وزارت علوم تحقیقات و فناوری
پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ

available online @ www.jcst.icrc.ac.ir
نشریه علمی ـ پژوهشی علوم و فناوری رنگ/ ۵ (۱۳۹۰)، ۲۲۵ـ ۲۱۷

نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ
Journal of Color Science and Technology
www.jcst.icrc.ac.ir

قابلیت دو رنگدانه سفید آلی و معدنی تهیه شده جهت جایگزینی تیتانیم دی‌اکسید در خمیرهای چاپ منسوجات

سید منصور بیدکی

دانشیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه یزد، یزد، ایران، صندوق پستی: ۷۴۱-۸۹۱۹۵

تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۸/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۲/۱۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۰/۹/۲۰

چکیده

تیتانیم دی‌اکسید از جمله پرمصرف‌ترین رنگدانه‌ها است که صرفاً از منابع معدنی تهیه شده و بالاترین مصرف را در میان رنگدانه‌های سفید و رنگی در صنایع مختلف داشته و در کشور ایران سالانه به مقدار هزاران تن مصرف می‌شود. در این تحقیق سعی بر آن شده است تا کارایی دو نمونه رنگدانه جدید سنتز شده بر پایه استفاده از مواد معدنی و آلی جهت جایگزینی تیتانیم دی‌اکسید مورد نیاز در تهیه خمیرهای چاپ منسوجات مورد ارزیابی قرار گیرد. آزمون‌ها و مشاهدات انجام شده حکایت از قابلیت مناسب رنگدانه‌های سفید تولید شده برای جایگزینی تیتانیم دی‌اکسید از خمیرهای چاپ منسوجات داشته‌اند. ثبات‌های مالشی، شستشویی و نوری رنگدانه‌های آلی و معدنی جایگزین بسیار خوب بوده و رنگدانه سفید معدنی از پایداری حرارتی بالا حتی تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد برخوردار بوده و رنگدانه سفید آلی نیز تا دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد از پایداری مناسبی برخوردار بوده است.

واژه‌های کلیدی: تیتانیم دی اکسید، رنگدانه سفید آلی، رنگدانه سفید معدنی، جایگزینی تیتانیم دی اکسید، خمیر چاپ نساجی.

Potential of Two Synthetic Organic and Inorganic White Pigments as Substitutes for Titanium Dioxide in Textile Printing Pastes

S. M. Bidoki

Textile Department, Yazd University, P.O.Box: 89195-741, Yazd, Iran

Received: 19-11-2010 Accepted: 30-04-2011 Available online: 11-12-2011

Abstract

Titanium dioxide is a pigment with the highest consumption amongst all other white and colored pigments in different industries which solely is produced from mining procedures and its consumption in Iran is thousands of tons per annum. In the present research, two new synthetic white pigments based on organic and inorganic materials were evaluated for their potential for substitution of TiO_2 in white textile printing formulations. According to the results, both synthetic white pigments were capable of full substitution of TiO_2 in textile printing formulations. Rubbing, washing and light fastness of printed patterns using synthetic white pigments were acceptable and inorganic white pigment showed very high stability even up to 600 ^oC whilst organic white pigment could only withstand temperatures of up to 190 ^oC. J. Color Sci. Tech. 5(2011), 217-225© Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Titanium dioxide, Organic white pigment, Inorganic white pigment, TiO_2 substitution, Textile printing paste.

***Corresponding author: smbidoki@yazduni.ac.ir**

۱ـ مقدمه

نیاز جهانی به رنگدانه‌ها با رشد ۴,۳ درصدی در سال، حجم بالایی از تولید ترکیبات آلی و معدنی در جهان را به خود اختصاص می‌دهد به گونه‌ای که مثلاً تنها در آمریکا مصرف رنگدانه‌ها ارزش تجارتی بالغ بر ۳,۶ میلیارد دلار در سال ۲۰۰۹ داشته است. در این راستا اجماع کلی بر بهینه‌سازی روش‌های تولید رنگدانه‌ها جهت جایگزینی هر چه بیشتر رنگدانه‌های دارای پایه فلزی با ترکیبات کمتر سمی آلی است. در این میان تیتانیم دی اکسید از جمله پرمصرف‌ترین رنگدانه‌هایی است که صرفاً از منابع معدنی تهیه شده و بالاترین مصرف را در میان رنگدانه‌های سفید و رنگی در صنایع مختلف دارد. قیمت جهانی تیتانیم دی اکسید در اواسط سال ۲۰۰۴ در آمریکا با ۲۰ ٪ افزایش همراه بوده و در سال ۲۰۰۵ مقدار افزایش به ۸٪ رسیده است. پس از این افزایش قیمت، میزان مصرف تیتانیم دی اکسید در جهان با سرعت رشد ۳٪ همراه شده که این رشد تا سال ۲۰۱۰ ادامه یافته که بالاترین نرخ رشد در کشورهای آسیایی (۴,۸ ٪ در سال) بوده است. برای پاسخ‌گویی به این نیاز، ۲۹ پروژه استخراج و فرآوری تیتانیم دی اکسید در سال ۲۰۰۶ با ظرفیت تولید ۴,۷ میلیون تن در سال در نقاط مختلف جهان آغاز شده که در مراحل مختلف بهره‌برداری می‌باشند. مصرف جهانی تیتانیم دی اکسید از ۵,۵ میلیون تن در سال ۲۰۰۶ به ۵,۷ میلیون تن در انتهای ۲۰۰۷ افزایش یافت [۱]. کشور چین هم اکنون بالاترین میزان مصرف تیتانیم دی اکسید در جهان را با مقدار ۱،۲۴۵،۸۴۱ تن در سال ۲۰۰۹ به خود اختصاص داده است.

