



مطالعه تجربی و مدل سازی ترمودینامیکی توزیع رنگزای دیسپرس بین فاز پلیمری و حلال در رنگرزی الیاف پلی استر

زهرا نجفی^۱

چکیده

یکی از مهمترین فرایندها در صنعت نساجی، رنگرزی الیاف پلی استر با رنگزای دیسپرس است. با توجه به افزایش روزافزون نیاز به الیاف مصنوعی و با توجه به اصلاحات بی شماری که به منظور بهبود شرایط رنگرزی، بهبود کیفیت کالا و صرفه جویی در مواد اولیه، می توان انجام داد، لازم است مطالعات بیشتری در این زمینه صورت گیرد.

در این پژوهش داده های تعادلی جذب رنگزای خالص C.I. DISPERSE BLUE ۵۶ در دماهای ۸۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی گراد در گستره غلظتی ۰/۲ تا ۴ درصد تعیین شد و سپس مبتنی بر ایزوترم های متداول جذب در فرآیند رنگرزی (مدل های نرنست، لانگمویر و فرنرندلیچ) مدل سازی داده های مذکور صورت گرفت و بر اساس پارامترهای آماری در خصوص کیفیت برآزش مدل ها در داده ها بحث شد. مبتنی بر فیزیک زیربنایی این مدل ها، مشاهده می شود که رفتار داده های مذکور در دماهای ۸۰ تا ۹۰ درجه سانتی گراد از مدل نرنست و در دماهای ۱۱۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی گراد از مدل فرنرندلیچ تبعیت می کند.

۱- مقدمه

یکی از مهمترین فرایندها در صنعت نساجی رنگرزی الیاف پلی استر با رنگزای دیسپرس است. با توجه به افزایش روزافزون نیاز به الیاف مصنوعی و با توجه به اصلاحات بی شماری که به منظور بهبود شرایط رنگرزی، جذب و همچنین بهبود کیفیت کالا و صرفه جویی در مواد اولیه، می توان انجام داد، لازم است مطالعات بیشتری در این زمینه صورت گیرد. در سالهای اخیر توسعه قابل توجهی از حیث فناوری، در فرآیند رنگرزی منسوجات رخ داده است.

با این وجود، کماکان درک بسیار محدودی در خصوص مبانی نظری این پدیده (رنگرزی) وجود دارد و این در

حالی است که هرگونه استفاده، بهینه سازی و کنترل فناوری های مدرن رنگرزی تنها از طریق درک اصول پایه ای این پدیده، میسر خواهد بود.

برهمن اساس، پژوهش پیشرو گامی است آغازین در جهت درک پاره ای از اصول حاکم بر پدیده مذکور در چهارچوب پدیده جذب سطحی برای یک سامانه ساده رنگرزی که تنها شامل ۳ جزء لیف پلیمری، رنگزای خالص و نهایتاً آب به عنوان محیط واسط است.

۲- رنگرزی الیاف پلی استر

قدرت پوششی رنگزای دیسپرس روی لیف پلی استر خوب است ولی به دلیل متبلور بودن لیف پلی استر و

بالا بودن درجه آرایش یافتگی، سرعت رنگرزی آن کم است. برای زیاد کردن سرعت جذب راه حل هایی وجود دارد که عبارتند از:

- * بالا بردن دمای رنگرزی تا ۱۳۰ درجه سانتی گراد (روش HT)
- * استفاده از کریر در دمای جو ش
- * در دمای ۱۹۰ تا ۲۲۰ درجه سانتی گراد رنگزا تصعید شده و به صورت تک مولکولی داخل لیف نفوذ می کند (ترمزول)

در این پژوهش رنگرزی به روش HT انجام شده است. مواد مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از: لیف FDY پلی اتیلن ترفتالات،





حلال‌های رنگزای C.I. DISPERSE BLUE

۵۶ استفاده شد. حلال مورد استفاده برای رقیق‌سازی نمونه‌ها در این پژوهش اتانول با خلوص بسیار بالا است.

نمونه‌ها توسط دستگاه فراصوت کاملاً دیسپرس شده و سپس توسط پیپت از هر نمونه به میزان یک میلی‌لیتر برداشته، درون فالکن ریخته و مقدار ۵ میلی‌لیتر اتانول به آن اضافه شد.

نمونه‌ها بعد از رقیق‌سازی و هم‌زدن از غلظت کم به زیاد درون سل دستگاه طیف‌سنجی ریخته شده و جذب در بیشترین طول موج اندازه‌گیری شد.

