

مطالعه سینتیکی اثر فنل در رنگرزی الیاف اکریلیک با رنگزاهای بازیگ

مهدی نوری^۱، نرگس محبوبی^۲، مریم علیزاده^۲

۱- عضو هیئت علمی و استادیار گروه نساجی، دانشکده فنی دانشگاه گیلان

۲- دانش آموخته گروه نساجی، دانشکده فنی دانشگاه گیلان

چکیده

تاثیر فنل در رنگرزی الیاف اکریلیک با رنگزاهای بازیگ مورد بررسی قرار گرفته است. به این منظور الیاف اکریلیک با دو رنگزای بازیگ به همراه فنل در دماهای مختلف رنگرزی شده است و با اندازه گیری های اسپکتروفوتومتری ثابت سرعت جذب رنگزا (K)، زمان نیمه رنگرزی ($t_{1/2}$)، نسبتی از ضریب نفوذ (D/t^2) و انرژی اکتیواسیون برای ضریب نفوذ (E) اندازه گیری شده اند. وجود فنل در حمام رنگرزی باعث افزایش سرعت جذب و ضریب نفوذ رنگزا و کاهش انرژی اکتیواسیون و زمان نیمه رنگرزی گشته است. نتایج بدست آمده با توجه به نظریات موجود توجیه شده است.

لغات کلیدی: الیاف اکریلیک، رنگزای بازیگ، فنل، سینتیک رنگرزی

مقدمه

مکانیزم رنگرزی الیاف اکریلیک توسط رنگزاهای بازیگ بصورت یک فرآیند تعویض یون شناخته شده است که در آن مرحله تعیین کننده سرعت رنگرزی جذب رنگزا روی سطح الیاف و نفوذ رنگزا از سطح به داخل توده الیاف شناخته شده است [۱]. نفوذ رنگزای بازیگ بداخل الیاف اکریلیک وابستگی شدیدی به دمای رنگرزی دارد. در دماهای کمتر از دمای تبدیل شیشه‌ای (T_g)، نفوذ رنگزا بداخل الیاف به سختی صورت می‌گیرد اما در دماهای بالاتر از دمای تبدیل شیشه‌ای بدلیل افزایش تحرک زنجیرهای پلیمری و افزایش حجم آزاد (free volume) پلیمر، نفوذ رنگزا بداخل الیاف اکریلیک بسادگی و با سرعت بالایی امکان پذیر می‌گردد [۲].

تاثیر مواد شیمیایی متفاوت بر روی الیاف اکریلیک توسط محققین بررسی شده است [۲-۶]. برای مثال تغییر و کاهش در دمای تبدیل شیشه‌ای الیاف اکریلیک در اثر حضور آنیلین، فنل، ارتو فنیل فنل و بنزین الکل گزارش شده است [۲]. اینگاملز [۷] و پادیه [۵] تاثیر فنل در رنگرزی الیاف اکریلیک توسط مواد رنگزای دیسپرس، و بورکینشاو [۳] رنگرزی الیاف اکریلیک در حضور ارتو فنیل فنل با رنگزاهای بازیگ را بررسی کرده‌اند. رنگرزی الیاف اکریلیک در حضور حلالها نیز توسط دافی و همکاران [۸] بررسی شده است. تمامی این محققین کاهش دمای تبدیل شیشه‌ای و افزایش سرعت جذب رنگزا، در رنگرزی الیاف اکریلیک و در حضور این مواد را گزارش کرده‌اند. در مقاله حاضر تاثیر فنل بعنوان کریر و کاهش دهنده دمای تبدیل شیشه‌ای بر روی برخی از پارامترهای سینتیکی رنگرزی الیاف اکریلیک توسط مواد رنگزای بازیگ بررسی شده است و نتایج با مقایسه ثابت سرعت رنگرزی و ضریب نفوذ و انرژی اکتیواسیون به هنگام حضور و عدم حضور فنل گزارش شده است و از آنجا امکان رنگرزی الیاف اکریلیک در دماهای پایین‌تر نتیجه‌گیری شده است.

