



دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
(پلی تکنیک تهران)  
دانشکده مهندسی نساجی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی نساجی گرایش شیمی نساجی و علوم الیاف

بررسی راندمان تثبیت و ثباتهای تر رنگزاهای راکتیو  
با عوامل فعاله مختلف روی الیاف سلولزی

نگارش

امیر طلوعی

اساتید راهنما

مهندس فیروزمهر مظاهری

دکتر رضا محمدعلی مالک

استاد مشاور

مهندس طاهره معینی

آبان ۱۳۸۶

بسمه تعالی

شماره:

تاریخ:

فرم اطلاعات پایان نامه  
کارشناسی ارشد و دکترا



دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
(پلی تکنیک تهران)

معاونت پژوهشی  
فرم پروژه تحصیلات تکمیلی

مشخصات دانشجو

نام و نام خانوادگی: امیر طلوعی  
شماره دانشجویی: ۸۴۱۲۸۰۴۰

معادل  بورسیه  دانشجوی آزاد  
رشته تحصیلی: شیمی نساجی دانشکده: مهندسی نساجی

نام و نام خانوادگی استاد راهنما: مهندس فیروزمهر مظاهری - دکتر رضا محمد علی مالک

عنوان به فارسی: بررسی راندمان تثبیت و ثباتهای تر رنگزاهای راکتیو با عوامل فعالهٔ مختلف روی الیافی سلولزی  
عنوان به انگلیسی: A Study of Fixation Efficiency & Wet Fastnesses of Reactive Dyes with Various Reactive Groups on Cellulosic Fibres

نوع پروژه: کارشناسی ارشد  کاربردی  بنیادی  توسعه‌ای  نظری

تاریخ شروع: ۱۳۸۵/۷/۱ تاریخ خاتمه: ۱۳۸۶/۸/۵ تعداد واحد: ۶  
سازمان تامین کننده اعتبار: —

واژگان کلیدی به فارسی: رنگزای راکتیو، راندمان تثبیت، ثبات تر، هیدرولیز رنگزا  
واژگان کلیدی به انگلیسی: Reactive Dye, Fixation Efficiency, Wet Fastness, Dye Hydrolysis

نظرها و پیشنهادهای به منظور بهبود فعالیت پژوهشی دانشگاه:  
استاد راهنما:

دانشجو:

امضاء استاد راهنما: تاریخ:

نسخه ۱: معاونت پژوهشی

نسخه ۲: کتابخانه و به انضمام دو جلد پایان نامه به منظور تسویه حساب با کتابخانه و مرکز اسناد و مدارک علمی

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،  
ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این  
پایان نامه متعلق به دانشگاه صنعتی امیرکبیر است.

## چکیده:

با توجه به تنوع ساختار و اهمیت کاربردی رنگزاهای راکتیو در رنگرزی الیاف سلولزی، تحقیق دربارهٔ راندمان تثبیت این گروه رنگزاهای در فرآیند رنگرزی و هیدرولیز احتمالی این رنگزاهای در شرایط مختلف فرآیندهای رنگرزی، شستشو و تکمیل از اهمیت فنی و اقتصادی زیادی برخوردار است و می‌تواند یکی از مهمترین پارامترها در انتخاب رنگزاهای راکتیو مورد نیاز به حساب آید، چرا که سطح بالای راندمان تثبیت رنگزاهای روی کالا، یکی از خصوصیات ضروری در رنگزاهایی به شمار می‌رود که از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه می‌باشند.

روشهای متعددی برای بررسی راندمان تثبیت رنگزاهای راکتیو وجود دارد، بنا به مثال طیف سنجی انعکاسی کالاهای رنگرزی شده؛ جمع آوری و ارزیابی طیف جذبی کلیه حمامهای رنگرزی، شستشو و صابونی کردن و تعیین میزان رنگزای تثبیت نشده باقی مانده در این حمامها؛ انحلال کالای رنگرزی شده در محلول غلیظ اسید سولفوریک و ارزیابی طیف جذبی محلول حاصله و در نهایت تیتراسیون کالاهای رنگرزی شده با استفاده از عوامل احیاء کننده.

در این تحقیق روش طیف سنجی جذبی پسابهای رنگرزی مورد استفاده قرار گرفته است و پس از تأیید پیروی محلول رنگزاهای Cibacron Red 3B-A (مونوکلروتری‌آزینیلی) و Remazol Red 3B (وینیل سولفونی) از قانون بیر-لامبرت، و سنجش تأثیر عوامل مختلف بر روی طیف جذبی محلول این رنگزاهای راندمان تثبیت رنگرزیهای انجام گرفته با استفاده از این دو رنگزا، در عمقها و شرایط مختلف رنگرزی به کمک طیف سنجی جذبی محلولهای رنگرزی، شستشو و صابونی کردن تعیین شده است.

در این مرحله در برخی رنگرزیها در طول موجهای خاصی رابطه‌ای خطی ما بین K/S کالای رنگرزی شده و مقدار رنگزای تثبیت شده بر روی آن مشاهده شد.

سپس تأثیر مقادیر فرآیندهای قلیایی مصرفی در فرآیند رنگرزی بر روی راندمان تثبیت این دو رنگزا بررسی و مشخص شد که افزایش بیش از حد قلیایی نسبت به مقدار توصیه شده توسط سازنده ممکن است سبب هیدرولیز رنگزا و در نتیجه افت راندمان تثبیت رنگرزی گردد.

در نهایت وضعیت تثبیت این دو رنگزا در مراحل مختلف فرآیند رنگرزی با استفاده از طیف سنجی انعکاسی کالاهای رنگرزی شده مورد مطالعه قرار گرفت و نقش حیاتی حضور قلیایی در فرآیند تثبیت تأیید شد.

