

# پیشرفت‌های صورت گرفته در عرصه رنگزاهای راکتیو

ترجمه: آزاده موحد

(VS)، مونوکلروتری آزین (MCT) و مونوفلوروتری آزین (MFT) هستند (شکل ۱).

اگرچه رنگزاهای راکتیو در آلمان و آزمایشگاه‌های کمپانی هوخست (Hoechst AG) ابداع شده‌اند اما نخستین رنگزای راکتیو که وارد بازار شده رنگزاهای بر پایه دی کلروتری آزین (DCT) بوده که کمپانی انگلیسی ICI و در دهه ۱۹۵۰ آن را عرضه کرده بود. البته امروزه این رنگزها به دلیل حساسیت بالایشان طرفدار چندانی در بازار ندارند.

از سوی دیگر رنگزاهای وینیل سولفون که در ابتدا با نام تجاری Remazol و توسط کمپانی هوخست عرضه می‌شدند، همچنان به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. رنگزاهای راکتیو دو عاملی که حداقل دارای دو گروه عامل می‌باشند، بسیار پرطرفدار هستند. در این رنگزها به دلیل افزایش احتمال واکنش میان رنگزا و لیف از نظر آماری، تثبیت بهتری حاصل می‌شود. امروزه رنگزاهای راکتیو دو عاملی VS/Vs به طور خاص از محبوبیت بسیار بالایی برخوردارند و بخشی از سبد سهام تقریباً تمام تامین کنندگان به شمار می‌روند. مهم‌ترین رنگزای موجود در بازار راکتیو بلک ۵ است (شکل ۲).

برای رنگزای با رنگزاهای راکتیو وینیل سولفون به روش رمق‌کشی به دمای  $40-60^{\circ}\text{C}$  نیاز است. مونوکلروتری آزین‌ها به دلیل واکنش‌پذیری پایین‌تر گروه MCT (شکل ۱) به انرژی بالاتری برای تثبیت نیازمندند (دمای  $80^{\circ}\text{C}$ ). امروزه استفاده از این رنگزها در چاپ و به صورت رنگزاهای MCT/MCT در فرایند رمق‌کشی داغ کاربرد دارد. ترکیب رنگزاهای VS و MCT که برای نخستین بار توسط کمپانی سومیتومو (Sumifix Supra) و هوخست عرضه شده نیز دارای

امروزه خطرات زیست محیطی، فشارهای وارده از سوی خرده‌فروشان و قوانین موجود، نیاز به صرفه‌جویی در مصرف آب و انرژی و افزایش بهره‌وری عامل ایجاد تغییر در رنگزای لیاف سلولزی شده است. در این مقاله به بررسی چالش‌های موجود در رنگزای و تکمیل لیاف سلولزی که در نمایشگاه ایتما ۲۰۱۹ بارسلون عرضه شده بود، پرداخته شده است.

