



مطالعه رفتار رنگرزی الیاف پلی پروپیلن اصلاح شده به روش تولید الیاف آمیخته پلیمری بخش دوم: مطالعه سینتیک رنگرزی با ماده رنگزای دیسپرس انتخابی

محمدعلی توانایی^{۱*}، مهدی صفی^۲، محسن رضایی منش^۳

۱- استادیار، دانشکده مهندسی نساجی، مجتمع فنی و مهندسی، دانشگاه یزد، یزد، ایران، صندوق پستی: ۷۴۱-۸۹۱۹۵

۲- استادیار، گروه پژوهشی فیزیک رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۳- کارشناس، مجتمع فنی و مهندسی، دانشگاه یزد، یزد، ایران، صندوق پستی: ۷۴۱-۸۹۱۹۵

تاریخ دریافت: ۹۱/۳/۱۴ تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۲/۱۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۲/۶/۲۰

چکیده

در این مطالعه، سینتیک رنگرزی الیاف اصلاح شده پلی پروپیلن به روش تولید الیاف آمیخته پلی پروپیلن/پلی بوتیلن ترفتالات مورد مطالعه قرار گرفته است. برای این منظور الیاف اصلاح شده، با استفاده از یک ماده رنگزای دیسپرس انتخابی (C.I. Dispersed Blue 56) در دماها و زمان‌های مختلف، مورد عملیات رنگرزی قرار گرفت. به منظور محاسبه ثابت سینتیک رنگرزی و ضرایب نفوذ در دماهای مختلف، داده‌های حاصل از نتایج تجربی با رابطه‌های سینتیک معروفی چون، ویکراستاف، پترسون، مک گرگور و سگارا-پوانته برازش گردیدند. نتایج نشان داد، با افزایش دما و زمان رنگرزی میزان رمق‌کشی، ثابت سینتیک رنگرزی و ضریب نفوذ، افزایش می‌یابد. همچنین مشاهده شد دمای 120°C شرایط متفاوتی در میزان جذب مواد رنگزا نسبت به سایر دماها ایجاد نمود. به طوری که زمان رسیدن به نقطه اشباع رنگرزی در این دما تقریباً دو برابر سریع‌تر از سایر دماهای مورد مطالعه بود. معادله‌های سینتیک رنگرزی ویکراستاف و سگارا-پوانته انطباق بیشتری با نتایج تجربی نشان دادند و معادله ویکراستاف به دلیل بالا بودن متوسط ضرایب رگرسیون و روند افزایش ثابت سینتیک رنگرزی مطلوب با افزایش دما، از سایر رابطه‌ها مناسب‌تر تشخیص داده شد. مقدار ضریب نفوذ نیز با افزایش دما به مقدار چشمگیری (۹ برابر) افزایش یافته است و بیشترین تغییرات آن مربوط به تغییر دما از 100°C به 120°C است. همچنین ملاحظه گردید، تغییرات ضرایب نفوذ با روند رمق‌کشی از تناسب خوبی برخوردار است.

واژه‌های کلیدی: الیاف پلی پروپیلن اصلاح شده، سینتیک رنگرزی، رنگزای دیسپرس، دمای رنگرزی.

A Study on Dyeing Behavior of Modified PP Fibers Produced as Polyblend Fibers; Part 2: Study of Dyeing Kinetics with Selective Disperse Dye

M. A. Tavanaie^{*1}, M. Safi², M. Rezaïemanesh¹

¹ Textile Engineering Department, University of Yazd, Yazd, Iran, P.O. Box: 89195-741

² Department of Color Physics, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

Received: 03-06-2012

Accepted: 05-03-2013

Available online: 10-06-2013

Abstract

In this investigation, dyeing kinetic of modified PP fibers produced as polypropylene polybutylene terephthalate (PP/PBT) polyblend fibers was studied. The modified fibers were dyed with selected disperse dye (C.I. Disperse Blue 56) at different times and temperatures. The experimental data was adjusted to well-known dyeing kinetic equations, i.e. Vickerstaff, Patterson, McGregor and Cegarra-Puente to determine the rate constant of dyeing and diffusion coefficient at different temperatures. The results showed, exhaustion, constants rate of dyeing and diffusion coefficients, were increased with increasing the time and temperature of dyeing process. A significant enhancement in dye absorption was observed for dyeing in 120°C compare with other temperatures. So that, the time of dyeing saturation was reached two times faster in this dyeing temperature compare to the other temperatures. The best adjustments with applied dyeing kinetic equations were occurred with the Vickerstaff and Cegarra-Puente kinetic equations. However, the Vickerstaff equation was determined as the best model with regard to their highest average regression coefficients and suitable trend of dyeing kinetic constants in the range of the dyeing temperatures. Diffusion coefficient value was increased significantly (9 times) by increasing the dyeing temperature. Furthermore, the highest variation of diffusion coefficient enhancement belongs to temperature variation from 100°C to 120°C . Also, trend of the diffusion coefficients showed a good conformity with the exhaustions trend in the different temperatures. *J. Color Sci. Tech.* 7(2013), 165-172©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Modified PP fibers, Dyeing kinetic, Disperse dye, Dyeing temperature.