# فہرست مطالب

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول مقدمه
۲	۱-۱-آشنایی با رنگزاهای راکتیو
۴	۱-۱-۱- مکانیزم عملکرد رنگزاهای راکتیو روی الیاف سلولزی
۴	الف- واکنش جانشینی نوکلئوفیلی
۵	ب- واکنش افزایش نوکلئوفیلی
۷	۲-۱- کاربرد عملی رنگزاهای راکتیو
۱۳	۳-۱- خصوصیات ثباتی رنگرزی های انجام گرفته با استفاده از رنگزاهای راکتیو
۱۳	۱-۳-۱- ثبات در برابر نور و شرایط جوی
۱۴	۲-۳-۱- ثبات تر
۱۶	۳-۳-۱- ثبات سایشی
۱۷	۴-۱- روشهای ارزیابی میزان تثبیت رنگزاهای راکتیو روی کالای سلولزی
۲۰	۱-۴-۱- روش طیف سنجی انعکاسی
۲۰	۲-۴-۱- روش انحلال در اسید سولفوریک
۲۰	۳-۴-۱- روش تیتراسنجی
۲۱	۵-۴-۱- روش طیف سنجی عبوری پساب
۲۶	فصل دوم آزمایشات
۲۷	۱-۲- وسایل مورد استفاده
۲۷	۲-۲- مواد مورد استفاده
۲۸	۳-۲- نسخه و منحنی رنگرزی با استفاده از رنگزای Cibacron Red 3B-A

- ۲-۴- نسخه و منحنی رنگرزی با استفاده از رنگزای Remazol Red 3B..... ۲۹
- ۲-۵- مراحل شستشوی کالای رنگرزی شده ..... ۲۹
- ۲-۶- تهیه محلولهای رنگزا برای ترسیم نمودار جذب نور در برابر غلظت رنگزا..... ۲۹
- ۲-۷- تهیه محلولهای رنگزا به منظور ترسیم نمودار جذب نور در برابر غلظت پساب عملیات رنگرزی..... ۳۰
- ۲-۸- تهیه محلولهای حاوی رنگزا به منظور ترسیم نمودار جذب نور در برابر غلظت رنگزا در پساب عملیات صابونی ..... ۳۱
- ۲-۹- بررسی عوامل مؤثر بر طیف جذبی محلول رنگزا ..... ۳۲
- ۲-۹-۱- بررسی تأثیر مقدار کربنات سدیم بر طیف جذبی محلول رنگزا..... ۳۲
- ۲-۹-۲- بررسی تأثیر مقدار سولفات سدیم بر طیف جذبی محلول رنگزا..... ۳۳
- ۲-۹-۳- بررسی تأثیر سود بر طیف جذبی محلول رنگزا ..... ۳۳
- ۲-۱۰- تعیین راندمان تثبیت رنگرزیهای انجام گرفته با استفاده از طیف سنجی پسابهای رنگرزی.. ۳۴
- ۲-۱۱- ترسیم نمودار K/S در برابر مقدار رنگزای تثبیت شده در طول موجهای مختلف ..... ۳۴
- ۲-۱۲- رنگرزی در عمقهای مختلف..... ۳۴
- ۲-۱۳- بررسی تأثیر قلیایی بر راندمان تثبیت رنگزاهای مورد بررسی ..... ۳۵
- ۲-۱۴- تهیه محلولهای رنگزا برای ترسیم نمودار جذب نور در برابر غلظت مخلوط پسابهای کلیه مراحل عملیات رنگرزی..... ۳۵
- ۲-۱۵- بررسی پیشرفت تثبیت در مراحل مختلف عملیات رنگرزی ..... ۳۶
- ۲-۱۶- تعیین ثباتهای رنگرزیهای انجام گرفته ..... ۳۷
- فصل سوم بحث و نتیجه گیری..... ۳۸
- ۳-۱- نمودار جذب نور در برابر غلظت رنگزا ..... ۳۹
- ۳-۲- نمودار جذب نور در برابر غلظت رنگزا در پساب رنگرزی ..... ۴۰
- ۳-۳- نمودار جذب نور در برابر غلظت رنگزا در پساب عملیات صابونی ..... ۴۱
- ۳-۴- نتایج بررسی عوامل مؤثر بر طیف جذبی محلولهای رنگزا..... ۴۴
- ۳-۴-۱- تأثیر مقدار کربنات سدیم ..... ۴۴
- ۳-۴-۲- تأثیر مقدار سولفات سدیم ..... ۴۵
- ۳-۴-۳- تأثیر حضور و مقدار سود ..... ۴۷

۴۹	..... نحوه محاسبه راندمان تثبیت رنگری
۵۰	..... رنگری در عمقهای مختلف
۳-۶-۱	..... رنگری با رنگزای Cibacron Red 3B-A در عمقهای مختلف با مقدار الکترولیت ثابت
۵۰	.....
۳-۶-۲	..... رنگری با رنگزای Cibacron Red 3B-A در عمقهای مختلف با مقدار الکترولیت متغیر
۵۲	..... (مطابق توصیه سازنده)
۳-۶-۳	..... رنگری با رنگزای Remazol Red 3B در عمقهای مختلف با مقدار الکترولیت ثابت
۳-۶-۴	..... رنگری با رنگزای Remazol Red 3B در عمقهای مختلف با مقدار الکترولیت متغیر
۵۴	..... (مطابق توصیه سازنده)
۳-۷-۷	..... ترسیم نمودار K/S در برابر مقدار رنگزای تثبیت شده در طول موجهای مختلف
۳-۷-۱	..... رنگزای Cibacron Red 3B-A با استفاده از مقدار الکترولیت ثابت
۳-۷-۲	..... رنگزای Cibacron Red 3B-A با استفاده از مقدار الکترولیت مطابق توصیه سازنده
۳-۷-۳	..... رنگزای Remazol Red 3B با استفاده از مقدار الکترولیت ثابت
۳-۷-۴	..... رنگزای Remazol Red 3B با استفاده از مقدار الکترولیت مطابق توصیه سازنده
۳-۸	..... نمودار جذب نور در برابر غلظت رنگزا در مخلوط پسابهای کلیه مراحل عملیات رنگری
۳-۹-۹	..... نتایج بررسی تأثیر قلیایی بر راندمان تثبیت
۳-۹-۱	..... تأثیر قلیایی بر راندمان تثبیت Cibacron Red 3B-A
۳-۹-۲	..... تأثیر قلیایی بر راندمان تثبیت Remazol Red 3B
۳-۱۰-۱	..... بررسی پیشرفت تثبیت در مراحل مختلف عملیات رنگری
۳-۱۰-۱	..... رنگزای Cibacron Red 3B-A
۳-۱۰-۲	..... رنگزای Remazol Red 3B
۳-۱۱	..... خصوصیات ثباتی رنگریهای انجام گرفته
۶۷	..... نتیجه گیری
۶۷	..... فصل چهارم
۷۰	..... پیشنهادات
۷۰	..... فصل پنجم
۷۲	..... فهرست مراجع
۷۵	..... Abstarct