## رنگزاهای راکتیو برای رنگزای پنبه

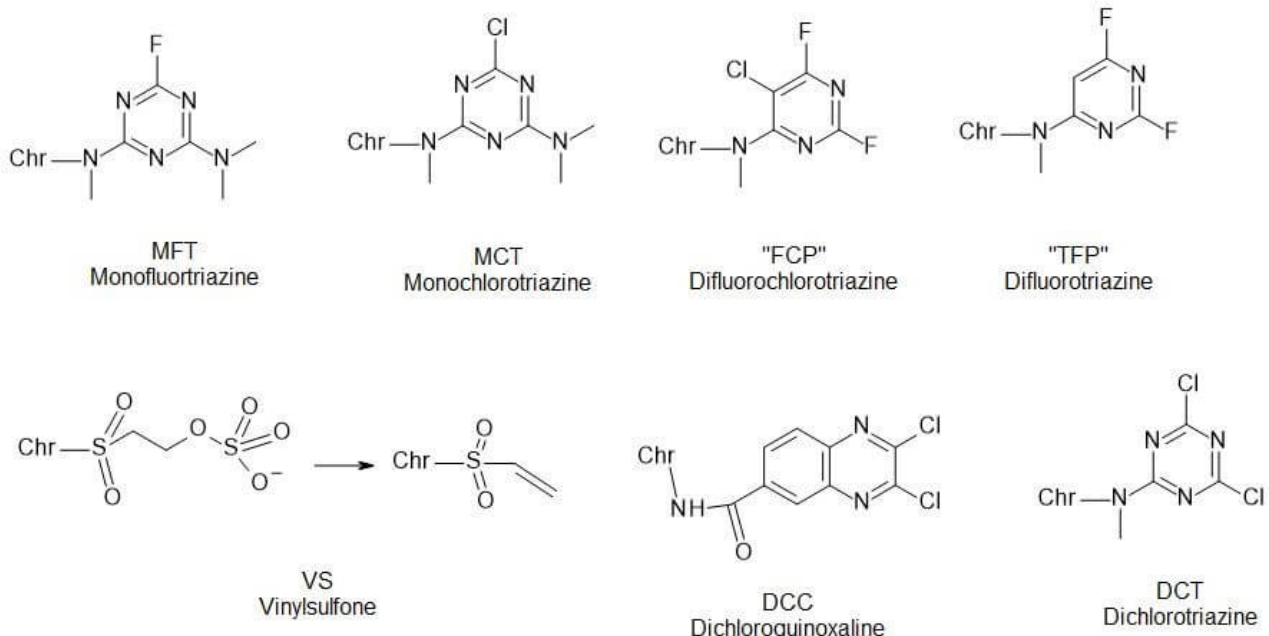
رنگزای با رنگزاهای راکتیو به دلیل ایجاد اتصالات شیمیایی با رنگزا، ثبات شستشویی بسیار خوبی را به همراه دارد ضمن این که کروموفورهای رنگی طیف گسترده‌ای از رنگزاهای درخشان را ایجاد می‌کنند.

کارایی رنگزاهای راکتیو با هیچ کدام از دسته‌های رنگزها همخوانی ندارد. بنابراین امروزه رنگزاهای راکتیو با فاصله زیادی مهم‌ترین گروه از رنگزها برای رنگزای لیاف سلولزی و به‌ویژه پنبه هستند.

رنگزاهای راکتیو دارای گروه‌های عامل در ملکول‌های خود بوده که همین گروه‌ها باعث ایجاد پیوندهای شیمیایی با گروه‌های هیدروکسیل سلولز می‌شوند (شکل ۱). لیاف دیگری که مناسب رنگزای با رنگزاهای راکتیو هستند عبارتند از پلی‌آمید، پشم و ابریشم که در آن‌ها گروه‌های آمینو وظیفه واکنش بین لیاف و رنگزا را بر عهده دارند.

## تاریخچه و فناوری رنگزاهای راکتیو

امروزه بهترین و مناسب‌ترین رنگزاهای راکتیو رنگزاهای بر پایه وینیل سولفون



شکل ۱- گروه های راکتیو مورد استفاده در رنگزهای راکتیو، برای آزادسازی وینیل سولفون از بتاسولفاتو اتیل استرها به قلیایی نیاز است. مخفف های TFP و FCP با ترکیب مربوطه سازگاری ندارد اما از قدیم مورد استفاده قرار می گرفته است.

افراد زیادی متوجه ثبات نوری بالای رنگزهای راکتیو فلورو شده اند. در واقع تاثیر سیستم رنگرزی با رنگزای راکتیو بر روی ثبات نوری بسیار اندک است و چیزی که حایز اهمیت می باشد، کروموفور است. اتفاقی که افتاد این بود که در آسیا به دلیل قیمت بالای این رنگزها تنها برای شیدهای کم رنگ از آن ها استفاده می شد و در شیدهای کم رنگ هم به ثبات نوری بالاتری نیاز است.

