



مطالعه سینتیک رنگرزی نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره با جمع شدگی دوگانه (BSY) از نوع اینترلیس شده با ماده رنگزای دیسپرس انتخابی

محمدعلی توانایی^{۱*}، فرزانه انتظاری^۲، رقیه خواجه تاج یزدی^۲

۱- دانشیار، دانشکده مهندسی نساجی، پردیس فنی و مهندسی، دانشگاه یزد، یزد، صندوق پستی: ۷۴۱-۸۹۱۹۵

۲- کارشناس، دانشکده مهندسی نساجی، پردیس فنی و مهندسی، دانشگاه یزد، یزد، صندوق پستی: ۷۴۱-۸۹۱۹۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۲۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۶/۳/۲۰

چکیده

در این مطالعه، سینتیک رنگرزی نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره با جمع شدگی دوگانه (BSY) تولیدشده به روش اینترلیس و نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی مورد مطالعه قرار گرفته است. رنگرزی با استفاده از ماده رنگزای دیسپرس C.I. Disperse Blue 183 در دماها و زمانهای مختلف انجام شد. به منظور محاسبه ثابت سینتیک رنگرزی و ضرایب نفوذ در دماهای مختلف، داده‌های حاصل از نتایج تجربی با رابطه‌های سینتیک شناخته شده‌ای چون ویکراستاف، پترسون، مک گرگور و سگارا-پوانته برازش گردیدند. نتایج نشان داد در هر دو نوع نخ معمولی و نخ با جمع شدگی دوگانه پلی اتیلن ترفتالات، با افزایش دما و زمان رنگرزی، میزان رمق کشی، ثابت سرعت رنگرزی و ضریب نفوذ افزایش می‌یابد. همچنین در تمامی دماها و زمانهای مشابه رنگرزی، میزان رمق کشی و ضریب نفوذ برای نخ پلی اتیلن ترفتالات BSY از نخ پلی اتیلن ترفتالات معمولی بیشتر است. افزایش دمای رنگرزی از ۱۲۰ به ۱۳۰°C، زمان رسیدن به نقطه عطف در منحنی رمق کشی نخ پلی اتیلن ترفتالات BSY را ۵۰ درصد کاهش داد. همچنین مقدار انرژی فعال سازی نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی، ۲۲٫۳ درصد بیشتر از نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY، مشاهده شد. در هر دو نوع نخ معمولی و BSY، تغییرات ثابت سرعت با افزایش دما براساس رابطه ویکراستاف از دقت بیشتری نسبت به سایر روابط برخوردار بود.

واژه‌های کلیدی: نخ فیلامنت پلی استر با جمع شدگی دوگانه، ماده رنگزای دیسپرس، سینتیک رنگرزی، دمای رنگرزی، زمان رنگرزی.

A Study of Dyeing Kinetics of the Poly(Ethylene Terephthalate) Interlaced Bi-Shrinkage Filament Yarn with Selective Disperse Dye

M. A. Tavanaie*, F. Entezari, R. Khajetaj Yazdi

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

Received: 11-04-2016

Accepted: 13-02-2017

Available online: 10-06-2017

Abstract

In this study, dyeing kinetics of the poly(ethylene terephthalate) (PET) interlaced bi-shrinkage and normal textured yarns were considered. The dyeing processes were carried out using C.I. Disperse Blue 183 at different times and temperatures. The experimental data were adjusted to well-known dyeing kinetic equations, i.e. Vickerstaff, Patterson, McGregor and Cegarra-Puente to determine the constant rate of dyeing and diffusion coefficient at different temperatures. The results showed that the exhaustion, constants rate of dyeing and diffusion coefficients were increased with increasing the time and temperature of dyeing process for both normal and interlaced bi-shrinkage PET yarns. Also in all similar dyeing times and temperatures, the exhaustion values and diffusion coefficients of interlaced bi-shrinkage PET yarns are higher comparing to normal PET yarns. The turning point of the exhaustion curve for the BSY PET yarn significantly was decreased (-50%) with increasing the dyeing temperature from 120 °C to 130 °C. Also activation energy of conventional PET yarn was observed 22.3% more than BSY PET yarn. The best adjustments of the both normal and interlaced bi-shrinkage PET yarns with applied dyeing kinetic equations were observed for the Vickerstaff equation. *J. Color Sci. Tech.* 11(2017), 45-57©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Interlaced bi-shrinkage PET yarn, Disperse dye, Dyeing kinetic, Dyeing temperature, Dyeing time.

*Corresponding author: ma.tavanaie@yazd.ac.ir

۱- مقدمه

نخ پلی استر یکسره دسته‌ای از نخ‌های پلیمری با گروه عاملی استری می‌باشند که پرکاربردترین آن‌ها نخ پلی‌اتیلن ترفتالات است [۱]. طبق بررسی‌های انجام‌شده، انتظار می‌رود که تا سال ۲۰۳۰ این نخ‌ها کماکان جزء پرکاربردترین نخ‌ها باشند و میزان تولید آنها نیز با اختلافی چشمگیر نسبت به سایر الیاف مصنوعی متداول، افزایش یابد [۲]. به‌منظور بهبود خواص این نخ‌ها از جمله قدرت پوشانندگی و زبردست و غیره عملیات تکمیلی متفاوتی از جمله تکسچرایزینگ بر روی این نخ‌ها صورت می‌گیرد؛ اما فرآیند تولید نخ پلی‌اتیلن ترفتالات یکسره با جمع‌شدگی دوگانه BSY^۱ قادر به ایجاد نخ‌هایی است که می‌تواند در کاربردهای گوناگون، جایگزین نخ‌های تکسچره شود [۳].

نخ‌های پلی‌اتیلن ترفتالات یکسره BSY، ترکیبی از دو نخ با جمع‌شدگی مختلف، برای ایجاد یک نخ مرکب با زبردست و خواص جدید است. روش تولید این نخ به این صورت است که دو نخ یکسره چندرشته‌ای با مقادیر جمع‌شدگی متفاوت (کم و زیاد) به روشی با یکدیگر ترکیب شده و به هنگام اعمال حرارت، نخ با جمع‌شوندگی زیاد در راستای طولی خود جمع می‌شود و نخ دیگر (با جمع‌شدگی کم) مقاومت می‌کند، از آنجایی که هر دو دسته نخ با یکدیگر درگیر شده‌اند، نخ با جمع‌شدگی کم در راستای عرضی نخ به‌صورت حلقه‌هایی خارج می‌شود و سبب ایجاد فرموج در نخ نهایی می‌شود که ظاهر تکسچره و زبردست خاص را ایجاد می‌کند [۴، ۵]. تولید این نخ‌ها حدود ۴۵ سال پیش به روش دومرحله‌ای (مرحله اول تولید نخ‌ها با جمع‌شدگی‌های مختلف و مرحله دوم ترکیب دو نخ به یکی از روش‌های متداول) آغاز شد [۶]. در حال حاضر روش‌های تولید یک مرحله‌ای و دومرحله‌ای، در تولید نخ‌های پلی‌اتیلن ترفتالات یکسره BSY مورد استفاده قرار می‌گیرد [۷] که در بعضی از واحدهای صنعتی ایران، این نخ به روش دومرحله‌ای تولید می‌شود و اخیراً (در سال ۱۳۹۵) برخی تولیدکنندگان نخ‌های یکسره در ایران نیز با نصب دستگاه ذوب رسی به‌منظور تولید یک‌مرحله‌ای نخ BSY اقدام کرده‌اند. مقالات منتشره درخصوص این نوع نخ بسیار کم است، زیرا شرکت‌های صنعتی از بدو تولید این نخ‌ها تلاش در بسته نگه‌داشتن اطلاعات فنی و علمی تولید این نخ‌ها کرده‌اند. لیکن برخی محققین تأثیر متغیرهای مختلف تولید را بر ساختار ظاهری و خواص فیزیکی نخ‌های BSY را مورد بررسی قرار داده‌اند [۸، ۹، ۴]. رنگریزی الیاف و نخ‌های یکسره پلی‌اتیلن ترفتالات به دلیل مشکلات رنگریزی آن، از دیرباز مورد توجه محققین بوده است [۱۰-۱۲]. ساختار مرکب نخ پلی‌اتیلن ترفتالات یکسره BSY همان‌طور که پیش‌تر هم اشاره شد، ترکیبی از یک نخ فیلامنتی با آرایش یافتگی نسبی^۲ (POY) با