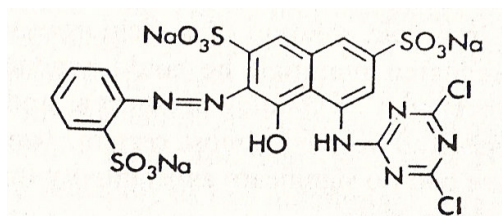
# فصل اول: مقدمه

## فصل اول: مقدمه

### ۱-۱- آشنایی با رنگزاهای راکتیو

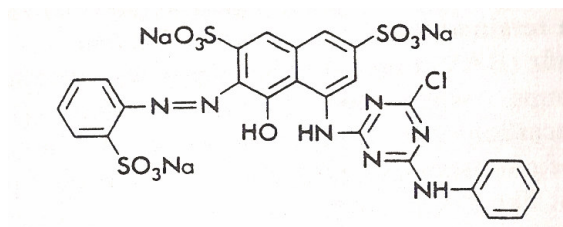
تا قبل از سال ۱۹۵۶ دسته رنگزاهای مستقیم، گوگردی و خمی، رنگزاهای متداول جهت رنگریزی لیاف سلولزی بودند. بعضی از رنگزاهای دسته‌های فوق‌الذکر از نظر شفافیت و پارامترهای ثابتی تأمین‌کننده نیازهای روز نبودند، بنابراین تحقیقات وسیعی برای پشت سر گذاردن موارد منفی مطروحه انجام گرفت، تا اینکه نهایتاً در سال ۱۹۵۶ گروه رنگزای جدیدی تحت عنوان دسته رنگزاهای راکتیو با ایده ایجاد پیوند کووالانسی بین رنگزا و لیف و دستیابی به درجات ثبات شستشویی و تر بالا، ارائه گردید [۱]. نسل اول رنگزاهای راکتیو دارای بنیان کلروتتری‌آزینیلی بودند که برای برقراری اتصال کووالانسی بین رنگزا و زنجیر سلولزی مورد توجه قرار گرفتند [۲].

اولین رنگزاهای راکتیو تجاری توسط کمپانی ICI در سال ۱۹۵۶ تحت نام تجاری Procion به بازار عرضه شد. این رنگزاهای متعلق به دسته رنگزاهای دی‌کلروتتری‌آزینیلی (D.C.T) بودند که مشکل هیدرولیز سریع از جمله خصوصیات منفی این رنگزاهای است، به گونه‌ای که انبارداری آنها نیز بسیار دشوار است. در شکل ۱-۱، نمونه‌ای از این رنگزاهای اولیه را مشاهده می‌نمائید [۲].



شکل ۱-۱ ساختار شیمیایی رنگزای Procion Brilliant Red 2BS (C.I. Reactive Red 1) [۳].

به دلیل پایداری کم رنگزاهای دی‌کلروتری‌آزینیلی در سال ۱۹۵۷ رنگزاهای مونوکلروتری‌آزینی (M.C.T) نیز توسط ICI به بازار عرضه شد که در شکل ۱-۲ اولین نمونه از این رنگزاهای نشان داده شده است [۲].



شکل ۱-۲ ساختار شیمیایی Procion Brilliant Red H-3B (C.I. Reactive Red 3) [۳]

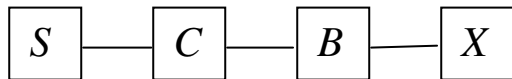
رنگزاهای MCT به دلیل قدرت واکنش پذیری پائین، برای رنگرزی به روشهای مداوم و چاپ مناسب هستند [۴].

در سال ۱۹۵۷ Hoechst رنگزاهای راکتیوی با ساختار وینیل سولفونی، تحت نام تجاری Remazol به بازار عرضه نمود. این دسته از رنگزاهای که از اهمیت کاربردی بالایی برخوردار بودند، در واقع می‌توانند به عنوان پیشگام دستیابی به رنگزاهای وینیل سولفونی تلقی شوند [۲].

این رنگزاهای تک عامله در بسیاری از موارد، تنها از راندمان تثبیت متوسطی برخوردار بودند؛ به عنوان مثال در عمقهای بالا، ممکن بود بیش از ۵۰٪ رنگزا در اثر هیدرولیز از بین برود و با پساب رنگرزی به دور ریخته شود [۲ و ۵]. یکی از پارامترهایی که موجب افزایش راندمان تثبیت می‌گردد حضور دومین گروه واکنش دهنده در ساختار رنگزاست. بنابراین، اقدام بعدی کمپانی ICI معرفی دو گروه مونوکلروتری‌آزینیلی به یک رنگزای دو عامله در رنگزاهای دسته Procion H-E بود که چنین رنگزاهایی از درصد رمق‌کشی و تثبیت بالاتری برخوردار بودند.