#### تولید رنگزها در آسیا

فناوری رنگزهای راکتیو فلورو برای چندین دهه در اختیار تعداد اندکی از کمپانی های اروپایی (سیبا، سندوز / کلارینت و بایر / دای استار) بوده و حتی در ژاپن نیز مورد استفاده قرار نمی گرفته به این دلیل که فناوری تولید آن بسیار پیچیده بوده است. در دهه گذشته این فناوری وارد آسیا شده و به تدریج در اروپا استفاده از آن کم رنگ شده است. کمپانی های کره ای، چینی و هندی هر کدام به طور جداگانه این فناوری را توسعه داده اند.

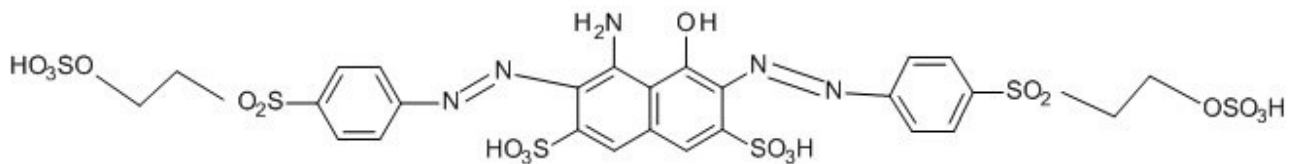
امروزه رنگزهای راکتیو فلورو توسط کمپانی های مختلفی تولید می شود و انحصار فناوری توسط تامین کنندگان اروپایی روز به روز کمتر می شود. پس از تعطیلی کارخانجات تولید رنگزا در اروپا، تولید رنگزها و مواد واسطه به هند و چین انتقال یافته است. تامین کنندگان قدیمی نظیر دای استار، آرکروما و هانتسمن بیشتر

کاربرد گسترده ای در بازار بوده و رنگرزی با آن نیز بیشتر در دمای ۶۰°C انجام می شود.

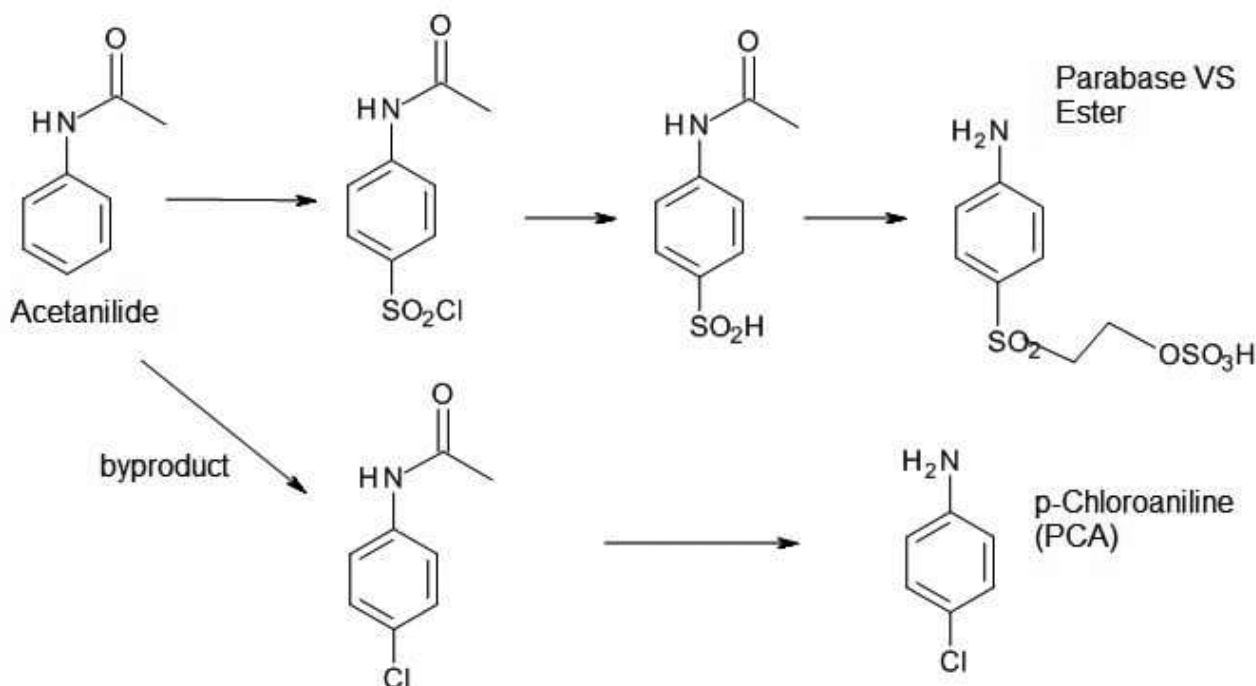
مونوفلوروتری آزین ها برای اولین بار در دهه ۱۹۷۰ و توسط کمپانی سیبا (Ciba-Cron F) و بایر (Levafix E-N) عرضه شده اند. کمپانی سیبا در اواخر دهه ۱۹۸۰ سیستم های بیس-راکتیو MFT/VS را معرفی کرده که دارای گروه های راکتیو آلیفاتیک ویژه وینیل سولفون بوده اند.