ظرافت مشخص و میزان جمع‌شدگی زیاد، با یک نخ فیلامنتی کاملاً کشیده شده^۳ (FDY) با جمع‌شدگی ناچیز است و این سبب می‌شود در اثر اعمال حرارت حین رنگریزی در دمای جوش، دو جزء جمع‌شدگی متفاوتی از خود نشان داده و باعث ایجاد تغییراتی در ساختار نخ شود، بدین ترتیب که نخ با جمع‌شدگی زیاد در محور طولی نخ BSY جمع شده و سبب ایجاد حلقه‌های متعدد با بیرون زدن از سطح نخ می‌شود. افزایش حجم نخ و مجعد شدن، آن را شبیه به نخ‌های تکسچره می‌کند و به همین دلیل به این نخ‌ها اصطلاحاً نخ خودتکسچره نیز می‌گویند. بر این اساس شرایط و رفتار رنگریزی نخ BSY و نتایج حاصل از آن یکی از چالش‌های پیش روی محققین در محیط‌های صنعتی و دانشگاهی است و علت اصلی انتخاب نخ پلی‌اتیلن ترفتالات تکسچره شده^۴ معمولی (DTY) برای مقایسه با نخ پلی‌اتیلن ترفتالات BSY، جذابیت این موضوع برای مخاطبان صنعت نساجی به ویژه صنایع رنگریزی، در شناخت اختلاف تأثیر عملیات رنگریزی این دو نخ بوده است. مطالعه سینتیک رنگریزی الیاف، یکی از موضوعات بسیار مفیدی است که کمک شایانی به تنظیم شرایط رنگریزی و پیش‌بینی رفتار رنگریزی می‌کند [۱۴، ۱۳]. فرآیند رنگریزی نخ‌ها یا منسوجات معمولاً در چهار مرحله به ترتیب زیر انجام می‌گیرد: ۱- حرکت ماده رنگزا از درون محلول به سمت نخ، ۲- جذب سطحی ماده رنگزا از محلول به سمت نخ، ۳- نفوذ ماده رنگزا به داخل نخ، ۴- تثبیت ماده رنگزا داخل نخ، که به شرایطی نظیر دما و زمان، pH و مواد افزودنی بستگی دارد [۱۵]. با توجه به عدم انتشار نتایجی در مورد رفتار رنگریزی نخ‌های BSY تا زمان آغاز این پژوهش و افزایش میزان تولید و مصرف این نخ در کشور طی چند سال اخیر، این پژوهش انجام شد. بدین منظور سینتیک رنگریزی نخ پلی‌اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی و پلی‌اتیلن ترفتالات یکسره با جمع‌شدگی متفاوت (BSY) مورد مطالعه قرار گرفته است. نخ‌های فیلامنتی موردنظر با استفاده از یک ماده رنگزای دیسپرس مناسب در دماها و زمان‌های مختلف مورد عملیات رنگریزی قرار گرفته‌اند. به‌منظور محاسبه ثابت سینتیک رنگریزی و ضرایب نفوذ در دماهای مختلف، داده‌های حاصل از نتایج تجربی با توجه به میزان رمق‌کشی نخ‌ها و رابطه‌های سینتیک معروفی چون ویکر استاف^۵، پترسون^۶، مک گرگور^۷ و سگارا-پوانته^۸ برازش گردیدند و در پایان با تعیین بهترین رابطه سینتیکی که با نتایج تجربی مطابقت بیشتری نشان داد، ضریب نفوذ ماده رنگزا تعیین و رفتار رنگریزی این دو نخ با یکدیگر مقایسه گردید.

3- Fully Drawn Yarn

4- Draw Textured Yarn

5- Vikerstaff

6- Patterson

7- McGregor

8- Cegara-Puente

1- bi-shrinkage yarn

2- Partially Oriented Yarn

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مواد اولیه مورد استفاده در این مقاله، نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی نیمه مات با چگالی خطی ۱۵۰ دنیو و تعداد فیلامنت ۴۸ از نوع کشش-تکسچره به روش تاب مجازی (DTY-150/48f) محصول شرکت قیام نخ یزد، نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره نیمه مات با جمع شدگی متفاوت (BSY) از نوع اینترلیس، محصول شرکت Texlon کره جنوبی با چگالی خطی ۱۳۵ دنیو و تعداد فیلامنت ۱۰۸ (135/108f- ITY SD)، همان طور که در بخش مقدمه نیز اشاره شد، علت اصلی انتخاب نخ FDY برای مقایسه با نخ BSY به دلیل جذابیت این موضوع برای مخاطبان صنعت نساجی به ویژه صنایع رنگرزی، در شناخت اختلاف تاثیر عملیات رنگرزی این دو نخ بوده است. برای ایجاد نتایج قابل مقایسه رنگرزی بین دو نخ، سعی شد نزدیکترین چگالی خطی نخ DTY که به صورت تجاری در صنعت وجود دارد تهیه گردد و به همین دلیل چگالی خطی نخ‌های متداول تولیدی در صنعت، عبارت بودند از نخ ۷۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۳۰۰ دنیو که نخ ۱۵۰ دنیو به دلیل بیشترین شباهت از نقطه نظر چگالی خطی، انتخاب شد، از لحاظ تعداد فیلامنت نیز دو تعداد فیلامنت ۳۶ و ۴۸ تولید می شود که برای نزدیک تر بودن چگالی خطی هر یک از رشته‌های تشکیل دهنده نخ معمولی به نخ BSY، نخ با تعداد فیلامنت ۴۸ انتخاب شد. سایر مواد بکار رفته در این پژوهش عبارت‌اند از، ماده رنگزای به کار رفته با نام C.I. Disperse Blue 183 با وزن مولکولی ۴۷۳،۳۳ g/mol ساخت شرکت الوان ثابت، ماده پراکنش کننده Avolan IS ساخت شرکت هلندی تاناتکس کیمیکال^۱ (برای توزیع بهتر ماده رنگزا در حمام رنگرزی)، اسید استیک ۹۸٪ (برای تنظیم pH حمام رنگرزی) و دی‌متیل‌فرم‌آمید DMF (به منظور تهیه محلول شفاف رنگ مواد دیسپرس جهت جذب سنجی) هر دو ساخت شرکت مرک آلمان.

۲-۲- روش کار

۲-۱-۲- رنگرزی نخ

در رنگرزی نخ‌ها از حمام‌هایی شامل ۱۰ گرم بر لیتر از ماده رنگزای دیسپرس، ۲ گرم بر لیتر ماده پراکنش کننده و اسید استیک به منظور تنظیم pH حمام رنگرزی با L:R=۵۰:۱ در محدوده ۵-۵،۵ استفاده شد. رفتار رنگرزی در دماهای ۹۰، ۱۰۰، ۱۱۰، ۱۲۰، ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد هر یک در زمان‌های ۰، ۱، ۳، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به اینکه رنگرزی کاربردی در شرایط صنعتی معمولاً از ۶۰ دقیقه تجاوز نمی‌کند، مطالعه مدت زمان رنگرزی، در این مدت زمان انجام شد. ولی به منظور تعیین غلظت در زمان بی‌نهایت و استفاده از آن در روابط

جهت تعیین ثابت سینتیک رنگرزی این عملیات، در زمان‌های بیشتر تا ۱۵۰ دقیقه هم ادامه داده شده است. رنگرزی نمونه‌ها در دستگاه رنگرزی دمای بالا ساخت شرکت انگلیسی دیتاکالر^۲ انجام شد.

برای تعیین میزان جذب رنگ نخ‌های مورد مطالعه، پساب‌های حاصل از رنگرزی نخ‌ها توسط دستگاه طیف‌سنج جذبی ساخت شرکت ژاپنی Shimadzu مدل UV-1800، مورد ارزیابی قرار گرفت. برای ارزیابی پساب‌های رنگی دیسپرس و به منظور حل نمودن ماده رنگزای دیسپرس از حلال دی‌متیل‌فرم‌آمید به نسبت ۳:۱ با آب مقطر استفاده شد. محدوده‌ی طول موج مورد بررسی ۷۰۰-۴۰۰ نانومتر بوده است و برای قرارگیری میزان جذب در محدوده ۰،۱ تا ۱، ابتدا پساب‌ها با غلظت‌های مناسب توسط حلال DMF حل گردیده و مورد ارزیابی قرار گرفتند. در نهایت با تعیین مقدار بیشینه طول موج جذب ماده رنگزای مورد استفاده ($\lambda_{max} = 582 \text{ nm}$)، مقدار جذب هر یک از نمونه‌ها و مقدار بیشینه جذب (Ab) که مربوط به نمونه حمام رنگرزی شاهد (حمام بدون انجام رنگرزی) می‌باشد، مقادیر رمق‌کشی مورد محاسبه و تحلیل قرار گرفت. محاسبه درصد رمق‌کشی (E) طبق رابطه ۱ انجام شده است (Ab₁: شاهد، Ab₂: نمونه).