با ارائه اولین رنگزاهای Procion H با مشارکت ICI و Ciba، Ciba که پیش از آن درباره کاربرد رنگزاهای مونوکلروتری‌آزینیلی روی پشم تحقیقاتی انجام داده بود، رنگزاهای Cibacron را که دارای چنین ساختاری بودند، ارائه نمود. محققین مختلفی که در بیش از ۳۰ سال گذشته تلاش کرده‌اند راندمان تثبیت رنگزاهای راکتیو روی الیاف سلولزی را افزایش دهند معمولاً استفاده از دو گروه واکنش دهنده روی رنگزا را مورد بررسی قرار داده‌اند و بیشتر کوشش‌های تحقیقاتی انجام گرفته از اواسط دهه ۶۰ میلادی در مورد رنگزاهای راکتیو، حول طراحی رنگزاهای راکتیو دو عامله بوده است [۲ و ۳].

ساختار شماتیک یک رنگزای راکتیو تک عامله را می‌توان با شکل ۱-۳ نشان داد:



شکل ۱-۳ ساختار شماتیک رنگزاهای راکتیو [۲].

که در آن:

S: عامل حلالیت  
 C: گروه کروموفوری  
 B: پل واسط  
 X: گروه واکنش دهنده  
 می باشد [۲].

### ۱-۱-۱- مکانیزم عملکرد رنگزاهای راکتیو روی الیف سلولزی

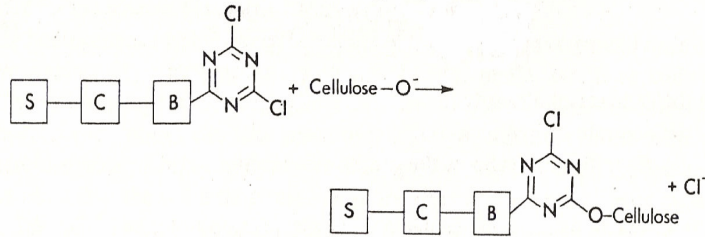
رنگزاهای راکتیو تجاری از لحاظ اندازه مولکولی و پیچیدگی ساختاری بسیار متنوع هستند، به عنوان مثال ممکن است شامل یک، دو و (به ندرت) سه واحد کروموفوری و چند گروه واکنش دهنده باشند، به طوری که حتی رنگزاهای راکتیوی با ۴ گروه واکنش دهنده نیز دیده شده‌اند [۲]. این رنگزها به طور معمول در شرایط قلیایی به کار می‌روند (هرچند استثنائیهایی هم در این زمینه وجود دارد) و به طور کلی ۲ نوع مکانیزم اصلی برای برقراری پیوند بین این رنگزها و لیف سلولزی وجود دارد، که عبارتند از:

الف- واکنش جانشینی نوکلئوفیلی

ب- واکنش افزایشی نوکلئوفیلی [۳].

#### الف- واکنش جانشینی نوکلئوفیلی

یک سری از رنگزاهای راکتیو، که شامل رنگزهای اولیه نیز می‌شوند، از طریق یک واکنش جانشینی نوکلئوفیلی با سلولز واکنش می‌دهند. چنین رنگزهایی باید حاوی یک گروه ترک کننده مناسب نظیر یک هالوژن یا نیکوتینیک اسید و ... باشند، که این گروه ترک کننده از طریق انجام این واکنش، جای خود را در حلقه هتروآروماتیکی رنگزا به سلولز خواهد داد و بدین ترتیب بین سلولز و رنگزای مربوطه یک پیوند کووالانسی تشکیل می‌گردد. مکانیزم این واکنش در شکل ۱-۴ مشاهده می‌شود. از میان اصلی‌ترین سیستمهای واکنش دهنده‌ای که بر مبنای این مکانیزم با سلولز وارد واکنش می‌شوند می‌توان به رنگزهایی با ساختار شیمیایی تری‌آزینیلی، پیریمیدینی، پیرازینی، کینوکسیلانی، تiazولی و پیریدازونی اشاره نمود [۳].

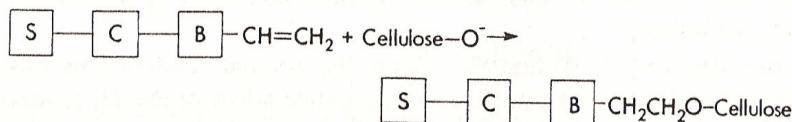


شکل ۱-۴ مکانیزم واکنش جاننشینی سلولز با رنگزاهای کلروتتری آزینیلی [۳].

عمده‌ترین رنگزاهای این دسته رنگزاهای کلروتتری آزینیلی هستند که خود به دو نوع سرد رنگری شونده (دی کلروتتری آزینیلی) (DCT) و داغ رنگری شونده (مونوکلروتتری آزینیلی) (MCT) تقسیم بندی می‌شوند. دلیل نیاز رنگزاهای MCT به شرایط سخت تر رنگری، فعالیت کمتر رنگزاهای این دسته می‌باشد. البته بررسی‌ها نشان می‌دهد که با یک افزایش ۱۰ درجه‌ای در محدوده °C ۵۰-۸۰، فعالیت این رنگزاهای دو برابر و نرخ هیدرولیز آنها سه برابر می‌گردد. بنابراین باید دمای بهینه‌ای برای کاربرد آنها انتخاب شود [۶]. همچنین علاوه بر این دو نوع، رنگزاهایی که دارای گروه ترک کننده فلور می‌باشند، نیز تولید شده اند. همچنین به جای حلقه تری آزینیلی از حلقه‌های تری آزینیل بتائین، پیریمیدین و ... نیز استفاده شده است [۷].