ترکیبات هتروسیکلی یا ناجور حلقه نظیر پیریمیدین هالوزن دار و کوئینوکسالیین ها نیز همچنان مورد استفاده هستند (شکل ۱) اما نه به اندازه رنگزهای راکتیوی که در بالا نام برده شد و علت آن نیز گران تر بودن این رنگزهاست.

مونوفلوروتری آزین اغلب در ترکیب با وینیل سولفون بهترین کارایی در رنگرزی را حاصل می کند. سیستم های دوتایی MFT/VS و MFT/MFT به طور خاص بسیار متداول شده اند. رنگزهای MFT را می توان به دلیل واکنش پذیری بیشترشان نسبت به رنگزهای MCT، در دماهای پایین تری از این رنگزها به کار گرفت. در نتیجه این رنگزها همخوانی بیشتری با رنگزهای وینیل سولفون دارند. این رنگزها در اروپا به عنوان رنگزهایی با درصد تثبیت حدود ۹۰، زیست سازگار و کاهش دهنده میزان انتشارات تولید و تبلیغ می شوند. شهرت آن ها در آسیا به دلیل ثبات نوری بالاست. تامین کنندگان آسیایی نیز تبلیغ این رنگزها را می کنند و



شکل ۲- ساختار شیمیایی راکتیو بلک ۵، مهم ترین رنگزای راکتیو در جهان



شکل ۳- مراحل سنتز پارابیس وینیل سولفون، ماده واسطه برای راکتیو بلک ۵ و شکل گیری محصول جانبی پی کلرو آنیلین (PCA) در مقادیر کم.

می‌کنیم:

– کمپانی چند ملیتی دای استار که تحت مالکیت چینی‌هاست به دلیل ریختن غیرقانونی هزاران تن از پساب‌های حاوی اسید سولفوریک از واحد تولید خود در شهر نانجینگ به رودخانه‌های چین محکوم به پرداخت جریمه ۳ میلیون دلاری به دلیل جرایم زیست محیطی شده و تعدادی از مدیران آن نیز روانه زندان شده‌اند (سال ۲۰۱۴).

– در سال ۲۰۱۵ هیات کنترل آلودگی گجرات در هند ۴۲ واحد را در منطقه وپی (یک زیستگاه انسانی در هند) به دلیل آلودگی به مدت دو ماه تعطیل کرد.

– در سال ۲۰۱۶ دولت چین تولیدکننده مطرح رنگزاهای راکتیو در این کشور را به دلیل مسایل زیست محیطی تعطیل کرد.

– در سال ۲۰۱۸ حادثه جدی دیگری در دای استار نانجینگ رخ داد و آن انفجار ساختمان کارخانه ای بود که در آن نیتروبنزن و اتانول وجود داشت.

