



مطالعه رفتار سینتیکی و قابلیت رنگرزی نخ پشمی با مواد رنگزای طبیعی روناس و قرمزدانه

محمد رضا شاه پروری^۱، سیامک صفاپور^{۲*}، کمال الدین قرنجیگ^۳

۱- کارشناس ارشد فرش، دانشکده فرش، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۸۵-۴۵۶۷

۲- استادیار، دانشکده فرش، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۸۵-۴۵۶۷

۳- استاد، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۴- قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۴/۸/۲۵ تاریخ پذیرش: ۹۵/۳/۲۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۵/۹/۲۰

چکیده

در این پژوهش رفتار سینتیکی و قابلیت رنگرزی نخ پشمی با دو ماده رنگزای طبیعی روناس و قرمزدانه مورد مطالعه قرار گرفت. سرعت رنگرزی نخ پشمی با دو ماده رنگزای روناس و قرمزدانه در دماها و زمان‌های مختلف بررسی شد. نتایج نشان داد که سرعت رنگرزی نخ پشمی با دو ماده رنگزا از رابطه سرعت پترسون پیروی کرده و مقادیر ثابت سرعت آنها برای مواد رنگزای قرمزدانه و روناس به ترتیب برابر با 0.0311 و 0.0318 - 0.024 به دست آمد. همچنین نتایج نشان داد که دما عامل موثری در تغییر رفتار سینتیکی رنگرزی نخ پشمی می‌باشد. به طوری که با افزایش دمای حمام، سرعت رنگرزی و زمان تعادل رنگرزی با هر یک از مواد رنگزا افزایش می‌یابد. بررسی قابلیت رنگرزی نخ پشمی نشان داد که ماده رنگزای قرمزدانه از قابلیت رنگرزی بالاتری در مقایسه با ماده رنگزای روناس برخوردار است، به طوری که نخ پشمی با غلظت حدود 20% از ماده رنگزای قرمزدانه و 60% از ماده رنگزای روناس نسبت به وزن کالا به نقطه اشباع می‌رسد. محاسبه ضریب نفوذ دو ماده رنگزا بر روی نخ پشمی با استفاده از رابطه هیل نشان داد که دما نقش موثری در تعیین میزان ضریب نفوذ مواد رنگزا دارد، به طوری که با افزایش دمای حمام رنگرزی از 30 به 95 درجه سانتی‌گراد، مقادیر ضریب نفوذ ماده رنگزای روناس از 0.83×10^{-11} تا 7.4×10^{-11} و ماده رنگزای قرمزدانه از 1.02×10^{-11} تا 11.32×10^{-11} افزایش یافته است. به طور کلی نتایج این مطالعه نشان داد که مقادیر ثابت سرعت و ضریب نفوذ ماده رنگزای قرمزدانه بر روی نخ پشمی از ماده رنگزای روناس بیشتر است.

واژه‌های کلیدی: سینتیک رنگرزی، روناس، قرمزدانه، مواد رنگزای طبیعی، الیاف پشم.

Study on Kinetic Behavior and Dyeability of Woolen Yarn With Madder and Cochineal Natural Dyes

M. R. Shahparvari¹, S. Safapour^{*1}, K. Gharanjig^{2,3}

¹ Faculty of Carpet, Tabriz Islamic Art University, Tabriz, PO BOX 51385-4567, Iran.

² Department of Organic Colorants, Institute for Color Science and Technology, PO Box 16765-654, Tehran, Iran.

³ Center of Excellence for Color science and Technology, Institute for Color Science and Technology, PO Box 16765-654, Tehran, Iran.

Received: 16-11-2015

Accepted: 14-06-2016

Available online: 10-12-2016

Abstract

In this study, kinetic behavior and dyeability of woolen yarns with madder and cochineal natural dyes were investigated. Dyeing rate was separately calculated for each dye at different times and temperatures. Results showed Patterson's rate equation as the best model to describe dyeing rate in which rate constants in the range of 0.0031-0.0341 and 0.0024-0.0318 were obtained for cochineal and madder, respectively. Dyeing temperature had essential role on kinetic behavior and with the increase of temperature, dyeing rate and equilibrium time increased. Cochineal demonstrated better dyeability on wool than madder. Saturation point on wool was achieved using 20% and 60% owf of cochineal and madder dyes, respectively. Diffusion coefficient values at different temperatures were calculated from Hills' equation, and it was found that temperature had key role on diffusion values. As temperature raised from 30 to 95 °C, diffusion coefficients increased from 0.83×10^{-11} to 7.4×10^{-11} in the case of madder and from 1.02×10^{-11} to 11.32×10^{-11} in the case of cochineal dye. Overall, the results of this study confirmed better dyeing performance, higher rate constant and diffusion coefficient for cochineal on wool compared to madder. J. Color Sci. Tech. 10(2016), 195-206©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Dyeing kinetic, Madder, Cochineal, Natural dye, Wool fiber.

۱- مقدمه

از زمان‌های قدیم، مواد رنگزای طبیعی با منشأ گیاهی و حیوانی برای رنگرزی الیاف پشمی و پنبه‌ای کاربرد داشته‌اند [۱، ۲]. این گروه از مواد رنگزا علاوه بر سازگاری با محیط‌زیست، از مزایای بسیاری همانند عدم ایجاد حساسیت‌های پوستی، زیست تخریب‌پذیری، تولید فام‌های رنگی منحصربه‌فرد، خواص بوزدایی و حفاظت در مقابل پرتو فرابنفش برخوردار هستند. بدین جهت در سال‌های اخیر مواد رنگزای طبیعی به عنوان مناسب‌ترین جایگزین مواد رنگزای شیمیایی در رنگرزی الیاف مصرفی در فرش مورد توجه قرار گرفته‌اند [۳-۵]. با وجود مزایای متعدد، اطلاعات کمی از شرایط بهینه رنگرزی الیاف با مواد رنگزای طبیعی وجود دارد. بدین جهت بسیاری از صنعتگران و رنگرزان در صنعت فرش دستباف با تکیه بر تجارب شخصی، الیاف پشمی، ابریشمی و پنبه‌ای را رنگرزی می‌کنند. این عامل موجب بازده پایین رنگرزی و عدم تمایل صنعتگران به استفاده از مواد رنگزای طبیعی شده است [۶].

