حضور سطح‌فعال‌های کاتیونی نشان می‌دهد که سرعت رنگری با افزایش دما افزایش می‌یابد و سطح‌فعال‌های کاتیونی دوقلو، کندکننده‌های به مراتب قوی تری نسبت به نمونه مونومری خود می‌باشند. اثر کندکنندگی سطح‌فعال‌های کاتیونی با افزایش غلظت آنها در محدوده مورد بررسی نسبت مستقیم دارد. برقراری پیوندهای قوی‌تر الکترواستاتیک مهم‌ترین دلیل برای توجیه اثر کندکنندگی سطح‌فعال‌های دوقلو در مقایسه با سطح‌فعال‌های مونومری است. این سطح‌فعال‌ها در غلظت‌های به مراتب پایین‌تری نسبت به نمونه مونومری خود قادرند مکان‌های رنگ‌پذیر سطح لیف را اشغال کنند.

۵- مراجع

1. I. Holme, The coloration of acrylic fibres. *Rev. Prog. Coloration*. 13(1983), 10-22.
2. W. Beckmann, in: The dyeing of synthetic-polymer and acetate fibres, D. M. Nunn, (Ed.) Dyers Company Publications Trust: West Yorkshire. (1979), 359-91.
3. S. M. Burkinshaw, Chemical principles of synthetic fibre dyeing. Blackie Academic & professional, an imprint of Chapman & Hall: London. 1995.
4. J. Cegarra, Physical chemistry of the dyeing of acrylic fibers with basic dyes. *JSDC*. 87(1971), 149-55.
5. R. J. Harwood, R. McGregor, R. H. Peters, Adsorption of cationic dyes by acrylic films. I. Sorption isotherms. *JSDC*. 88(1972), 216-20.
6. R. J. Harwood, R. McGregor, R. H. Peters, Adsorption of cationic dyes by acrylic films. II. Kinetics of dyeing. *JSDC*. 88(1972), 288-92.
7. W. Biedermann, A. Ischi, An ion-exchange method to determine the uptake of colorless cations by acrylic fibers. *JSDC*. 95(1979), 4-9.
8. S. L. Chen, R. M. Rohner, H. Zollinger, Influence of dye size and fiber porosity on the dyeing kinetics and time lags in the uptake of cationic dyes on acrylic fibers. *Text. Res. J*. 58(1988), 247-54.
9. D. Balmforth, C. A. Bowers, T. H. Guion, Acrylic polymer composition and its relation to basic dye substantivity. *JSDC*. 80(1964), 577-83.
10. S. Rosenbaum, Dyeing of polyacrylonitrile fibers. I. Rates of diffusion with malachite green and diffusion model. *J. Appl. Poly. Sci.* 7(1963), 1225-42.
11. J. Cegarra, P. Puente, J. Valdeperas, The Dyeing of Textile Materials. *Texilia: Biella*. 1992.
12. S. Rosenbaum, Role of sites in dyeing. *Text. Res. J*. 34(1964), 159-67.
13. W. Beckmann, Dyeing polyacrylonitrile fibres with cationic dyes. *JSDC*. 77(1961), 616-25.
14. T. M. Baldwinson, in: Colorants and Auxiliaries, J. Shore, (Ed.) SDC: Bradford. 2(1990).
15. A. R. Tehrani-Bagha, H. Bahrami, B. Movassagh, M. Arami, S. H. Amirshahi, F. M. Menger, Dynamic adsorption of gemini and conventional cationic surfactants onto polyacrylonitrile. *Colloid Surface A*. 307(2007), 121-27.
16. J. Cegarra, P. Puente, J. M. Fiadeiro, Kinetics of dyeing acrylic fibres with cationic dyes in the presence of polyethoxylated amines. *JSDC*. 102(1986), 274-78.
17. A. D. Broadbent, Basic principles of textile coloration. The Society of Dyers and Colourist: Bradford, (2001), 391.
18. W. Beckmann and et.al., Determination of saturation characteristics of basic dyes and acrylic fibres. *JSDC*. 89(1973), 292-95.
19. A. R. Tehrani-Bagha, H. Bahrami, B. Movassagh, M. Arami, F. M. Menger, Interactions of gemini cationic surfactants with anionic azo dyes and their inhibited effects on dyeability of cotton fabric. *Dyes Pigments*. 72(2007), 331-38.
20. S. R. Shukla, M. Manisha, The retarding action of polyacrylamide in acrylic dyeing. *JSDC*. 109(1993), 330-33.