۱- مقدمه

دیسپرس و نسبت کشش الیاف اصلاح شده پلی پروپیلن ملاحظه گردید که هر دو متغیر در میزان رمق کشی الیاف تاثیر چشمگیری دارند. الزاماً وزن مولکولی زیاد یا کم به ترتیب با افزایش تمایل رنگزا به جذب یا سهولت نفوذ به داخل ساختمان الیاف، باعث افزایش رمق کشی نمی شود و بیشترین میزان رمق کشی توسط ماده رنگزای دیسپرس با وزن مولکولی متوسط حاصل گردید. همچنین با افزایش نسبت کشش، افزایش بلوری شدن در ساختمان لیف اصلاح شده سبب کاهش جذب ماده رنگزا در ساختمان لیف می گردد. لیکن الیاف نورس برای حصول خواص نهایی مطلوب و قابلیت کاربرد در انواع منسوجات تحت عملیات کشش قرار می گیرد. بنابراین بهترین نسبت کشش ۳٫۸ تعیین گردید. در این پژوهش با استفاده از نتایج حاصل از بخش اول این کار، ماده رنگزای دیسپرس مناسب و الیاف پلی پروپیلن اصلاح شده با میزان کشش یافتگی مناسب، انتخاب گردیده و سینتیک فرآیند رنگرزی مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور عملیات رنگرزی در دماها و زمان های مختلف انجام گرفت و با استفاده از نتایج، میزان جذب رنگزا و زمان نیمه رنگرزی تعیین گردید. سپس با استفاده از رابطه های مختلف، از جمله ویکراستاف^۴، پترسون^۵، سگاره-پوانته^۶ و مک گرگور^۷، ثابت سینتیک رنگرزی محاسبه گردید و با تعیین بهترین رابطه که با نتایج تجربی مطابقت بیشتری نشان داد، ضریب نفوذ ماده رنگزا تعیین و رفتار رنگرزی نمونه ها مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مواد اولیه مورد استفاده در این پروژه، الیاف پلی پروپیلن اصلاح شده به روش تولید الیاف آمیخته پلی پروپیلن/پلی بوتیلن ترفتالات (PP/PBT) با ترکیب درصد وزنی (۱:۱۰:۸۹) است که در شرایط صنعتی تولید شده و با نسبت کشش ۳٫۸ کشیده شده است. شرایط تولید این الیاف به طور کامل در کار قبلی ارائه شده است [۱]. مواد به کار رفته در این پژوهش عبارتند از، ماده رنگزای دیسپرس به کار رفته با نام C.I. Disperse Blue 56 با وزن مولکولی متوسط ۳۴۹٫۱۴، ماده پراکنش کننده AVOLAN 15 (برای توزیع بهتر ماده رنگزا در حمام رنگرزی)، اسید استیک ۹۸٪ (برای تنظیم pH حمام رنگرزی) و دی متیل فرم آمید DMF تولید شرکت مرک آلمان (به منظور تهیه محلول شفاف از محلول مواد رنگزای دیسپرس جهت جذب سنجی)

تولید الیاف آمیخته پلیمری پلی پروپیلن با پلیمری از خانواده پلی استر در فرآیند ذوب ریزی به عنوان یک فرآیند قابل قبول در اصلاح قابلیت رنگ پذیری الیاف پلی پروپیلن به روش رمق کشی شناخته شده است [۴-۱]. ساختار بلورین الیاف آمیخته و سطح مشترک جزء فرعی پلی استری با جزء اصلی پلی پروپیلن در الیاف نقش بسیار مهمی را در بهبود رنگ پذیری الیاف ایفا می نمایند [۵، ۱۰]. تئوری نفوذ ماده رنگزای دیسپرس به داخل لیف که در خصوص الیاف اصلاح شده پلی پروپیلن با پلی استر ارائه شده اینگونه شرح می دهد که ابتدا ماده رنگزا به بخش بی نظم ساختار لیف به ویژه در سطح مشترک دو جزء وارد می گردد. سپس پلی استر که به عنوان جزء فرعی در بستر پلی پروپیلن قرار گرفته است با کاهش بیشتر نظم ساختاری و به تبع آن کاهش بلورینگی و تشکیل سطح مشترک به عنوان جزء سوم سبب بهبود رنگ پذیری الیاف اصلاح شده می گردد [۶، ۷].

فرآیند رنگرزی الیاف یا منسوجات معمولاً در چهار مرحله به ترتیب زیر انجام می شود: ۱- نفوذ رنگزا از درون محلول به سمت لیف، ۲- جذب رنگزا از محلول به سطح لیف، ۳- نفوذ رنگزا به داخل لیف و ۴- تثبیت ماده رنگزا داخل لیف. نفوذ رنگزا به داخل لیف به عوامل مختلفی از جمله دما، زمان، pH و مواد افزودنی وابسته است [۸]. اغلب معادلات نظری که سرعت کلی رنگرزی را بیان می کنند با در نظر گرفتن نرخ نفوذ رنگزا به درون لیف صورت گرفته است [۱۲-۸]. نفوذ ماده رنگزا به درون الیاف پلی استر حین فرآیند رنگرزی می تواند در هر دو حمام با غلظت رنگزای نامحدود^۱ و محدود صورت گیرد.

در حالت اول در تمام طول زمان رنگرزی غلظت ماده رنگزا داخل حمام تغییری نمی یابد لیکن در حالت دوم (حمام محدود) غلظت ماده رنگزا در سطح لیف حین رنگرزی به طور پیوسته تا رسیدن به حالت تعادل، کاهش می یابد [۱۲]. سرعت نفوذ مولکول های رنگزا به داخل الیاف پلی استر در یک محلول کاملاً هم زده شده برای یک حمام رنگرزی محدود توسط رابطه ویلسون^۲ و برای یک حمام رنگرزی نامحدود توسط معادله هیل^۳ بیان می شود.

مطالعه سینتیک رنگرزی الیاف مصنوعی به دلیل اهمیت شناخت جنبه های مختلف فرآیند رنگرزی و استفاده از آن در تعیین شرایط بهینه رنگرزی، توسط محققین زیادی مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۴-۱۰]. یکی از مهم ترین نتایج حاصل از مطالعه سینتیک فرآیند رنگرزی الیاف، تعیین شرایط بهینه ای است که در آن با کم ترین میزان مصرف ماده رنگزا و در کوتاه ترین زمان، بیشترین بازده رنگرزی حاصل می گردد.