رفتار سینتیکی مواد رنگزای طبیعی بسیار مهم بوده و کمبود اطلاعات در این خصوص موجب بروز مشکلاتی برای رنگرزان و صنعتگران شده است. رفتار سینتیکی مواد رنگزا، شامل چهار مرحله انتقال ماده رنگزا از محلول به سوی الیاف، نفوذ مولکولی از لایه مرزی، جذب سطحی بر روی لیف و نفوذ از سطح به داخل الیاف است [۷، ۸]. شناسایی رفتار سینتیکی مواد رنگزا اهمیت زیادی در رنگرزی دارد، چون موجب شناسایی شرایط بهینه در رنگرزی می‌شود که با صرف کمترین زمان و ماده رنگزا می‌توان به بیشترین بازده رنگرزی دست یافت. برای مطالعه رفتار سینتیکی ماده رنگزا در رنگرزی مدل‌های متعددی وجود دارد که رایج‌ترین آنها رابطه‌های ویکراستاف^۱، پترسون^۲، ساگارا-پوانته^۳ و مک‌گریگور^۴ می‌باشد.

تاکنون تحقیقات متعددی درباره رفتار سینتیکی مواد رنگزای شیمیایی و طبیعی بر روی انواع الیاف انجام شده است. در یک مطالعه سینتیک رنگرزی پنج ماده رنگزای دیسپرس آنتراکینونی و آزو بر روی الیاف مصنوعی پلی‌تری متیلن ترفتالات بررسی گردید [۹]. براساس نتایج این مطالعه، افزایش وزن مولکولی ماده رنگزای آزو از نفتالن (با دو حلقه بنزن) به آنتراکینون (با سه حلقه بنزن) باعث کاهش سرعت رنگرزی و افزایش زمان ایجاد تعادل بر روی الیاف شد که دلیل آن افزایش وزن مولکولی، امکان افزایش ممانعت فضایی و در نتیجه کاهش نفوذ ماده رنگزا در ساختار الیاف بود. همچنین نتایج محاسبات نشان داد افزایش وزن مولکولی ماده رنگزا رابطه عکس با

انرژی فعال‌سازی نفوذ دارد. در مطالعه‌ای دیگر، رفتار سینتیکی نوعی ماده رنگزای طبیعی با نام فرفیون در رنگرزی الیاف ابریشم بررسی شد [۱۰]. مشخص شد با افزایش دمای رنگرزی سرعت رنگرزی افزایش و مدت زمان انجام فرآیند رنگرزی تا ایجاد حالت تعادل کاهش یافت. همچنین بررسی‌ها نشان داد دمای حمام رنگرزی رابطه مستقیمی با ضریب نفوذ دارد و با افزایش دمای حمام رنگرزی، ضریب نفوذ ماده رنگزای فرفیون افزایش یافت.

رفتار جذبی ماده رنگزای روناس در رنگرزی نخ پشمی نیز بررسی شده است [۱۱]. در این مطالعه نخست مواد رنگزای موجود در ریشه روناس به کمک کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا^۵ شناسایی شد. نتایج نشان داد آلیزارین، پورپورین و ۱، ۴-دی‌هیدروکسی آنتراکینون مهم‌ترین ماده رنگزای ریشه روناس هستند. همچنین مشخص شد با افزایش غلظت ماده رنگزا در حمام رنگرزی تنها تا محدوده معینی جذب رنگزا بر روی الیاف صورت می‌پذیرد و پس از آن افزایش غلظت ماده رنگزا در حمام رنگرزی تأثیری بر میزان جذب ماده رنگزا بر روی الیاف نخواهد داشت. در این مطالعه ایزوترم جذب ماده رنگزای روناس در رنگرزی نخ پشمی بررسی شد. بررسی ایزوترم‌های لانگمیر، فرنلیچ و نرنست نشان داد که به سبب اشغال تدریجی مکان‌های جاذب الیاف پشم، رفتار جذبی ماده رنگزای روناس از مدل لانگمیر پیروی می‌کند. همچنین با افزایش دمای حمام رنگرزی، تمایل ذاتی استاندارد این ماده رنگزا کاهش یافت.

در مطالعه‌ای دیگر، رفتار سینتیکی و ترمودینامیکی ماده رنگزای طبیعی موناکوس قرمز^۶ در رنگرزی الیاف پشم بررسی شد [۱۲]. نتایج نشان داد افزایش دمای حمام رنگرزی باعث افزایش سرعت رنگرزی و کاهش مدت زمان رنگرزی تا رسیدن به حالت تعادل می‌شود. اما افزایش دمای رنگرزی به سبب کاهش میزان تمایل ذاتی استاندارد باعث کاهش جذب ماده رنگزا بر روی الیاف شد. همچنین محاسبه مقادیر ضریب نفوذ نشان داد دما عامل موثری در تعیین مقدار ضریب نفوذ است. به طوری که با افزایش دمای حمام رنگرزی ضرایب نفوذ ماده رنگزا افزایش چشمگیری یافت.

تاکنون رفتار سینتیکی مواد رنگزای روناس و قرمزانه در رنگرزی نخ پشمی بررسی نشده است. عدم وجود اطلاعات سینتیکی این دو ماده رنگزا موجب شده است تا بسیاری از رنگرزان با آزمون و خطا الیاف مصرفی در قالی را رنگرزی کنند. این عامل موجب کاهش بازده رنگرزی، افزایش زمان رنگرزی، عدم صرفه اقتصادی و در نتیجه عدم تمایل صنعتگران به استفاده از مواد رنگزای طبیعی می‌شود. با بررسی رفتار سینتیکی مواد رنگزا می‌توان شرایط بهینه رنگرزی را به دست آورد و با استفاده از حداقل مقدار ماده رنگزا به بیشترین بازده رنگرزی دست یافت. بنابراین در این پژوهش، رفتار سینتیکی مواد

- 1- Vickerstaf
- 2- Patterson
- 3- Cegarra-Puente
- 4- McGregor

5- HPLC

6- Monascus Red

مذکور، ثابت سینتیک رنگرزی دو ماده رنگزا با استفاده از مدل‌های ویکراسناف، پترسون، سگارا-پوانته و مک گریگور محاسبه و بهترین مدل سینتیکی انتخاب شد. در نهایت ضریب نفوذ هر یک از مواد رنگزا در دماهای متفاوت تعیین شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در این مطالعه از نخ پشمی مریوس دو لا با نمره ۱۵۰ تکس (متوسط قطر تک لیف ۲۹,۰۳ میکرومتر) برای انجام آزمایشات رنگرزی استفاده شد. همچنین از پودر روناس و قرمز دانه تهیه شده از منابع تجاری استان آذربایجان شرقی، شوینده غیریونی ساخت شرکت نیک فام شیمی برای شستشوی نخ پشمی، اتانل و متانل با خلوص ۹۶ درصد برای استخراج مواد رنگزا و اسید استیک برای تنظیم pH حمام رنگرزی ساخت شرکت مرک^۴ آلمان استفاده شد.