سپس با توجه به درصدهای وزنی مورد نیاز رنگزا، یعنی در گستره غلظتی ۰/۲ درصد تا ۴ درصد (OWF) از محلول مادر برداشته شده و درون سیلندرهای دستگاه رنگ‌ریزی ریخته شد. دستگاه رنگ‌ریزی مادون قرمز موجود در آزمایشگاه با ثابت نگهداشتن دما در مدت زمان مورد نیاز برای حصول تعادل ترمودینامیکی، ایزوترم جذب مناسب را می‌دهد.

بر اساس مطالعات پیشین زمان حصول تعادل ترمودینامیکی برای دماهای مختلف متفاوت است. به این صورت که در دماهای ۸۰ و ۹۰ درجه سانتیگراد زمان رسیدن به تعادل ۱۰ ساعت و در دماهای ۱۱۰ تا ۱۲۰ درجه سانتیگراد زمان رسیدن به تعادل ۶ ساعت در نظر گرفته شد.

برای رسم ایزوترم جذب باید غلظت اولیه رنگزا در حمام رنگ‌ریزی و غلظت نهایی رنگزا بعد از رسیدن به تعادل در پساب را اندازه‌گیری کرد.

به همین منظور میزان ۵ میلی‌لیتر از غلظت اولیه و نهایی حمام رنگ‌ریزی توسط پیپت برداشته شده و داخل فالکن ریخته شد. سپس توسط طیف‌سنجی، غلظت اولیه و نهایی به دست می‌آید.

برای انجام طیف‌سنجی، نمونه باید کاملاً محلول باشد؛ به همین منظور از یکی از

رنگزای آنتراکینونی ۵۶ DISPERSE BLUE، آب مقطر، استون، اتانول، شوینده غیر یونی.

نخ FDY به الیافی گفته می‌شود که در زمان تولید توسط دستگاه‌های نخ‌ریسی به طور کامل کشیده می‌شوند و با استفاده از رنگدانه‌های طبیعی و براق تولید می‌گردند. این الیف پلی‌استری، حاصل پلیمریزاسیون تراکمی اسید ترفتالات و اتیلن گلیکول است. مواد جانبی موجود در نخ شامل نمک‌های فلزی و مواد روان‌کننده است. فرایند آماده‌سازی نخ شامل شست‌وشو با شوینده غیر یونی و خشک کردن است.

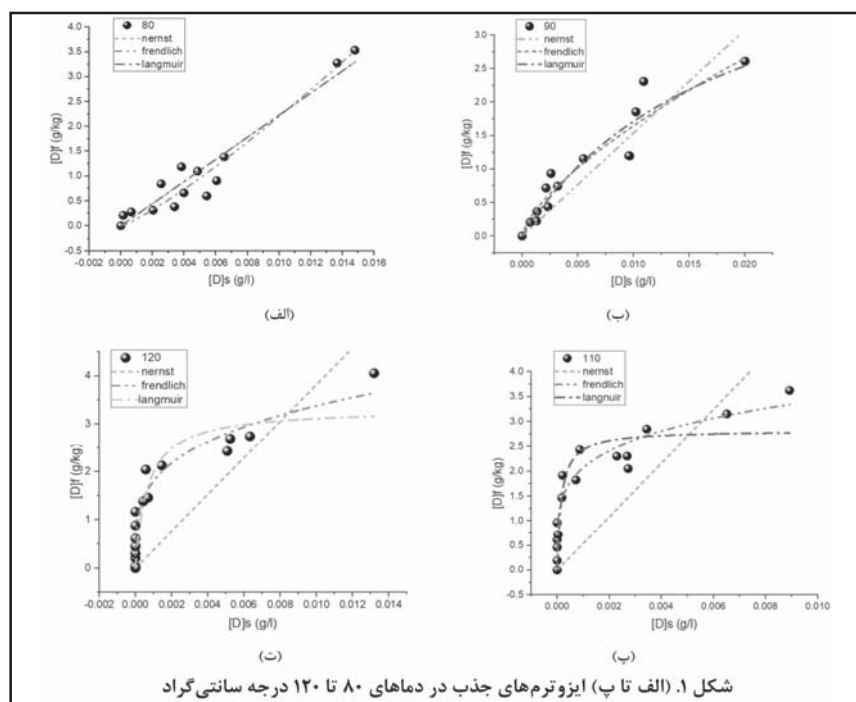
رنگزای ۵۶ DISPERSE BLUE یک رنگزای آنتراکینونی است. خلوص DISPERSE BLUE ۵۶ با استفاده از روش کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) تعیین می‌شود. روش HT یک روش رنگ‌ریزی پایدار است که از دمای بالا برای بهبود نفوذ رنگزا به الیف استفاده می‌کند. رنگ‌ریزی الیف پلی‌استر با مواد رنگزای دیسپرس در دمای ثابت تا رسیدن به تعادل ترمودینامیکی ادامه یافته و سپس میزان رنگزای موجود در پساب و مقدار رنگزای جذب‌شده توسط الیف، اندازه‌گیری می‌شود.