$$E\% = [(Ab_1 - Ab_2) / Ab_1] * 100 \quad (1)$$

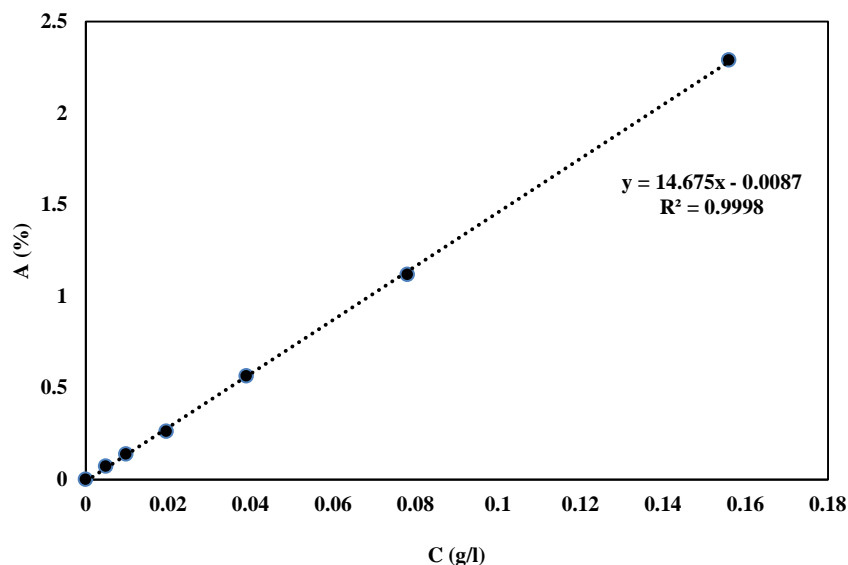
۲-۲-۲- تعیین مقدار غلظت ماده رنگزا درون نخ‌ها

برای تعیین مقدار غلظت ماده رنگزا در نخ ابتدا باید مقدار E ماده رنگزا محاسبه شود. برای محاسبه E، محلول‌های کالیبراسیون با غلظت‌های اولیه ۰،۰۷۸، ۰،۱۵۶، ۰،۲۳۴، ۰،۳۹۰، ۰،۵۴۶، ۰،۷۰۲ و ۰،۸۶۴ g/L از ماده رنگزا مورد استفاده تهیه گردید. طبق قانون بیر لامبرت^۳ $(A = \epsilon LC)$ ، A مقدار جذب، L طول سل لوله‌آزمایش برابر با 1cm، C غلظت ماده رنگزا و E ثابت جذب ماده رنگزا است. سپس با اندازه‌گیری مقدار جذب هر یک از محلول‌های استاندارد و رسم نمودار A بر حسب C (شکل ۱)، شیب نمودار برابر با ϵL می‌باشد و با جایگزینی عدد ثابت L، مقدار E محاسبه می‌شود. مقدار E به دست آمده برای ماده رنگزای مصرفی، برابر با $14,675 (L/(cm * g))$ تعیین شد.

باقی مانده پساب رنگرزی نمونه‌های رنگرزی شده در دماها و زمان‌های ذکر شده پس از اتمام رنگرزی را به نسبت ۱ به ۳ با DMF رقیق کرده و توسط دستگاه طیف‌سنج عدد جذب را برای هر نمونه به دست آورده و سپس طبق رابطه بیرلامبرت با داشتن A، E و L، مقدار C که برابر با غلظت رنگزای باقی مانده در حمام رنگرزی است، محاسبه می‌شود.

2- Datacolor
3- Beer Lambert

1- Tanatex Chemicals



شکل ۱: نمودار مقدار جذب (A) بر حسب غلظت ماده رنگزا.

ماده رنگزای پساب به دست آمده از پساب مرحله رنگرزی و مراحل شستشوی احیایی و کسر آنها از C_0 ، غلظت ماده رنگزای موجود روی نخ طبق رابطه ۲ محاسبه گردید. از آنجایی که نخ POY بصورت خام، آرایش یافتگی کمی دارد و به صورت مستقیم در صنعت مورد استفاده قرار نمی گیرد، در نتیجه بررسی و مطالعه رفتار رنگرزی آن به تنهایی یا برای مقایسه با نخ‌های نهایی قابل استفاده در منسوجات از ارزش علمی برخوردار نیست. همچنین نخ BSY خواص کششی شبیه به نخ‌های DTY دارند و هر دو این نخ‌ها، نخ‌های نهایی قابل استفاده در منسوجات هستند و از این رو با یکدیگر مقایسه شدند.

۲-۲-۳- تعیین ثابت روابط سینتیک رنگرزی

مطالعه سینتیک رنگرزی از دیدگاه تعیین رفتار نفوذ مواد رنگزا از حمام رنگرزی به درون الیاف از اهمیت زیادی برخوردار است. برای تعیین بهترین مدل مطابق با نتایج تجربی، ثابت سینتیک رنگرزی در هر دما با افزایش زمان رنگرزی از روابط ویکر استاف، پترسون، سگار-پوانته و مک گرگور که در زیر به شرح آنها پرداخته شده است، محاسبه گردید.

مدل ویکراستاف

در مدل ویکراستاف که در رابطه ۳ ارائه شده است، C_f غلظت ماده رنگزا در نخ در زمان t و k ثابت سرعت رنگرزی و C_∞ غلظت در حالت تعادل می‌باشد [۱۶].

سیس بر اساس رابطه شماره ۲ غلظت رنگزا داخل نخ‌ها محاسبه می‌شود. این مقدار در سایر محاسبات مانند روابط سنتیک رنگرزی کاربرد دارد. تعیین غلظت ماده رنگزا روی نخ با کمک روش اندازه‌گیری غیرمستقیم به شرح زیر انجام شد. در این روش مقدار ماده رنگزای موجود روی نخ از طریق تفاضل مقدار ماده رنگزای باقی مانده در حمام رنگرزی از مقدار ماده رنگزای اولیه مطابق رابطه ۲ تعیین می‌شود.

$$C_f = \frac{(C_0 - C_{b0}) \cdot V}{w_f} \quad (2)$$

که در این رابطه، C_f : مقدار ماده رنگزای روی نخ (mg/g)، W_f : وزن نخ (g)، C_0 : غلظت حمام قبل از رنگرزی یا غلظت اولیه (g/L)، C_{b0} : غلظت حمام بعد از رنگرزی یا غلظت رنگ باقی مانده در حمام در تعادل (g/L) و V : حجم کل حمام رنگرزی (L) می‌باشد.

در این مقاله برای تعیین مقدار ماده رنگزای موجود درون نخ به شرح زیر عمل شد. ابتدا مقدار ماده رنگزا قبل از عملیات رنگرزی از حمام رنگرزی محاسبه گردید (C_0). سپس بعد از عملیات رنگرزی غلظت ماده رنگزای باقیمانده در حمام رنگرزی در چند مرحله اندازه‌گیری شد. در مرحله اول مقدار ماده رنگزای موجود در پساب تعیین شد. با توجه به اینکه در رنگرزی همیشه مقداری رنگرزی سطحی بر روی نخ‌ها وجود دارد، نخ‌ها بعد از رنگرزی تا خروج کامل مواد رنگزای سطحی یک مرحله شستشوی احیایی شدند، که برای این کار از حمامی حاوی آب و بی کربنات سدیم استفاده شد. در هر مرحله غلظت ماده رنگزای پساب تعیین شد. نهایتاً با جمع مقدار

$$D_{\text{hill}} = 6324 * 10^{(-2)} K (C_{\infty}) r^2 \quad (7)$$

در این رابطه K ثابت سرعت رنگرزی به دست آمده از مدل منتخب، C_{∞} غلظت ماده رنگزا در نخ در حالت تعادل برحسب میلی گرم بر گرم، τ شعاع نخ برحسب متر است. برای تعیین شعاع نخ که در رابطه هیل به کار گرفته شده است با استفاده از میکروسکوپ پروژکتینا^۲ ارزیابی گردید. مقدار قطر برای نخ‌های پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY برابر با ۱۱ میکرون و برای نخ‌های پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی برابر با ۱۸ میکرون محاسبه شد. بنابراین شعاع نخ به ترتیب برابر با ۵,۵ میکرون و ۹ میکرون ارزیابی گردید.

۲-۲-۵- تعیین انرژی فعال سازی^۳

برای محاسبه این کمیت نمودار $\ln(D)$ برحسب $1/T$ را رسم می‌شود، شیب نمودار برابر با $-E/R$ می‌باشد [۲۰، ۲۱]. انرژی فعال سازی وابستگی ضریب نفوذ به دمای رنگرزی را بیان می‌کند و همچنین نشان دهنده میزان انرژی است که یک مولکول ماده رنگزا برای پخش شدن در مولکول پلیمری باید داشته باشد [۲۱].

۳- بحث و نتایج

نتایج حاصل از ارزیابی مقادیر جذب به روش طیفسنجی و مقادیر غلظت ماده رنگزا در نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی و نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY در دماها و زمان‌های مورد مطالعه به ترتیب در جدول ۱ ارائه شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود در هر دو نمونه نخ مورد بررسی، با افزایش زمان رنگرزی، میزان رمق‌کشی افزایش می‌یابد به دلیل اینکه ماده رنگزا فرصت بیشتری برای جذب پیدا می‌کند. همچنین با افزایش دمای رنگرزی در زمان‌های یکسان، میزان رمق‌کشی افزایش می‌یابد. به دلیل اینکه افزایش انرژی جنبشی مولکول ماده رنگزا و تورم نخ‌ها در اثر افزایش دما منجر به نفوذ بیشتر و سریع‌تر ماده رنگزا به درون نخ‌ها می‌شود. میزان رمق‌کشی نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY در همه دماها و زمان‌های مشابه از نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی بیشتر است. این مقدار رمق‌کشی بیشتر، به دلیل وجود یک جزء نخ با آرایش‌یافتگی نسبی (POY) در ساختار نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY است. نخ POY از بخش‌های بی‌شکل^۴ زیادی در ساختار مولکولی پلیمری خود برخوردار است و از این‌رو امکان نفوذ مقدار ماده رنگزای بیشتر به درون ساختار نخ یکسره را فراهم می‌کند.

$$C_f = \frac{Kt(C_{\infty})^2}{1 + Kt C_{\infty}} \quad (3)$$

اگر نمودار C_{∞}/C_f برحسب $1/(t * C_{\infty})$ رسم نماییم شیب نمودار، برابر معکوس ثابت سرعت رنگرزی مربوط به رابطه ویکراستاف می‌باشد.