برای استخراج مواد رنگزا از دستگاه همزن مغناطیسی شرکت Alpha silver مدل BL210S استفاده شد. برای تهیه عصاره تغلیظ شده ماده رنگزا و جداسازی مواد رنگزای استخراج شده از حلال، از دستگاه تبخیرساز چرخشی^۵ شرکت IKA مدل RV06 استفاده شد. از گرم خانه MesDan LAB مدل 230 V برای تبخیر کامل حلال و خشک کردن عصاره تغلیظ شده ماده رنگزا استفاده شد. رنگرزی با استفاده از ماشین رنگرزی تحت فشار HSD-II انجام شد. برای محاسبه طول موج بیشینه محلول رنگی و غلظت ماده رنگزا موجود در پساب رنگرزی از طیف‌سنج عبوری دو پرتوی Spectronic Helios Alpha استفاده شد. قدرت رنگی نخ پشمی توسط دستگاه طیف‌سنج انعکاسی Color Eye XTH، X-Rite Inc. ساخت آمریکا تحت نور D65 و مشاهده کننده استاندارد ۱۰ درجه اندازه‌گیری شد.

۲-۲- روش کار

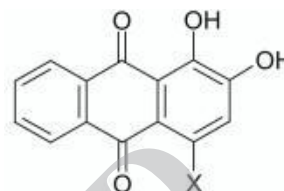
۲-۲-۱- استخراج مواد رنگزا

برای استخراج مواد رنگزای موجود در ریشه گیاه روناس یک گرم از پودر گیاهی روناس به ۵۰ میلی لیتر از آب و اتانل به نسبت ۱:۱ افزوده شد. استخراج رنگزا در دمای ۲۵°C به مدت ۲۴ ساعت با هم‌زدن محلول (هم‌زن مغناطیسی) با دور ملایم انجام شد. سپس، عصاره ماده رنگزا به منظور جداسازی از پسماند گیاهی به وسیله کاغذ صافی صاف شد. عصاره حاصل توسط تبخیرساز چرخشی تحت خلأ تغلیظ شد. ماده تغلیظ شده در گرم‌خانه با دمای ۶۰°C به طور کامل خشک گردید. وزن پودر به دست آمده برابر ۰,۵۲ گرم به ازای هر گرم پودر گیاهی ریشه روناس بود [۱۹].

برای استخراج ماده رنگزای قرمز دانه از ترکیب متانل و آب

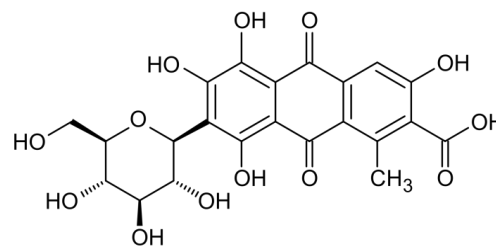
رنگزای روناس و قرمز دانه در رنگرزی نخ پشمی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

روناس از ریشه گیاهی که در زبان علمی روبیا تینکتروم^۱ نامیده می‌شود، برای تولید فام رنگی نارنجی-قرمز به دست می‌آید. ریشه این گیاه حاوی ۲۰ ماده رنگزای آلی بر پایه آنتراکینون بوده که مهم‌ترین آنها آلیزارین و پورپورین است که ساختار شیمیایی آنها در شکل ۱ نشان داده شده است [۱۵-۱۳].



شکل ۱: ساختار شیمیایی آلیزارین (X=H) و پورپورین (X=OH) [۱۳].

قرمز دانه از حشره‌ای به نام کوچینیل^۲، برای تولید انواع فام رنگی قرمز و ارغوانی به دست می‌آید. ماده رنگزای موجود در این حشره کارمینیک اسید^۳ است که به گروه آنتراکینون‌ها تعلق دارد. این ماده شیمیایی که ساختار آن در شکل ۲ نشان داده شده است، دارای وزن مولکولی ۴۹۲,۴ گرم بر مول است [۱۸-۱۶].



شکل ۲: ساختار شیمیایی کارمینیک اسید [۱۷].

با توجه به این که اطلاعات کافی از رفتار سینتیکی دو ماده رنگزای روناس و قرمز دانه وجود ندارد، در این پژوهش به بررسی و مطالعه رفتار سینتیکی و قابلیت رنگرزی دو ماده رنگزای روناس و قرمز دانه در رنگرزی الیاف پشم پرداخته شده است. برای افزایش دقت در آزمایشات، مواد رنگزا به کمک حلال‌های مناسب استخراج شد. سپس قابلیت رنگرزی با هر یک از مواد رنگزا محاسبه گردید. با انتخاب غلظتی مشخص، رنگرزی نخ پشمی در دما و زمان‌های متفاوت انجام شد تا به کمک آن سرعت رنگرزی، زمان ایجاد حالت تعادل و غلظت ماده رنگزا روی الیاف تعیین شود. با بررسی عوامل

- 1- Rubia tinctorum
- 2- Cochineal
- 3- Carminic acid

- 4- Merck
- 5- Rotary evaporator

انعکاس هر نمونه (بیشترین مقدار جذب) در محدوده طول موج مرئی ۷۰۰-۴۰۰ نانومتر می باشد. بیشترین طول موج جذب نمونه های رنگری شده با ماده رنگزای روناس و قرمز دانه به ترتیب در طول موج ۵۰۰ و ۵۳۰ نانومتر بود.

$$\left(\frac{K}{S}\right)_{\lambda} = \frac{(1 - R_{\lambda})^2}{2R_{\lambda}} \quad (1)$$