صنعت رنگ و پوشش ۶۰٪ ازمصرف جهانی تیتانیم دی اکسید را به خود اختصاص داده که از سال ۲۰۰۰ روز به روز بر اهمیت آن افزوده شده است. ارزش این صنایع در جهان در سال ۲۰۰۵ برابر ۸۶ میلیارد دلار بوده که در حال حاضر باید این رقم دقیق ذکر شود و یا امار سال ۲۰۱۲ پیش‌بینی شود. رشد بالای بازار رنگدانه سفید در کشورهای چین، هند و روسیه و تقاضا برای رنگ‌هایی با کیفیت بالاتر مواردی است که تقاضا برای تیتانیم دی اکسید را در جهان در پنج سال آینده تحت تاثیر قرار خواهد داد [۲].

تیتانیم دی اکسید یک رنگدانه پوشاننده[1] است، به این معنا که با داشتن ضریب شکست بیش از ۲,۵ قابلیت انتشار نور مرئی عبوری از بین ذرات خود را به مقدار بالایی دارا بوده که این امر باعث دیده نشدن رنگ زمینه‌ای که این رنگدانه بر آن اعمال شده است خواهد شد. این ماده یک ترکیب نسبتا پایدار در شرایط متفاوت فیزیکی و شیمیایی است که دارای قدرت پوشانندگی و رقیق‌سازی خوب با قابلیت پخش‌شوندگی بالا است. این ماده علاوه بر کاربرد در صنایع پوشش‌کاری، در زمینه‌های دیگری مانند تولید قطعات الکترونیکی، روکش میله‌های جوشکاری و ... کاربرد دارد. تیتانیم دی اکسید با سه ساختار بلوری آناتاز، روتایل و بروکیت در طبیعت یافت می‌شود که دو شکل روتایل و آناتاز آن از درصد وجودی بالاتری برخوردار بوده و دارای کاربردهای متفاوتی می‌باشد. خواص این دو شکل تیتانیم دی اکسید در جدول ۱ ارائه شده است [۳].

جدول ۱: خواص فیزیکی ساختارهای روتایل و آناتاز تیتانیم دی اکسید [۴].

خواص	روتایل	آناتاز
سیستم بلوری	تتراگونال	تتراگونال
چگالی (g/cm^3)	۳,۹-۴,۲	۳,۸-۴,۱
ضریب شکست	۲,۷۶	۲,۵۵
رسانایی گرمایی (Cal/cm.S.ºC)	۰,۱۴۸	۰,۴۳۰
میزان جذب روغن	۱۶-۴۸	۱۸-۳۰

امروزه دو روش متفاوت صنعتی برای تولید تیتانیم دی اکسید وجود دارد که عبارتند از فرآیند کلرید و فرآیند سولفات [۵]. تیتانیم دی اکسید تهیه شده به این دو روش، مهم‌ترین ماده اولیه تولید خمیرهای چاپ سفید منسوجات بوده که ضریب شکست بالا و سازگاری آن با سیستم‌های مرسوم آبی و غیر آبی آن را به عنوان ماده اصلی در تولید انواع فرآورده‌های رنگی معرفی نموده است. مصرف این ماده در کشور ایران، در حدود سی هزار تن در سال ۱۳۸۸ بوده که تماماً از منابع خارجی واقع در کشورهای چین، کره، آلمان، عربستان، هند و ... تأمین شده است [۶]. هزینه پرداختی جهت خرید دی اکسید تیتانیم مهم‌ترین عامل افزایش قیمت خمیرهای سفید چاپ تولیدی در داخل کشور بوده که در صورت جایگزینی این رنگدانه با مواد دیگر، امکان کاهش قیمت و افزایش ارزش افزوده که امکان رقابت را به واحدهای تولیدی می‌دهد به وجود خواهد آمد.

به کارگیری رنگدانه‌های سفید در فرمولاسیون خمیرهای چاپ جهت کاهش میزان مصرف تیتانیم دی اکسید یکی از راه‌های استفاده شده برای تنظیم رفتار رئولوژیکی محصول و همچنین کاهش قیمت آن بوده است [۷]. موادی چون پودر تالک، لیتوپون، گل چینی و ... موادی هستند که در این رابطه قابل استفاده می‌باشند. بالاتر بودن ضریب شکست نوری تیتانیم دی اکسید از این گونه مواد که اصطلاحاً به آنها پرکننده اطلاق می‌شود مقدار کاهش مصرف تیتانیم دی اکسید را از مقدار خاصی غیر ممکن ساخته است.

تلاش‌های گسترده‌ای برای تولید مصنوعی موادی که قابلیت کاهش مصرف تیتانیم دی اکسید را در مصارف گوناگون داشته باشند از سال‌ها قبل آغاز شده که می‌توان به تولید رنگدانه‌های سفید بر پایه مشتقات ملامین در سال ۱۹۹۷ اشاره نمود. رنگدانه آلی تولیدی اگر چه از سفیدی خوبی برخوردار بود ولی چگالی پایین محصول و ضریب شکست و پایداری حرارتی کم آن امکان کاربرد آسان و مناسب این

1- Hiding pigment

محصول را بـه عنـوان جـایگزین تیتـانیم دی اکـسید بـسیار محـدود می‌نمود [۸].

به کارگیری ترکیبات پلیمری حفره‌دار که با داشـتن ذرات کـروی توخالی امکان انتشار نور را به وجود می‌آورند، راه حل دیگری است که در سال‌هـای ۱۹۸۰ مطـرح گردیـد. ایـن مـواد کـه از پلیمریزاسـیون استایرن و یا ترپلیمرهای اکریلاتی در شرایط خاص تولید می‌شوند بـه شکل کره‌هایی بوده که در حالت عادی فضای توخـالی آنهـا از آب پـر بوده ولی پس از استفاده از آنها در فرمولاسـیون خمیرهـای چـاپ یـا پوشش‌دهی، پس از اعمال بر سطح کالای مورد نظر، خشک شده و آب درون حفره آنها تبخیر می‌شود. ضریب شکست پوسته پلیمری کره‌های تولیدی در حد ۱,۵ بوده که قبـل از خـشک‌شـدن بـا آب کـه ضـریب شکستی در حد ۱,۳۳ دارد پر شده‌انـد. بـا خـشک‌شـدن ذرات کـروی شکل، هوا با ضریب شکست برابر با یک داخل حفره‌هـا را پـر نمـوده و افزایش اختلاف ضریب شکست ایجاد شده میان پوسـته و مـاده درون حفره‌ها باعث ایجاد انتشار نور عبوری از درون ذرات کروی مـی‌گـردد. این مواد را اصطلاحاً پشت پوش کننده[1] می‌نامند که ساختار آن قبل و بعد از خشک شدن در شکل ۱ نشان داده شده است.