تجربیات

مواد

الیاف مورد بررسی تولید شرکت پلی‌اکریل اصفهان می‌باشند که بصورت نخ ریسیده استفاده شده‌اند. مواد رنگزای بازیگ Maxilon Red M-RL (C.I. Basic Red 51) و Maxilon Blue M-2G (C.I. Basic Blue 124) از شرکت سیبا تهیه شده‌اند. سایر مواد شیمیایی از درجه آزمایشگاهی بوده‌اند.

رنگرزی

نخها قبل از رنگرزی در دمای ۷۰°C با ۰/۵ g/lit شوینده نانیونیک و ۱ cc/lit آمونیاک بمدت ۱۵ دقیقه شسته شده‌اند و سپس با آب فراوان آب‌کشی شده‌اند و در دمای ۵۰°C خشک شده‌اند. سپس نخها بصورت کلافهای ۲ گرمی توزین شده و در رنگرزی استفاده شده‌اند.

رنگرزی در داخل بالن دو دهانه مجهز به همزن مغناطیسی و مبرد انجام شده‌است. به این ترتیب که ابتدا در داخل بالن آب مقطر و رنگزا و اسیداستیک و در صورت لزوم مقدار معینی از محلول فنل ۵۰ درصد اضافه شده‌است. مقدار آب مورد استفاده ۴۰ برابر وزن الیاف (۸۰°C برای ۲ گرم از الیاف)، رنگزا ۲٪ وزن کالا (۰/۵ g/lit)، اسیداستیک ۹۸٪/۵cc/lit و فنل ۱۰g/lit بوده‌است. پس از تنظیم دمای داخل بالن به دمای مورد نظر (۶۵، ۷۵، ۸۵ و ۹۵°C) نخهای اکریلیکی به داخل بالن اضافه شده‌اند و رنگرزی به مدت زمان لازم ادامه یافته‌است. در طول رنگرزی در زمانهای مورد مطالعه ۰/۲ تا ۱°C از محلول داخل بالن جهت تعیین غلظت رنگزا خارج شده‌است.

اندازه‌گیری غلظت رنگزا

جهت اندازه‌گیری غلظت رنگزا از دستگاه اسپکتروفتومتر cintra 10 uv-vis استفاده شده‌است. ابتدا اندازه‌گیریهای اسپکتروفتومتری بر روی محلولهای با غلظتهای متفاوت انجام شده‌است تا خط کالیبراسیون برای رنگزای آبی در طول موج ۶۲۴ و برای رنگزای قرمز در طول موج ۵۲۴ nm بدست آید و سپس جذب محلولهای خارج شده از حمامهای رنگرزی در طول موجهای ذکر شده و در نهایت غلظت رنگزا در داخل محلولها بدست آمده‌است.

نتایج و بحث

مطالعه سرعت رنگرزی

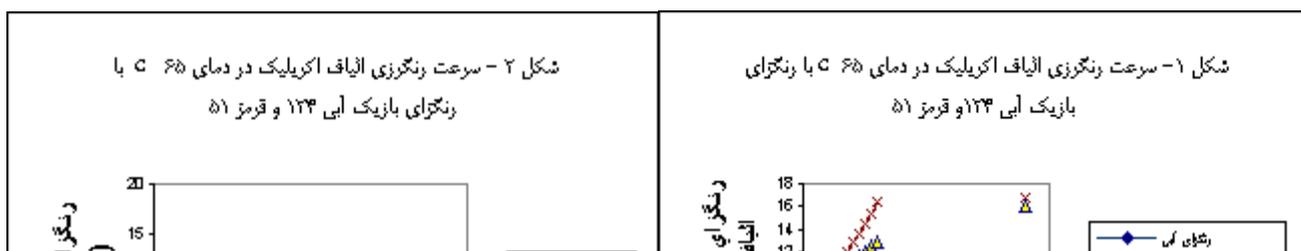
مطالعه سرعت جذب مواد رنگزا در دمای ثابت، اطلاعاتی را راجع به سینتیک رنگرزی آشکار خواهد نمود. به این منظور سرعت جذب دو رنگزای بازیک در دماهای ۶۵، ۷۵، ۸۵ و ۹۵ درجه سانتیگراد در شرایط متداول رنگرزی و در حضور فنل بعنوان نفوذدهنده رنگزا مطالعه گردیده‌است و نتایج بدست‌آمده در شکل های ۱ الی ۴ نشان داده شده‌است. ثابت سرعت رنگرزی (K) از رسم C_t (رنگزای جذب شده روی الیاف در زمان t) در مقابل جذر زمان مطابق رابطه زیر بدست آمده‌است:

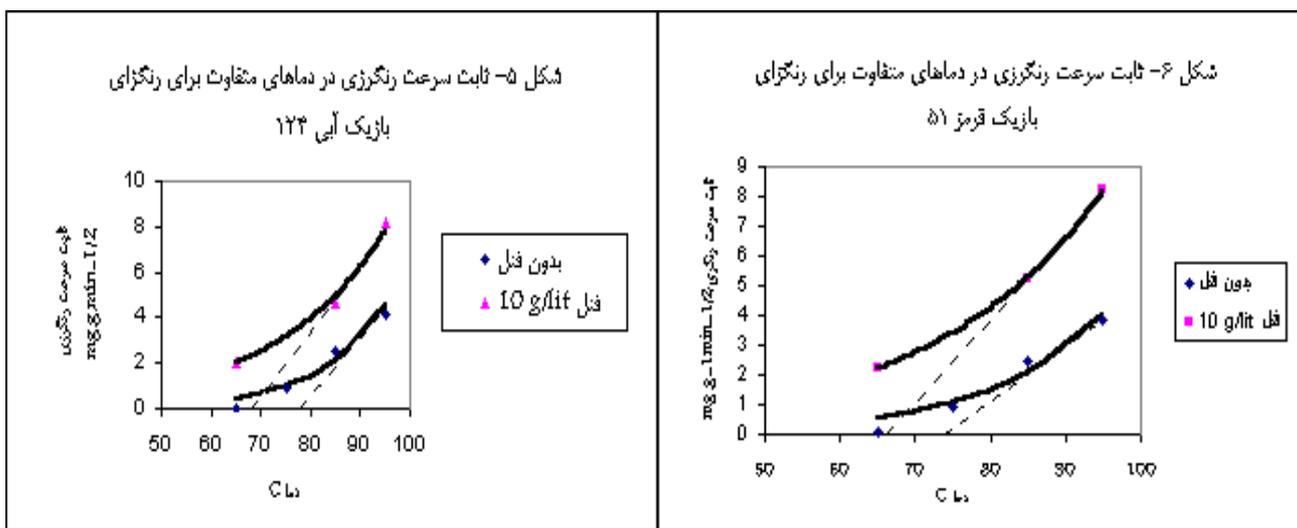
$$C_t = kt^{1/2}$$

و در جدول ۱ مقادیر ثابت سرعت بدست‌آمده از نتایج رنگرزی در دماهای مختلف به همراه زمان نیمه رنگرزی ($t_{1/2}$) که آن نیز معیاری از سرعت رنگرزی و نفوذ رنگزا بداخل الیاف می‌باشد درج شده‌است.

نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد که با افزایش دمای رنگرزی ثابت سرعت رنگرزی افزایش چشمگیری نشان می‌دهد که قابل پیش‌بینی بوده و مطابق با گزارشات موجود در مقالات می‌باشد [۳] اما بررسی بیشتر اعداد ثابت سرعت ارائه شده در جدول ۱ نشانگر وابستگی شدید ثابت سرعت جذب رنگزا به دما و وجود فنل در حمام رنگرزی می‌باشد. برای بررسی بیشتر این موضوع در شکل های ۵ و ۶ مقادیر ثابت سرعت جذب رنگزا در مقابل دما در حضور و بدون حضور فنل رسم شده‌است.