۴-۲-۲- تعیین سرعت رنگری

برای تعیین سرعت رنگری، نخ پشمی در حمامی حاوی مواد رنگزا و ۳ درصد اسید استیک در دماهای ۳۰، ۶۰، ۸۰ و ۹۵ درجه سانتی گراد رنگری شد و غلظت مواد رنگزا در پساب رنگری به روش جذب سنجی محلول رنگی توسط طیف سنج عبوری اندازه گیری شد. برای محاسبه مقدار رمق کشی نهایی از رابطه ۲ استفاده شد که E% بیانگر مقدار رمق کشی نهایی بر حسب درصد، A₁ نشان دهنده میزان جذب حمام رنگری اولیه، A₂ مقدار جذب در حمام پس از رنگری و A₃ میزان جذب مواد رنگزای موجود در حمام شستشو نخ پشمی پس از رنگری است. نیاز به توضیح است در فرآیند رنگری پدیده جذب سطحی رخ می دهد که پس از خروج نخ پشمی از حمام رنگری با شستشو از سطح لیف خارج می شود. برای تعیین مقدار صحیح رمق کشی، نخ های رنگری شده به وسیله آب مقطر شستشو داده و پس از خروج کامل مواد رنگزای سطحی، جذب آنها در بیشترین طول موج هر یک از مواد رنگزا (روناس: ۴۱۰ نانومتر و قرمز دانه: ۴۹۶ نانومتر) تعیین شد. سپس مقدار آن بر جذب پساب رنگری افزوده و از حمام اولیه کسر گردید.

$$E\% = \frac{A_1 - (A_2 + A_3)}{A_1} \times 100 \quad (2)$$

برای تعیین غلظت ماده رنگزای موجود در الیاف از رابطه ۳ استفاده شد که در آن، C_f نشان دهنده غلظت ماده رنگزا موجود در الیاف (mg/g)، C₀ غلظت اولیه ماده رنگزا موجود در حمام (mg/l)، E میزان رمق کشی بر حسب درصد (قابل محاسبه از طریق رابطه ۲)، V حجم حمام رنگری (l)، M وزن نخ رنگری (g) است.

$$C_f = \frac{C_0 \cdot E \cdot V}{1000 \cdot M} \quad (3)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی قابلیت رنگری

هر ماده رنگزا از قدرت رنگی و قابلیت رنگری متفاوتی در رنگری منسوجات برخوردار است. برای تعیین قابلیت رنگری مواد رنگزای

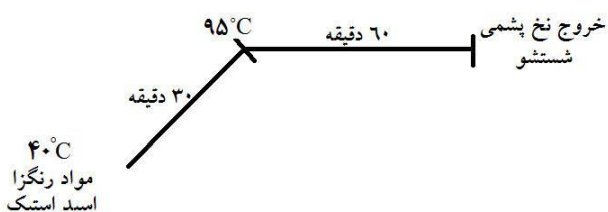
به نسبت ۳۵:۶۵ استفاده شد [۲۰]. بدین منظور حمامی به نسبت ۸۵:۱ (به ازای هر گرم حشره قرمز دانه، ۸۵ میلی لیتر حلال) آماده و استخراج در دمای ۴۰°C به مدت هشت ساعت انجام شد. محلول به دست آمده با کاغذ صافی جدا شد. عصاره ماده رنگزا توسط تبخیر ساز چرخشی تغلیظ شد و در گرم خانه با دمای ۶۰°C خشک گردید. وزن ماده جامد به دست آمده با این روش برابر ۰.۶۸ گرم به ازای هر گرم پودر ناخالص بود.

۲-۲-۲- آماده سازی نخ پشمی

قبل از رنگری نیاز است تا واکس، مواد چربی و زائد از سطح الیاف پشم زدوده شود. بدین منظور نخ پشمی با صابون غیر یونی شستشو داده شد. برای انجام این عملیات حمامی با نسبت آب به وزن کالا^۱ ۱:۴۰ حاوی صابون غیر یونی با غلظت ۵ گرم بر لیتر تهیه گردید. نخ پشمی در دمای ۶۰°C در درون حمام قرار گرفت و شستشو به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد. سپس، نمونه ها از حمام خارج، آبکشی و در دمای محیط خشک شدند.

۲-۲-۳- تعیین قابلیت رنگری نخ پشمی با مواد رنگزا

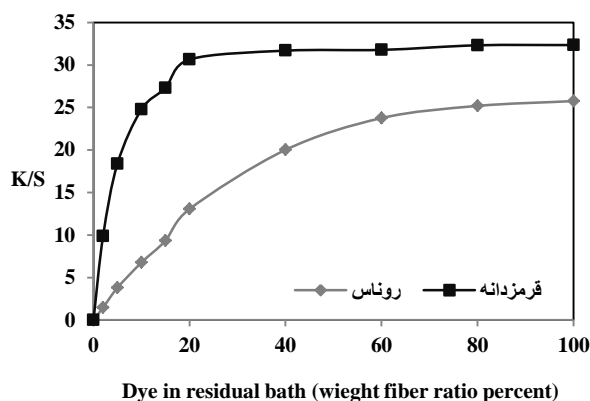
برای تعیین قابلیت رنگری نخ پشمی با مواد رنگزای روناس و قرمز دانه، رنگری در غلظت های مختلف ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ درصد (نسبت به وزن کالا) انجام شد. بدین سبب حمام رنگری با نسبت آب به وزن کالا ۱:۴۰ آماده شد. از اسید استیک برای تنظیم pH=۵ استفاده شد. رنگری کالای پشمی مطابق گراف شکل ۳ در دمای ۴۰°C شروع شد و افزایش دما تا ۹۵°C ادامه یافت. رنگری به مدت ۶۰ دقیقه در این دما ادامه یافت. پس از آن، نخ پشمی از حمام رنگری خارج شد و جهت زدودن مواد رنگزای سطحی و جذب نشده به طور کامل شستشو داده شد و در دمای محیط خشک شد.



شکل ۳: گراف رنگری نخ پشمی.

قدرت رنگی^۲ با استفاده از رابطه کیوبلکا-مانک (رابطه ۱) محاسبه شد که K ضریب جذب، S ضریب انتشار و R کمترین مقدار

- 1- Liquor Ratio
- 2- Color strength



شکل ۴: منحنی قابلیت رنگرزی نخ پشمی با ماده رنگرزی روناس و قرمزدانه.

حای گروه‌های کربوکسیلیک اسید برخوردار است و قادر است با الیاف پشم پیوند یونی تشکیل دهد. در حالی که قسمت عمده مواد رنگرزی تشکیل دهنده مواد رنگرزی روناس را آلوزارین و پورپورین تشکیل می‌دهند که انحلال کمی در آب دارند و بیش‌تر قادرند با کالای پشمی پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش‌های فیزیکی برقرار کنند [۲۴-۲۲، ۱۹].

