



بررسی رنگرزی پلی اتیلن ترفتالات مورد مصرف در الیاف با ماده رنگزای دیسپرس زرد ۱۱۴ در حضور یک افزودنی پلیمر شاخه‌ای

مرضیه خطیب‌زاده^۱، محسن محسنی^{۲*}، سیامک مرادیان^۳

۱- دانشجوی دکتری و مربی، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۳- استاد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۹/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۱۱/۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۹/۳/۲۰

چکیده

در این مقاله از یک پلیمر شاخه‌ای به عنوان یک ماده افزودنی از مولکول‌های درختی برای بهبود قابلیت رنگرزی پلی اتیلن ترفتالات مورد مصرف در الیاف استفاده گردید. نمونه‌های مختلفی با نسبت وزنی ۰.۵ تا ۳.۰ درصد از پلیمر شاخه‌ای و پلی‌استر به وسیله دستگاه مخلوط کن داخلی تهیه گردید. بررسی رفتار حرارتی آمیزه‌های حاصله بوسیله دستگاه DSC، حاکی از کاهش مقدار دمای شیشه‌ای نمونه‌ها با توجه به افزایش درصد ماده افزودنی بود. این کاهش T_g بین نمونه خالص پلی اتیلن ترفتالات و نمونه حاوی ۳ درصد پلیمر شاخه‌ای، حدود ۱۱ درجه سانتیگراد بود. نمونه‌های ورقه‌ای فیلم از آمیزه‌های مذکور تهیه و با ماده رنگزای زرد دیسپرس ۱۱۴ در شرایط مختلف (در حضور حامل و بدون حامل و در دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد) رنگرزی گردید. K/S به عنوان پارامتری جهت تعیین میزان رنگ‌پذیری نمونه‌ها محاسبه شد و نشان داد که با افزایش درصد پلیمر شاخه‌ای، قابلیت رنگرزی در حمام‌های بدون حامل از ۱.۲ به ۳.۰ و در حمام حاوی حامل به مقدار بیشتری افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: پلی اتیلن ترفتالات، افزودنی پلیمر شاخه‌ای، رنگرزی، حامل، ماده رنگزای دیسپرس.

Studying the Dyeing of Fiber Grade PET Using a Hyperbranched Polymeric Additive

M. Khatibzadeh, M. Mohseni*, S. Moradian

Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Abstract

In this study, a hyperbranched dendritic additive was used to improve the dyeability of a fibre grade PET. Various samples were prepared in an internal mixer at different concentrations of this additive. DSC was used to study the thermal behavior of the resultant compounded samples. It was shown that T_g of samples decreased as the concentrations of the additive increased. This difference in T_g between the neat PET and the compounded samples composed of 3 wt% hyperbranched was about 11 °C. Sheet films were prepared and were subsequently dyed using C. I. Disperse Yellow 114 in presence and absence of a carrier. K/S, the dye uptake parameter increased from 1.2 to 3.0 as the concentration of additive increase for samples dyed in the absence of a carrier. The results showed that the need for use of a toxic carrier can be eliminated by this procedure. J. Color Sci. Tech. 4(2010), 25-32 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: PET, Hyperbranched additive, Dyeing, Carrier, Disperse dye.

۱- مقدمه

حامل‌ها^۱ و مواد متورم کننده الیاف به کمک مواد رنگزای دیسپرس [۷].

۲- اصلاح پلی‌استر با اتصال گروه‌های رنگ‌پذیر یا گروه‌های عاملی به مولکول‌های پلیمر از طریق هم‌پسپار شدن^۲ یا پیوندزنی^۳. همچنین همراه کردن افزودنی‌های رنگ‌پذیر به پلیمر قبل از ریسندگی لیف [۸].

تاکنون روش دوم در دنیا برای الیاف پلی‌استر به کار نرفته است لیکن این روش کار برای لیف آبگریز پلی پروپیلن که رنگریزی آن به مراتب مشکل‌تر از پلی‌استر می‌باشد، گزارش شده است [۹].

در این مقاله هدف، اصلاح کردن لیف پلی‌استر به کمک پلیمرهای درختی است که بر مبنای آن بتوان اصلاحاتی در آن ایجاد نمود و در نتیجه امکان رنگریزی الیاف پلی‌استر با مواد رنگزای مختلف را مهیا نمود. این مواد به واسطه گروه‌های انتهایی فعالی که دارند و همچنین کنترل‌پذیری بالا که در آن گروه‌ها وجود دارد، می‌توانند تامین کننده مراکز فعال باشند که مواد رنگزای مختلف مانند مواد رنگزای دیسپرس، کاتیونی و آنیونی بتوانند با آن مراکز واکنش داده و جذب کالا شوند. در این تحقیق، پلیمر درختی Hybrane H 1500 در غلظت‌های مختلف با پلیمر پلی‌اتیلن ترفتالات مخلوط شد. فیلم‌های حاصله با ضخامت یک میلی‌متر با ماده رنگزای دیسپرس Samaron Yellow 6GSL در دمای جوش و 130°C رنگریزی شد. K/S به عنوان پارامتر تعیین کننده میزان جذب ماده رنگزا بر اساس معادله کیوبلکا-مانک محاسبه و مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد

پرک PET (پلی اتیلن ترفتالات) مورد مصرف در الیاف از پتروشیمی تندگویان ماهشهر ایران با مشخصات موجود در جدول ۱ تهیه گردید.