شکلهای ۵ و ۶ نشان می‌دهند که در اثر وجود فنل در حمام رنگرزی، ثابت سرعت جذب افزایش می‌یابد اما برای هر دو مورد دمای معینی برای افزایش ناگهانی سرعت رنگرزی وجود دارد که تحت عنوان دمای تبدیل رنگرزی (T_d) شناخته شده‌است [۳]. با توجه به وابستگی تحرک زنجیرهای پلیمری و مقدار حجم آزاد توده پلیمری الیاف به دما [۲] T_d دمایی خواهد بود که در آن تحرک زنجیرهای پلیمری در حدی است که رنگزا می‌تواند به راحتی به داخل الیاف نفوذ نماید. در واقع T_d می‌تواند معیاری از دمای تبدیل شیشه‌ای (T_g) الیاف نیز باشد [۳]. برای محاسبه T_d می‌توان از رسم مماسی بر منحنی و تعیین محل برخورد این مماس با محور دما همانگونه که در شکل ۵ و ۶ نشان داده شده‌است استفاده نمود. مقادیر T_d استخراج شده برای دو رنگزای آبی و قرمز در جدول ۱ درج شده‌است.





اعداد جدول ۱ نشان می‌دهد که مقادیر T_d از طرفی وابسته به نوع رنگزا بوده و از طرف دیگر وجود مواد نفوذدهنده نظیر فنل در حمام رنگرزی می‌توانند در حد قابل توجهی دمای تبدیل رنگرزی را کاهش دهند. کاهش دمای تبدیل رنگرزی توسط ترکیباتی نظیر ارتو فنیل فنل توسط محققین دیگر نیز گزارش شده است. کیم و بورکینشاو [۳] کاهش نزدیک به 5°C را در اثر وجود 2 g/lit ارتو فنیل فنل گزارش کرده‌اند. پارامتر حلالیت الیاف اکریلیک در مقالات ۵۳ و $65\text{ J}^{0.5}\cdot\text{cm}^{-1.5}$ و پارامتر حلالیت فنل $6.7/7\text{ J}^{0.5}\cdot\text{cm}^{-1.5}$ [۵۲]، نزدیک بودن پارامتر حلالیت یک حلال با یک پلیمر نشانگر امکان

حلالیت آن پلیمر در حلال می‌باشد. بنابراین فنل را می‌توان ترکیبی دانست که می‌تواند باعث تورم در الیاف اکریلیک شود و در واقع می‌توان آنرا یک نرم‌کننده (Plasticizer) برای الیاف اکریلیک دانست از این رو کاهش دمای تبدیل شیشه‌ای و یا دمای تبدیل رنگرزی در الیاف اکریلیک در اثر حضور فنل را می‌توان به مشابه بودن پارامتر حلالیت فنل و اکریلیک نسبت داد. کاهش دمای تبدیل شیشه‌ای الیاف اکریلان در اثر محلول ۱ mol/lit، از فنل ۱۰ c گزارش شده است [۲].

ضریب نفوذ رنگزا بداخل الیاف اکریلیک

روشها و معادلات متفاوتی برای محاسبه ضریب نفوذ مواد رنگزا بداخل الیاف مورد بحث قرار گرفته است [۹ و ۲۰] اما برای سادگی و موارد مقایسه ای استفاده از معادلاتی که توسط کرانک [۹] ارائه شده است و در مراحل اولیه رنگرزی صادق است متداول می‌باشد روش ارائه شده توسط کرانک در معادله ۱ نشان داده شده است که در آن مقدار رنگزای جذب شده در زمان t به مقدار رنگزای جذب شده در حالت تعادل و D و r بترتیب ضریب نفوذ رنگزا و شعاع لیف می‌باشند. در این مقاله بدون محاسبه و در نظر گرفتن شعاع لیف مورد رنگرزی مقدار D/r^2 از مقادیر جذب در ۱۵ دقیقه اول رنگرزی به روش رگراسیون و از طریق رسم $(C_t/C_{inf})^2$ در مقابل t بدست آمده است.