– در سال ۲۰۱۹ نیز انفجار کارخانه مواد شیمیایی تیانجیایی در جیانگسو تاثیر مهمی در تامین ام-فنیلن دی آمین که یکی از مواد واسطه مهم در رنگزایی است، به جا گذاشت.

وجود مشکلات موقت در تامین واسطه های مهم در رنگزایی باعث بروز نوسانات قیمتی می‌شود همان طور که در سال‌های اخیر قیمت رنگزاهای دچار نوسانات چشمگیری شده است.

#### عوامل ایجاد تغییر

نوآوری های فنی دلیل اولیه بروز تغییرات در صنایع مواد شیمیایی و رنگزاهای نیستند.

کارخانه‌های خود را به آسیا منتقل کرده‌اند ضمن این که در این سال‌ها سهم رقابتی آسیایی از بازار نیز افزایش یافته است. البته در مورد سنتز رنگزاهای و مواد واسطه منظور از آسیا کشورهای چین و هند است. در کشورهای آسیایی دیگر نظیر کره جنوبی، تایوان، اندونزی و پاکستان نیز تولید رنگزایی انجام می‌شود اما در حجم کمتر.

عامل اصلی انتقال تولید رنگزاهای به آسیا هزینه بالا و غیرپایایی تولید در اروپا بوده است. نزدیک شدن کارخانجات تولید رنگزاهای به کارخانجات نساجی که پیش از این به آسیا منتقل شده بودند نیز دلیل مهم دیگر این انتقال است.

لازم به ذکر است که نه تنها تولید رنگزاهای به آسیا انتقال یافته بلکه پشتیبانی‌های فنی نظیر آر اند دی و خدمات فنی نیز به کشورهای آسیایی منتقل شده است.

#### مشکلات تامین و نوسانات قیمتی

اجرای قوانین سختگیرانه زیست محیطی در اروپا جدای از هزینه نیروی کار، هزینه زیادی را بر دوش فعالان صنایع نساجی و مواد شیمیایی می‌گذارد. مدت زیادی بود که این موضوع در آسیا نادیده گرفته می‌شد. در عین حال استانداردهای مربوط به محیط زیست در بخش مواد شیمیایی و SHE (ایمنی، سلامت و محیط زیست) باعث افزایش آگاهی مصرف‌کنندگان می‌شود. در حال حاضر مقامات این قضیه را بسیار جدی گرفته‌اند.

در سال‌های اخیر بازار به دلیل مشکلاتی که برای تامین رنگزاهای و مواد اولیه کلیدی پیش آمد، دچار نوساناتی شده است. علت بروز این مشکلات نیز تعطیلی بعضی از کارخانجات به دلیل آلاینده‌گی آن‌ها بوده است. در زیر به چند نمونه از آن‌ها اشاره



شکل ۴- هدف سازمان ملل برای توسعه پایا: جلوگیری از اتلاف آب

و دسترسی به آب شیرین باعث ایجاد نگرانی شده است. بنابراین جلوگیری از به هدر رفتن آب یکی از اهداف توسعه پایا در سازمان ملل می باشد (شکل ۴).  
با بهینه سازی ماشین آلات و انجام فرایند رنگرزی در مقادیر پایین تر از L:R (نسبت حجم مایع رنگرزی به وزن کالا)، تثبیت رنگزا در دمای پایین تر یا به روش پد-بیج سرد و یا کاهش چرخه های شستشو می توان در مصرف آب صرفه جویی کرد. البته در کنار این موارد رنگرها هم باید بهبود پیدا کنند تا ثبات شستشویی قابل قبولی حاصل شود. هم زمان به دلیل کوتاه شدن فرایندها و کاهش زمان های چرخه بهره‌وری افزایش پیدا می کند.