جدول ۱: مشخصات پرک PET مورد مصرف در الیاف.

ویژگی‌ها	اعداد مورد انتظار
گرانروی ذاتی (دسی لیتر بر گرم)	۰,۶۰-۰,۶۶
مقدار آب موجود (درصد وزنی)	۰,۲۵
نقطه ذوب (درجه سانتیگراد)	255 ± 2

افزودنی درختی بنام Hybrane H 1500 از شرکت تحقیقاتی DSM هلند با مشخصات موجود در جدول ۲ تهیه گردید.

- 1- Carrier
- 2- Copolymerization
- 3- Grafting

در سال‌های اخیر، الیاف مصنوعی تبدیل به یکی از ضروریات برای کاربردهای نساجی و صنعتی شده‌اند. از طرف دیگر مصرف تمامی الیاف مصنوعی در جهان روز به روز افزایش یافته است. الیاف پلی‌استر به عنوان یکی از پر مصرف‌ترین الیاف در جهان می‌باشند و مقدار آن تقریباً حدود ۶۸٪ کل الیاف مصنوعی مصرفی در دنیا است [۱]. الیاف پلی‌استر با توجه به مقاومت کششی بسیار خوب، توانایی اختلاط با الیاف طبیعی را داشته و در جهت بهبود خواص آنها استفاده می‌گردند. با وجود این، الیاف پلی‌استر مزایای دیگری از جمله مقاومت در برابر چروک‌پذیری را در مقایسه با الیاف طبیعی دارا می‌باشند.

اکثر الیاف پلی‌استر جهت استفاده در منسوجات رنگریزی می‌شوند. در سیستم‌های قدیم رنگریزی، الیاف PET (پلی اتیلن ترفتالات) به دلیل ساختار متراکم، بلوری و همچنین عدم وجود مراکز فعال جهت رنگ‌پذیری، جذب بسیار پایینی دارند. این موضوع به ویژه برای انواع آن با قابلیت تبلور، مقاومت و مدول بالا صحت بیشتری دارد. بنابراین، این الیاف معمولاً با مواد رنگزای دیسپرس رنگریزی می‌شوند. رنگریزی این الیاف با استفاده از مواد رنگزای دیسپرس، مشکلات متفاوتی از جمله اثر باره، یکنواختی و بازده پایین را به همراه دارد.

پلیمرهای شاخه‌ای، دسته مهم و قابل توجهی از مواد افزودنی می‌باشند که از سال ۱۹۷۰ معرفی شده‌اند. مولکول‌های درختی با توجه به وزن مولکولی به دو دسته تقسیم می‌شوند: دسته اول با وزن مولکولی کم به نام دندریمرها و دندرون‌ها، دسته دوم با وزن مولکولی زیاد به نام پلیمرهای دندرون‌ناپذیر و پلیمرهای شاخه‌ای. بنابراین، پلیمرهای درختی درشت مولکول‌هایی با ساختمان سه بعدی پرشاخه و منو دیسپرس، بسیار متقارن و دارای تعداد بی‌شماری گروه‌های انتهایی می‌باشند. مولکول‌های درختی به صورت تکراری شاخه‌ای هستند. به دلیل چنین ساختمانی خواص متفاوتی از پلیمرهای خطی نرمال دارند و رفتار رئولوژیکی متفاوتی از خود نشان می‌دهند. به عبارت دیگر ساختمان این مواد اثر بسیاری روی خواص فیزیکی و شیمیایی آنها دارد [۵-۲].

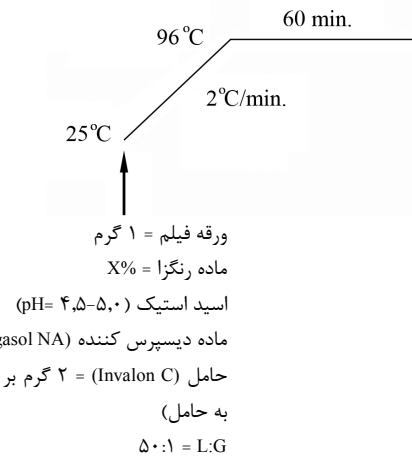
تحقیقات زیادی صورت گرفته است تا خواص رنگریزی الیاف پلی‌استر با استفاده از مواد رنگزای دیسپرس بهبود یابند. همچنین تحقیقاتی صورت گرفته است تا بتوان این الیاف را با استفاده از مواد رنگزای دیگری مانند مواد رنگزای آنیونیک و کاتیونیک رنگریزی کرد [۶].