مدل سگارا - پوانته

با استفاده از رابطه سگارا-پوانته (۴) به محاسبه میزان ثابت سرعت رنگرزی آزمایش‌های انجام شده پرداخته شد [۱۷].

$$\ln \left(1 - \frac{C_f^2}{C_{\infty}^2} \right) = -Kt \quad (4)$$

در رابطه ۴ C_f غلظت رنگ در نخ در زمان t و C_{∞} غلظت ماده رنگزا در حالت تعادل و k ثابت سرعت رنگرزی می‌باشد.

اگر نمودار $\ln \left(1 - \frac{C_f^2}{C_{\infty}^2} \right)$ را برحسب زمان (t) رسم شود شیب نمودار برابر با قرینه ثابت سرعت رنگرزی مربوط به رابطه سگارا-پوانته می‌باشد.

مدل پترسون

با استفاده از رابطه پترسون (۵) به محاسبه میزان ثابت سرعت رنگرزی آزمایش‌ها انجام شده پرداخته شد [۱۸]

$$C_f = C_b * K * (t)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

اگر نمودار C_f را برحسب $C_b * (t)^{1/2}$ رسم شود شیب نمودار، برابر ثابت سرعت رنگرزی مربوط به مدل پترسون به دست می‌آید.

مدل مک گرگور

با استفاده از رابطه مک گرگور (۶) به محاسبه میزان ثابت سرعت رنگرزی آزمایش‌ها انجام شده پرداخت شد.

$$\ln \left(1 - \frac{C_f}{C_{\infty}} \right) = -Kt \quad (6)$$

رابطه ۶ خطی است و اگر نمودار $\ln(1 - (C_f/C_{\infty}))$ برحسب زمان (t) رسم نماییم شیب نمودار ثابت سرعت رنگرزی مربوط به معادله مک گرگور به دست می‌آید.

۲-۲-۴- محاسبه ضریب نفوذ ماده رنگزا در نخ یکسره

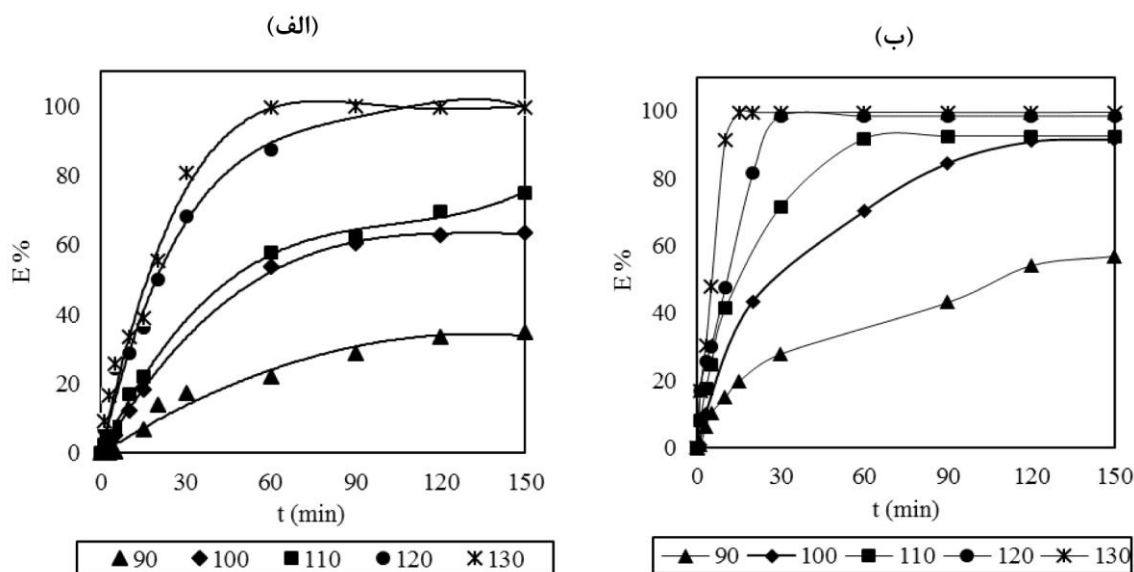
با استفاده از ثابت معادله سینتیک رنگرزی به دست آمده و رابطه هیل^۱ (۷) ضریب نفوذ محاسبه می‌گردد [۱۹].

2- Projectina
3- Activation energy
4- Amorphous

1- Hill

جدول ۱: تغییرات غلظت ماده رنگزا در نخ پلی‌استر معمولی و BSY با افزایش زمان رنگریزی در دماهای مختلف.

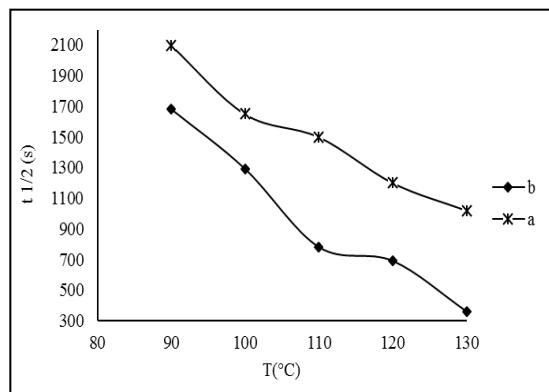
غلظت ماده رنگزا داخل نخ C_f (mg/g)										
۱۳۰ °C		۱۲۰ °C		۱۱۰ °C		۱۰۰ °C		۹۰ °C		دما
BSY	معمولی	BSY	معمولی	BSY	معمولی	BSY	معمولی	BSY	معمولی	نوع نخ زمان (min)
۱,۶۸۹	۰,۹۱۹	۱,۶۶۰	۰,۶۹۶	۰,۷۹۵	۰,۲۴۴	۰,۰۹۵	۰,۰۱۲	۰,۰۴۴	۰,۰۰۷	۱
۲,۹۹۹	۱,۶۵۷	۲,۵۴۱	۱,۶۳۱	۱,۷۵۲	۰,۳۲۳	۰,۹۹۰	۰,۲۶۴	۰,۲۲۹	۰,۰۱۴	۳
۴,۷۴۷	۲,۵۴۲	۲,۹۸۸	۲,۴۱۲	۲,۴۵۶	۰,۷۵۲	۱,۲۹۲	۰,۵۲۴	۰,۵۶۱	۰,۰۵۷	۵
۹,۰۵۳	۳,۳۳۱	۴,۷۰۱	۲,۸۵۵	۴,۰۹۲	۱,۶۶۷	۲,۴۰۰	۱,۲۱۵	۰,۶۸۶	۰,۰۹۶	۱۰
۹,۸۴۵	۳,۸۴۳	۷,۴۱۵	۳,۵۷۴	۶,۸۷۱	۲,۱۳۸	۲,۶۹۸	۱,۷۹۹	۰,۹۱۷	۰,۶۹۶	۱۵
۹,۸۵۳	۵,۴۹۴	۸,۰۷۰	۴,۹۴۰	۶,۹۹۹	۳,۵۹۰	۴,۳۰۴	۳,۷۷۵	۱,۴۹۴	۱,۳۹۸	۲۰
۹,۸۵۵	۸,۰۰۳	۹,۷۴۳	۶,۷۵۱	۷,۰۸۵	۴,۸۱۹	۴,۴۲۶	۳,۹۲۸	۱,۷۳۴	۱,۷۰۵	۳۰
۹,۸۵۷	۹,۸۶۵	۹,۷۶۲	۷,۶۶۵	۹,۰۷۲	۵,۷۲۴	۶,۹۶۲	۵,۳۱۰	۲,۷۲۶	۲,۰۰۱	۶۰
۹,۸۶۴	۹,۸۸۰	۹,۷۶۹	۹,۸۵۵	۹,۱۵۴	۶,۱۶۹	۸,۳۷۱	۵,۹۷۷	۲,۹۴۱	۲,۴۴۱	۹۰
۹,۸۶۲	۹,۸۷۴	۹,۷۹۱	۹,۸۵۹	۹,۱۶۲	۶,۹۰۰	۹,۰۰۷	۶,۲۱۷	۴,۹۶۷	۳,۳۲۹	۱۲۰
۹,۸۶۹	۹,۸۷۸	۹,۷۹۳	۹,۸۷۹	۹,۱۷۴	۷,۴۲۰	۹,۰۶۵	۶,۷۹۲	۵,۶۳۷	۳,۶۴۳	۱۵۰



شکل ۲: تغییرات رمق‌کشی با افزایش زمان رنگریزی در دماهای مختلف نخ پلی‌اتیلن ترفتالات یکسره: (الف) تکسچره معمولی و (ب) BSY.