#### ب- واکنش افزایش نوکلئوفیلی

در دسته مهم دیگری از رنگزاهای راکتیو، پیوند بین رنگزا و لیف با حمله یک گروه نوکلئوفیل (نظیر سلولز در محیط قلیایی) به یک اتصال دوگانه کربن-کربن (در ساختار رنگزا) و انجام واکنش افزایش نوکلئوفیلی ایجاد می‌شود (شکل ۱-۵) که به این واکنش اصطلاحاً «واکنش مایکل» گفته می‌شود [۳].

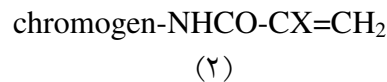


شکل ۱-۵ مکانیزم واکنش افزایشی سلولز با رنگزاهای دارای پیوند دوگانه [۳].

عبارت واکنش مایکل به طور دقیق به افزایش یک کربانیون به یک آلکن یا آلکین فعال شده گفته می‌شود. بیشتر گروه‌های الکترون گیرنده یک پیوند دوگانه مجاور خود را فعال و یک پذیرنده مایکل ایجاد می‌نمایند، اما تنها سه نوع عمده از آنها خصوصیات فنی مورد نیاز را در حدی که از ارزش اقتصادی

برای رنگرزی راکتیو برخوردار باشند، از خود به نمایش می گذارند، که عبارتند از وینیل سولفونها، وینیل سولفون آمیدها و اکریل آمیدها.

عمدتاً، گروه سولفونیل (۱) به عنوان گروه واکنش دهنده‌ای که بیش از سایرین ترجیح داده می شود به کروموژن رنگزا افزوده می شود [۲].



شکل ۱-۶ ساختار شماتیک رنگزاهای راکتیو وینیل سولفونی (۱) و اکریل آمیدی (۲) (که X اتم Cl یا Br است) [۲].

در صورتی که در رنگزاهای عرضه شده، این پیوند  $\pi$  (دوگانه) از ابتدا موجود باشد، رنگزا بسیار ناپایدار و نگهداری آن دشوار خواهد بود. بنابراین، به ندرت اتفاق می افتد که رنگزاهای این دسته به فرم غیر اشباع به بازار عرضه شوند، بلکه با استفاده از یک گروه محافظت کننده آنها به فرم اشباع شده تبدیل می نمایند و در زمان انجام واکنش در حمام رنگرزی از طریق حذف این گروه محافظت کننده، پیوند دوگانه کربن- کربن مجدداً فعال می شود [۳].



شکل ۱-۷ مکانیزم واکنش حذف گروه محافظت کننده در رنگزاهایی که با مکانیزم افزایشی عمل می کنند [۳].

مرحله تعیین کننده سرعت اتصال رنگزا به لیف در کل فرآیند، یعنی مرحله حذف (شکل ۱-۷) که به دنبال آن افزایش رخ می دهد، با انتخاب یک گروه ترک کننده مناسب، قابل کنترل می باشد. چنین گروه هایی نه تنها مزیت افزایش پایداری انبارداری و حلالیت در آب را به همراه دارند، بلکه همچنین امکان اعمال کنترل بیشتری را بر روی سینتیک فرآیند تثبیت ایجاد می نماید، که آن نیز از اهمیت زیادی در کاربرد رنگزا برخوردار است.

طبیعت گروه ترک کننده، مناسب بودن این نوع از رنگزاهای راکتیو را برای یک لیف و روش کاربرد آن را تعیین می کند. گروه های ترک کننده ای نظیر  $\text{OSO}_3\text{Na}$ ،  $\text{SSO}_3\text{Na}$  و  $\text{OPO}_3\text{Na}$  واکنش حذف در حضور قلیایی را ترجیح می دهند. در مورد گروه های ترک کننده ای که در رنگرزی با رنگزاهای راکتیو با آن مواجه می شویم، ترتیب فعالیت به صورت زیر است:



سولفاتو ( $OSO_3^-$ ) رایج ترین گروه محافظی است که در رنگزاهای راکتیو وینیل سولفونی به کار می-رود و وارد کردن این گروه به رنگزا، ساده و ارزان است [۲]. واکنش مایکل یک واکنش برگشت پذیر است. تأکید بر این نکته حائز اهمیت است که بازگشت پذیری واکنشهای مایکل مفاهیم مهمی را در ارتباط با پایداری اتصال رنگزا- لیف و خواص ثباتی حاصله، به همراه دارد.

## ۱-۲- کاربرد عملی رنگزاهای راکتیو

رنگزاهای راکتیو نسبت به سایر دسته های رنگزا از بیشترین تنوع در کاربرد برخوردارند. همه انواع ماشینهای رمقکشی و بسیاری از روشهای مداوم و نیمه مداوم برای کاربرد آنها در دسترس هستند و روشهای رنگرزی متعدد و نسبتاً ساده ای را برای این رنگزا فراهم می نمایند. رنگزاهای راکتیو معمولاً برای رنگ همانندی به صورت مخلوطهای «سه رنگی»<sup>۱</sup> به کار می روند. همچنین تمایل فزاینده ای که به کاهش مصرف انرژی، آب و مواد شیمیایی و تولید پساب در اکثر جوامع پیشرفته وجود دارد، فرآیندهای رنگرزی را به سوی استفاده از دستگاههای دارای نسبت کمتر حجم محلول به جرم کالا<sup>۲</sup> (L:G) و بالاخص روشهای مداوم سوق داده است و همین امر نیز یکی از دلایل اقبال بسیار مناسب نسبت به رنگزاهای راکتیو گردیده است که برای کاربرد با روشهای مداوم و برخوردار از L:G های پائین، بهترین رنگزاها به شمار می روند. رنگزاهای راکتیو با محدودیت چندانی از لحاظ محدوده رنگی مواجه نیستند. گروههای کروموفوری متعدد این رنگزاها (نظیر مونوآزو، دی آزو، متال کمپلکس آزو، آنتراکینون، فتالوسیانین و ...) سبب گردیده اند آنها محدودیتی از لحاظ محدوده فامها نداشته باشند [۳]. در زمینه روش کاربرد رنگزاهای راکتیو، موارد کمی دیده شده است که رنگزاهای یک تولید کننده، دستورالعمل کاربردی مشابه رنگزای تولیدکننده دیگر داشته باشند، بنابراین، در صورت به کارگیری آنها در یک حمام رنگرزی، خطر ناسازگاری رنگزاها وجود دارد و در اغلب موارد نیز میان محصولات دسته های مختلف این مشکل مشاهده می شود.