رنگریزی پلی‌استر به دلیل ساختمان فشرده و قابلیت تبلور بالا و فقدان گروه‌های فعال در سطح معمولاً با مواد رنگزای دیسپرس انجام می‌شود. روش‌های مختلفی جهت رنگریزی پلی‌استر بشرح زیر پیشنهاد شده است:

۱- رنگریزی الیاف اصلاح نشده با استفاده از شتاب‌دهنده‌های مختلف،

جدول ۲: مشخصات افزودنی درختی Hybrane H 1500.

نام شیمیایی	Hyperbranched polyesteramide
ظاهر فیزیکی	جامد بشکل پودر
رنگ	سفید
بو	ندارد
وزن مولکولی (M_n)	تقریباً ۱۵۰۰
فرمول مولکولی	$(C_6H_{15}NO_2 \cdot C_8H_{10}O_3)_x$
نقطه جوش	بیش از ۲۵۰ درجه سانتیگراد
دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)	۷۸ درجه سانتیگراد
حلالیت	غیر قابل حل در آب، محلول در اتانل
پایداری	پایدار در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد حداقل به مدت ۵ دقیقه



شکل ۱: روش رنگرزی در دمای جوش.

نیترژن استفاده گردید. هر نمونه، ابتدا از دمای صفر تا ۳۱۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد و در آن دما به مدت ۵ دقیقه باقی ماند و سپس نمونه تا دمای صفر درجه سانتیگراد خنک شد تا تاریخچه حرارتی آن از بین برود. بعد از آن از دمای صفر تا ۳۱۰ درجه سانتیگراد با سرعت ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه عملیات حرارتی ادامه یافت.

خواص نوری نمونه‌های رنگرزی شده با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر Color-Eye 7000A در محدوده مرئی طیف از ۳۸۰ تا ۷۶۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. تمام اندازه‌گیری‌ها با استفاده از منبع نوری استاندارد D65 و مشاهده کننده استاندارد ۱۰ درجه با استفاده از هندسه مشاهده Small Area View (SAV) aperture انجام شد. در این آزمایشات، مقادیر R ، L^* ، a^* ، b^* ، C^* ، h° اندازه‌گیری و اعلام شده است. K/S به عنوان یک پارامتر مشخص کننده میزان برداشت ماده رنگزا با توجه به مقدار R و بر اساس رابطه کیو بلکا-مانک (۱) محاسبه گردید.

$$[K/S = (1-R)^2 / 2R] \quad (1)$$

۳- نتایج و بحث

هدف اصلی این تحقیق بررسی امکان تولید نوع جدیدی از پلی استر بوده تا در حضور پلیمر شاخه ای قابلیت رنگرزی با مواد رنگزای دیسپرس بدون حضور حامل را داشته باشد. همچنین به دلیل حضور گروه‌های فعال جدید، مطالعه روی اثر مواد رنگزای آنیونیک و کاتیونیک هم ممکن است امکان‌پذیر باشد. به نظر می‌رسد به دلایلی که در متن مقاله نیز بدان اشاره شده است پلی اتیلن ترفتالات به

۲-۲- روش کار

پرک PET قبل از مخلوط شدن با ماده افزودنی شاخه‌ای، به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۸۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت. از یک مخلوط‌کن داخلی جهت مخلوط کردن پرک پلی اتیلن ترفتالات و پلیمر درختی استفاده گردید و آمیزه‌های حاوی نسبت‌های مختلف از افزودنی ۵، ۱۰ تا ۳۰ درصد وزنی تهیه شدند. اختلاط به مدت ۵ دقیقه در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد در مخلوط‌کن با سرعت ۶۰ دور در دقیقه، انجام شد. برای این کار دستگاه مخلوط‌کن به دمای مورد نظر رسانده شده و آمیزه حاوی پلی استر و افزودنی داخل آن قرار گرفت. پس از مخلوط شدن در همان دما نمونه کلوخه‌ای شکل از دستگاه خارج گردیده و توسط جریان هوا خنک شد.

سپس با استفاده از یک دستگاه پرس داغ، فیلم‌های ورقه‌ای با ضخامت یک میلیمتر تهیه گردید. هر نمونه ابتدا در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد تحت فشار ۱۴۰ Bar به مدت پنج دقیقه در بین دو لایه کاغذ نسوز روی صفحات فلزی، پرس شد. سپس با استفاده از آب سرد، دستگاه پرس تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد خنک شده و نمونه از بین صفحات فلزی خارج گردید.

برای رنگرزی، نمونه‌های ورقه‌ای موجود با ماده رنگزای دیسپرس زرد ۱۱۴ رنگرزی گردید. رنگرزی‌ها در دمای جوش در حضور حامل و بدون آن انجام شد (شکل ۱). همچنین، چندین رنگرزی با استفاده از روش HT (۱۳۰ درجه سانتیگراد) در ماشین رنگرزی تحت فشار، انجام گرفت. سپس برای تمام نمونه‌های رنگرزی شده مذکور ابتدا شستشوی احیایی در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۰ دقیقه انجام گرفت و شستشو در دمای اتاق با آب انجام شد. در نهایت نمونه‌ها در هوای اتاق خشک شدند.