در کار پیشین [۱] با بررسی متغیرهای وزن مولکولی ماده رنگزای

4- Vickerstaff
5- Patterson
6- Cegarra-Puente
7- McGregor

1- Infinite dye bath
2- Wilson's equation
3- Hill's equation

$(A=\epsilon.c.l)$ استفاده شد. در این رابطه، A مقدار جذب، l طول سل آزمایش برابر با 1 cm ، c غلظت رنگزا و ϵ ثابت جذب است. برای محاسبه ϵ محلول‌های کالیبراسیون با غلظت‌های اولیه 0.012 g/l ، 0.024 g/l ، 0.036 g/l و 0.048 g/l تهیه گردید. مقدار ϵ که برابر شیب منحنی فوق است مقداری برابر 16.5 l/cm-g محاسبه گردید. تعیین غلظت رنگریزی روی لیف با کمک روش اندازه‌گیری غیرمستقیم به شرح زیر انجام شد [۱۵]. در این روش مقدار رنگریزی موجود روی لیف از طریق تفاضل مقدار رنگریزی باقی‌مانده در حمام رنگریزی از مقدار رنگریزی اولیه مطابق رابطه ۲ تعیین می‌شود.

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

در رابطه فوق:

$$C_f: \text{مقدار رنگریزی روی لیف (mg/g)}$$

$$w_f: \text{وزن لیف (g)}$$

$$C_0: \text{غلظت حمام قبل رنگریزی یا غلظت اولیه (g/l)}$$

$$C_b: \text{غلظت حمام بعد از رنگریزی یا غلظت حمام باقی‌مانده در تعادل (g/l)}$$

V : حجم کل حمام رنگریزی برحسب l می‌باشند.

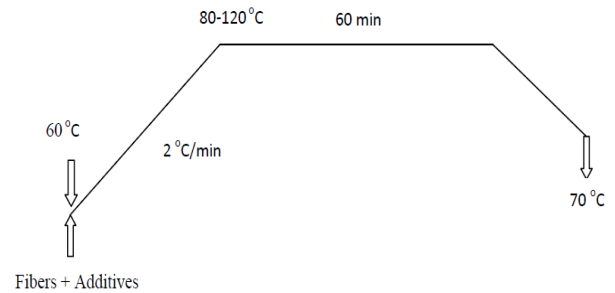
در این تحقیق برای تعیین مقدار ماده رنگریزی موجود بر روی لیف به شرح زیر عمل شد. ابتدا مقدار رنگزا قبل از عملیات رنگریزی از حمام رنگریزی محاسبه گردید (C_0) سپس بعد از عملیات رنگریزی غلظت رنگریزی باقی‌مانده در حمام رنگریزی در چند مرحله اندازه‌گیری شد. در مرحله اول مقدار رنگریزی موجود در پساب تعیین شد. با توجه به اینکه همیشه در رنگریزی مقداری رنگریزی سطحی بر روی الیاف وجود دارد، الیاف بعد از رنگریزی تا خروج کامل رنگ‌های سطحی آبکشی شدند. در هر مرحله غلظت رنگریزی پساب تعیین شد. نهایتاً با جمع مقدار رنگریزی به دست آمده از پساب مرحله رنگریزی و مراحل آبکشی و کسر آنها از C_0 ، غلظت رنگریزی موجود روی لیف طبق رابطه ۲ محاسبه گردید.

ادعا بر این است که محاسبه مقدار رنگریزی موجود بر روی لیف به روش فوق از دقت و سادگی بیشتری نسبت به روش‌هایی همچون استخراج رنگزا از لیف برخوردار است. علت آن را می‌توان تاثیر حضور رنگزاهای سطحی و چگونگی تعیین مقدار آنها در نتیجه نهایی دانست. ادعا بر این است که استخراج رنگزا از لیف توسط روش استخراج از بازده بالایی برخوردار نیست و نیازمند استفاده از حلال‌های گران قیمت و در بعضی موارد سمی است. در روش انحلال هم در صورت وجود ذرات انتشار دهنده نور، یک مرحله اضافی جهت جداسازی ذرات فوق نیاز است.

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- رنگریزی الیاف

در رنگریزی الیاف از حمامی شامل 0.3 g گرم بر لیتر از ماده رنگریزی دیسپرس، 0.5 g گرم بر لیتر ماده پراکنش‌کننده و اسید فرمیک به منظور تنظیم $\text{pH} = 5.5$ با $L:R = 60:1$ استفاده شد. عملیات رنگریزی مطابق نسخه ارائه شده در شکل ۱ انجام شد.



شکل ۱: نسخه رنگریزی به کار گرفته شده.

رفتار رنگریزی در دماهای 80 ، 90 ، 100 و 120 درجه سانتی‌گراد هر یک در زمان‌های 0 ، 10 ، 90 ، 60 ، 40 و 120 دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به این که رنگریزی کاربردی در شرایط صنعتی معمولاً از 60 دقیقه تجاوز نمی‌کند، مطالعه رفتار رنگریزی در این مدت زمان صورت گرفته است. لیکن به منظور تعیین غلظت در زمان بی‌نهایت و استفاده از آن در معادلات جهت تعیین ثابت سینتیک رنگریزی، این عملیات در زمان‌های بیشتر تا 120 دقیقه هم ادامه شده است.