سانتی گراد به ۱۵ دقیقه در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد کاهش یافته است. روند تغییرات رمق کشی نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY با افزایش زمان رنگرزی در دو دمای ۹۰ و ۱۰۰ درجه سانتی گراد نسبت به نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی ناپیکنواخت تر بوده و پراکندگی داده‌ها در آنها بیشتر است؛ اما با افزایش دما این ناپیکنواختی کمتر شده است. رنگرزی نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY در دماهای پایین به علت تفاوت در میزان جذب ماده رنگزا دو جز با جمع شدگی متفاوت، با افزایش زمان رنگرزی، روند ناپیکنواختی نشان داد. زیرا هنگام رنگرزی، جز با جمع شدگی کم (FDY) که دارای ساختار بلورین بیشتر و بی شکل کمتری نسبت به جز نخ با جمع شدگی زیاد (نخ POY) است، جذب ماده رنگزا کمتری دارد. بدین معنا که نفوذ ماده رنگزا به درون آن دشوارتر است؛ بنابراین ماده رنگزا، مناطق بی شکل جز POY را اشغال می کند و جز FDY به صورت لوپ^۱ هایی باشیید رنگی کمتر روی سطح نخ دیده می شوند. در مجموع روند تغییرات میزان رمق کشی با افزایش زمان، در رنگرزی نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY ناپیکنواخت تر از نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی است ولی این اختلاف رمق کشی دو جز تشکیل دهنده نخ BSY از دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد به بعد به دلیل افزایش جذب در جز نخ FDY و مهاجرت بیشتر مواد رنگزا از جز نخ POY، کاهش پیدا می کند. در نتیجه برای دستیابی به رنگرزی یکنواخت نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY، استفاده از دماهای بالا توصیه می گردد.

زمان نیمه رنگرزی یکی از عوامل مناسب سینتیکی است که رفتار رنگرزی را به خوبی نمایان می سازد. نکته قابل توجه این است که بیشترین درصد تغییرات مربوط به نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی در دماهای اولیه و برای نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY در دماهای پایانی است.



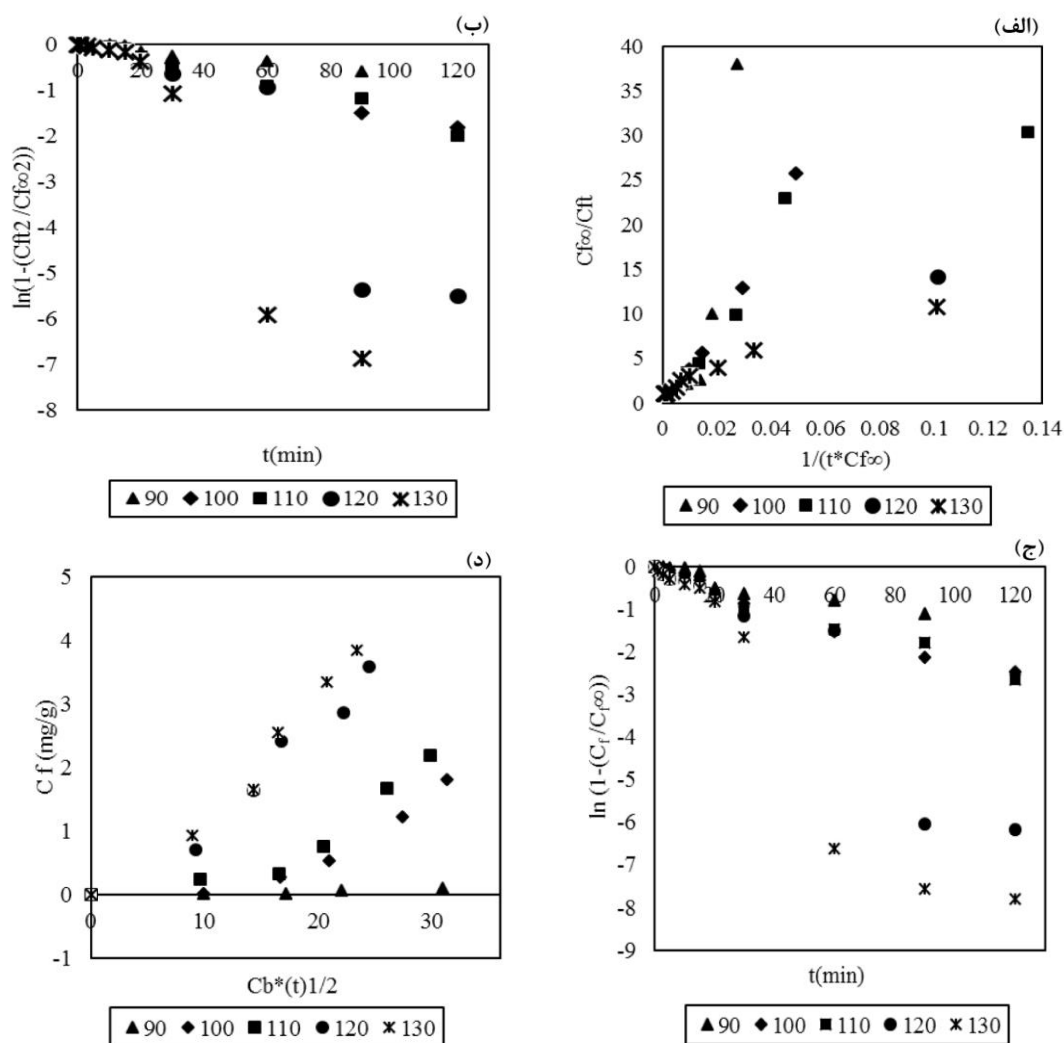
شکل ۳: نمودار تغییرات زمان نیمه رنگرزی با افزایش دمای رنگرزی* نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی و (●) نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY.

همان طور که در شکل ۲ نیز که براساس داده‌های جدول ۱ ترسیم شده است، مشاهده می شود، هر دو نمودار رمق کشی نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی و BSY، با افزایش زمان رنگرزی، میزان رمق کشی افزایش چشمگیری نشان می دهد. البته باید توجه داشت که میزان تغییرات رمق کشی در بازه‌های زمانی مختلف، یکسان نیست و همواره در زمان‌های قبل از حالت اشباع، با افزایش زمان، نمودار با شیب بسیار بیشتری مشاهده می شود و از زمان اشباع به بعد به علت پر شدن فضاهای نفوذ ماده رنگزا، میزان رمق کشی تغییر چندانی نکرده و نمودارها به صورت خط راست و یا شیب بسیار کم مشاهده می شوند که این مورد در دماهای بالاتر از ۱۰۰°C بسیار بیشتر به چشم می خورد. به عبارت دیگر با افزایش دمای حمام رنگرزی، ملاحظه می شود که شیب نمودارها تا قبل از نقطه اشباع به طور کاملاً محسوس افزایش پیدا می کند و با افزایش زمان‌های کوتاه تر حالت اشباع ایجاد شده است. علت این امر افزایش میزان انرژی منتقل شده به حمام رنگرزی و افزایش میزان نفوذ ماده رنگزا به داخل ساختار نخ است. همچنین با افزایش دما، میزان تورم در ساختار نخ بیشتر شده که سبب نفوذ سریع تر ماده رنگزا به ساختار نخ می شود. با مقایسه دو نمودار ملاحظه می شود که در تمامی دماها، نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY در زمان‌های بسیار کوتاه تری نسبت به نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی به حالت اشباع رسیده است و در دماها و زمان‌های یکسان همواره میزان رمق کشی نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY از نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی بیشتر است، البته این اختلاف در دماهای بالاتر به وضوح مشاهده می شود. علت اصلی این رمق کشی بیشتر، ساختار بی شکل تر جزء POY در نخ BSY است که امکان نفوذ بیشتر مواد رنگزا را فراهم می کند. همان طور که ملاحظه می شود، سرعت افزایش رمق کشی بین دمای ۹۰ و ۱۰۰ درجه برای نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY و بین دمای ۱۱۰ و ۱۲۰ درجه برای نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی تغییر محسوسی نموده است. رفتار رمق کشی دمای ۹۰ درجه ی نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY با دماهای بالاتر تفاوت شاخصی دارد. از این رو می توان اذعان نمود، رنگرزی در دمای ۹۰ درجه به دلیل سرعت رنگرزی پایین و میزان رمق کشی کمتر نسبت به سایر دماهای مورد بررسی، نمی تواند دمای مناسبی برای رنگرزی نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY و نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی باشد. منحنی رمق کشی دو دمای ۱۲۰ و ۱۳۰ درجه سانتی گراد برای هر دو نمونه بسیار به هم نزدیک بوده و از روند مشابهی برخوردارند. علی رغم اینکه در نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد رمق کشی بعد از ۵۰ دقیقه به طور محسوس بیشتری از دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد است. زمان رسیدن به نقطه عطف منحنی رمق کشی برای نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY از ۳۰ دقیقه در دمای ۱۲۰ درجه