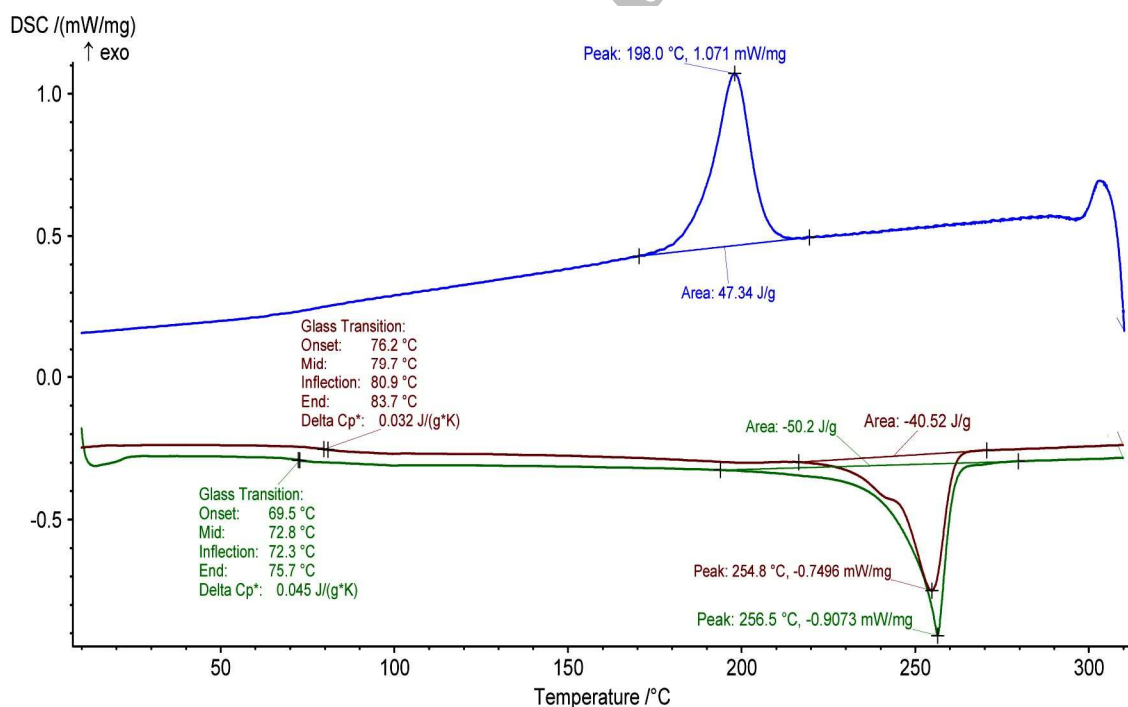
برای مطالعه و بررسی رفتار حرارتی PET و نمونه‌های آمیزه شده مختلف، از دستگاه DSC (NETZSCH DSC 200 F3) تحت گاز

شده گردد. برای مطالعه رفتار حرارتی نمونه‌های مخلوط شده با ماده پلیمری شاخه‌ای از دستگاه DSC استفاده شد. نتایج حاصل از مخلوط کردن پرک پلی‌استر با ماده درختی نشان داد که سیالیت نمونه‌ها در اثر افزایش درصد پلیمر شاخه‌ای افزایش می‌یابد. جدول ۳، اطلاعات به دست آمده از آزمون و شناسایی نمونه‌ها توسط دستگاه DSC را نشان می‌دهد. یک نمونه از نمودارهای حاصل از دستگاه مذکور در شکل ۲ قابل مشاهده است.

تنهایی بدون اصلاح سطحی یا آمیزه‌سازی با روش‌های مختلف با مواد رنگزای غیر از دیسپرس به سختی رنگزایی خواهد شد. همچنین در مورد مواد رنگزای دیسپرسی نیز امکان کاهش یا حذف ماده تعاونی حامل می‌تواند مورد توجه قرار گیرد. بنابراین در صورت رسیدن به این هدف، امکان رنگزایی با مواد رنگزای دیسپرس بدون حامل گامی مؤثر در جهت کمک به محیط زیست خواهد بود. به همین جهت یک ماده پلیمری درختی با تعداد بیشماری گروه‌های فعال به کار گرفته شد تا حضور این گروه‌های فعال سبب افزایش رنگ‌پذیری نمونه‌های تهیه

جدول ۳: رفتار حرارتی PET و آمیزه‌های تهیه شده با DSC.