پساب‌های حاصل از رنگریزی الیاف توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر انتقالی ساخت کمپانی CELL ALMER مدل $\lambda 25$ ، مورد اندازه‌گیری و جذب آنها ارزیابی شد. به منظور حل نمودن ماده رنگریزی دیسپرس از حلال دی‌متیل فرم‌امید به نسبت $2:1$ با آب مقطر استفاده شد. محدوده طول موج مورد بررسی $400-700$ نانومتر بوده است و برای قرارگیری میزان جذب در محدوده 0.1 تا 1 ، پساب‌ها با غلظت‌های مناسب از حلال مذکور آماده‌سازی شده و مورد ارزیابی قرار گرفتند. در نهایت با استفاده از مقدار جذب هر یک از نمونه‌ها و مقدار بیشینه جذب که مربوط به حمام رنگریزی شاهد (حمام بدون انجام رنگریزی) می‌باشد، مقادیر رمق‌کشی محاسبه و مورد تحلیل قرار گرفت. درصد رمق‌کشی طبق رابطه ۱ محاسبه شد.

$$A = [A(\text{شاهد}) - A(\text{نمونه}) / A(\text{شاهد})] \times 100 \quad (1)$$

برای محاسبه غلظت رنگریزی جذب شده در الیاف با استفاده از نتایج جذب پساب‌های حاصل از رنگریزی، از قانون بیرلامبرت^۱

1- Beer-Lambert

۲-۲-۴- محاسبه ضریب نفوذ ماده رنگزا در الیاف

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

$$D_h = 6324.10^{-2} \cdot K \cdot C_{\infty} \cdot r^2 \quad (7)$$

در این رابطه، k ثابت معادله سینتیک رنگری، C_{∞} غلظت رنگزا در لیف در حالت تعادل بر حسب mg/g و r شعاع لیف بر حسب متر است. برای تعیین شعاع لیف، با استفاده از میکروسکوپ نوری پروژکتینا^۲ متوسط قطر الیاف ۲۸ میکرون و بدین ترتیب شعاع آن ۱۴ میکرون تعیین گردید.

۳- نتایج و بحث

نتایج حاصل از ارزیابی مقادیر جذب به روش اسپکتروفوتومتری و مقادیر غلظت ماده رنگزا در الیاف اصلاح شده در دماها و زمان های مورد مطالعه، در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱: تغییرات غلظت رنگزا در لیف با افزایش زمان رنگری در دماهای مختلف.

زمان (min)	غلظت ماده رنگزا داخل لیف، C_f (mg/g)			
	۱۲۰°C	۱۰۰°C	۹۰°C	۸۰°C
۱۰	۰,۶۳	۰,۴۱	۰,۳۱	۰,۱۵
۲۰	۰,۷۵	۰,۷۰	۰,۵۹	۰,۴۲۹
۴۰	۰,۷۷	۰,۷۶	۰,۷۳	۰,۴۵۹
۶۰	۰,۸۲	۰,۷۹	۰,۷۷	۰,۵۴۰
۹۰	۰,۸۳	۰,۸۰	۰,۷۹	۰,۵۶
۱۲۰	۰,۸۴	۰,۸۱	۰,۷۹	۰,۵۷

همان‌طور که انتظار می‌رود با افزایش زمان رنگری، میزان رمق‌کشی الیاف اصلاح شده در تمامی دماهای مورد بررسی، افزایش یافته است. به طور معمول دلیل آن، فرصت بیشتر برای نفوذ ماده رنگزا به داخل ساختار الیاف است. با افزایش دما هم به دلیل افزایش انرژی جنبشی مولکول‌های رنگزا و تورم الیاف با سرعت بیشتر و به مقدار بیشتری به داخل ساختار الیاف نفوذ نموده است. در شکل ۲ منحنی تغییرات رمق‌کشی با افزایش زمان، در دماهای مختلف ارائه شده است.

۲-۲-۳- تعیین ثابت معادله‌های سینتیک رنگری

برای تعیین بهترین مدل مطابق با نتایج تجربی، ثابت سینتیک رنگری در هر دما با افزایش زمان رنگری از معادلات ویکراستاف، پترسون، سگارا-پوانته و مک‌گروگور که در زیر به شرح آنها پرداخته شده است، محاسبه گردید.

مدل ویکراستاف

در مدل ویکراستاف [۱۶] که در رابطه ۳ ارائه شده است، C_f غلظت رنگزای جذب شده در زمان t و K ثابت معادله سینتیک رنگری و C_{∞} غلظت در حالت تعادل است.

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

اگر نمودار $\frac{C_{\infty}}{C_f}$ بر حسب $\frac{1}{tC_{\infty}}$ رسم گردد، شیب نمودار برابر با معکوس ثابت رابطه سینتیک رنگری خواهد بود.

مدل سگارا-پوانته

در مدل سگارا-پوانته [۱۷] که در رابطه ۴ ارائه شده است، C_f غلظت رنگزای جذب شده در زمان t ، C_{∞} غلظت در حالت تعادل و K ثابت رابطه سینتیک رنگری است

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

اگر نمودار $\ln\left(1 - \frac{C_f^2}{C_{\infty}^2}\right)$ بر حسب زمان t رسم گردد، شیب نمودار، برابر با ثابت معادله سینتیک رنگری خواهد بود.

مدل پترسون

در مدل پترسون [۱۸] که در رابطه ۵ ارائه شده است، C_f غلظت در زمان t ، C_b غلظت ماده رنگزا در حمام و K ثابت رابطه سینتیک رنگری است.

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

اگر نمودار C_f بر حسب $(t)^{1/2}$ رسم گردد، شیب نمودار برابر با ثابت معادله سینتیک رنگری خواهد بود.

مدل مک‌گروگور

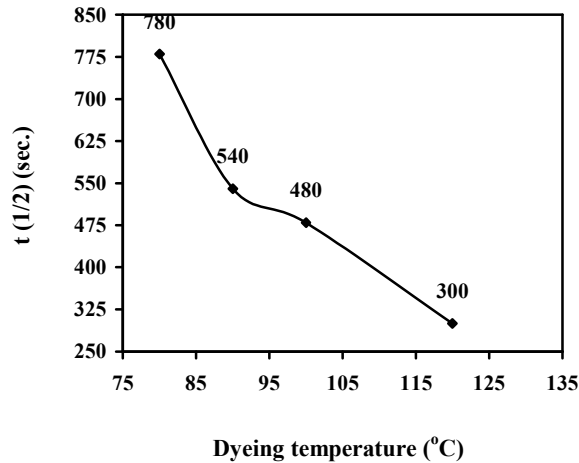
در مدل مک‌گروگور [۱۹] که در رابطه ۶ ارائه شده است، C_f غلظت ماده رنگزای جذب شده در لیف در زمان t ، C_{∞} غلظت ماده رنگزا در حالت تعادل و K ثابت رابطه سینتیک رنگری است.