این مواد با انتشار نور به تنهایی و از طرفی با ایجاد فاصله در میان ذرات تیتان دی اکسید که از چـسبندگی آنهـا بـه یکـدیگر تـا حـدی می‌کاهد، باعث افزایش قابلیت پوشش کلی فرمولاسیون مورد اسـتفاده شده و می‌توانند با دارا بودن قیمت کمتر از تیتانیم دی اکسید، باعـث کاهش مصرف این ماده استراتژیک شوند [۱۰، ۹].

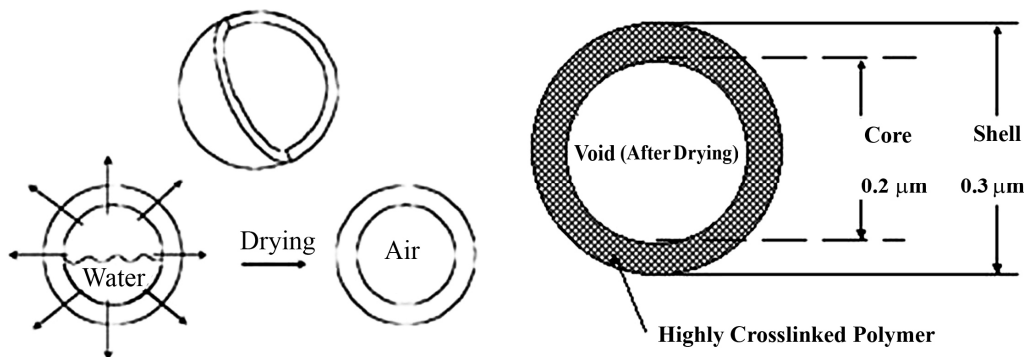
اخیراً شرکت نوآوران شیمی‌یزد اقدام به تولید آزمایـشی دو نمونـه پودر سفید سنتزی بر پایه استفاده از ترکیبات آلی و معدنی نموده کـه بـه ادعـای ایـن شـرکت توانـایی جـایگزینی تیتـانیم دی اکـسید در خمیرهای چاپ منسوجات را دارد. بر اساس اطلاعات محدود ارائه شده توسط این شرکت، رنگدانـه سـفید آلـی از جـنس ذرات پلیمـری و از مشتقات اوره بوده و رنگدانه آلی از نمک‌های نامحلول در آب آلومینیم است که به صورت رسوبی تهیه می‌گردد. این رنگدانه‌ها با قابلیت‌هـای ادعـا شـده توسـط تولیـد کننـده در جـایگزینی تیتـانیم دی اکـسید، می‌تواند تولید این رنگدانه‌ها را به عنوان نـوین‌تـرین محـصولات قابـل کاربرد در خمیرهای چاپ منسوجات و نهایتاً پوشش‌های رنگی معرفی نموده که از نظر اقتصادی و فناوری بسیار پراهمیت می‌باشـد. تحقیـق حاضر با هدف ارزیابی میزان کارایی رنگدانه‌های تولید شده توسط این شرکت با توجه به اهمیت این جایگزینی به انجام رسیده است.

۲ـ بخش تجربی

۲ـ۱ـ مواد

رنگدانـه‌هـای سـفید آلـی ومعـدنی مـورد نیـاز بـا نـام‌هـای تجـارتی $NOWATiO_2$ ORG و $NOWATiO_2$ INORG از شـرکت تولیـدی نوآوران شیمی یزد به صورت پودر با اندازه متوسط ذرات ۱۰ میکـرون تهیه شد. از تیتانیم دی اکسید روتایل با اندازه متوسط ذرات در حدود ۰,۲۵ میکرون با نام تجارتی R-900 از شرکت دوپنت و کربنات کلسیم بـا انـدازه متوسـط ذرات ۸ میکرومتـر تولیـد شـرکت امیـا پـارس و پراکنش‌کننده DISPERBYK-145 در تهیه خمیرهای چـاپ اسـتفاده گردید. پیونده[2] چاپ MTB تولید شرکت رزین فام و امولسیون نفت در آب، با g/kg ۲۰ امولگاتور، g/kg ۸۰ آب و g/kg ۹۰۰ نفـت بـه عنـوان غلظت دهنده در تهیه خمیرهای چاپ منـسوجات تهیـه شـد. پارچـه ۱۰۰٪ ویسکوز تک رنگ به رنگ‌های سیاه و سفید از شـرکت نقـشین یزد استفاده شد. شوینده Nowapon 710NA کـه مخلـوطی از سـطح فعال‌های غیر یونی و آنیونیک تولید شرکت نوآوران شیمی یزد بود، به منظور شستشوی نمونه‌ها به کار برده شد.

1- Opacifier
2- Binder



شکل ۱: ذرات کروی شکل ماده پشت پوش کننده [۹].