<sup>1</sup> Trichromatic

<sup>2</sup> . Liquor to Goods Ratio

رنگزاهای راکتیو با همه دسته رنگزاهای دیگری که برای سلولز به کار می‌روند متفاوت هستند و حتی در صورتی که این رنگزاها ساختار کروموفوریک مشابه دسته رنگزاهای دیگر داشته باشند، خواص ثابتی آنها به دلیل ماهیت پیوندشان با لیف، با سایر رنگزاها تفاوت چشمگیری خواهد داشت [۲].

مبنای تقسیم‌بندی رنگزاهای راکتیو به زیر گروه‌های مختلف، میزان فعالیت نسبی گروه‌های واکنش دهنده رنگزاهای مختلف این دسته می‌باشد. فعالیت نسبی سیستم‌های اصلی به ترتیب نزولی به همراه دماهای تثبیت پیشنهادی هر یک از این دسته‌ها تحت شرایط متوسط قلیایی در روش رنگرزی غیرمداوم به صورت زیر است:

دی کلرو تری آزینیلی ( $30^{\circ}\text{C}$ ) < دی فلوروکلروپیریمیدین ( $40^{\circ}\text{C}$ ) < دی کلرو کینوکسالیل<sup>۱</sup> و دی فلورو تری آزینیلی ( $50^{\circ}\text{C}$ ) < وینیل سولفونی ( $60^{\circ}\text{C}$ ) < مونو کلرو تری آزینیلی ( $80^{\circ}\text{C}$ ) < دی کلرو و تری کلروپیریمیدین ( $95^{\circ}\text{C}$ ) [۳].

این ترتیب تطابق خوبی با فعالیت دسته‌های مختلف دارد، اما باید به خاطر داشت که برخی رنگزاهای راکتیو دوعامله بیش از یک نوع از گروه‌های فوق را در بردارند. همچنین، ممکن است برای در نظر گرفتن تفاوتها در خصوصیات رنگرزی مجبور شویم باز هم این دسته‌ها را به زیر گروه‌هایی تقسیم نمائیم به عنوان مثال در مورد رنگزاهای راکتیو دوعامله ممکن است این رنگزاها با توجه به میزان تمایل (کم، متوسط و زیاد) و فعالیت (کم، متوسط و زیاد) به ۹ گروه طبقه‌بندی شوند [۳].

علاوه بر این، باید توجه داشت که دماهای ذکر شده در بالا تقریبی و برای مقایسه کلی هستند و مثلاً ممکن است برای افزایش میزان تمایل و رمق‌کشی یک رنگزا به کالا، دما را قبل از افزایش قلیایی تا حدی نسبت به مقدار ذکر شده کاهش دهند [۳].

همچنین رنگزاهای راکتیو با انواع روشهای رمق‌کشی، نیمه‌مداوم و مداوم مورد استفاده قرار می‌گیرند. احتمالاً تعیین کننده‌ترین خصوصیت یک رنگزا برای تعیین روش رنگرزی، تمایل آن به لیف، تحت شرایط کاربرد می‌باشد که مشخص خواهد نمود که کدام یک از روشهای رمق‌کشی، نیمه‌مداوم یا مداوم برای آن رنگزا مناسب خواهد بود و طبق تعریف ضریب تمایل<sup>۲</sup> برابر با نسبت غلظت رنگزای جذب شده به کالا در پایان رنگرزی به غلظت رنگزای اولیه موجود در حمام رنگرزی می‌باشد [۳].

بسیاری از رنگزاهای راکتیو تجاری دارای فاکتور تمایلی بین ۴۰ تا ۸۰ درصد (متوسط تا بالا) می‌باشند. فاکتور تمایل ۸۰٪ در یک رنگزا رقمی بسیار بالاست، به گونه‌ای که رنگزای دارای چنین فاکتور تمایلی، یورش سریعی به کالا دارد، به سختی مهاجرت می‌کند و شستشوی آن نیز آهسته پیش می‌رود.

<sup>۱</sup> . Dichloroquinoxaline

<sup>۲</sup> . Substantivity Factor



بهترین رنگها برای روش رمق‌کشی دارای فاکتور تمایلی در محدوده ۶۰ تا ۸۰ درصد می‌باشند. رنگ‌هایی با فاکتور تمایل کمتر از ۴۰٪ برای روشهای مداوم مناسب‌تر هستند و در روش رمق‌کشی، به خصوص در L:G های بالا، راندمان آنها بسیار کم است و مشکلات تکرارپذیری رنگی در رنگ‌گری را به همراه خواهند داشت.

جدول ۱-۱- طبقه‌بندی رنگ‌های راکتیو از لحاظ تمایل به کالای مورد رنگ‌گری [۳]

دسته	ضریب تمایل (S.F%)
تمایل بسیار بالا	>۸۰
تمایل بالا	۶۰-۸۰
تمایل متوسط	۴۰-۶۰
تمایل کم	۴۰<

در حالت ایده‌آل فرم هیدرولیز شده رنگ‌های راکتیو باید تمایل کم و خصوصیات نفوذی خوبی داشته باشد تا فرآیند شستشو تسهیل گردد. برای سهولت در شستشوی کالای رنگ‌گری شده، میزان تمایل پائین رنگ‌ها نسبت به کالا و نفوذ سریع آن در مرحله شستشو امری ضروری است. از آنجا که میزان تمایل رنگ‌ها به کالا با افزایش دما کاهش می‌یابد، رنگ‌های دارای فعالیت بالا به خوبی در  $40-30^{\circ}\text{C}$  رمق-کشی می‌شود، اما معمولاً در فرآیند شستشو در جوش، به ویژه در زمانی که الکترولیت مصرفی از کالا برطرف شده است، تمایل نسبتاً کمی به کالا دارند.