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

اگر نمودار $\ln\left(1 - \frac{C_f}{C_{\infty}}\right)$ بر حسب t رسم گردد، شیب نمودار، ثابت معادله سینتیک رنگری خواهد بود.

1- Hill

2- Projectina



شکل ۳: منحنی تغییرات زمان نیمه رنگرزی با افزایش دمای رنگرزی.

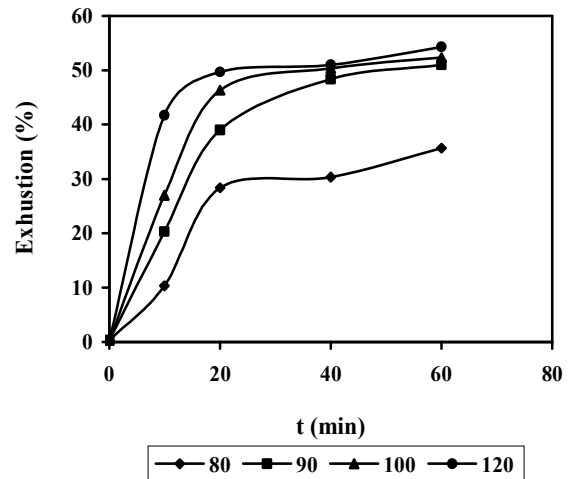
احتمال کاهش خواص مکانیکی الیاف یا منسوجات تهیه شده از الیاف مصنوعی را دربر خواهد داشت، به خصوص الیاف پلی پروپیلن که از دمای نرم شدن^۱ و ذوب کمی برخوردار است و دمای زیاد حدود ۱۲۰ درجه سانتی گراد می تواند تاثیر کاهشی بیشتری بر خواص آن نیز داشته باشد. در شکل ۳ منحنی تغییر زمان نیمه رنگرزی با افزایش دمای رنگرزی ارائه گردیده است.

زمان نیمه رنگرزی یکی از عامل های مناسب سینتیکی است که رفتار رنگرزی را به خوبی نمایان می سازد. همان طور که ملاحظه می شود، کاهش زمان نیمه رنگرزی با افزایش دما به وضوح مشاهده می شود. کاهش زمان نیمه رنگرزی با افزایش دما به طور تقریبی، خطی است. بررسی تغییرات زمان نیمه رنگرزی با دمای رنگرزی، تغییرات سرعت جذب ماده رنگزا بین دمای ۸۰ درجه سانتی گراد با دمای ۹۰ و ۱۰۰ درجه سانتی گراد و اختلاف فاحش سرعت جذب در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد را با سایر دماها به خوبی نمایان می سازد.

با استفاده از مدل های تجربی پترسون، مک گرگور، ویکراستاف و سگارا-پوانته، غلظت های حاصل از جذب رنگزا در الیاف در زمان های مختلف رنگرزی و غلظت رنگزا در الیاف در زمان اشباع (غلظت در بی نهایت) مورد تحلیل قرار گرفت. با محاسبه شیب بهترین خط راست برازش شده بر نتایج در هر دما، ثابت سینتیک رنگرزی در هر مدل برای هر یک از دماها محاسبه گردید. در شکل ۴، نقاط تجربی حاصل از داده های رنگرزی با مدل های تجربی ذکر شده در هر دما و در جدول ۲ نتایج ثابت معادلات سینتیک رنگرزی و ضرایب رگرسیون خطوط راست برازش شده بر این نقاط ارائه گردیده است.

با بررسی میزان خطی بودن روند تغییرات ثابت رابطه های سینتیک رنگرزی مدل های مختلف با افزایش دمای رنگرزی، به نظر