۲ـ۲ـ روش کار

ماشین چاپ تخت آزمایشگاهی ساخت شرکت Labtec دارای شابلون تخت با نمره مش ۶۴ به منظور چاپ خمیرهای تهیه شده بر پارچه‌های ویسکوز ۱۰۰٪ سفید و سیاه استفاده شد. استنتر آزمایشگاهی Labtec و دستگاه اندازه‌گیری ثبات مالشی ساخت شرکت Atlas نیز به ترتیب برای خشک نمودن و تثبیت نمونه‌های چاپ شده و اندازه‌گیری ثبات مالشی آنها مورد استفاده قرار گرفت. بررسی رفتار حرارتی رنگدانه‌ها به روش DSC و DTG و با استفاده از دستگاه Shimadzu DTG-50H به انجام رسیده و از روش پیکنومتری برای اندازه‌گیری چگالی پودرها کمک گرفته شد. آزمون میزان حلالیت و ناخالصی‌های موجود در هر رنگدانه نیز با روش‌های استاندارد ایران به شماره‌های ۶۸۳۱ و ۷۸۳۴ و ۱-۹۵۰۹ و ۱۲۹۷۳ صورت گرفت. از اسپکتروفوتومترانعکاسی Color Eye 7000A ساخت شرکت Gretag-Macbeth جهت ارزیابی خواص انعکاسی نمونه‌های چاپ شده بهره گرفته شد.

۳ـ نتایج و بحث

خواص فیزیکی و میزان ناخالصی‌های موجود در نمونه رنگدانه‌های آلی و معدنی مورد آزمون در جدول ۲ ارائه شده است.

رنگدانه‌های آلی و معدنی سفید فوق از چگالی بسیار کمتر از تیتانیم دی اکسید برخوردار بوده ولی حلالیت آنها در آب بسیار ناچیز بوده و محتوای ناخالصی‌های موجود در آنها نیز که می‌توانند بر رفتار عملیاتی خمیر چاپ تأثیرگذار باشند بسیار کم می‌باشد. میزان جذب روغن هر دو رنگدانه سفید سنتزی نزدیک به دو برابر بیشتر از رنگدانه تیتانیم دی اکسید (جذب روغن در حدود ۳۶٪) که به عنوان مرجع و به منظور مقایسه مورد استفاده قرار گرفته است می‌باشد که این واقعیت می‌تواند نیاز احتمالی خمیرهای رنگدانه تهیه شده از این رنگدانه‌های مصنوعی به مقدار بیشتر پیونده را به دنبال داشته باشد.

در مرحله بعدی تحقیق، نمونه رنگدانه‌های سفید آلی و معدنی نوآوران شیمی، در تهیه خمیرهای چاپ منسوجات به کار گرفته شده و قدرت پوششی خمیرهای حاصله با خمیر حاوی تیتانیم دی اکسید R-900 مورد مقایسه به روش اسپکتروفوتومتری قرار گرفت. در این ارتباط درصد انعکاس نور مرئی از سطح نمونه پارچه‌های سیاه چاپ زده شده با خمیرهای حاوی رنگدانه‌های متفاوت توسط اسپکتروفوتومتر انعکاسی اندازه‌گیری شده و بر میزان انعکاس نور پارچه‌های سفید چاپ زده شده با همان خمیرهای چاپ تقسیم شده تا نهایتاً ظرفیت یا قدرت پوشش خمیرها به دست آید. در این ارتباط سه نمونه از هر خمیر چاپ بر پارچه‌های سیاه و سفید چاپ زده شده و سعی شد تا حداکثر تکرارپذیری جهت پرهیز از خطاهای آزمایشگر به وجود آید. محتوای خمیر چاپ مرجع به کار گرفته شده در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۲: خواص فیزیکی و محتوای رنگدانه‌های آلی و معدنی تولید شده.

نوع رنگدانه	چگالی (g/cm^3)	pH محلول استخراج شده	درصد قابل حل در آب	SO_4 سولفات‌ها (درصد وزنی)	کلریدها Cl (درصدوزنی)	NO_3 نیترات‌ها (درصدوزنی)	درصدجذب روغن
رنگدانه سفید آلی $NOWATiO_2$ ORG	۱,۳۳	۶,۰۸	۰,۰۵	۰,۰۰۰۷۱	۰,۰۰۰۱۴	۰,۰۰۱	۸۰
رنگدانه سفید معدنی $NOWATiO_2$ INORG	۱,۷	۷,۳۱	۰,۴	۰,۰۵۰۴۴	۰,۰۰۳	۰,۰۰۰۶۴	۸۵

جدول ۳: نسبت اختلاط مواد در تهیه خمیرهای چاپ حاوی رنگدانه‌های تولید شده سنتزی و تیتانیم دی اکسید.

	رنگدانه (کاملا خشک)	کربنات کلسیم	محلول پلی وینیل الکل (٪۴)	پراکنش کننده	پیونده MTB	غلظت دهنده امولسیونی (نفت در آب)
مقدار مصرف در خمیر چاپ (گرم)	۲	۳	۴	۰,۰۴	۲	۳

دو نمونه رنگدانه آلی و معدنی سفید سنتز شده برای جایگزینی تیتانیم دی‌اکسید به همراه تیتانیم دی اکسید R-900 مطابق جدول ۳ به صورت خمیر در آمده و بر سطح پارچه‌های بافته شده از جنس ویسکوز ریون به رنگ‌های سفید و سیاه با استفاده از شابلون تخت، چاپ شد. نمونه‌های پارچه‌ای پس از چاپ در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ دقیقه خشک شده و نهایتا به مدت ۴ دقیقه در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد به منظور پلیمریزاسیون پیونده مصرفی مورد پخت قرار گرفتند. جدول ۴ نشان دهنده مقادیر محرکه‌های رنگی نمونه‌های چاپ شده بر سطح پارچه سیاه بوده و در ستون آخر جدول مذکور میزان ظرفیت پوشش هر خمیر ارائه شده است. اندازه‌گیری‌های اسپکتروفوتومتری تماماً تحت منبع نوری D65 و مشاهده کننده ۲ درجه صورت پذیرفته است.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، رنگدانه‌های مصنوعی به خوبی توانسته‌اند پوشش کافی را بر روی سطح سیاه به وجود آورده به گونه‌ای که حتی میزان پوشش به دست آمده با استفاده از رنگدانه‌های سنتزی از میزان پوشش ایجاد شده توسط تیتانیم دی اکسید R-900 نیز بالاتر می‌باشد. کمتر بودن چگالی پودرهای سنتزی نسبت به تیتانیم دی اکسید که حجم مصرفی تا دو برابر از رنگدانه‌های سنتزی را نسبت به تیتانیم دی اکسید در خمیر چاپ باعث شده است در کنار قابلیت انتشار نوری این رنگدانه‌ها علت این افزایش قدرت پوشش آنهاست که البته لازم است در آزمون‌های ارزیابی ضریب شکست نوری و ریخت‌شناسی مورد بررسی بیشتر و موشکافانه قرار گیرد. سفیدی نمونه رنگدانه سنتزی معدنی از تیتانیم دی اکسید کمتر بوده ولی رنگدانه سفید آلی از بالاترین میزان سفیدی برخوردار بوده است اگر چه مقدار اندیس زردی تیتانیم دی اکسید از دو نمونه سنتزی کمتر است.