۳-۲- بررسی سرعت رنگرزی

برای بررسی سرعت رنگرزی مواد رنگرزی بر روی الیاف پشمی، غلظتی از مواد رنگرزی استفاده شد که در زیر نقطه اشباع الیاف باشد. لذا در رنگرزی ۴۰٪ ماده رنگرزی روناس و ۱۰٪ ماده رنگرزی قرمزدانه نسبت به وزن کالا بکار رفت. انتخاب غلظت ماده رنگرزی در محدوده اشباع نخ پشمی و یا رنگرزی با غلظت بسیار کم باعث بروز اشتباهاتی در محاسبه سرعت رنگرزی به سبب کاهش سرعت رنگرزی در ناحیه اشباع و یا محاسبه غلظت ماده رنگرزی در پساب رنگرزی می‌شود [۲۶، ۲۵].

برای بررسی اثر دما، نخ پشمی با مواد رنگرزی استخراج شده از ریشه گیاه روناس در زمان‌های مختلف رنگرزی شد. غلظت ماده رنگرزی روناس (۴۰٪ نسبت به وزن کالا) ثابت در نظر گرفته شد و رنگرزی‌ها در چهار دمای ۳۰، ۶۰، ۸۰ و ۹۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که افزایش مدت زمان رنگرزی در هر یک از دماهای نام برده سبب افزایش جذب ماده رنگرزی در الیاف می‌شود، زیرا به طور معمول با افزایش زمان، فرصت بیش‌تری به ماده رنگرزی برای جذب در الیاف داده می‌شود. اما چنان که هر یک از شکل‌های ۵ نشان می‌دهد، غلظت ماده رنگرزی در زمان‌های اولیه رنگرزی بر روی الیاف افزایش یافته و پس از گذشت مدت زمان معینی سرعت رنگرزی (جذب ماده رنگرزی) بر روی الیاف به تدریج کاهش می‌یابد تا سرانجام جذب به صورت کامل متوقف می‌شود و یا بسیار جزئی ادامه

استخراج شده از روناس و قرمزدانه، نخ پشمی با غلظت‌های متفاوتی از مواد رنگرزی رنگرزی شد. شکل ۴ منحنی قابلیت رنگرزی دو ماده رنگرزی روناس و قرمزدانه بر روی الیاف پشمی نشان می‌دهد. نتایج شکل ۴ نشان می‌دهد با افزایش غلظت ماده رنگرزی در حمام رنگرزی، به تدریج مقادیر قدرت رنگی نمونه‌های پشمی افزایش یافته است. بدین ترتیب با افزایش غلظت ماده رنگرزی در حمام رنگرزی تا میزان ۶۰٪ (نسبت به وزن کالا) مقادیر قدرت‌رنگی نمونه‌ها و منحنی قابلیت رنگرزی نخ‌های پشمی افزایش یافته است. در حالی که کاربرد بیش از ۶۰٪ ماده رنگرزی روناس در رنگرزی تغییری بر قدرت‌رنگی نمونه‌ها پدید نیآورده و منحنی قابلیت رنگرزی یکنواخت شده است. این نتیجه به دلیل ایجاد حالت اشباع در الیاف می‌باشد که در اثر اشغال تدریجی گروه‌های جاذب الیاف همانند آمینو و کربوکسیل و عدم امکان جذب با ماده رنگرزی توسط الیاف رخ می‌دهد [۲۰، ۱۱]. بدین دلیل چنان که منحنی قابلیت رنگرزی روناس نشان می‌دهد مقادیر قدرت رنگی نمونه‌ها تا غلظت ۶۰٪ (ماده رنگرزی نسبت به وزن کالا) در حمام رنگرزی افزایش داشته است. اما رنگرزی نخ پشمی با غلظت بیش از ۶۰٪ ماده رنگرزی تغییری بر میزان قدرت رنگی نمونه‌ها پدید نمی‌آورد. بدین دلیل غلظت ۶۰٪ را می‌توان نقطه اشباع نخ پشمی در رنگرزی با ماده رنگرزی روناس به شمار آورد.

رفتار مشابهی در رنگرزی الیاف پشمی با ماده رنگرزی قرمزدانه مشاهده می‌شود. بدین ترتیب با افزایش غلظت ماده رنگرزی تا محدوده معینی، میزان قدرت رنگی نخ‌های پشمی افزایش یافته است. سپس با افزایش غلظت ماده رنگرزی از مقادیر قدرت رنگی نمونه‌ها ثابت شده و تغییری در منحنی قابلیت رنگرزی پدید نمی‌آورد. بدین ترتیب افزایش غلظت ماده رنگرزی تا پیش از ۲۰٪ (نسبت به وزن کالا) در حمام رنگرزی موجب افزایش قدرت رنگی نمونه‌ها شده است. اما افزایش غلظت ماده رنگرزی بیش از ۲۰٪ تأثیری بر میزان قدرت رنگی نمونه‌ها نداشته و منحنی قابلیت رنگرزی نخ پشمی به طور نسبی ثابت است. بدین دلیل غلظت ۲۰٪ (ماده رنگرزی نسبت به وزن الیاف) را می‌توان نقطه اشباع ماده رنگرزی قرمزدانه در رنگرزی نخ پشمی به شمار آورد.