نمونه	مقدار ماده پلیمر درختی [%]	T_g [°C]	H_f [J/G]	T_m [°C]	قابلیت تبلور [%]	T_g/T_m
A		۸۱٫۴	۴۲٫۵۸	۲۵۵٫۵	۳۳٫۹	۰٫۳۱۹
B	۰٫۵	۷۵٫۳	۴۱٫۹۴	۲۵۴٫۷	۳۳٫۴	۰٫۲۹۶
C	۱٫۰	۷۲٫۸	۴۰٫۵۲	۲۵۴٫۸	۳۲٫۳	۰٫۲۸۶
D	۲٫۰	۷۰٫۴	۴۶٫۵۱	۲۵۴٫۳	۳۷٫۱	۰٫۲۷۷
E	۳٫۰	۷۰٫۵	۴۶٫۳۱	۲۵۳٫۴	۳۶٫۹	۰٫۲۷۸



شکل ۲: نمودار حرارتی حاصل از DSC برای نمونه C حاوی ۱٪ ماده پلیمری شاخه‌ای در جدول ۳.

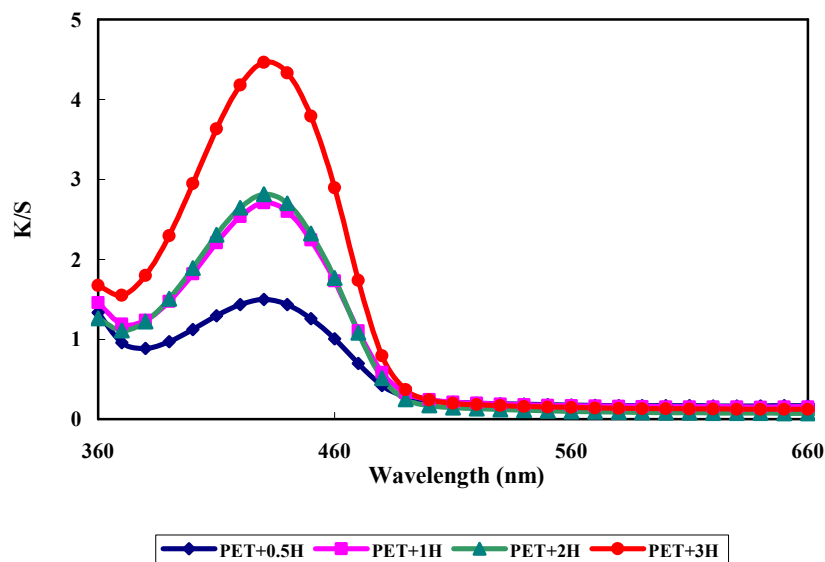
اختلاف قابلیت تبلور بین پلی استر خالص و نمونه‌های تهیه شده از مخلوط پلی استر و پلیمر شاخه‌ای ۳،۲ است، که تغییر قابل ملاحظه‌ای محسوب نمی‌گردد. بنابراین نتیجه‌گیری کلی این است که نسبت مناطق بی‌شکل به کریستالی افزایش یافته است. دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر شاخه‌ای خالص ۷۸ درجه سانتیگراد است که بسیار نزدیک به T_g پلی استر خالص می‌باشد. این ماده به علت ساختمان بسیار شاخه‌ای، به سختی متبلور می‌شود. با افزودن این ماده بی‌شکل به پلی استر، نواحی متبلور پلی استر کاهش می‌یابد و در نتیجه حرکت‌های مولکولی بیشتر می‌گردد. حضور گروه‌های متراکم در ساختمان پلیمر شاخه‌ای با توجه به احتمال کاهش قابلیت تبلور، مسؤول کاهش دمای انتقال شیشه‌ای است. این امر احتمالاً نمایانگر اینست که این ماده حاوی گروه‌های بسیار فعال است و توانایی واکنش دادن با مولکول پلی استر را دارا می‌باشد. احتمال وجود چنین واکنش‌هایی منجر به حضور گروه‌های فعال از پلیمر درختی در پلی استر شده و واکنش جذب ماده رنگرزی را احتمالاً افزایش خواهد داد. تغییر جزئی در نقطه ذوب ممکن است گویای این مطلب باشد که ساختمان بلوری پلی استر خالص تغییر قابل ملاحظه‌ای نکرده است. با وجود این، کاهش دمای انتقال شیشه‌ای یک مشخصه از اثر ماده افزودنی روی منطقه بی‌شکل مولکول است که پلی استر را در جهت ایجاد ساختمانی غیر متقارن، هدایت می‌کند. این کاهش مقدار دمای انتقال شیشه‌ای وابسته به حضور جزیی قسمت غیر متبلور در فرمول پلیمر می‌باشد.

برای مطالعه اثر افزودنی پلیمر شاخه‌ای روی رفتار رنگرزی آمیزه‌ها، پارامتر جذب ماده رنگرزی با استفاده از معادله کیوبلکا-مانک (رابطه ۱) به دست آمد. به طوری که R مقدار انعکاس نمونه رنگرزی شده می‌باشد. نمودار K/S نسبت به طول موج برای آمیزه‌های رنگرزی شده با ۰،۱٪ ماده رنگرزی دیسپرس زرد در حمام حاوی حامل در شکل ۳ قابل ملاحظه است. ضمناً مقادیر K/S محاسبه شده برای نمونه‌های مختلف، در جدول ۴ داده شده است. همچنین مقادیر K/S در مقابل غلظت‌های مختلف پلیمر شاخه‌ای مصرفی، در شکل ۴ رسم شده‌اند. مقدار بیشتر K/S، حاکی از قدرت رنگی بیشتر می‌باشد.