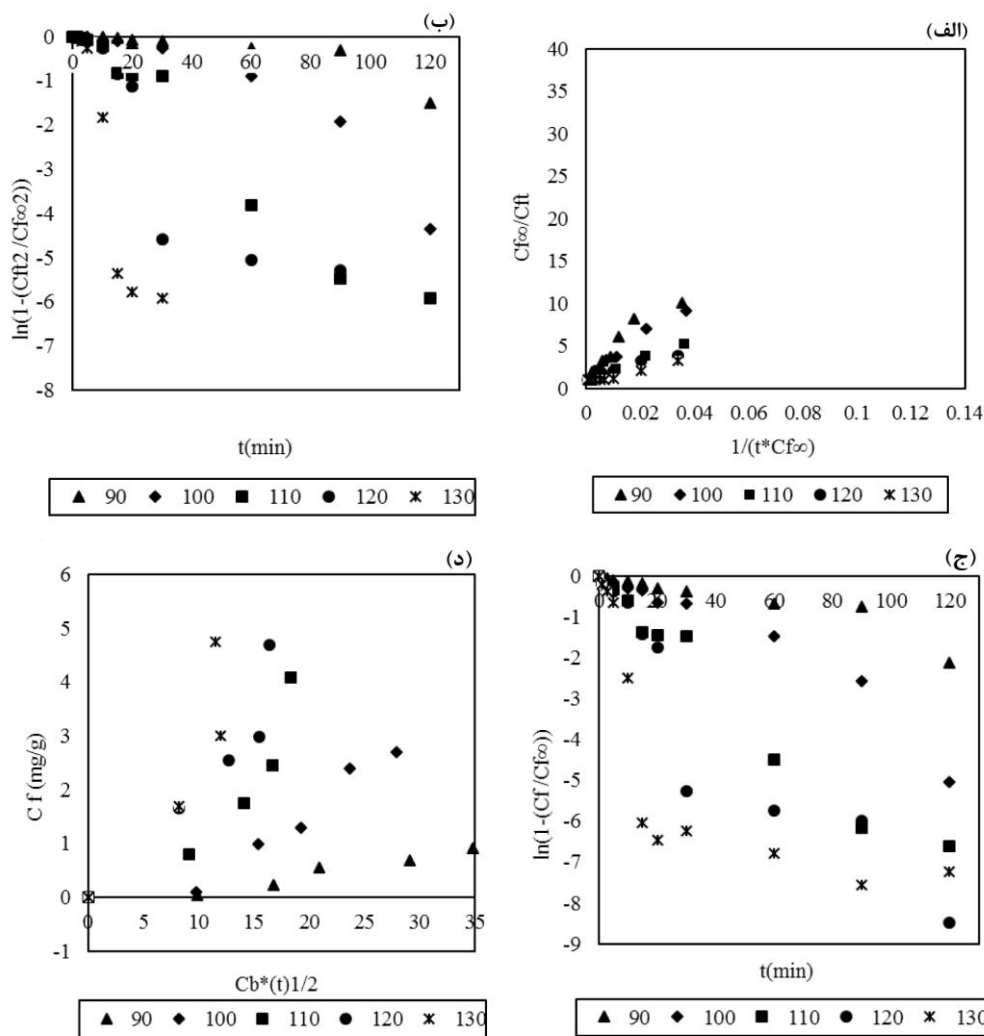
1- Loop

تفاوت در ساختار فیزیکی دو نخ است که چنگتان و همکارانش به خوبی این اختلاف ساختاری را در مقاله خود نشان داده اند [۲۲]. با استفاده از مدل‌های تجربی ویکر استاف، پترسون، سگارا-پوانته و مک گرگور، غلظت‌های حاصل از جذب ماده رنگزا در نخ‌های پلی-اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی و BSY در زمان‌های مختلف و غلظت ماده رنگزا در نخ‌ها در زمان اشباع (غلظت در بی‌نهایت) مورد تحلیل قرار گرفت. با محاسبه شیب بهترین خط راست برازش شده بر نتایج در هر دما، ثابت سینتیک رنگرزی برای هر مدل، برای هر یک از دماها محاسبه گردید. سپس برای بررسی میزان مطابقت هریک از این روابط با نتایج تجربی به دست آمده، رگرسیون خطی از نقاط به دست آمده توسط این روابط صورت گرفت و بهترین مدل با توجه به بالاتر بودن میزان ضرایب رگرسیون R^2 و سایر موارد، انتخاب گردید. در شکل ۴ و ۵ و جداول ۲ و ۳ نتایج سینتیکی بر اساس روش شرح داده شده، ارائه شده است.

در مجموع درصد تغییرات زمان نیمه رنگرزی در دمای رنگرزی بین ۹۰ تا ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد برای نخ پلی‌اتیلن ترفتالات یکسره BSY بیشتر از پلی‌اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی است و منفی بودن درصد تغییرات بیانگر کاهش زمان نیمه رنگرزی با افزایش دما است. میزان رمق‌کشی در زمان نیمه رنگرزی برای نخ پلی‌اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی در دماهای ۱۲۰ و ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد به بیشترین میزان ممکن رسیده و اگر مدت‌زمان فرآیند رنگرزی از اهمیت زیادی برخوردار نباشد، دمای ۱۲۰ درجه نیز در حد دمای ۱۳۰ درجه سانتی-گراد کارایی مناسبی دارد. کاهش زمان نیمه رنگرزی با افزایش دما در هر دو نمونه تقریباً خطی است. در تمامی دماها، زمان نیمه رنگرزی برای نخ پلی‌اتیلن ترفتالات یکسره BSY به مراتب کمتر از نخ پلی‌اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی است که این نشان‌دهنده این است که نفوذ ماده رنگزا به داخل ساختار نخ پلی‌اتیلن ترفتالات یکسره BSY راحت‌تر از نخ پلی‌اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی است و این ناشی از



شکل ۴: نقاط حاصل از پردازش داده‌های رنگرزی (غلظت‌های جذب در زمان t و بی‌نهایت) با مدل‌های تجربی در هر دما برای نخ پلی‌اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی: (الف) ویکر استاف، (ب) سگارا-پوانته، (ج) مک گرگور و (د) پترسون.



شکل ۵: نقاط حاصل از پردازش داده‌های رنگرزی (غلظت‌های جذب در زمان t و بی‌نهایت) با مدل‌های تجربی در هر دما برای نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره (BSY؛ الف) ویکراستاف، ب) سگارا-پوآنته، ج) مک گرگور و د) پترسون.

جدول ۲: مقادیر ثابت سینتیک رنگرزی حاصل از مدل‌های تجربی مختلف با استفاده از داده‌های رنگرزی و ضرایب رگرسیون خطوط راست برازش شده بر نقاط هر یک در دماهای مختلف: الف) نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی و ب) نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY.

(الف)

مک گرگور McGregor		پترسون Patterson		سگارا-پوآنته Cegara-Puente		ویکراستاف Vikerstaff		مدل تجربی
R ²	K	R ²	K	R ²	K	R ²	K	دما (°C)
۰٫۹۱	۰٫۰۱۳۳	۰٫۷۸	۰٫۰۰۲۹	۰٫۹۵	۰٫۰۰۶۴	۰٫۶۵	۰٫۰۰۱	۹۰
۰٫۹۷	۰٫۰۲۲۶	۰٫۷۳	۰٫۰۴۱۳	۰٫۹۸	۰٫۰۱۵۵	۰٫۹۵	۰٫۰۰۲۲	۱۰۰
۰٫۹۶	۰٫۰۲۲۴	۰٫۷۶	۰٫۰۵۵۹	۰٫۶۷	۰٫۰۱۵۳	۰٫۸۶	۰٫۰۰۴۰	۱۱۰
۰٫۹۱	۰٫۰۵۱۷	۰٫۹۴	۰٫۱۳۲۹	۰٫۸۶	۰٫۰۱۵۸	۰٫۹۰	۰٫۰۰۶۶	۱۲۰
۰٫۹۲	۰٫۰۷۵۴	۰٫۹۵	۰٫۱۵۱۸	۰٫۹۰	۰٫۰۷۶۲	۰٫۷۰	۰٫۰۰۸۳	۱۳۰
۰٫۹۳		۰٫۸۳		۰٫۸۷		۰٫۸۱		میانگین

(ب)

مک گرگور McGregor		پترسون Patterson		سگارا-پوانته Cegara-Puente		ویکراستاف Vikerstaff		مدل تجربی
R ²	K	R ²	K	R ²	K	R ²	K	دما (°C)
۰,۸۶	۰,۰۱۳۸	۰,۸۹	۰,۰۲۳۶	۰,۷۲	۰,۰۰۸۳	۰,۸۹	۰,۰۰۳۳	۹۰
۰,۹۳	۰,۰۳۴۸	۰,۸۴	۰,۰۸۴۸	۰,۸۶	۰,۰۲۷۵	۰,۹۸	۰,۰۰۴۲	۱۰۰
۰,۹۷	۰,۰۶۲	۰,۷۹	۰,۱۶۵۲	۰,۹۷	۰,۰۵۳۷	۰,۹۹	۰,۰۱	۱۱۰
۰,۸۷	۰,۰۷۶۵	۰,۸۸	۰,۲۲۹۴	۰,۸۹	۰,۰۶۸۱	۰,۸۸	۰,۰۱۸۵	۱۲۰
۰,۲۹	۰,۰۸۶۲	۰,۷۸	۰,۳۰۴۶	۰,۴۰	۰,۰۷۷۹	۰,۹۶	۰,۰۲۰۳	۱۳۰
۰,۷۸		۰,۸۴		۰,۷۷		۰,۹۴		میانگین

جدول ۳: ضرایب رگرسیون حاصل از بررسی روند خطی نمودار ثابت سرعت با افزایش دما مربوط به هر مدل (نمودار K بر حسب T).