$$C_t/C_{inf} = 4[Dt/\pi r^2]^{1/2} \quad \text{معادله ۱}$$

جدول ۱ - مقادیر زمان نیمه رنگرزی، ثابت سرعت، ضریب نفوذ و انرژی اکتیواسیون در رنگرزی الیاف اکریلیک توسط رنگزای بازیک آبی ۱۲۴ و قرمز ۵۱

دما °C	رنگزا	فنل (g/lit)	زمان نیمه رنگرزی t1/2 (min)	ثابت سرعت k ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)	T_d °C	D/r^2 (min^{-1}) $\times 10^5$	انرژی اکتیواسیون E_a ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
۶۵	آبی ۱۲۴	---	۳۰	۰/۰۲۵	۷۸	۸	۱۸۳
۷۵	آبی ۱۲۴	---	۳۰	۰/۹۳۳۳		۱۰	
۸۵	آبی ۱۲۴	---	۲۵	۲/۵۰۵۵		۹۰	
۹۵	آبی ۱۲۴	---	۲۵	۴/۱۲۲۲		۱۵۲۰	
۶۵	آبی ۱۲۴	۱۰	۵	۲/۰۵۶۶۶	۶۸	۲۵۰	۹۵/۴۶
۸۵	آبی ۱۲۴	۱۰	۴	۴/۶۲۱۲		۵۰۰	
۹۵	آبی ۱۲۴	۱۰	۱	۸/۲۱۲۲		۵۶۰۰	

دما °C	رنگزا	فنل (g/lit)	زمان نیمه رنگرزی t1/2 (min)	ثابت سرعت k ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)	T_d °C	D/r^2 (min^{-1}) $\times 10^5$	انرژی اکتیواسیون E_a ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
۶۵	قرمز ۵۱	----	۲۵	۰/۰۴۵۵۴	۷۴	۸	۱۶۳
۷۵	قرمز ۵۱	----	۱۰	۰/۹۶		۴۰	
۸۵	قرمز ۵۱	----	۱۵	۲/۴۵۸۱		۲۲۰	
۹۵	قرمز ۵۱	----	۸	۳/۸۱۴۹		۸۷۰	
۶۵	قرمز ۵۱	۱۰	۱۸	۲/۲۲۳۶	۶۶	۳۱۰	۹۰/۱۴
۸۵	قرمز ۵۱	۱۰	۳	۵/۲۱۵		۱۴۰۰	
۹۵	قرمز ۵۱	۱۰	۱	۸۰۲۶۶۳		۴۵۹۰	

مقادیر D/r^2 بدست آمده برای رنگرزی در دماهای مختلف و در اثر وجود فنل در جدول ۱ درج شده است. ضریب نفوذهای محاسبه شده نیز نشان دهنده افزایش سریع ضریب نفوذ در اثر افزایش دما می‌باشد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که در اثر وجود فنل ضریب نفوذ افزایش قابل توجهی نشان می‌دهد. تاثیر دما بر ضریب نفوذ رنگزا را می‌توان بصورت کمی از طریق

محاسبه انرژی اکتیواسیون ضریب نفوذ بیان نمود. مقادیر انرژی اکتیواسیون از طریق معادله ۲ که به معادله آرنیوس معروف است بدست آمده است و در جدول ۱ درج شده است. نتایج نشان می‌دهد که در اثر وجود ۱۰ g/lit فنل در حمام رنگرزی انرژی اکتیواسیون برای رنگزای آبی از 183 KJ.mol^{-1} به $95/46 \text{ KJ.mol}^{-1}$ کاهش می‌یابد. کمتر شدن انرژی اکتیواسیون در واقع ساده‌تر بودن نفوذ رنگزا بداخل الیاف و امکان رنگرزی عملی الیاف در دماهای پایینتر را نشان می‌دهد. انرژی اکتیواسیون رنگرزی الیاف اکریلان توسط مواد رنگزای بازیگ 251 KJ.mol^{-1} گزارش شده است [۲] که تفاوت آن با مقدار ارائه شده در این مقاله می‌تواند به متفاوت بودن روش محاسبه و یا تفاوت در نوع الیاف اکریلیک مورد استفاده مرتبط باشد.