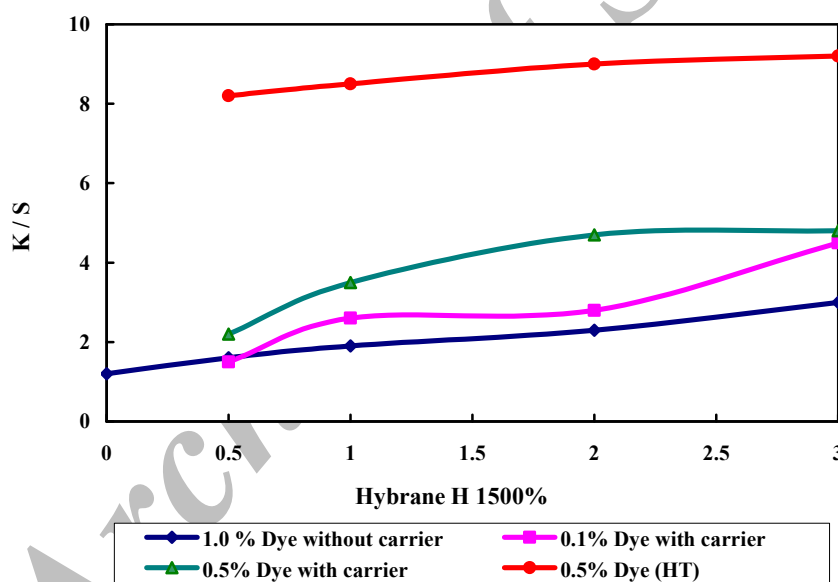
دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)، نقطه ذوب (T_m)، و حرارت ذوب (H_f) برای نمونه‌های مختلف، از نمودارهای حرارتی حاصل از DSC به دست آمدند. دمای انتقال شیشه‌ای و نقطه ذوب از نقاط وسط انتقال‌های حرارتی و حرارت ذوب از مساحت زیر سطح ΔH_m استخراج شد. با توجه به جدول ۳ مشخص می‌گردد که با افزایش مقدار درصد ماده پلیمر شاخه‌ای مصرفی در آمیزه، دمای انتقال شیشه‌ای شدن کاهش یافته است. این بدان معناست که نمونه‌ها با افزایش مقدار ماده بی‌شکل درختی به عنوان یک افزودنی، رفتار انعطاف پذیرتری از خود نشان می‌دهند. مقدار دمای انتقال شیشه‌ای برای پلی استر خالص ۸۱،۴ درجه سانتیگراد است. با افزایش ۰،۵ درصد پلیمر شاخه‌ای، دمای انتقال شیشه‌ای حدود ۶ درجه سانتیگراد کاهش می‌یابد. اختلاف دمای انتقال شیشه‌ای PET با افزایش ۳٪ از پلیمر شاخه‌ای به حدود ۱۱ درجه سانتیگراد می‌رسد. همانگونه که از جدول ۳ ملاحظه می‌گردد، نقطه ذوب پلی استر خالص و نمونه‌های فرآیند شده با بیشترین درصد افزودنی در محدوده ۲۵۵،۵ - ۲۵۳،۴ درجه سانتیگراد تغییر می‌کند. این امر نشان می‌دهد که نقطه ذوب پلیمر با افزایش مقدار ماده شاخه‌ای تغییر مشهود و واضحی نداشته است. نسبت‌های T_m به T_g در جدول ۳ نشان می‌دهد که این نسبت‌ها به مقدار بسیار کمی از ۰،۳۱۹ به ۰،۲۷۸ کاهش یافته است. بیشتر پلیمرها نسبت T_g / T_m بین ۰،۸ - ۰،۵ دارند [۱۰]. با وجود این، انحراف از این مقدار هم برای پلی استر و هم ترکیبات تهیه شده به چشم می‌خورد. با توجه به اینکه نسبت T_m به T_g تقریباً برای تمامی نمونه‌ها و حتی پلی استر برابر ۰،۳ می‌باشد، ممکن است بتوان نتیجه‌گیری کرد که منطقه تبلور نمونه‌های آمیزه شده تغییر واضح و چشم‌گیری نداشته‌اند. این نکته همچنین از مقادیر نقطه ذوب پلیمر هم که در جدول ۳ نشان داده شده، قابل درک است زیرا مقادیر نقطه ذوب به یکدیگر نزدیک هستند. با وجود این، تغییرات در مقادیر دماهای انتقال شیشه‌ای که مربوط به تغییرات منطقه بی‌شکل ساختمان پلیمر است، نشان دهنده افزایش و رشد این مناطق می‌باشد. درصد قابلیت تبلور نمونه‌ها همچنین نمایانگر اینست که بیشینه

جدول ۴: مقادیر K/S برای فیلم پلی استر و آمیزه‌های مختلف.