1- Softening temperature



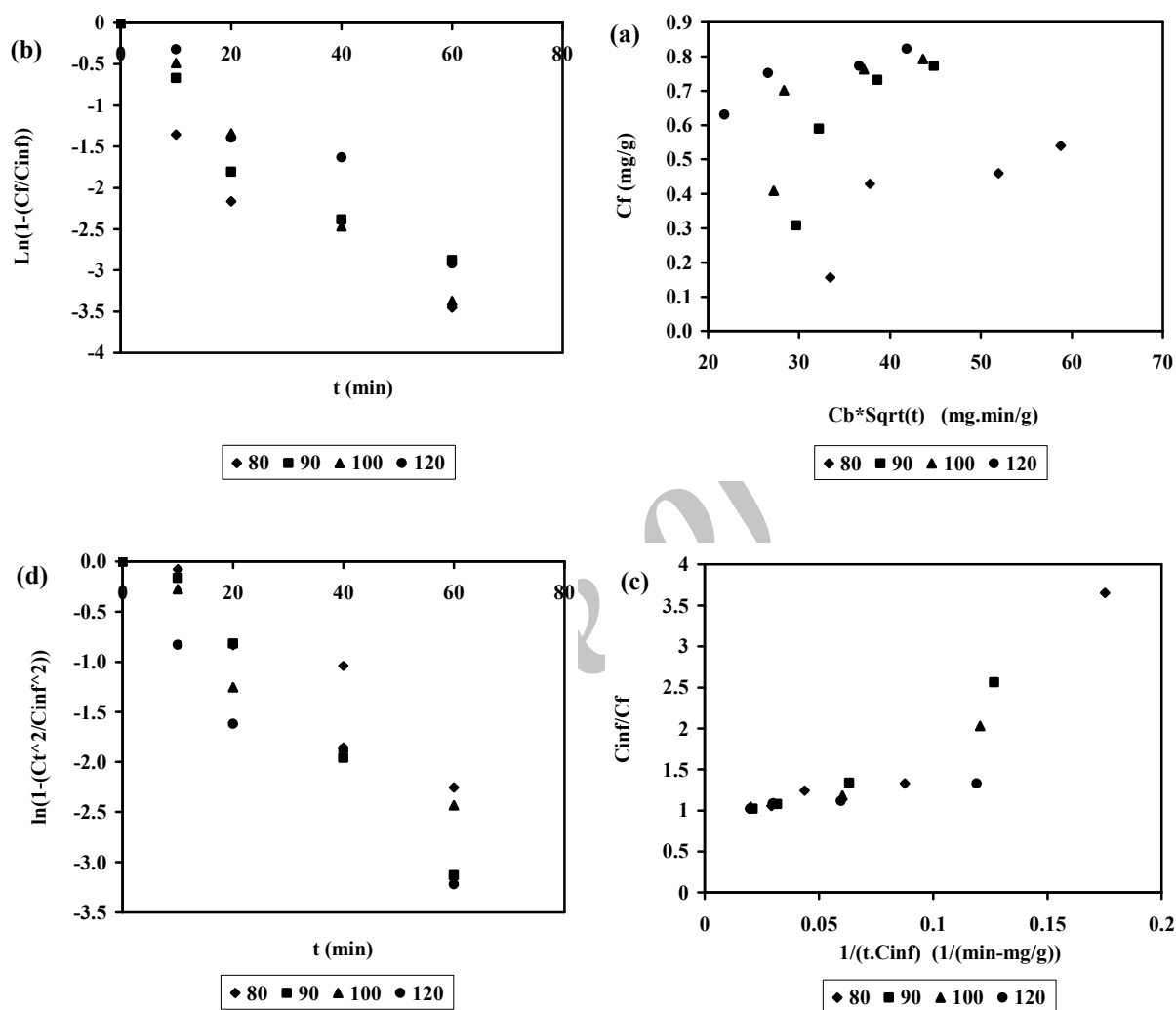
شکل ۴: منحنی تغییرات رمق کشی با افزایش زمان رنگرزی در دماهای مختلف.

همان طور که ملاحظه می شود، سرعت افزایش رمق کشی، بین دمای ۸۰ تا ۹۰ درجه سانتی گراد تغییر محسوسی نموده است و رفتار رمق کشی دمای ۸۰ با دو دمای ۹۰ و ۱۰۰ درجه سانتی گراد با یکدیگر تفاوت معینی دارند. از این رو می توان اذعان نمود، رنگرزی در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به دلیل سرعت رنگرزی پایین و میزان رمق کشی کمتر نسبت به سایر دماهای مورد بررسی (با مقداری در حدود ۳۰ درصد)، نمی تواند دمای مناسبی برای رنگرزی الیاف اصلاح شده پلی پروپیلن باشد. منحنی رمق کشی دو دمای ۹۰ و ۱۰۰ درجه سانتی گراد بسیار به هم نزدیک بوده و از روند مشابه ای برخوردار است، علیرغم اینکه رمق کشی در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد بعد از ۲۰ دقیقه بطور محسوسی بیشتر از دمای ۹۰ درجه سانتی گراد است. در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد سرعت رمق کشی نسبت به سایر دماها، حتی دمای ۹۰ و ۱۰۰ درجه سانتی گراد، افزایش چشمگیری داشته است و زمان رسیدن به نقطه عطف منحنی رمق کشی از ۲۰ دقیقه (برای دماهای ۸۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی گراد) به ۱۰ دقیقه کاهش یافته که خود موید تفاوت شرایط رنگرزی در این دما نسبت به دو دماهای قبلی است. یکی از مهم ترین دلایل این افزایش سرعت رمق کشی، امکان ایجاد تورم کافی در الیاف اصلاح شده و دسترسی بهتر به مکان های جذب برای رنگزا حین عملیات رنگرزی است. بدین ترتیب از زمان ۲۰ دقیقه به بعد برای دماهای رنگرزی ۸۰، ۹۰ و ۱۰۰ درجه سانتی گراد و از زمان ۱۰ دقیقه به بعد برای دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد افزایش زمان تاثیر چندانی بر افزایش جذب و رمق کشی ندارد. به نظر می رسد مکان های جذب رنگزا توسط مواد رنگزا اشغال گردیده و رنگرزی تقریباً به حالت اشباع رسیده است. همچنین باید به این موضوع مهم اشاره نمود که افزایش دما به دماهایی بیش از ۱۰۰ درجه سانتی گراد و رنگرزی تحت فشار،

رنگرزی محاسبه شده بر اساس دو مدل پترسون و ویکراستاف با افزایش دما افزایش می‌یابد و نتایج ثابت رابطه‌های سینتیک رنگرزی برای دو مدل دیگر در برخی دماها روند افزایش پلکانی را نشان نمی‌دهد.

می‌رسد از میان مدل‌های سینتیکی معرفی شده، مدل‌های ویکراستاف و سگارا-پوانته (شکل ۴-۴ و ۴-۵) نتایج رنگرزی الیاف پلی پروپیلن اصلاح شده با ماده رنگزای دیسپرس استفاده شده در این تحقیق را با دقت بیشتری مدل می‌نمایند.