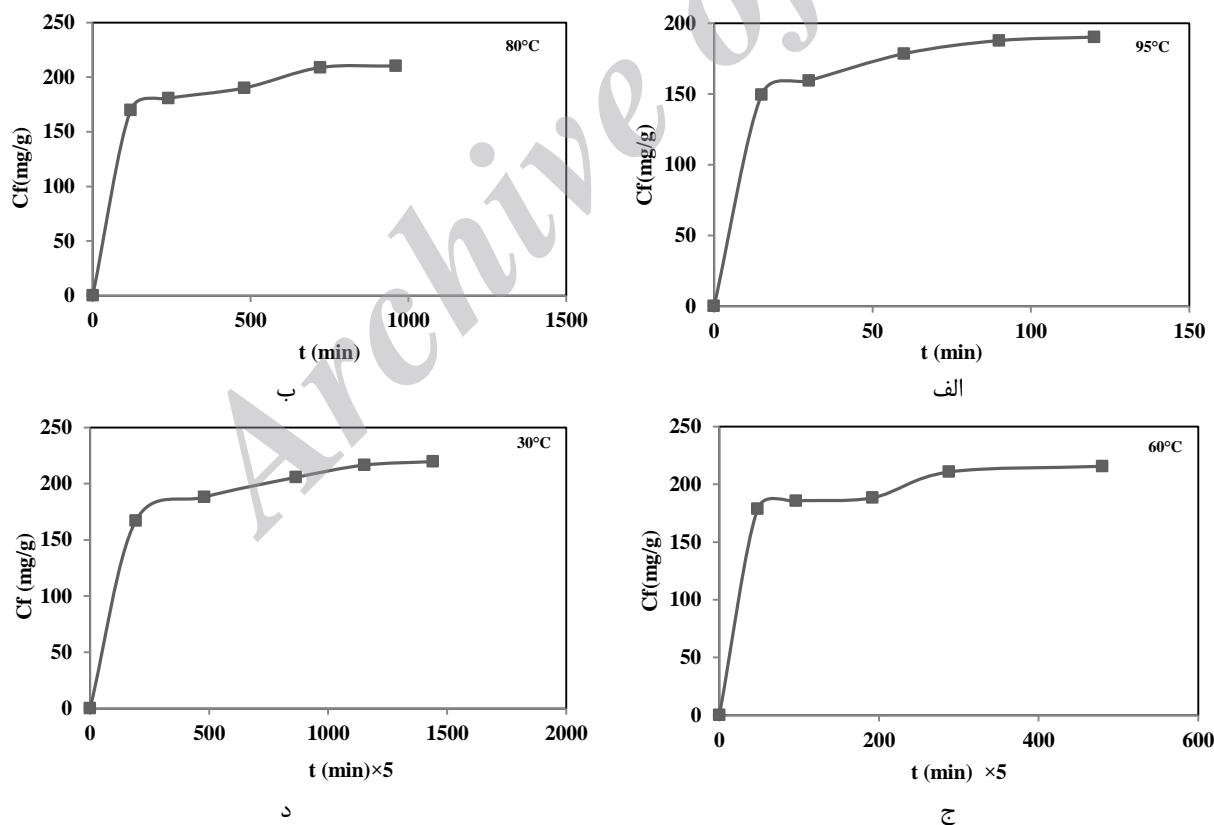
همچنین شکل ۴ نشان می‌دهد ماده رنگرزی قرمزدانه از قابلیت رنگرزی بهتری نسبت به روناس برخوردار است. زیرا که قرمزدانه با غلظت حدود ۲۰٪ نسبت به وزن کالا بر روی الیاف پشم به اشباع می‌رسد. در حالی است که روناس با غلظت حدود ۶۰٪ هنوز به نقطه اشباع نرسیده است. علاوه بر این که قرمزدانه با ۲۰٪ وزنی نسبت به وزن کالا دارای K/S بالاتری نسبت به روناس با غلظت ۶۰٪ نسبت به وزن کالا است.

قابلیت رنگرزی بهتر قرمزدانه نسبت به روناس را می‌توان به ساختارهای شیمیایی مختلف این دو ماده رنگرزی نسبت داد. مواد رنگرزی موجود در قرمزدانه از ساختارهای شیمیایی آنتراکینونی

بنابراین می‌توان چنین بیان کرد که افزایش دمای حمام رنگرزی باعث کاهش زمان تعادل می‌شود، چون حرارت موجب تورم الیاف و افزایش انرژی جنبشی مولکول‌های ماده رنگزا شده و در نتیجه تسریع نفوذ ماده رنگزا در الیاف می‌شود [۲۴]. اما افزون بر کاهش زمان رنگرزی، نتایج شکل ۵ نشان می‌دهد با افزایش دما مقدار ماده رنگزای تثبیت شده بر روی لیف در حالت تعادل کاهش یافته است. به عبارت دیگر، افزایش دمای حمام رنگرزی تأثیری منفی بر مقدار جذب ماده رنگزا در الیاف دارد. این نتیجه ناشی از این است که رنگرزی نخ پشمی با رنگزای روناس فرآیندی گرمازا و خود به خودی است و افزایش حرارت بر حمام رنگرزی موجب مختل شدن واکنش خود به خودی و کاهش تمایل ذاتی استاندارد ماده رنگزا می‌شود [۱۱]. بدین ترتیب براساس تحقیقات انجام شده [۱۲-۱۰] و نتایج شکل ۵، کاهش دمای رنگرزی موجب افزایش مقادیر جذب ماده رنگزا توسط الیاف و در پی آن افزایش مدت زمان رنگرزی می‌شود. نکته‌ای که در رنگرزی صنعتی به دلیل عدم صرفه اقتصادی و امکان انجام رنگرزی طی چندین روز، توسط رنگران نادیده گرفته می‌شود و عموم رنگرزی‌های الیاف‌های پشمی و حتی ابریشمی در نقطه جوش آب و نزدیک به آن انجام می‌گیرد.

می‌یابد. بروز این حالت در رنگرزی بر اثر برابری اختلاف انرژی آزاد میان دو فاز جامد (لیف) و محلول (حمام رنگرزی) پیش می‌آید [۲۱، ۲۰].

همچنین شکل ۵ نشان می‌دهد که با کاهش دمای رنگرزی از ۹۵ به ۸۰ درجه سانتی‌گراد، زمان انجام فرآیند رنگرزی تا ایجاد تعادل افزایش یافته است، اما با افزایش مدت زمان رنگرزی مقادیر جذب و غلظت ماده رنگزا در مقایسه با دمای ۹۵°C رشد نسبی داشته است. افزون بر این، نمودارهای ۵ (ج) و (د) نشان می‌دهد که جذب ماده رنگزا در دمای ۶۰ و ۳۰ درجه سانتی‌گراد از رفتار مشابهی برخوردار است. به گونه‌ای که کاهش دمای حمام رنگرزی موجب افزایش زمان رنگرزی و افزایش جذب ماده رنگزا بر روی الیاف شده است. بدین ترتیب، رنگرزی نخ پشمی با ماده رنگزای روناس در دمای ۶۰°C موجب افزایش زمان رنگرزی تا ۱۴۴۰ دقیقه شده و به دنبال آن غلظت ماده رنگزا بر روی الیاف در مقایسه با دمای ۸۰ و ۹۵ درجه سانتی‌گراد افزایش یافته است. رنگرزی در دمای ۳۰°C پس از ۵۷۶۰ دقیقه به تعادل رسیده که در پی آن (از مجموع غلظت ۴۰۰ میلی‌گرم ماده رنگزا به ازای یک گرم کالا) غلظت ماده رنگزا بر روی الیاف به ۲۱۶ mg/g افزایش یافته است. در حالی که در شرایط یکسان غلظت ماده رنگزا بر پشم در دمای ۹۵°C، ۱۸۷ mg/g می‌باشد.