در صد ماده رنگرزی	رنگرزی	K/S				
		A	B	C	D	E
۱،۰	بدون حامل	۱،۲	۱،۶	۱،۹	۲،۳	۳،۰
۰،۱	با حامل	-	۱،۵	۲،۶	۲،۸	۴،۵
۰،۵	با حامل	-	۲،۲	۳،۵	۴،۷	۴،۸
۰،۵	روش HT	-	۸،۲	۸،۵	۹،۰	۹،۲



شکل ۳: مقادیر K/S برای نمونه‌های رنگرزی شده با ۰.۱٪ ماده رنگرزی C. I. Disperse Yellow 114 در دمای جوش در حضور حامل.



شکل ۴: مقادیر K/S نمونه‌های رنگرزی شده برای غلظت‌های مختلف پلیمر شاخه‌ای.

همزمان با حضور گروه‌های فعال پلیمر شاخه‌ای، برداشت ماده رنگرزی نیز افزایش یافته است. مقادیر K/S برای نمونه‌های مختلف نیز افزایش در شرایط مختلف رنگرزی را نشان می‌دهد. برای نمونه‌هایی که بدون حامل رنگرزی شده‌اند، K/S با افزایش مقدار پلیمر شاخه‌ای از ۱،۲ تا ۳،۰ افزایش یافت. بنابراین با افزودن فقط ۰،۵ درصد از ماده افزودنی، K/S حدود ۳۴٪ افزایش یافت (نمونه‌های A و B در جدول ۴). افزایش بیشتر ماده افزودنی حتی بدون حامل افزایش K/S را از نمونه A تا نمونه E تا ۱۵۰ درصد بالا برده است. زمانی که رنگرزی در حضور

نتایج جدول ۴ و شکل ۴ بیان کننده این است که تمایل ذاتی ماده رنگرزی زرد دیسپرس ۱۱۴ (Samaron Yellow 6GSL) تحت تاثیر حضور ماده افزودنی قرار گرفته است. این مطلب با نتایج اندازه‌گیری‌های دمای انتقال شیشه‌ای موجود در جدول ۳ توافق دارد و بیان کننده این است که جذب ماده رنگرزی به دلیل افزایش مناطق بی‌شکل، افزایش یافته است. باید یادآوری گردد که رنگرزی در دمای جوش (۹۶ درجه سانتیگراد) که بالای دمای انتقال شیشه‌ای نمونه است انجام گرفته است. در این دما، حرکت زنجیرها آسان‌تر می‌شود و

جدول ۵: مقدار C*(chroma) و h° (hue) برای PET و آمیزه‌های تهیه شده.

Samaron Yellow (0.5%) با حامل		Samaron Yellow (0.1%) با حامل		Samaron Yellow (1%) بدون حامل		رنگرزی
h°	C*	h°	C*	h°	C*	نمونه
---	---	---	---	۱۰۵,۷۳	۳۵,۵۶	A
۱۰۲,۴۳	۴۰,۰۱	۱۰۳,۳۷	۳۲,۴۴	۱۰۲,۹۳	۳۶,۰۵	B
۱۰۰,۵۳	۵۲,۶۳	۱۰۱,۴۶	۴۴,۱۸	۱۰۲,۱۴	۳۹,۳۸	C
۹۸,۴۳	۶۰,۲۷	۹۹,۵۳	۵۰,۷۳	۱۰۱,۹۱	۴۸,۹۶	D
۹۹,۲۳	۶۲,۲۶	۹۹,۶۶	۵۵,۸۴	۱۰۰,۴۶	۵۰,۳۲	E

این نتایج مبین این است که با استفاده از یک مقدار بسیار کم از ماده افزودنی پلیمر شاخه‌ای، حذف حامل ممکن و میسر می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

بر اساس اطلاعات به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش مقدار ماده نانو پلیمر شاخه‌ای در نمونه‌های آمیزه شده، دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌ها کاهش می‌یابد. در نتیجه این کاهش T_g ، جذب ماده رنگزا توسط نمونه‌های آمیزه شده به مراتب بیش از نمونه پلی‌استر خالص بوده است. این افزایش جذب رنگ و در واقع افزایش مقادیر K/S، نه تنها در حمام‌های رنگرزی حاوی حامل بلکه در حمام‌های رنگرزی فاقد حامل هم به وضوح مشهود است. بنابراین کالای رنگرزی شده در حمام بدون حامل نیازی به شستشوی احیا هم ندارد و وجود پساب حمام بدون حامل، در واقع کمک مؤثری در جهت حفظ محیط زیست می‌باشد.

بیشترین مقدار K/S در آمیزه‌های پلی‌استر و پلیمر شاخه‌ای، در تمامی حالات رنگرزی مربوط به نمونه‌ای است که بیشترین مقدار افزودنی مدنظر را داشته است. بنابراین اثر مثبت ماده پلیمر شاخه‌ای روی رنگ‌پذیری آمیزه‌ها نه تنها دلیل کاهش قابلیت تبلور بلکه به دلیل افزایش در تغییرات ساختمانی و کاهش مقدار دمای انتقال شیشه‌ای در مقایسه با پلی‌استر خالص می‌باشد.