با توجه به جدول ۲ ملاحظه می‌شود که ثابت رابطه‌های سینتیک



شکل ۴: نقاط حاصل از پردازش داده‌های رنگرزی (غلظت‌های جذب در زمان t و بینهایت) با مدل‌های تجربی در هر دما. (a): مدل پترسون (b): مدل مک‌گرگور (c): مدل ویکراستاف (d): مدل سگارا-پوانته ۸۰ • ۹۰ ▲ ۱۰۰ ● ۱۲۰

جدول ۲: مقادیر ثابت سینتیک رنگریزی حاصل از مدل‌های تجربی مختلف با استفاده از داده‌های رنگریزی و ضرایب رگرسیون خطوط راست برازش شده بر نقاط هریک در دماهای مختلف.

مدل تجربی	پترسون Patterson	مک گرگور McGregor	ویکراستاف Vickerstaff	سگارا-پوآنته Cegarra-Puente
دمای رنگریزی °C	قدر مطلق ثابت سینتیک رنگریزی	قدر مطلق ثابت سینتیک رنگریزی	قدر مطلق ثابت سینتیک رنگریزی	قدر مطلق ثابت سینتیک رنگریزی
	ضریب رگرسیون R ²	ضریب رگرسیون R ²	ضریب رگرسیون R ²	ضریب رگرسیون R ²
۸۰	۰,۰۰۹	۰,۰۵	۰,۰۵۶	۰,۰۳۶
۹۰	۰,۰۱۷	۰,۰۴۷	۰,۰۶۶	۰,۰۵۴
۱۰۰	۰,۰۱۶	۰,۰۵۷	۰,۱	۰,۰۴۲
۱۲۰	۰,۰۱۹	۰,۰۴۶	۰,۳۳	۰,۰۴۸
میانگین	۰,۰۸۸	۰,۰۹۲	۰,۹۴	۰,۹۵

همان‌طور که در جدول ۳ ملاحظه می‌شود، با افزایش دمای رنگریزی، ضریب نفوذ نیز افزایش یافته است. مقادیر ضرایب نفوذ از $4,73 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تا $41,9 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد تغییر می‌یابد. به عبارت دیگر با افزایش دما، ماده رنگزای دیسپرس سهل‌تر به درون لیف نفوذ کرده است. تغییرات نفوذ از دمای ۸۰ تا ۱۰۰ درجه (۱۱۸,۷ درصد) و از ۱۰۰ تا ۱۲۰ درجه تفاوت فاحشی می‌یابد، به طوری که از ۸۰ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد، درصد تغییرات نفوذ ۶۴,۷ درصد و از ۹۰ تا ۱۰۰ درجه درصد تغییرات نفوذ، ۵۴,۰ درصد و از ۱۰۰ تا ۱۲۰ درجه، درصد تغییرات نفوذ ۲۴۹,۱۶ می‌باشد. افزایش حدود ۲۵۰ درصدی ضریب نفوذ از دمای ۱۰۰ به دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد حکایت از اهمیت دمای زیاد (بالاتر از دمای جوش) در رنگریزی الیاف اصلاح شده است، که این به دلیل امکان تورم بیشتر در ساختار الیاف و سهولت نفوذ بیشتر مواد رنگزا به داخل الیاف است. همچنین نتایج شکل ۲ و جدول ۳ نشان می‌دهد تغییرات ضرایب نفوذ با تغییرات شیب رمق‌کشی از انطباق خوبی برخوردار است.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق الیاف اصلاح شده در دماهای مختلف و زمان‌های مختلف مورد عملیات رنگریزی قرار گرفته است. با توجه به میزان رمق‌کشی الیاف و استفاده از رابطه‌های تجربی و کاربردی و متداول ویکراستاف، پترسون، مک‌گرگور و سگارا-پوآنته، ثابت رابطه‌های سینتیک رنگریزی محاسبه و سپس با تعیین بهترین رابطه‌هایی که با نتایج تجربی این کار مطابقت بهتری نشان داده است، ضریب نفوذ محاسبه و رفتار رنگریزی مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. براساس

در صورت مقایسه دقیق‌تر ثابت سینتیک رنگریزی حاصل از دو رابطه ویکراستاف و پترسون ملاحظه می‌شود، مدل ویکراستاف، افزایش ثابت سینتیک رنگریزی با افزایش دما را با مقادیر افزایش پله‌ای بسیار مطلوب‌تری نسبت به مدل پترسون نشان می‌دهد به طوری که ثابت سینتیک رنگریزی از دمای ۸۰ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد حدود ۱۸ درصد، از دمای ۹۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد حدود ۵۲ درصد و از ۱۰۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در حدود ۲۳۰ درصد افزایش یافته است. یکی دیگر از عوامل مهم در مقایسه نتایج برازش مدل‌ها بر ثابت رابطه‌های سینتیک رنگریزی حاصل، مقایسه ضرایب رگرسیون خطوط راست برازش شده بر نتایج هر مدل است. با این مقایسه ملاحظه می‌شود، دو مدل ویکراستاف و سگارا-پوآنته بهترین برازش را بر نتایج داشته و مدل سگارا-پوآنته با مقدار ۰,۹۵ با اختلافی کم برازشی بهتر از مدل ویکراستاف، با متوسط ضریب رگرسیون ۰,۹۴، نشان داده است. براساس نتایج کلی حاصل شده، می‌توان مدل سینتیکی ویکراستاف را بهترین مدل سینتیکی قابل برازش به نتایج تجربی رنگریزی الیاف اصلاح شده این پژوهش انتخاب نمود. در جدول ۳ ضرایب نفوذ محاسبه شده با استفاده از رابطه هیل ارائه شده است.

جدول ۳: مقادیر ضرایب نفوذ محاسبه شده از رابطه هیل و با استفاده از ثابت معادله سینتیک رنگریزی حاصل از مدل ویکراستاف.