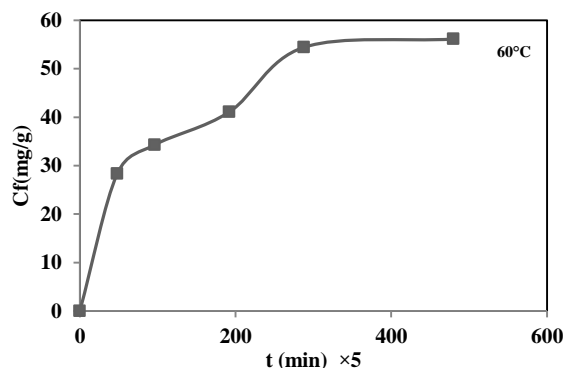
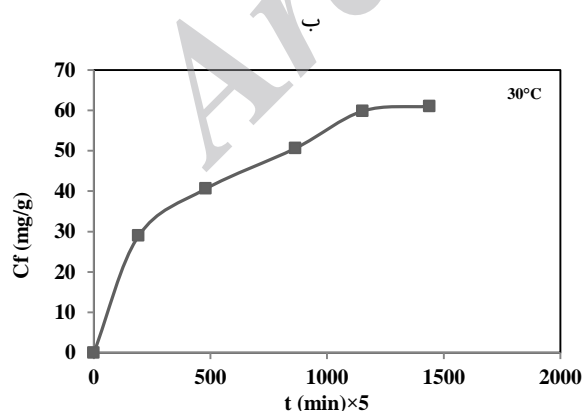
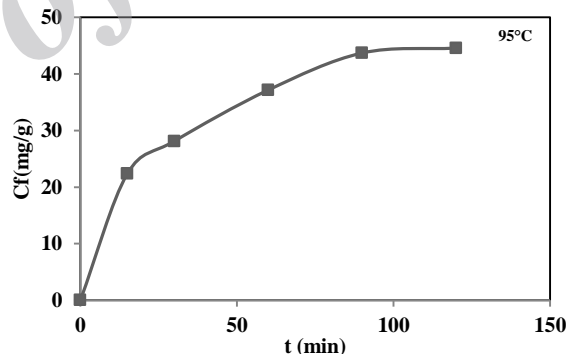
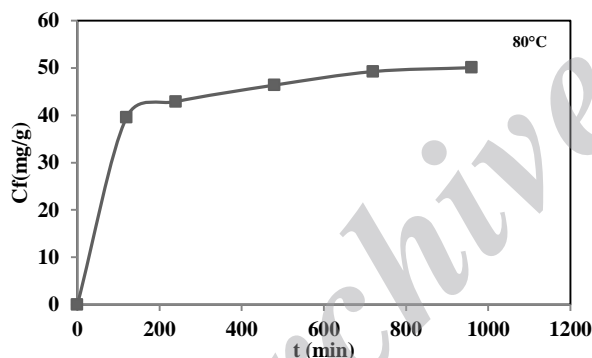


شکل ۵: تأثیر زمان در رنگرزی نخ پشمی با ماده روناس (۴۰ درصد نسبت به وزن پشم) در دمای الف (۹۵°C ب) (۸۰°C ج) (۶۰°C د) (۳۰°C).

ایجاد تعادل شامل کاهش انرژی آزاد کل سیستم است [۲۴]. برای انجام کامل آن تا رسیدن به این نقطه، حرارت تدریجی تولید خواهد شد. بدین سبب مقدار کل جذب ماده رنگزا در الیاف در دمای بالاتر در مقایسه با دماهای پایین‌تر، کمتر است و حرارت تنها نقش تسریع در رسیدن به تعادل را دارد؛ به نحوی که مدت زمان ایجاد تعادل در دمای 30°C بسیار طولانی (بیش از چند روز) و در دمای 95°C بسیار کوتاه است. با توجه به این نکته علیرغم کاهش مقادیر رمق‌کشی، نقشی که حرارت در افزایش سرعت رنگرزی و کاهش زمان دارد از دیدگاه اقتصادی و رنگرزی صنعتی بسیار مقرون به صرفه است.

افزون بر موارد فوق، در جدول ۱ زمان ایجاد تعادل با هر یک از مواد رنگزا به تفکیک دما گزارش شده است. مشاهده می‌شود دو ماده رنگزا از خواص یکسانی در زمان حالت تعادل برخوردار می‌باشند. عواملی همانند دمای حمام رنگرزی، pH، نوع الیاف و وزن مولکولی ماده رنگزا در زمان تعادل نقش تعیین‌کننده‌ای برعهده دارد [۲۱]. حال با توجه به این که در این مطالعه معیارهایی همانند pH، شرایط رنگرزی و نوع الیاف ثابت است، می‌توان تشابه در زمان ایجاد تعادل را به اختلاف کم در وزن مولکولی دو ماده رنگزای رونس و قرمزانه نسبت داد که سبب ایجاد زمان‌های یکسان در حالت تعادل رنگرزی شده است.

در شکل ۶ غلظت ماده رنگزا بر روی پشم پس از رنگرزی با قرمزانه (۱۰٪ نسبت به وزن کالا) به تفکیک دما نشان داده شده است. روند مشابه با رنگزای رونس مشاهده می‌شود، بدین ترتیب که کاهش دمای رنگرزی به سبب کاهش جنبش مولکولی مواد رنگزا و تورم پایین الیاف موجب افزایش زمان رنگرزی تا ایجاد حالت تعادل می‌شود. چنان که شکل ۶ نشان می‌دهد کاهش دمای رنگرزی به 80°C منجر به افزایش هشت برابری زمان انجام فرآیند رنگرزی تا ایجاد حالت تعادل در مقایسه با دمای 95°C شده است. رفتار مشابهی برای رنگرزی در دمای 60°C و 30°C درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود که منجر به افزایش زمان رنگرزی برای رسیدن به تعادل به ترتیب تا 1440 و 5760 دقیقه شده است. نتایج نشان می‌دهد که دما عامل مهم و تاثیرگذار در فرآیند رنگرزی می‌باشد که باعث افزایش فعالیت مولکول‌های مواد رنگزا تا زمان رسیدن به انرژی بحرانی برای انتقال از محلول به الیاف می‌شود. کاهش دمای حمام تأثیر منفی بر سرعت رنگرزی دارد، اما میزان برداشت ماده رنگزا توسط الیاف در حالت تعادل در دماهای پایین بیشتر می‌باشد، به طوری که از مجموع 100 میلی‌گرم ماده رنگزا (به ازای یک گرم کالای پشمی) غلظت ماده رنگزا بر روی پشم از مقدار 42.71 mg/g در دمای 95°C به مقدار 59.83 mg/g در دمای 30°C افزایش یافته است. به طور کلی از آن جایی که



شکل ۶: تأثیر زمان در رنگرزی نخ پشمی با ماده رنگزای قرمزانه (۱۰ درصد نسبت به وزن پشم) در دمای الف) 95°C ب) 80°C ج) 60°C د) 30°C .