تشکر و قدردانی

از واحد پژوهش و توسعه پتروشیمی شهید تندگویان به سبب حمایت مالی از انجام این تحقیق قدردانی می‌گردد. همچنین از شرکت DSM هلند به جهت تهیه ماده پلیمر شاخه‌ای تشکر می‌گردد.

حامل انجام شد، K/S به ۴,۵ و ۴,۸ به ترتیب برای ۱,۰٪ و ۰,۵٪ ماده رنگزا بهبود یافته است. برای نمونه‌های با حامل (با ۰,۵ درصد ماده رنگزا) تغییرات از ۲,۲ تا ۴,۸ است که برابر ۱۱۸ درصد می‌باشد.

رنگرزی‌های بر پایه روش دمای بالا مقادیر بیشتری برای K/S با نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف پلیمر شاخه‌ای نشان داد ولیکن آن‌ها در مقایسه با یکدیگر تغییر قابل توجهی نشان نمی‌دهند. به عبارت دیگر، K/S برای نمونه‌های رنگرزی شده در دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد از ۸,۲ تا ۹,۰ تغییر نمود. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری نمود که دمای بالای رنگرزی روی میزان برداشت ماده رنگزا اثر قابل توجهی نداشته است و تنها به علت حضور مراکز فعال جذب ماده رنگزا توسط پلی‌استر حاوی افزودنی درختی جذب ماده رنگرزی دیسپرس تسهیل شده است که نتیجه رضایت بخشی محسوب می‌گردد.

بنابراین نقش و اثر حامل با کاربرد ماده پلیمر درختی جایگزین شده است. امکان حذف حامل به علت سازگار نبودن با محیط زیست و استفاده از مواد پلیمری درختی علیرغم اینکه ممکن است مرحله‌ای را برای فرآیند افزودنی هنگام تولید الیاف تحمیل نماید ولیکن از دیدگاه محیط زیست کاملاً توجیه‌پذیر است.

مقادیر C* و h° به عنوان خلوص و فام برای پلی‌اتیلن ترفتالات و نمونه‌های تهیه شده به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شده و در جدول ۵ گزارش گردیده است. قابل ملاحظه است که مقدار h° تقریباً ثابت و در حدود ۱۰۰ می‌باشد ولیکن مقادیر C* تغییر کرده و به وضوح تغییرات آن، با افزایش غلظت ماده افزودنی شاخه‌ای، افزایش یافته است. C* از ۳۶ به ۵۰ و از ۴۰ به ۶۲ برای نمونه‌های رنگرزی شده به ترتیب بدون حامل و با حامل تغییر یافته است. این بدان معناست که ماده افزودنی پلیمر شاخه‌ای اثر چندانی روی فام نمونه‌های رنگرزی شده که در انتهای رنگرزی بسیار مهم است ندارد ولیکن مشخصاً، در حدود ۴۰-۳۰٪ روی خلوص اثر می‌گذارد.

۵- مراجع

1. E. M. Aizenshtein, World production and consumption of polyester fibres and yarn. *Fibre Chem.* 39(2007), 355-362.
2. D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard, Starburst dendrimers: molecular-level control of size, shape, surface chemistry, topology, and flexibility from atoms to macroscopic matter. *Angew. Chem. Int. Edn.* 29(1990), 138-175.
3. J. W. Weener, J. L. J. van Dongen, E. W. Meijer, Electrospray mass spectrometry studies of poly (propylene imine) dendrimers: Probing reactivity in the gas phase. *J. Am. Chem. Soc.* 121(1999), 10346-10355.
4. G. Caminati, N. J. Turro, D. A. Tomalia, Photophysical investigation of starburst dendrimers and their interactions with anionic and cationic surfactants. *J. Am. Chem. Soc.* 112(1990), 8515-8522.
5. B. Klajnert, M. Bryszewska, Dendrimers: properties and applications. *Acta Biochim. Pol.* 48(2001), 199-208
6. H. W. Partridge, The dyeing of polyester fibres and blends. *J. S. D. C.* 75(2008), 373-378.
7. D. M. Nunn, The dyeing of synthetic-polymer and acetate fibres. The Dyers Company Publications Trust, Bradford. 1979, 136-147.
8. A. Bendak, Effects of chemical modifications on polyester fibres. *J. Islam. Acad. Sci.* 4:4(1991), 275-284.
9. S. M. Burkinshaw, P. E. Froehling, M. Mignanelli, The effect of hyperbranched polymers on the dyeing of polypropylene fibres. *Dyes Pigm.* 53(2002), 229-235.
10. W. A. Lee, G. J. Knight, Ratio of the glass transition temperature to the melting point in polymer. *British. Polym. J.* 2(1970), 73-80.

Archive of SID