این خصوصیت در رنگ‌های دارای فعالیت بالا و سرد رنگ‌گری شونده دیده می‌شود، زیرا در آنها با افزایش دما ضریب تمایل رنگ‌ها کاهش و نفوذ افزایش می‌یابد و این چنین رنگ‌هایی در حین مرحله صابونی کردن در جوش تمایل بسیار کم و تحرک زیادی نسبت به آنچه که در فرآیند رنگ‌گری سرد و در حضور الکترولیت برخوردار هستند، خواهند داشت و به راحتی زدوده می‌شوند.

در فرآیندهای رنگ‌گری که در آنها کالا مدت زیادی در حمام قرار دارد بهترین نتایج در زمینه راندمان رنگ‌گری، قابلیت برداشت<sup>۱</sup> و تکرارپذیری با رنگ‌های گرم رنگ‌گری شونده دارای تمایل بالاتر به دست می‌آید.

فرآیند رنگ‌گری سنتی شامل سه مرحله است:

<sup>۱</sup> . Build-up

الف- رmq کشی از محلول مائی رنگزا شامل نمک طعام یا گلابر، معمولاً تحت شرایط خشتی؛

ب- افزایش قلیایی به منظور افزایش برداشت رنگزا و انجام واکنش شیمیایی بین رنگزای جذب شده و لیف سلولزی؛

ج- شستشوی کالای رنگرزی شده به منظور برطرف نمودن بقایای قلیایی، الکترولیت و رنگزاهای تثبیت نشده یا هیدرولیز شده از روی کالا.

دمای کاربرد بسته به نوع گروه فعاله می‌تواند از دمای محیط تا جوش متفاوت باشد و حتی در مورد برخی رنگزاها (به خصوص در ماشینهای رنگرزی تحت فشار) ممکن است رنگرزی در دمای بالای جوش نیز انجام شود، هرچند این گونه موارد به ندرت مشاهده می‌شود [۳].

در اولین مرحله که به آن مرحله «رmq کشی اولیه» نیز گفته می‌شود، جذب رنگزا از حمام رنگرزی توسط لیف دقیقاً با مکانیزمی مشابه با سایر رنگزاهای مصرفی برای پنبه انجام می‌شود، بنابراین با توجه به بارمنفی سطحی لیف سلولزی در آب و اینکه رنگزای مصرفی نیز خود در آب دارای بار منفی است، ناگزیر باید از یک الکترولیت استفاده شود که این الکترولیت با خشتی سازی بار سطحی لیف، امکان نزدیک شدن رنگزا به لیف، تا محدوده‌ای که نیروهای واندوالس، هیدروژنی و... قادر به جذب نمودن رنگزا از حمام رنگرزی به کالا باشند را، فراهم می‌سازد.

در این مرحله حتماً باید از کاربرد قلیایی اجتناب شود، زیرا در صورتی که در مرحله آغازین رنگرزی، قلیایی در حمام حضور داشته باشد، سبب برقراری پیوند کووالانسی بین رنگزا و لیف گردیده و در صورت بروز نایکنواختی، که خطر آن همواره در مراحل اولیه رنگرزی بیشتر است، این نایکنواختی‌ها دیگر به هیچ وجه قابل اصلاح نخواهند بود. بنابراین در اولین مرحله از رنگرزی حمام تنها باید حاوی الکترولیت باشد تا در ابتدا امکان انتشار مناسب رنگزا تأمین گردد و سپس با افزودن قلیایی در مرحله بعد امکان جذب رنگزای بیشتری و پیشرفت واکنش شیمیایی بین رنگزا و لیف سلولزی فراهم و از طریق انجام این واکنش، رنگزای مصرفی روی کالا تثبیت گردد [۳].

سومین مرحله نیز شامل عملیات شستشویی است که برای زدایش بقایای اجتناب ناپذیر رنگزاهای تثبیت نشده و یا هیدرولیز شده، و نیز بقایای الکترولیت و قلیایی از سطح کالا انجام می‌شود.

رنگزاهای راکتیو معمولاً به عملیات شستشویی بعدی طولانی‌تر و پیچیده‌تری نسبت به مستقیم‌ها نیازمند هستند، اما در عوض اغلب از انجام عملیات بعدی<sup>۱</sup> بی‌نیاز هستند. انجام عملیات بعدی در مورد بسیاری از رنگزاهای مستقیم برای دستیابی به ثبات تر قابل قبول الزامی است، ولی می‌تواند سبب بروز

<sup>1</sup> . Aftertreatment

تغییرات رنگی در کالا شود و رنگ همانندی را دشوار نماید. گاهی نیز ثبات نوری کالا را کاهش می‌دهد، البته انواع جدید ترکیبات تثبیت کننده چنین مشکلاتی را به همراه ندارند [۳].

در پایان رنگرزی، کالا علاوه بر رنگزاهای تثبیت شده، حاوی رنگزاهای هیدرولیز شده که همچنان به کالا تمایل کمی دارند و بقایای رنگزاهای فعال ولی تثبیت نشده، همچنین بقایای قلیایی و سایر مواد تعاونی مصرفی در فرآیند رنگرزی، می‌باشد. پیش از آنکه یک کالای رنگرزی شده با رنگزای راکتیو خواص ثباتی واقعی خود را نشان دهد، لازم است رنگزاهای تثبیت نشده، هیدرولیز شده و مواد زائد باقی مانده باید از کالا جدا و زدوده شوند. روشهای شستشوی پس از رنگرزی هم می‌توانند به صورت مداوم یا غیرمداوم باشند. در تمامی فرآیندهای شستشو هدف کاهش تدریجی غلظت رنگزای تثبیت نشده در کالا است. فرآیند شستشوی پس از رنگرزی، در تمامی روشها اعم از مداوم و غیر مداوم کمابیش با ترتیب زیر انجام می‌شود:

آبکشی سرد- آبکشی گرم- صابونی کردن در دمای جوش (در صورت نیاز دو مرحله)- ۲ بار آبکشی گرم- ۲ بار آبکشی سرد.