یکی از مهم ترین نوآوری های مربوط به بهینه سازی برای صرفه جویی در مصرف آب در سال های اخیر توسط کمپانی هانتسمن ارایه شده و رنگزای Avitera SE است. با کاهش چرخه های شستشو و دما، میزان مصرف آب تا ۵۰ درصد کاهش می یابد و همچنین در مصرف انرژی هم صرفه جویی و میزان انتشار گاز

چالش های اصلی و واقعی همان خطرات زیست محیطی، فشارها وارده از سوی خرده فروشان و سازمان های مردم نهاد و قوانین موجود است. مشتریان خواهان راهکارهایی برای صرفه جویی در مصرف آب و انرژی هستند. امروزه این چالش ها عامل اصلی ایجاد تغییر می باشد.

عوامل اصلی ایجاد تغییر در مورد رنگزاهای راکتیو عبارتند از:

- مواد شیمیایی خطرناک
- فشار از سوی خرده فروشان
- فشار ناشی از قوانین موجود (برای مثال قوانین ثبت، ارزیابی، صدور مجوز و محدودیت مواد شیمیایی یا همان REACH)
- صرفه جویی در مصرف آب و انرژی

### رفع مشکل مواد شیمیایی خطرناک

در دهه اخیر مساله حذف و کاهش مواد شیمیایی خطرناک در زنجیره تامین نساجی یکی از مسایل مورد توجه بوده است. سال ۲۰۲۰ ضرب الاجل کمپین دتاکس یا سم زدایی سازمان غیردولتی صلح سبز فرا می رسد ضمن این که این سازمان مردم نهاد شاهد پیشرفت های چشمگیری هم بوده است.

مواد شیمیایی خطرناک که به رنگزاهای راکتیو مربوط می شوند، آمین های آروماتیک سرطان زا می باشند که به صورت بالقوه خطرناک هستند (آمین های آروماتیک غیرمجاز) برای مثال پی کلرو آنیلین (PCA)، پی کرسیدین یا بتا نفتیل آمین که با انواع خاصی از رنگزاهای راکتیو پیوند برقرار می کنند. مهم ترین آن ها PCA است. مواد شیمیایی خطرناک فوق در بعضی از واسطه های مشخص یافت می شوند. پی کلرو آنیلین محصول جانبی سنتز یکی از واسطه های کلیدی مورد استفاده در رنگزاهای راکتیو یعنی پارابیس وینیل سولفون است (شکل ۳).

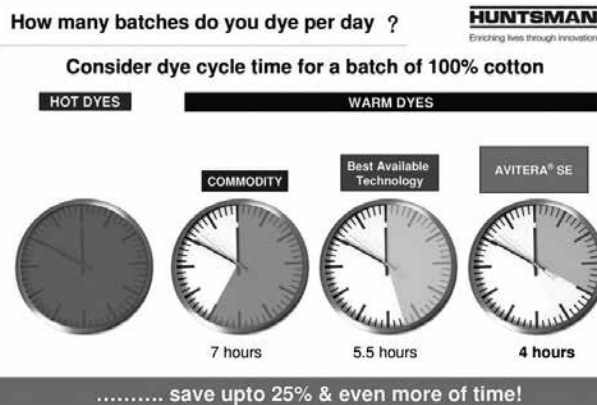
این ماده واسطه در بسیاری از رنگزاهای راکتیو وینیل سولفون مورد استفاده قرار می گیرد. متاسفانه شناخته شده ترین محصول مرتبط با آن رنگزای راکتیو بلک ۵ است که با فاصله زیادی مهم ترین رنگزای راکتیو موجود در بازار می باشد. این رنگزا تقریباً در تمامی ترکیبات سیاه به کار می رود.

استانداردهای صنعتی مهم نظیر OEKO-TEX 100 غلظت ماکزیمم ppm ۲۰ از آمین های آروماتیک غیرمجاز را تایید می کند هر چند که از نظر سازمان صلح سبز ppm ۲۰ معادل صفر نیست.

چالش حال حاضر این است که باید از قرارگیری در معرض PCA در هر حالتی جلوگیری شود. تامین کنندگان مختلف به عنوان منتخبی از طیف رنگزاهای تولیدی خود، رنگزاهایی که کاملاً فاقد PCA باشد را عرضه می کنند.