به منظور بررسی میزان ثبات نمونه‌های چاپ شده بر پارچه سیاه با استفاده از رنگدانه‌های تولید شده و مقایسه مقادیر ثباتی آن با نمونه حاوی تیتانیم دی اکسید R900، پارچه‌های سیاه چاپ شده با این رنگدانه‌ها پس از تثبیت رنگدانه و یا عملیات پخت رزین موجود در فرمولاسیون چاپ تحت عملیات مالش با پارچه سفید تا حد ۵۰ حرکت رفت و برگشتی قسمت ساینده دستگاه CROCKMETER قرار گرفتند. ارزیابی میزان ثبات مالشی به روش ذکر شده در آزمون استاندارد ایران به شماره ۲۰۴ انجام شد که تعداد دور مالش پارچه به جای ۱۰ رفت و برگشت مقدار ۵۰ رفت و برگشت انتخاب گردید. ضمناً علاوه بر استفاده از معیار خاکستری (Gray Scale) برای ارزیابی میزان تغییر رنگ سطح در مقابل مالش، در تحقیق حاضر و برای سادگی مقایسه از تغییر میزان روشنایی *L منطقه مورد مالش نسبت به منطقه مذکور قبل از مالش نیز به عنوان معیاری برای بررسی میزان ثبات نمونه چاپ شده در مقابل مالش بهره‌گیری شده است. از آنجا که کلیه رنگدانه‌ها با فرمولاسیونی یکسان و بر سطح یک پارچه سیاه رنگ چاپ شده‌اند، پس از مالش داده شدن با پارچه‌ای از همان جنس ولی سفید و در صورت کنده شدن رنگ از سطح کالا باعث نشان دادن بیشتر زمینه سیاه کالا شده و لذا افت میزان روشنایی نمونه را در پی خواهند داشت. لذا کاهش بیشتر مقدار روشنایی نمونه مالش داده شده در مقایسه با قسمت مالش داده نشده سطح چاپ شده می تواند نشانه ثبات مالشی کمتر چاپ مذکور باشد. نتیجه مشاهدات انجام شده در جدول ۵ ارائه شده است.

جدول ۴: محرکه‌های رنگی نمونه‌های چاپ شده بر پارچه سیاه با استفاده از خمیرهای چاپ محتوی رنگدانه‌های سفید مختلف همراه با ظرفیت پوشش نمونه‌ها.

پارامتر / نمونه چاپ شده با	اندیس سفیدی (CIE Ganz 82)	اندیس زردی (ASTM D1925)	چاپ شده بر زمینه سیاه			پوشش
			L*	a*	b*	٪
رنگدانه آلی $NOWATiO_2$ ORG	۸۱,۰۸۹	-۱,۰۸۹	۹۱,۰۴۷	-۰,۲۶۷	-۰,۵۳۲	۹۶
رنگدانه معدنی $NOWATiO_2$ INORG	۶۸,۸۰۴	-۱,۱۷۲	۸۵,۰۸۱	-۰,۲۸۴	-۰,۵۲۹	۹۵
رنگدانه تیتانیم دی اکسید R-900	۷۲,۴۶۰	-۱,۳۲۳	۸۷,۳۷۸	-۰,۷۸۵	-۰,۳۴۷	۹۳,۷

جدول ۵: نتیجه آزمون ثبات مالشی پارچه سیاه چاپ شده با رنگدانه‌های تولید شده در مقایسه با تیتانیم دی اکسید.

پارامتر / خمیر چاپ حاوی	L* نمونه		تغییرات روشنائی قبل و بعد از مالش (ΔL*)	عدد ثبات مالشی
	قبل از مالش	پس از مالش		
رنگدانه آلی $NOWATiO_2$ ORG	۹۱,۴۵۲	۸۹,۷۷۳	۱,۶۷۹	۵
رنگدانه معدنی $NOWATiO_2$ INORG	۸۲,۱۰۵	۷۴,۴۲۶	۷,۶۷۹	۴
رنگدانه تیتانیم دی اکسید R-900	۸۸,۱۷۸	۸۴,۱۲۵	۴,۰۵۳	۴-۵

چنانچه از جدول ۵ مشخص است، نمونه‌های چاپ شده با استفاده از رنگدانه آلی بالاترین ثبات مالشی را داشته و نمونه رنگدانه معدنی مصنوعی از کمترین ثبات مالشی برخوردار بوده است. مطابقت ساختاری بیشتر رنگدانه آلی سنتزی و بیندر مصرفی که بر پایه وینیل اکریلات بوده است می‌تواند عاملی برای ثبات بالاتر این رنگدانه نسبت به رنگدانه معدنی و تیتانیم دی اکسید به شمار آید.

میزان مقاومت چاپ‌های انجام شده با استفاده از نمونه رنگدانه‌های سنتزی معدنی و آلی در مقایسه با تیتانیم دی اکسید در شستشوی نمونه‌های چاپ شده بر سطح پارچه سیاه در محلولی حاوی ۵ گرم بر لیتر شوینده Nowapon 710N و یک گرم بر لیتر کربنات سدیم در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد مورد سنجش قرار گرفت. جهت ایجاد امکان مقایسه دقیق‌تر ثبات شستشویی هر رنگدانه، تغییر میزان روشنایی سطح چاپ شده بر پارچه دارای زمینه سیاه، قبل و بعد از شستشو مورد ارزیابی به عنوان ثبات شستشوئی قرار گرفته است.