مراحل انجام رنگ‌ریزی شامل خالص‌سازی رنگزای تجاری، شست‌وشو و توزین پلی‌استر، آماده‌سازی محلول مادر و حمام رنگ‌ریزی، رنگ‌ریزی در دستگاه رنگ‌ریزی مادون قرمز و جذب‌سنجی است.

در این روش، محلول مادر رنگزا به مدت ۲۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شده و چندین بار به صورت فیزیکی هم‌زده می‌شود.

کلیه مراحل آماده‌سازی محلول مادر رنگزا نیز در حمام فراصوت صورت گرفته است. L:G حمام رنگ‌ریزی در این پژوهش ۱:۱۰۰ می‌باشد؛ یعنی ۱ گرم از الیف مورد نظر در ۱۰۰ میلی‌لیتر حمام وجود دارد.

رنگ‌ریزی در هر دما نیازمند آماده‌سازی حمام با غلظت‌های متفاوت است. به همین دلیل ابتدا یک محلول مادر حاوی ۱ گرم رنگزا در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه شد.





فرندلیچ و در شرایط حدی به مدل خطی تقلیل یابد. بر همین اساس با توجه به نتایج به دست آمده از داده‌های تجربی و مقایسه مقادیر $Adj R^2$ در جدول ۱ مشاهده می‌شود که در دماهای ۸۰ و ۹۰ درجه سانتیگراد و در گستره غلظتی مورد مطالعه بهترین همبستگی با مدل نرنست بوده و در دماهای ۱۱۰ و ۱۲۰ درجه سانتیگراد مدل فرندلیچ برازش بهتری نسبت به مدل لانگمویر دارد.

این همبستگی با مدل فرندلیچ در واقع می‌تواند بر مبنای مدل لانگمویر باشد با این دیدگاه که مدل فرندلیچ می‌تواند مجموعه‌ای از لانگمویرهای منفرد باشد. این فرضیات با توجه به اثرات دما بر ساختار و رفتار انرژی‌تیک سایت‌های فعال لیف و تغییر رفتار جذبی آن در دمای بالا، با داده‌های حاصل از جذب این پژوهش همخوانی دارد. همچنین در دمای پایین جذب سطحی به صورت تک مولکولی روی سطح لیف با یک شیب ثابت صورت می‌گیرد و جذب در سطح لیف روی یک سطح هموزن به وسیله پوشش تک‌لایه همراه با مکان‌های جذب یکنواخت و انرژی جذب برابر اتفاق می‌افتد که این فرض با داده‌های حاصل از جذب رنگزا در دمای ۸۰ تا ۹۰ درجه سانتیگراد در این پژوهش به خوبی همخوانی دارد.

۵- نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج حاصل شده در دماهای ۸۰ تا ۹۰ درجه سانتیگراد مشاهده شد که بیشترین برازش در این دماها مربوط به مدل نرنست بوده که این رفتار در نتیجه توزیع مولکول‌های رنگزا بین دو فاز پلیمری و حلال و جذب سطحی است. همچنین در دماهای ۱۱۰ و ۱۲۰ درجه سانتیگراد جذب نه تنها در سطح لیف روی یک سطح هموزن به وسیله پوشش تک‌لایه همراه با مکان‌های جذب یکنواخت و انرژی جذب برابر اتفاق می‌افتد، بلکه جذب تک‌لایه‌ای روی مکان‌های هتروژن و دارای انرژی‌های نابرابر و غیرهمسان نیز اتفاق می‌افتد، در نتیجه بیشترین ضریب همبستگی برای جذب رنگزا در این دماها مربوط به مدل فرندلیچ است.

پی‌نوشت

۱- دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

جدول ۱. پارامتر آماری $Adj R^2$ برای مدل‌ها

مدل دما	نرنست	لانگمویر	فرندلیچ
۸۰	۰/۹۶	۰/۹۱۸۷۸	۰/۹۳۶۷۱
۹۰	۰/۹۲۷۴۸	۰/۸۸۲۳۵	۰/۸۸۷۹۴
۱۱۰	۰/۶۹۸۴۶	۰/۷۹۳۴۷	۰/۸۵۱۰۵
۱۲۰	۰/۷۳۰۳۴	۰/۷۷۳۶۴	۰/۸۱۷۵۳

را دارند مربوط به حلقه آروماتیکی و بخشهای مربوط به گروه استری دربردارنده دوقطبی‌های باردار است که می‌توانند به صورت جداگانه برهمکنش داشته باشند. دیدگاه دیگری که میتوان برای برهمکنش پل استر با رنگزا در نظر گرفت به این صورت است که هر دوی این بخش‌ها باهم و به صورت همزمان به عنوان یک بخش واحد و یکپارچه با رنگزا برهمکنش داشته باشد. با توجه به فرض دوم جذب تک‌لایه زمانی اتفاق می‌افتد که غلظت‌های اولیه کم باشند، که با توجه به زیاد بودن سایت‌های فعال خالی در سطح لیف در ابتدای رنگرزی در غلظت‌های پایین، مولکول‌های رنگزا به صورت تک لایه روی سطح لیاف پلی استر جذب می‌شوند.