### مصرف آب و انرژی

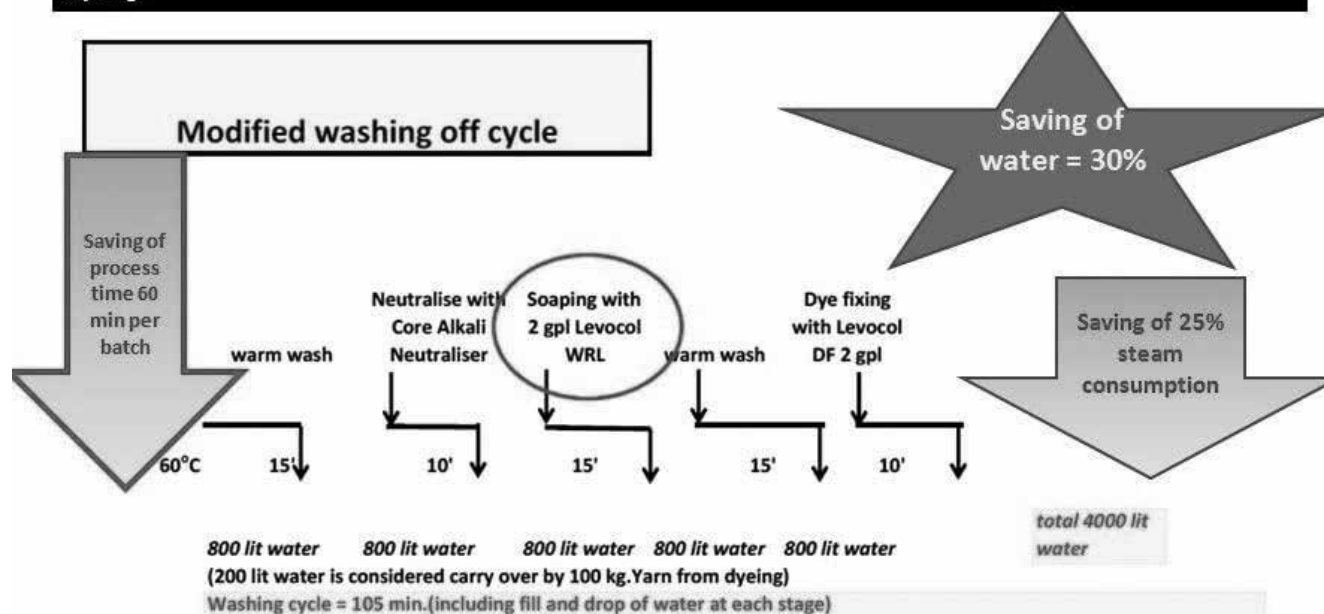
پنبه از نقطه نظر رد پای کربن نسبت به پلی استر لیف بهتری است که این موضوع از نظر تغییرات آب و هوایی و انتشار گازهای گلخانه ای جالب توجه می باشد. از سوی دیگر میزان مصرف آب در فرایند تولید پنبه بالاست و بهینه سازی مصرف آب باید در اولویت قرار بگیرد. در بسیار از نقاط جهان مساله کمبود آب، کیفیت آب



شکل ۵- افزایش بهره وری با کاهش زمان چرخه ادعای کمپانی هانتسمن در مورد رنگزای Avitera SE



Illustration of 100 Kg fabric washing cycle with 1:10 liquor ratio. 200% carry over of water is considered after dyeing



شکل ۶- کاهش مراحل رنگرزی با استفاده از رنگزای CoraCARE محصول کمپانی کالتکس در مقایسه با فرایندهای رنگرزی متداول برای شیدهای تیره. در چرخه های آبکشی قدیمی دو حمام صابون در دمای ۹۵°C و آبکشی در دمای ۸۰°C نیاز است.