در صورت لزوم عوامل تثبیت کننده رنگزا نیز به آخرین حمام شستشو افزوده می‌شوند [۳].

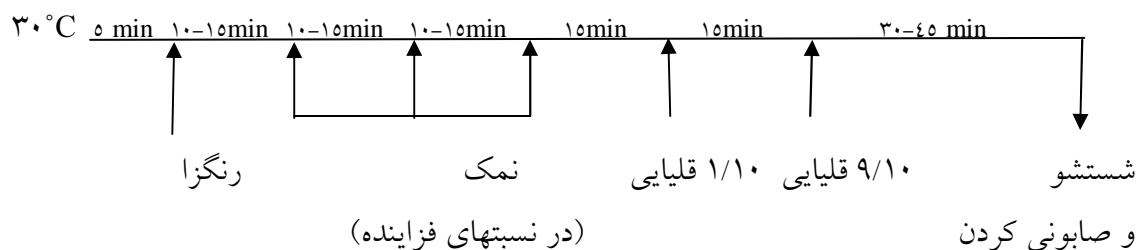
در روشهای غیرمداوم ۳ مرحله‌ای متداول (ستی) برای رنگرزی راکتیو، رنگزایی که تمایل اولیه کم و راندمان تثبیت بالایی دارند، معمولاً مستعد رنگرزی نایک‌نواخت هستند که دلیل آن یورش سریع و برگشت‌ناپذیر رنگزا است که در زمان افزایش قلیایی رخ می‌دهد. برخی از رنگزاهای دارای گروه واکنش دهنده سولفاتواتیل سولفونی از چنین مشکلی رنج می‌برند، زیرا تبدیل شدن این گروه به گروه وینیل- سولفون در اثر افزایش قلیایی، میزان حلالیت را کاهش و تمایل به کالا را افزایش می‌دهد.

رنگزاهای دارای نفوذ آهسته و فعالیت پائین که در دماهای بالاتر به کار می‌روند برای این روش تک- مرحله‌ای مناسب‌تر هستند، زیرا برداشت آنها آهسته‌تر و یکنواخت‌تر خواهد بود [۳].

به طور کلی توصیه می‌شود از اختلاط رنگزاهای دسته‌های مختلف بایکدیگر اجتناب شود، مگر آنکه از همسانی گروه‌های راکتیو آنها اطمینان حاصل شود، زیرا گروه‌های راکتیو مختلف خصوصیات کاربردی و ثباتی متفاوتی خواهند داشت هرچند که شرایط رنگرزی رنگزاهای یک کلاس هم ممکن است تا حدی با هم تفاوت داشته باشند.

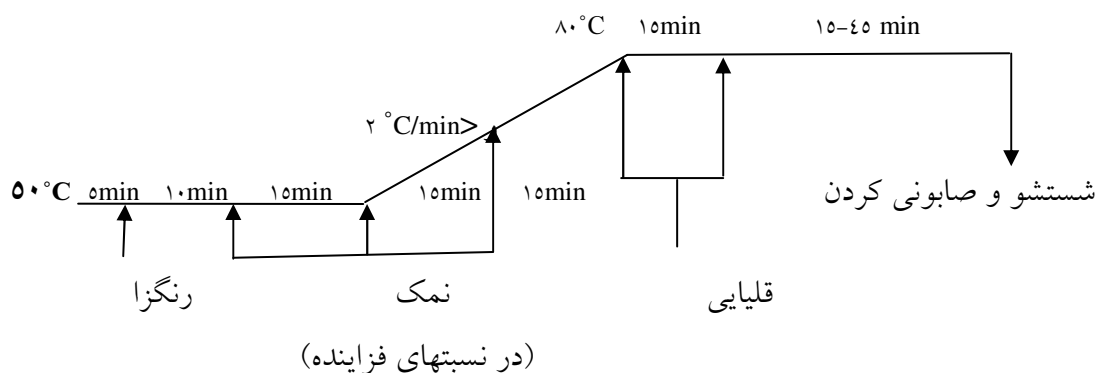
رنگزاهای تری‌آزینیلی و پیریمیدینیلی در pH معادل ۶-۷ و وینیل‌سولفونی‌ها در pH معادل ۴/۵، بهترین ثبات را نشان می‌دهند و در pH های خارج از محدوده‌های فوق هیدرولیز بیشتری رخ خواهد داد [۳].

در شکل ۸-۱ نمونه‌ای از منحنی رنگریزی برای رنگزاهای دی‌کلروتتری‌آزینیلی ارائه شده است، همانگونه که در این شکل دیده می‌شود رنگریزی با استفاده از این رنگزها در شرایط سرد انجام می‌شود.



شکل ۸-۱ نمونه‌ای از منحنی رنگریزی برای رنگزاهای D.C.T [۳].

در شکل ۹-۱ نیز نمونه‌ای از گراف رنگریزی سلولز با استفاده از رنگزهای مونوکلروتتری‌آزینیلی ارائه شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود رنگریزی با استفاده از این رنگزها در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  آغاز می‌شود و در دمای نزدیک به جوش به پایان می‌رسد زیرا این رنگزها به دلیل فعالیت کم شان برای حصول راندمان تثبیت بالا نیاز به دمای بالاتری دارند.



شکل ۹-۱ نمونه‌ای از منحنی رنگریزی برای رنگزاهای M.C.T [۳].