مک گرگور McGregor		پترسون Patterson		سگارا-پوانته Cegara-Puente		ویکراستاف Vikerstaff		مدل
پلی استر BSY	پلی استر معمولی	پلی استر BSY	پلی استر معمولی	پلی استر BSY	پلی استر معمولی	پلی استر BSY	پلی استر معمولی	نمونه‌های مصرفی
۰,۹۷	۰,۸۸	۰,۹۹	۰,۹۵	۰,۹۷	۰,۶۰	۰,۹۴	۰,۹۸	R ²

سینتیکی مطلوب انتخاب گردید. در نتیجه با توجه به این موارد برای تعیین ضرایب نفوذ در دماهای مختلف از رابطه ویکراستاف برای هر دو نمونه استفاده گردیده است. رتبه‌بندی مدل‌ها در انطباق با داده‌های تجربی این پژوهش به ترتیب زیر بوده است:

نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی: سگارا-پوانته > مک گرگور > پترسون ~ ویکراستاف

نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY: سگارا-پوانته > مک گرگور > پترسون > ویکراستاف

انحراف چشمگیر برخی از ضرایب رگرسیون در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد در دو مدل مک گرگور و سگارا-پوانته، به دلیل عدم انطباق قابل قبول مدل سینتیکی مورد استفاده برای رگرزی نخ BSY است.

با استفاده از رابطه سینتیکی انتخاب شده سرعت نفوذ مواد رنگزا به درون ساختار الیاف در سایر نمونه‌های مشابه با چگالی خطی‌های متفاوت و در دماهای رگرزی مختلف، قابل پیش‌بینی خواهد بود. ضریب نفوذ در دماهای مختلف با استفاده از رابطه هیل محاسبه شد و با توجه به اینکه بهترین نتایج در تعیین ثابت سرعت رگرزی در هر دو نمونه مورد مطالعه، رابطه سینتیکی ویکراستاف تعیین شد، مقدار K در رابطه هیل با استفاده از ثابت رابطه سینتیک رگرزی حاصل از این مدل، استفاده شد.

با توجه به شکل ۳ و ۴، مربوط به معادلات سرعت، برای نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی ملاحظه می‌شود که از نظر ثابت سرعت رگرزی دو معادله ویکراستاف و پترسون با نتایج تجربی سازگاری بیشتری دارند. بدین معنا که این دو مدل، افزایش ثابت سرعت با افزایش دما را با مقادیر افزایش پله‌ای بسیار مطلوب‌تری نسبت به دو مدل دیگر نشان می‌دهند. بنابراین یکی دیگر از عوامل مهم در مقایسه نتایج حاصل از مدل‌ها، مقایسه میانگین ضرایب رگرسیون در دماهای مختلف برای هر مدل و ضرایب رگرسیون نمودارهای ثابت سرعت (K) بر حسب دما (T) که در جدول‌های فوق ارائه شده، می‌باشد و با مقایسه دو مدل ویکراستاف و پترسون ملاحظه می‌شود که مدل ویکراستاف و پترسون در وضعیت یکسانی قرار دارند و هر دو رابطه از قابلیت مدل مناسب سینتیکی برخوردارند. در حالی که برای نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY در تمامی مدل‌ها تغییرات ثابت سرعت رگرزی با افزایش دما، افزایش پلکانی داشته است؛ بنابراین تغییرات ثابت سرعت به‌تنهایی عامل مناسبی برای تعیین بهترین مدل در مرحله اول نمی‌باشد. پس با مقایسه میانگین ضرایب رگرسیون خطوط راست برآزش شده بر نقاط هر یک در دماهای مختلف (جدول ۲) و ضرایب رگرسیون حاصل از نمودار ثابت سرعت بر حسب دما، مربوط به هر مدل (جدول ۳)، مدل ویکراستاف به دلیل نزدیکی ضرایب رگرسیون در جدول ۳ و اختلاف زیاد ضریب رگرسیون مدل ویکراستاف با سایر مدل‌ها در جدول ۲، به‌عنوان مدل

جدول ۴: مقادیر ضریب نفوذ محاسبه شده از رابطه هیل با استفاده از ثابت معادله سینتیک رنگرزی حاصل از مدل ویکراستاف.

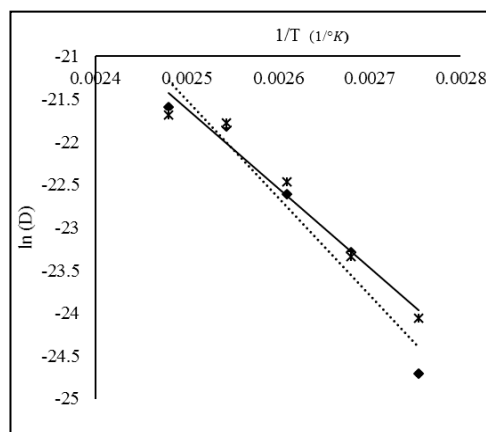
دما (°C)	ضریب نفوذ هیل ($m^2.s^{-1}$)		درصد تغییرات نفوذ	
	معمولی	BSY	معمولی	BSY
۹۰	$1,866 \times 10^{-11}$	$3,55 \times 10^{-11}$	-	-
۱۰۰	$7,654 \times 10^{-11}$	$7,283 \times 10^{-11}$	۳۱۰,۴	۱۰۴,۶
۱۱۰	$1,520 \times 10^{-10}$	$1,755 \times 10^{-10}$	۹۹,۳	۱۴۱
۱۲۰	$3,34 \times 10^{-10}$	$3,466 \times 10^{-10}$	۱۱۷,۶	۹۷,۵
۱۳۰	$4,20 \times 10^{-10}$	$3,832 \times 10^{-10}$	۲۷,۰۳	۱۰,۵

کمتر شود، مسلماً مقادیر ثابت سرعت از مقادیر به دست آمده کمتر شده و در همه دماها ضریب نفوذ نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی کمتر از BSY می باشد.

برای محاسبه انرژی فعال سازی نمودار $\ln(D)$ بر حسب $1/T$ را رسم کرده، انرژی فعال سازی وابستگی ضریب نفوذ با دماهای رنگرزی را بیان می کند؛ و میزان ممانعت برای نفوذ ماده رنگزا به ساختار مولکولی نخ را نشان می دهد. شیب نمودار حاصل برابر با $-E/R$ می باشد که مقدار R در آن برابر با $8,314$ بوده و انرژی فعال سازی از این طریق محاسبه می گردد.

مقدار انرژی فعال سازی برای نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی، $94,4 \text{ KJ/mol}$ و برای نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY، $77,2 \text{ KJ/mol}$ می باشد و بیانگر این است که در دماهای بالا کمترین میزان ممانعت برای نفوذ ماده رنگزا وجود داشته است؛ بنابراین دماهای ۹۰ و ۱۰۰ درجه، دمای مناسبی برای رنگرزی این دو نخ نمی باشد و بهترین دما، دماهای بیش از ۱۱۰ درجه سانتیگراد است. همچنین میزان انرژی فعال سازی برای نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی به مراتب بیشتر از نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY می باشد که به دلیل آرایش یافتگی و سختی نفوذ بیشتر نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی است. هرچقدر ساختار پلیمری یک نخ بلورینگی بیشتری داشته باشد ساختار نخ سخت تر خواهد بود و در این شرایط، به طور طبیعی، نفوذ مایعات به داخل ساختار دشوارتر است و همین موضوع سبب شده است تا انرژی فعال سازی نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی مقدار قابل ملاحظه ای بیشتر از نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY شود. این نتیجه نیز گواه دیگری بر رنگرزی سهل تر و اقتصادی تر نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY نسبت به نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی است.