دما، °C	ضریب نفوذ $D_{hil} (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	درصد تغییرات
۸۰	$4,73 \times 10^{-9}$	-
۹۰	$7,79 \times 10^{-9}$	۶۴,۷
۱۰۰	12×10^{-9}	۵۴,۰
۱۲۰	$41,9 \times 10^{-9}$	۲۴۹,۲

براساس ضرایب رگرسیون حاصل از انطباق نتایج تجربی حاصله با مدل های مورد استفاده، بهترین ثابت سینتیک رنگرزی از معادلات سینتیکی سگارا-پوانته و ویکر استاف تعیین گردید. تغییرات ثابت سینتیک رنگرزی با افزایش دما براساس رابطه ویکر استاف از روند افزایش پلکانی برخوردار بود درحالی که ثابت سینتیک رنگرزی با افزایش دما براساس رابطه سگارا پوانته در یک نقطه انحراف فاحشی نشان داد. با افزایش دمای رنگرزی ضریب نفوذ محاسبه شده از رابطه هیل نیز افزایش مورد انتظار را به خوبی نشان می دهد. به عبارت دیگر با افزایش دما، ماده رنگزای دیسپرس راحت تر به درون لیف نفوذ کرده است و تغییرات این ضرایب نفوذ با تغییرات شیب رمق کشی از تناسب خوبی برخوردار است.

در مجموع نتایج مطالعه سینتیک رنگرزی الیاف اصلاح شده پلی پروپیلن نشان می دهد که در بین مدل های پر استفاده سینتیکی برای الیاف مصنوعی، رابطه ویکر استاف و سگارا-پوانته روابط مناسب تری برای الیاف اصلاح شده پلی پروپیلن به روش تولید الیاف آمیخته ای می باشد.

نتایج به دست آمده می توان نتیجه گیری کلی زیر را ارائه نمود:

با افزایش دما و زمان رنگرزی میزان رمق کشی الیاف اصلاح شده افزایش می یابد. لیکن با توجه به تغییرات شیب منحنی رمق کشی برای دماهای ۸۰، ۹۰، ۱۰۰ درجه سانتی گراد، بیشترین میزان رمق کشی از زمان شروع تا ۲۰ دقیقه پس از رنگرزی بوده درحالی که در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد بیشترین میزان رمق کشی از زمان شروع تا ۱۰ دقیقه پس از رنگرزی مشاهده گردید. بنابراین دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد شرایط متفاوتی در میزان جذب مواد رنگزا نسبت به سایر دماها ایجاد نموده است. براساس نتیجه قبلی می توان ادعان نمود، از زمان ۲۰ دقیقه به بعد در دماهای رنگرزی ۸۰، ۹۰ و ۱۰۰ درجه سانتی گراد و از زمان ۱۰ دقیقه به بعد برای دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد افزایش زمان تاثیر چندانی بر افزایش جذب و رمق کشی الیاف اصلاح شده پلی پروپیلن نخواهد داشت. با افزایش دمای رنگرزی برای زمان نیمه رنگرزی روند کاهش تقریباً خطی مشاهده گردید به طوری که در دمای ۱۲۰ درجه زمان نیمه رنگرزی تقریباً نصف زمان نیمه رنگرزی در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به دست آمد.

۵- مراجع

1. T. Ghasemi, M. A. Tavanaie, M. Safi, A. M. Shushtari, A study on dyeing behavior of modified PP fibers produced as polyblend fibers; Part 1: The effects of fibers draw ratio and disperse dyes molecular weight. *J. Color. Sci. Tech.* 6(2012), 103-114.
2. M. A. Tavanaie, A. M. Shushtari, F. Goharpey, PP/PBT melt spun alloy fibers dyeable with carrier-free exhaust dyeing as an environmentally friendlier process. *J. Cleaner Prod.* 18 (2010), 1866-1872.
3. M. D. Teli, R. V. Adivarekar, V. Y. Ramani, A. G. Sabale, Imparting disperse and cationic dyeability to polypropylene through melt blending. *Fibers Polym.* 5(2004), 264-269.
4. A. Marcincin, O. Brejka, O. Jacanin, V. Golob, T. Marcincinova, Polypropylene fibres dyeable by exhaust process. *Fibers Text. East. Eur.* 4(2000), 66-70.
5. M. Kristofic, Modified polypropylene fibres. *Fibres and Textiles in Eastern Europe* 1994;2:38-39.
6. V. Prchal, M. Kristofic, J. R. Lapcik, B. Havlikova, Colouristic properties of blended PP/PA6 and PP/PET polymer fibres. *Fibre Text. East. Eur.* 5(1997), 48-50.
7. P. E. Froehling, S. Burkinshaw, Dendritic polymers: new concept for dyeable polypropylene fibers. In: Man-made fiber year book, August 2001. 19-20.
8. R. H. Peters, The physical chemistry of dyeing. In: Textile chemistry, Vol. III. Elsevier Scientific Publishing Company; 1975. 143-180.
9. J. Crank, G. S. Park, Diffusion in polymers. London, New York: Academic Press; 1968.
10. P. Y. Wang, J. F. Ma, The kinetics of the dyeing and fading of colored poly(ethylene-2,6-naphthalenedicarboxylate) fiber. *Dyes Pigm.* 37(1998), 121-127.
11. J. N. Ethers, Adventures in textile chemistry, *Text. Chem. Color.* 26(1994), 17-23.
12. K. H. Park, V. Koncar, Diffusion of disperse dyes into super microfibers. *AUTEX Research Journal.* 4(2004), 45-51.
13. J. Crank, G. S. Park, Diffusion in polymers. London, New York: Academic Press; 1968.
14. R. H. Peters The physical chemistry of dyeing. In: Textile chemistry, vol. III. Elsevier Scientific Publishing Company; 1975. p. 143-180.
15. M. Safi, S. H. Amirshahi, M. A. Amani Tehran, Study on the adsorption isotherm of acid and disperse dyes on nylon using reflectance data, Ph.D. Thesis, Department of Textile Engineering, Amirkabir University of Technology, 2008.
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. *JSDC.* 84. 9-20 (1968).