نمونه رنگدانه‌های تولید شده آلی و معدنی از ثبات شستشویی بسیار خوبی در مقایسه با چاپ انجام شده با خمیر حاوی تیتانیم دی اکسید برخوردار بوده که این امر قابلیت بسیار بالای آنها را در استفاده در فرآیند چاپ منسوجات به اثبات می‌رساند.

نمونه‌های چاپ شده بر پارچه سیاه با استفاده از رنگدانه آلی تولیدی به عنوان بهترین رنگدانه تولیدی و تیتانیم دی اکسید R900، به مدت ۸۰ ساعت در معرض تابش نور شدید در دستگاه تعیین ثبات نوری منسوجات (ساخت شرکت SDL انگلستان) قرار گرفته تا میزان تغییر سفیدی و زردی آنها مورد ارزیابی قرار گیرد. مدت زمان ۸۰ ساعت از آنجا انتخاب گردید که در این زمان معیار آبی ارزیابی ثبات نوری رنگ منسوجات دارای درجه ۶ به مقداری برابر با معیار خاکستری ۵-۴ تغییر رنگ داده که در اکثر آزمون‌های ارزیابی ثبات به عنوان سطحی از مقاومت نوری قابل قبول پذیرفته شده است. پس از پایان عملیات نوردهی به مدت ۸۰ ساعت، نمونه‌ها مورد ارزیابی خواص ظاهری توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر انعکاسی قرار گرفته که نتایج آن در جدول‌های ۶ و ۷ ارائه شده است.

از مقایسه میزان تغییر رنگ و زردی و سفیدی نمونه‌ها می‌توان به عدم تغییر زیاد این مقادیر در مقابل نوردهی اشاره نمود به گونه‌ای که از رنگدانه‌های سنتز شده نیز می‌توان به سادگی به جای تیتانیم دی اکسید در چاپ منسوجات بهره برد.

جدول ۶: نتیجه آزمون ثبات شستشوئی پارچه‌های چاپ شده با رنگدانه‌های تولید شده در مقایسه با تیتانیم دی اکسید.

پارامتر / خمیر چاپ حاوی	L* نمونه		تغییرات روشنایی قبل و بعد از شستشو (ΔL*)
	قبل از شستشو	پس از شستشو	
رنگدانه آلی $NOWATiO_2$ ORG	۹۱,۴۵۲	۹۰,۲۳۳	۱,۲۱۹
رنگدانه معدنی $NOWATiO_2$ INORG	۸۲,۱۰۵	۷۹,۲۸۹	۲,۸۱۶
رنگدانه تیتانیم دی اکسید R-900	۸۸,۱۷۸	۷۹,۶۲۷	۸,۵۵

جدول ۷: ابعاد رنگی نمونه‌های چاپ شده پس از قرار گرفتن در معرض نور شدید همراه با اختلاف رنگ ایجاد شده در اثر تابش نور.

پارامتر / نمونه‌های چاپ شده با	نوردهی	اندیس سفیدی (CIE Ganz 82)	اندیس زردی (ASTM D1925)	L*	a*	b*	ΔE
رنگدانه آلی $NOWATiO_2$ ORG	پس از نوردهی	۸۱,۱۱۷	-۱,۱۰۱	۹۱,۰۴۰	-۰,۲۵۸	-۰,۵۴۱	۰,۰۱۴
	قبل از نوردهی	۸۱,۰۸۹	-۱,۰۸۹	۹۱,۰۴۷	-۰,۲۶۷	-۰,۵۳۲	
رنگدانه معدنی $NOWATiO_2$ INORG	پس از نوردهی	۶۸,۷۵۴	۰,۱۹۶	۸۵,۰۰۳	-۰,۰۸۹	-۰,۳۰۲	۰,۰۹۶
	قبل از نوردهی	۶۸,۸۰۴	-۱,۱۷۲	۸۵,۰۸۱	-۰,۲۸۴	-۰,۵۲۹	
رنگدانه تیتانیم دی اکسید R-900	پس از نوردهی	۷۲,۳۶۰	-۲,۶۵۹	۸۵,۸۹۰	-۰,۸۶۸	-۰,۹۳۰	۱,۶۰۰
	قبل از نوردهی	۷۲,۴۶۰	-۱,۳۲۳	۸۷,۳۷۸	-۰,۷۸۵	-۰,۳۴۷	

از آنجا که خمیرهای چاپ سفید منسوجات می‌توانند علاوه بر چاپ به تنهایی در هنگام استفاده از مواد رنگزای غیر رنگدانه مانند رنگینه‌های راکتیو و خمی و ... نیز به کار رود که در آن صورت فرآیند شستشوی پس از چاپ باید حتما صورت گیرد، همواره احتمال لکه شدن سطح سفید با مواد رنگزای خارج شده از پارچه و وارد شده به درون محلول شستشو وجود دارد. در این رابطه محلول‌هایی از رنگینه‌های دیسپرس و راکتیو به طور جداگانه تهیه شده و میزان لکه‌پذیری سطوح چاپ شده حاوی رنگدانه آلی و معدنی در مقایسه با تیتانیم دی اکسید مورد ارزیابی قرار گرفت. نمونه‌های چاپ شده در دو محلول از رنگینه‌های راکتیو و دیسپرس که به صورت جداگانه تهیه شده بودند در دمای مشخص به مدت زمان ثابتی قرار داده شده و نهایتاً میزان تغییر رنگ نمونه‌های سفید چاپ شده، پس از لکه‌پذیری در محلول هر یک از رنگ‌های فوق، با رنگ نمونه‌ها قبل از آن مورد مقایسه قرار گرفت.