با توجه به جدول ۴ ملاحظه می شود که با افزایش دمای رنگرزی در هر دو نمونه ضریب نفوذ هیل نیز افزایش یافته است. بر طبق مشاهدات، مقادیر ضریب نفوذ نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY از $3,559 \times 10^{-11}$ در دمای ۹۰ درجه به $38,3 \times 10^{-11}$ در دمای ۱۳۰ درجه تغییر می یابد؛ به عبارت دیگر با افزایش دما، ماده رنگزای دیسپرس راحت تر به درون نخ نفوذ کرده است. درصد تغییرات نفوذ از دمای ۹۰ تا ۱۲۰ درجه کاملاً فاحش می باشد. درصد تغییرات ضرایب نفوذ از دمای ۹۰ تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد، ۱۰۴,۶ درصد و از ۱۰۰ تا ۱۱۰ درجه سانتیگراد، ۱۴۱ درصد و از ۱۱۰ تا ۱۲۰ درجه سانتیگراد، ۹۷,۵ درصد و از ۱۲۰ تا ۱۳۰ درجه سانتیگراد، ۱۰,۵ درصد می باشد. افزایش ۱۴۱ درصدی تغییرات ضریب نفوذ از دمای ۹۰ به ۱۱۰ درجه سانتیگراد حکایت از اهمیت دمای زیاد (بالتر از دمای جوش) در رنگرزی نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY است که این به دلیل امکان تورم بیشتر در ساختار فیلامنت های تشکیل دهنده نخ و سهولت نفوذ بیشتر مواد رنگزا به درون نخ ها است. روند درصد تغییرات نفوذ برای نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی بین دماهای مختلف، متفاوت است که اوج درصد تغییرات مربوط به دمای ۹۰ به ۱۰۰ درجه سانتیگراد است. نکته قابل توجه این است که برخلاف انتظار، میزان ضریب نفوذ نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY در تمامی دماهای مشابه از نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی بیشتر نمی باشد که علت اصلی آن تفاوت چشمگیر در قطر تک فیلامنت های دو نمونه می باشد؛ بنابراین بهتر است برای مقایسه دقیق تر سینتیک رنگرزی این دو نخ، از نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی باظرافتی تقریباً مشابه نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY استفاده شود. علت روند تناوبی میزان ضریب نفوذ نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY نسبت به نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی این است که اگر قطر نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی



شکل ۶: نمودار $\ln(D)$ بر حسب $1/T$ (◆) نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی و (*) نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY.

نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد و برای نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد به دست آمد. همچنین در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد این میزان برای نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی برابر با ۲۱۰۰ ثانیه و برای نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY برابر با ۱۶۸۰ ثانیه می باشد که اختلاف زیادی با دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به بعد وجود دارد و برای دماهای بالا در زمان های کوتاه جذب اتفاق افتاده است. در هر دو نمونه نخ مورد مطالعه، تغییرات ثابت سرعت با افزایش دما بر اساس رابطه ویکراستاف از دقت بیشتری نسبت به سایر روابط برخوردار بود. با افزایش دمای رنگرزی، ضریب نفوذ محاسبه شده از رابطه هیل نیز افزایش مورد انتظار را به خوبی نشان داد. به عبارت دیگر با افزایش دما، ماده رنگزای دیسپرس راحت تر به درون نخ نفوذ کرده است. با مقایسه رفتار رنگرزی دو نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی و BSY ملاحظه می شود که به دلیل امکان رنگرزی نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY در دماهای پایین تر و زمان های کوتاه تر، رنگرزی این نخ نسبت به نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی از نظر اقتصادی مقرون به صرفه تر است.

۴- نتیجه گیری

در این مقاله نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره فیلامنتی معمولی و پلی اتیلن ترفتالات یکسره فیلامنتی با جمع شدگی متفاوت (BSY) از نوع اینترلیس، در دماها و زمان های مختلف مورد عملیات رنگرزی قرار گرفت. با توجه به میزان رمق کشی و با استفاده از روابط تجربی ویکراستاف، پترسون، مک گرگور و سگارا-پوانته، ثابت سرعت رنگرزی، محاسبه و سپس با تعیین بهترین رابطه که با نتایج تجربی این کار مطابقت بهتری نشان داده است، ضریب نفوذ و انرژی فعال سازی محاسبه و رفتار رنگرزی مورد بحث و بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده می توان نتیجه گیری کلی زیر را بیان نمود: در هر دو نمونه با افزایش دما و زمان رنگرزی، میزان رمق کشی افزایش می یابد. دماهای ۱۲۰ و ۱۳۰ درجه سانتی گراد برای نخ پلی اتیلن ترفتالات تکسچره معمولی و دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد برای نخ پلی اتیلن ترفتالات یکسره BSY شرایط متفاوتی در میزان جذب مواد رنگزا نسبت به سایر دماها ایجاد نموده است. در هر دو نمونه با افزایش دمای رنگرزی، برای زمان نیمه رنگرزی روند کاهشی تقریباً خطی مشاهده گردید. به طوری که در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد، زمان نیمه رنگرزی تقریباً نصف زمان نیمه رنگرزی برای

۵- مراجع

1. M. A. Tavanaie, H. Haddadi, Fibers engineering; Vol. 1: polymer blend fibers, Sharh Publication, Tehran, 2012.
2. A. Carmichael, Man-made fibers continue to grow The article is based on Carmichael's presentation given at the 2014 Textile World Innovation Forum, <http://www.textileworld.com>, last visited (7/2/2016).
3. Market potential for PET bi-shrinkage yarns in Asia, <http://www.indiantextilejournal.com>, last visited (3/8/2016).
4. X. Yuan, Y. Enlong, and T. Chengtan, Process structure and properties of bi shrinkage yarns spun by one-step spinning process, *Adv. Mater. Res.* 239-242 (2011), 384-387.
5. N. Wang, J. Zhang, K. Lai, and R. Sun, Theoretic analysis on the manufacture of blended yarn by one spinneret. *Fiber. Polym.* 8(2007), 284-288.
6. P. Shyam Sundar, H. Prabhu K. and N. Karthikeyan, New high-speed concept for making bi-shrinkage yarns. *Indian Text. J.* 117 (2007), 150-159.
7. New high-speed concept for making bi-shrinkage yarns, <http://www.indiantextilejournal.com>, last visited (3/8/2016).

8. T. Chengtan, X. Yuan, Y. Zhiyong, and C. Jianyong, Effect of heat treatment on structure and properties of PET BSY. *J. Text. Res.* 31(2010), 15-18.
9. H. Tavanai, M. Morshed, and A. Moghaddam, Production of high bulk polyester filament yarn. *J. Text. I.* 104(2013), 1-6.
۱۰. م. دودانگه، ک. قرنجیگ، م. محمدیان، م. صادقی کیاخانی، سنتز، شناسایی و بررسی خواص ماده رنگرزی دیسپرس جدید بر پایه آزو با قابلیت حذف شدن در محیط قلیایی، بر روی الیاف پلی استر رنگرزی شده. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، (۱۳۹۱)، ۶، ۵۱-۵۸.
۱۱. م. حسین نژاد، ک. قرنجیگ، س. مرادیان، سنتز و کاربرد یک ماده رنگرزی دیسپرس جدید بر پایه ایندولین بر روی الیاف پلی استر. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، (۱۳۹۲)، ۷، ۶۸-۶۱.
12. A. Mohammadi, M. Tahavor and Z. Dehghan, Dyeing properties of some new disperse dyes containing piperazine moiety. *Prog. Color Colorants Coat.* 8 (2015), 197-206.
۱۳. م. صفی، بررسی رفتار رنگرزی الیاف نایلون ۶ با مواد رنگرزی اسیدی. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، (۱۳۹۰)، ۵، ۱۰۳-۹۵.
۱۴. م. ع. توانایی، م. صفی، م. رضایی منش، مطالعه رفتار رنگرزی الیاف پلی پروپیلن اصلاح شده به روش تولید الیاف آمیخته پلیمری بخش دوم: مطالعه سینتیک رنگرزی با ماده رنگرزی دیسپرس انتخابی. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، (۱۳۹۲)، ۷، ۱۷۲-۱۶۵.
15. R. H. Peters, *Textile Chemistry: The physical chemistry of dyeing*, Elsevier Publishing Company, 1963.
16. T. Vickerstaff, *The Physical Chemistry of dyeing*, Oliver and Boyd, London, 1954.
17. J. Cegarra, P. Puente, J. Valldeperas, *The dyeing of textile materials*, The Textile Institute, 1993.
18. D. Patterson, R. P. Sheldon, *The dyeing of polyester fibres with disperse dyes; Mechanism and kinetics of the process for purified dyes*. *Trans. Faraday Soc.* 55(1959), 1254-1264.
19. McGregor, R. H. Peters, C. R. Ramachandran, *The diffusion of disperse dyes in polymer films*. *J. Soc. Dyer. Color.* 84(1968), 9-20.
20. A. Ujhelyiova, E. Bolhova, J. Orakinova, *Kinetics of dyeing process of blend polyporopylene/ polyester fiber with disperse dye*. *Dyes Pigm.* 72(2007), 212-216.
21. J. Alan, *The theory of coloration of textiles*. 2nd ed. West Yorkshire: Society of Dyers and Colourists; 1989. 396-400.
22. T. Chengtan, X. Yuan, Y. Zhiyong, C. Jianyong, Effect of heat treatment on structure and properties of PET BSY. *J. Text. Res.* 31(2010), 15-18.