هر چقدر که مولکول‌های رنگزای بیشتری روی سطح قرار بگیرد و سطح از رنگزا پوشیده‌تر شود از فرض سوم مدل لانگمویر دورتر شده و فرض دارای اعتبار کمتری است. در واقع مکانیزم جذب به صورتی است که فاصله مولکول‌های رنگزا با خودشان و مکان‌های جذبی فعالی که قبلاً توسط رنگزا اشغال نشدند با افزایش تعداد مولکول‌های رنگزا با گذشت زمان کمتر می‌شود. این روند موجب می‌شود مولکول‌های رنگزایی که از قبل جذب شده‌اند با مکان‌های فعال خالی از رنگزا و دیگر مولکول‌های رنگزا که آماده جذب بعدی هستند، برهمکنش کرده و در نتیجه رفتار انرژی‌تیک برهمکنش این مکان‌ها با رنگزای جدید، تغییر یابد. در واقع نوعی هتروژنیته القایی از نظر انرژی برهمکنش در سطح لیف ایجاد شده که عاملی برای انحراف از مدل لانگمویر است.

فرض چهارم می‌تواند در سامانه مورد مطالعه صدق کند با توجه به اینکه برهمکنش‌ها در این سامانه منجر به تشکیل پیوندهای کووالانسی نمی‌شود. بر پایه بررسی فرضیات مدل لانگمویر می‌توان این مدل را پایه مناسبی برای تحلیل مشاهدات در نظر گرفت و انحرافات مشاهده‌شده از این مدل را به انحراف از فرضیات این مدل نسبت داد که می‌تواند منتج به مدل

۳- نتایج به دست آمده از مدل‌سازی داده‌های تعادلی جذب به کمک ایزوترم‌های نرنست، لانگمویر و فرندلیچ

بررسی رفتار یک رنگزا بر روی لیف و تعیین نوع مکانیزم آن تابع عوامل متعددی است و احتمال دستیابی به شرایط مختلف متأثر از این عوامل است. بدیهی است انتخاب معادله جذب بهینه براساس نتایج تجربی حاصله و با توجه به مکانیزم‌هایی است که سامانه رنگرزی را توجیه می‌کنند. برای تحلیل نتایج لازم است کلیه عوامل تاثیرگذار بر روی فرآیند جذب مطالعه و کنترل شوند تا امکان پیش‌بینی مکانیزم رنگرزی میسر شود. در ادامه شکل‌های (الف) تا (ت) برازش ایزوترم‌های مورد نظر براساس داده‌های تعادلی جذب را نشان می‌دهد.

۴- تحلیل و بررسی نتایج به دست آمده مبتنی بر زیربنای فیزیکی مدل‌ها و کیفیت برازش

نتایج نشان می‌دهد که رنگرزی در دماهای ۸۰ و ۹۰ درجه سانتیگراد از ایزوترم نرنست و در دماهای بالاتر از ۹۰ درجه سانتیگراد از مدل فرندلیچ تبعیت می‌کند. از آنجایی که ایزوترم جذب لانگمویر، یک مدل با مبنای نظری می‌باشد، رویکرد مناسب برای تحلیل نتایج به دست آمده این است که رفتار مشاهده‌شده مدل‌های نرنست و فرندلیچ، در شرایط مورد مطالعه، مبتنی بر تبدیلات این ایزوترم به مدل‌های نرنست و فرندلیچ، توضیح داده شود.

با توجه به فرض اول این مدل و اینکه در لیاف پلی‌استر (پلی‌اتیلن ترفتالات) مکان‌هایی که می‌توانند با رنگزا برهمکنش داشته باشند متفاوت بوده و رفتار جذبی متفاوتی دارند به این معنا که سطح لیف مذکور یک سطح هتروژن است، دو دیدگاه برای برهمکنش پلی‌استر و رنگزای می‌توان در نظر گرفت.

یک دیدگاه اینکه بخش‌هایی از زنجیره پلیمری پلی‌اتیلن ترفتالات که قابلیت ایجاد برهمکنش با رنگزا