محلول رنگینه راکتیو حاوی ۰٫۱٪ رنگ راکتیو بنفش و ۵ گرم بر لیتر هیدروکسید سدیم بوده، که نمونه چاپ شده، در این محلول به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد عمل شده است. در خصوص رنگینه دیسپرس، محلولی حاوی ۰٫۱٪ رنگینه دیسپرس سیاه تهیه شده که نمونه چاپ شده، در این محلول به مدت ۲۰ دقیقه در دمای جوش عمل شده است. جدول ۸ میزان تغییر رنگ سطوح سفید چاپ شده بر پارچه سیاه را قبل و بعد از قرار گرفتن در محلول لکه کننده ارائه می‌دهد.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود سطوح چاپ شده با رنگدانه آلی در مقابل لکه‌شدن با رنگینه‌های راکتیو مقاومت بالاتری نسبت به تیتانیم دی اکسید از خود نشان داده حال آنکه این سطوح در مقابل لکه شدن با رنگینه‌های دیسپرس از مقاومت کمتری برخوردارند. در این ارتباط می‌توان طبیعت آلی رنگدانه جایگزین را به عنوان مهم‌ترین عامل ایجاد چنین رفتاری برشمرد. با توجه به رایج‌تر بودن چاپ راکتیو در ایران نسبت به دیسپرس و عملکرد بهتر رنگدانه جایگزین در مقابل لکه شدن با این رنگینه‌ها می‌توان مزیت لکه شدن کمتر را نیز به فهرست مزایای رنگدانه‌های جایگزین اضافه کرد.

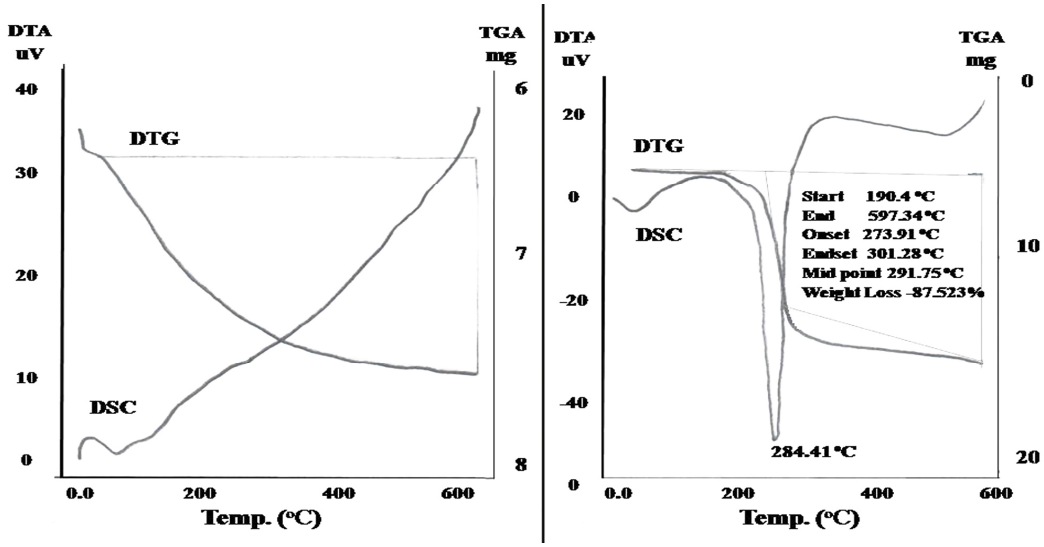
برای بررسی میزان پایداری حرارتی نمونه رنگدانه‌های مصنوعی آلی و معدنی، تغییرات وزنی این رنگدانه‌ها همراه با میزان جذب و یا دفع انرژی گرمایی آنها در دماهای مختلف در آزمون‌های TGA و DSC اندازه‌گیری شده که نمودارهای مربوط به آنها در شکل ۱ نمایش داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نمونه رنگدانه آلی سنتز شده به خوبی تا دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد پایدار بوده و با افزایش دما از این محدوده شروع به تخریب شدن نموده و در دمای ۲۸۴ درجه سانتی‌گراد ذوب و سپس با سرعت بیشتری تخریب می‌شود. دمای رایج در فرآیندهای چاپ رنگدانه‌ها در نساجی معمولاً در حد ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد بوده که هنوز ۱۰ درجه کمتر از دمای شروع تخریب رنگدانه آلی می‌باشد.

رنگدانه سفید معدنی به خوبی شرایط دمایی تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد را تحمل نموده و کاهش وزن چندانی با افزایش دما در آن مشاهده نشده است. حتی در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نیز میزان کاهش وزن حاصل از تخریب این رنگدانه در حد ۱۱ درصد است که مقدار قابل قبولی خواهد بود. بدین ترتیب می‌توان به سادگی از رنگدانه معدنی مورد آزمون در کاربردهایی نظیر چاپ و تولید مواد پلاستیکی و ... نیز بهره گرفت.

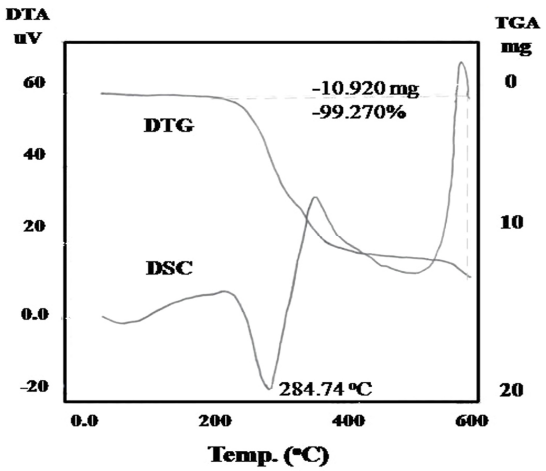
حضور مواد چسباننده رنگدانه‌ها به سطح منسوجات و احاطه شدن پودرهای به کار رفته در نسخه چاپ توسط لایه‌ای از این پلیمرها نیز ممکن است بر فرآیند تخریب رنگدانه آلی تأثیر گذارد. در این ارتباط آزمون‌های حرارتی ماده پیونده و نمونه پودر سفید آلی به همراه پیونده نیز به انجام رسیده که در شکل ۲ نمایش داده شده است. در این ارتباط مخلوط رنگدانه آلی و پیونده در داخل شیشه ساعت به خوبی با یکدیگر مخلوط شده و پس از خشک شدن در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد و به منظور پخت، در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت حدود ۶ دقیقه حرارت داده شدند. فیلم جامد تشکیل شده برای آزمون‌های حرارتی مورد استفاده قرار گرفت که نتیجه حاصله در شکل ۳ نمایش داده شده است.