$$D = D_0 e^{-E/RT} \quad \text{معادله ۲} \quad (E \text{ انرژی اکتیواسیون، } R \text{ ثابت گازها، } T \text{ دمای مطلق})$$

نتیجه‌گیری

وجود فنل در حمام رنگرزی الیاف اکریلیک توسط مواد رنگزای بازیگ ثابت سرعت رنگرزی (k)، زمان نیمه جذب رنگزا ($t_{1/2}$)، ضریب نفوذ رنگزا (D) و انرژی اکتیواسیون ضریب نفوذ را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بطوریکه در اثر وجود فنل، سرعت رنگرزی افزایش قابل ملاحظه‌ای خواهد داشت بگونه‌ایکه در دمای ۸۵ C طی ۱۰ دقیقه اول رنگرزی تقریباً قسمت اعظم مواد رنگزا جذب الیاف خواهند شد. ضریب نفوذ نیز در اثر وجود فنل افزایش چشمگیری دارد و با افزایش ضریب نفوذ رنگزا بداخل الیاف امکان رنگرزی الیاف اکریلیک در دماهای پایینتر از جوش امکان‌پذیر می‌گردد، که کاهش انرژی اکتیواسیون ضریب نفوذ نیز نشانگر همین مطلب است. افزایش سرعت رنگرزی و ضریب نفوذ رنگزا با توجه به نزدیک‌بودن پارامتر حلالیت فنل و الیاف اکریلیک را می‌توان به تأثیر فنل بر روی دمای تبدیل شیشه‌ای الیاف اکریلیک نسبت داد بطوریکه مطابق اندازه‌گیری انجام‌شده در اثر وجود فنل در حمام رنگرزی، دمای تبدیل رنگرزی که می‌تواند معیاری از دمای تبدیل شیشه‌ای الیاف اکریلیک باشد به میزان حدود 10°C کاهش نشان می‌دهد.

مراجع

- 1-D. M. Nunn, "The Dyeing of Synthetic Polymer and Acetate Fibers", 1979, Dyer Company Publications
- 2- A. Johnson, "The Theory of Coloration of Textiles", 2nd Edition, 1989, Society Of Dyers and Colorists
- 3- J. P. Kim, S. M. Burkinshaw, "The Effect of O-Phenyl Phenol on the Dyeing of an Acrylic fiber with basic Dyes", J. of Appl. Polym. Sci., 1993, vol49, P 1647-1652
- 4-Z. G. Arieh, W. C. Ingamells, J.S.D.C., 1974, 90, P12
- 5-M.R Padhye, V. Joseph, "Effect of Solvent Pretreatment on Disperse Dyes", Indian Textile J., 1985, 96, No1, P97-101
- 6-H. Wang, "Influence of fiber structure on the adsorption of basic dyes by acrilan ", J.S.D.C. 1982, 98, No 12, P432-436
- 7-W.C. Ingamells, R. H. Peters and S Thronton, "The Mechanism of Carrier Dyeing", J. of Appl. Polym. Sci., 1973, Vol 17, P3737-3746
- 8- E. A. Duffy, E. S. Olson, "Solvent dyeing of Acrylic Fiber", J. of Appl. Polym. Sci., 1972, vol 16, P 1539-1564
- 9-Y. Yang, H. Browns, S. Li, "Some Sorption Characteristics of Poly (Trimethylene

Terephthalate) with Disperse Dyes, J. of Appl. Polym. Sci. 2002, Vol 86, P 223-229