### نقش سازمان های مردم نهاد و خرده فروشان

خرده فروشان و برندهای جهانی با فشار آوردن بر زنجیره تامین خودخواهان محصولات باکیفیت ویژه، سازگار با محیط زیست و همچنین مصرف پایین آب و ردپای کربن هستند. بیشتر از آن ها عضو بنیاد ZDHC بوده و برخی نیز لیست مخصوص به خود را برای محدودیت در مصرف بعضی از مواد دارند.

برندهای جهانی هم زمان از نظر مالی نیز محدودیت های در زنجیره تامین خود دارند. در نتیجه به کارگیری راهکارهای فنی ممتاز و استفاده از آن ها در همه بخش ها به آسانی میسر نمی شود. متاسفانه رنگزاهای کاملاً فاقد PCA که باعث صرفه جویی قابل توجهی در مصرف آب و انرژی می شوند، بسیار گران هستند و در نتیجه استقبال زیادی در بازار از این رنگزاهای نمی شود. تنها با افزایش آگاهی خرده فروشان و کارخانجات نساجی، استفاده از این رنگزاهای افزایش خواهد یافت.

### نتیجه گیری

در سال های اخیر تمرکز تحقیقات مربوط به نوآوری در رنگزاهای راکتیو بیشتر بر روی جلوگیری از انتشار مواد شیمیایی خطرناک و ارایه راهکارهای جدید برای صرفه جویی در مصرف آب و انرژی بوده است. با کاهش ردپای کربن و زمان چرخه، بهره‌وری تا حد زیادی افزایش پیدا می کند. کمپانی های مختلفی موارد مطرح شده را در محصولات خود به کار گرفته و آن ها را وارد بازار کرده اند.

### مرجع:

Dr Christian Schumacher, "Advances in reactive dyes", WTIN, November 2019

دی اکسید کربن کم می شود، در نتیجه بهره‌وری افزایش پیدا می کند (شکل ۵). البته در حال حاضر دیگر این رنگزای تنها رنگزای موجود در بازار نیست که چنین ویژگی هایی دارد. کمپانی های رقیب نیز محصولات جایگزینی را روانه بازار کرده اند نظیر رنگزای Bezaktiv GO محصول کمپانی سی اچ تی (انجام فرایند در دمای ۴۰°C) و رنگزای CoraCARE EF محصول کمپانی کالتکس که ضمن نداشتن PCA باعث صرفه جویی چشمگیری در مصرف آب و انرژی می شود (شکل ۶). این روش های جایگزین نتایج مشابهی را به دنبال دارند.

ادعای پروژه آلمانی-پاکستانی InoCottonGROW این است که با بهینه سازی ماشین آلات و مراحل رنگرزی جدا از انتخاب صحیح رنگزای می توان تا ۵۰ درصد در مصرف آب صرفه جویی کرد.

در تمامی موارد فوق صرفه جویی در مصرف آب و انرژی به دلیل کاهش چرخه های شستشو، حمام های شستشو و دمای آبکشی اتفاق می افتد. در رنگزاهایی با تثبیت بالا و افینیته پایین رنگزاهای هیدرولیز شده، ثبات قابل قبولی را خواهیم داشت. برای تسهیل آبکشی رنگزاهای تثبیت نشده از دترجنت های مخصوص استفاده می شود. این رنگزاهای با انجام تکمیل های نهایی متداول ثبات شستشویی عالی پیدا می کنند و هیچ گونه لکه ای نیز بر رنگ های سفید مجاور ایجاد نخواهند کرد.

هیچ کدام از این رنگزاهای جدید محصول کمپانی هانتسمن و یا سایر کمپانی های رقیب جزو طبقه بندی جدیدی از رنگزاهای به حساب نمی آیند بلکه با استفاده از فناوری های موجود و طراحی های ملکولی هوشمند خواص مورد نظر و مطلوب در آن ها ایجاد شده است. جزییات جدید به دلیل محرمانه بودن قابل انتشار نیستند.