جدول ۸: میزان لکه پذیری نمونه‌ها پس از عملیات لکه‌گذاری با رنگینه‌های متفاوت.

نمونه سفید حاوی	ΔE نمونه چاپ شده پس از لکه پذیری با رنگینه راکتیو	ΔE نمونه چاپ شده پس از لکه پذیری با رنگینه دیسپرس
رنگدانه آلی $NOWATiO_2$ ORG	۲۰,۰۰۵	۶۶,۶۵۲
رنگدانه معدنی $NOWATiO_2$ INORG	۱۹,۹۱۶	۵۴,۵۲۶
رنگدانه تیتانیم دی اکسید R-900	۲۴,۳۳۰	۵۴,۸۱۹



شکل ۲: نمودارهای DSC و DTG مربوط به رفتار حرارتی نمونه رنگدانه‌های سفید سنتزی آلی و معدنی.



شکل ۳: نمودار تغییرات حرارتی نمونه رنگدانه سفید آلی مخلوط شده با پیونده MTB.

شکل ۳ نشان از پایداری نسبتاً مناسب رنگدانه آلی تولید شده در هنگام مخلوط شدن با رزین‌های وینیل اکریلاتی دارد و همانگونه که مشخص است، اثر هم‌افزایی حضور پیونده توانسته است درجه حرارت تجزیه رنگدانه آلی را تا بالاتر از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش دهد که این میزان برای بیشتر فرآیندهای اتوزنی خانگی و یا شستشوی منسوجات کافی می‌باشد.

۴ـ نتیجه‌گیری

با توجه به مجموعه آزمایشات انجام شده در ارتباط با به کارگیری رنگدانه‌های سفید جایگزین برای تیتانیم دی اکسید می‌توان به نتایج زیر اشاره نمود.

۱. هر دو نوع رنگدانه تولید شده توسط شرکت نوآوران شیمی یزد به صورت آلی و معدنی توانائی جایگزینی تیتان دی اکسید در خمیرهای چاپ منسوجات را داشته که این امر با توجه به درصدهای بالای پوششی به دست آمده قابل توجه می‌باشد.

۲. رنگدانه آلی به کارگرفته شده در این تحقیق به خوبی می‌تواند در فرآیندهای صنعتی به کارگرفته شده و با پایداری حرارتی مناسب، پاسخگوی نیاز بخش بزرگی از نیاز صنعت تولید خمیرهای سفید چاپ در کشور به رنگدانه سفید باشد.

۳. نمونه رنگدانه‌های سفید سنتزی بر پایه مواد آلی و معدنی در چاپ منسوجات می‌توانند ثبات‌های بالای مالشی، شستشویی و نوری را ایجاد نموده که به خوبی با ثبات‌های حاصل از به کارگیری تیتانیم دی اکسید در خمیرهای چاپ منسوجات رقابت می‌نماید.

۴. میزان لکه‌پذیری کمتر رنگدانه سنتزی آلی در مقایسه با دو نمونه دیگر رنگدانه قابلیت مصرف رقابتی‌تر آن را نسبت به تیتانیم دی اکسید و رنگدانه معدنی اثبات نموده اگر چه پایداری حرارتی کمتر آن می‌تواند به عنوان یک عامل محدود کننده کاربرد آن مورد توجه قرار گیرد. در این ارتباط و نظر به مقاوم بودن این رنگدانه تا دماهای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد که تنها در شرایط اتوزنی آنهم به ندرت و در زمان‌های کوتاه ایجاد می‌شود می‌توان با اطمینان بالایی، استفاده از رنگدانه جایگزین آلی را نیز در خمیرهای چاپ منسوجات توصیه نمود.

تشکر و قدردانی

لازم است تا از گروه مدیریتی شرکت تولیدی نوآوران شیمی یزد که با حمایت‌های خود امکان انجام این تحقیق را به وجود آوردند سپاسگزاری شود. از مدیریت و پرسنل مرکز تحقیقات مهندسی دانشگاه یزد نیز به دلیل حمایت‌های خود از انجام این تحقیق سپاسگزاری می‌گردد.

۵ـ مراجع

1. Pigments to 2009: Inorganic, organic and specialty, Published by: The Freedonia Group, available at http://www.the-infoshop.com/study/fd31888-pigments.html, 2009.
2. The Economics of Titanium Minerals and Pigments, Roskill Information Services, Ltd., Available at http://www.roskill.com/report.html?id=67, 2006.
3. G. Wypych, Hand book of Fillers, A definitive users guide and data book. Chem. Tec. Publishing, 2000, 456-470.
4. J. E. Otterstedt, D. A. Brandreth, Small Particles Technology, Springer. 380-381, 1998.
5. DuPont Titanium Technologies, http://www.dupont.com, 2009.
6. Tehran Chamber of Commerce and Industries and Mines, Import Statistics in 1388, http://dir.tccim.ir/english/, 2010
7. R. Lambourne and T. A. Strivens, Paint and Surface Coatings: Theory and Practice, William Andrew Publishing. 99-102, 1999.
8. S. Matsumoto, T. Yanagisawa, Organic White Pigment, *United States Patent No. 5606055*, 1997.
9. I. Mussard, 25 Years of Hollow-Sphere Hiding Technology, Rohm and Haas Company, European Laboratories, Valbonne, France, 2005.
10. C. J. McDonald, M. J. Devon, Hollow latex particles: Synthesis and applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* 99 (2002), 181-213.