می کند، آن مکان اشباع شده و قادر به جذب مولکول رنگزای دیگری نیست. این عامل سبب کاهش تدریجی سرعت رنگرزی و در نهایت توقف کامل جذب ماده رنگزا بر روی الیاف می شود. بدین ترتیب مدل سینتیکی پترسون بیان کننده سرعت جذب بالا در لحظات نخست رنگرزی است که بر اثر بروز تدریجی حالت اشباع به تدریج سرعت رنگرزی کاهش یافته و در نهایت به طور کامل متوقف می شود.

مدل سگار-پوآنته [۲۹] در رابطه ۳ نشان داده شده است که در آن C_f بیانگر غلظت ماده رنگزا (mg/g) در زمان t (min)، C_{inf} غلظت ماده رنگزا در حالت تعادل و K ثابت سینتیک رنگرزی است. در مدل مذکور اگر نمودار $\ln\left(1 - \frac{C_f}{C_{inf}}\right)$ بر حسب t رسم شود، شیب نمودار برابر ثابت سینتیک رنگرزی خواهد بود.

$$\ln\left(1 - \frac{C_f}{C_{inf}}\right) = -Kt \quad (3)$$

این معادله تا حدودی براساس رنگرزی در حالت تعادل شکل گرفته است. به عبارت دیگر ماده رنگزا از حمام بر روی الیاف انتقال می یابد. در این مدل جذب سطحی با سرعت بالا انجام می شود. ولی پس از مدتی مکان های جاذب سطحی به تدریج اشغال می شوند. به همین دلیل سرعت جذب مواد رنگزا به آرامی انجام می شود. این مدل به طور تقریبی نشان دهنده خواص سینتیکی مواد رنگزایی است که از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می کنند [۲۸].

رابطه ۴ مدل مک گریگور [۳۰] را نشان می دهد که C_f غلظت ماده رنگزا (mg/g) در الیاف در زمان t (min)، C_{inf} غلظت ماده رنگزا در حالت تعادل و K ثابت سینتیک رنگرزی است. در این مدل اگر نمودار $\ln\left(1 - \frac{C_f}{C_{inf}}\right)$ بر حسب t رسم شود، شیب نمودار برابر ثابت سینتیک رنگرزی خواهد بود.

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

این مدل از دیدگاه روابط ترمودینامیکی به بررسی سرعت فرآیند غیرقابل برگشت رنگرزی می پردازد. این مدل در سیستم های رنگرزی با غلظت ماده رنگزای نامحدود مورد استفاده قرار می گیرد. در چنین حالتی ماده رنگزا پیوسته از حمام رنگرزی بر روی الیاف انتقال یافته و تمایل ذاتی ماده رنگزا تعیین کننده سرعت رنگرزی و ثابت سینتیک است.

با رسم نمودار و محاسبه شیب بهترین خط راست برازش شده بر نتایج هر دما، ثابت سینتیک رنگرزی در هر مدل برای هر یک از دماها محاسبه شد. در جدول ۲، مقادیر ثابت سینتیک رنگرزی و ضرایب همبستگی خطوط راست برازش شده در چهار دما برای رنگزای روناس گزارش شده است. نتایج نشان می دهد رابطه مک

جدول ۱: زمان تعادل مواد رنگزای روناس و قرمز دانه در دماهای متفاوت.

دما (°C)	روناس زمان تعادل (min)	قرمز دانه زمان تعادل (min)
۳۰	۵۷۶۰	۵۷۶۰
۶۰	۱۴۴۰	۱۴۴۰
۸۰	۷۲۰	۷۲۰
۹۵	۹۰	۹۰

۳-۳- تعیین ثابت سینتیک جذب مواد رنگزا بر روی الیاف پشمی

پس از انجام رنگرزی در چهار دمای ۳۰، ۶۰، ۸۰ و ۹۵ درجه سانتی گراد و اندازه گیری غلظت ماده رنگزا در الیاف در دما و زمان های مختلف، ثابت سینتیک رنگرزی هر یک از مواد رنگزای روناس و قرمز دانه به وسیله مدل های ویکراستاف، پترسون، سگار-پوآنته و مک گریگور مورد بررسی قرار گرفت.

مدل ویکراستاف [۲۷] در رابطه ۱ نشان داده شده است که C_f بیانگر غلظت ماده رنگزا در الیاف (mg/g) در زمان t (min)، K ثابت سینتیک رنگرزی و C_{inf} غلظت ماده رنگزا در حالت تعادل است. اگر در این مدل، نمودار C_f/C_{inf} بر اساس $1/t.C_{inf}$ رسم شود، شیب نمودار محاسبه شده، برابر معکوس ثابت سینتیک رنگرزی خواهد بود.

$$C_f = \frac{Kt(C_{inf})}{1 + KtC_{inf}} \quad (1)$$

این مدل نشان می دهد سرعت رنگرزی مستقل از غلظت ماده رنگزا در حمام رنگرزی است. بدین معنی که در فرآیند رنگرزی سرعت انتقال و نفوذ ماده رنگزا از حمام رنگرزی بر روی الیاف یکسان بوده و با افزایش غلظت ماده رنگزا بر روی الیاف تغییری در آن ایجاد نمی شود. این حالت با وجود تعداد زیاد مکان های جاذب الیاف رخ می دهد.

مدل پترسون [۲۸]، در رابطه ۲ درج شده و در آن C_f نشان دهنده غلظت ماده رنگزا (mg/g) در زمان t (min)، C_b غلظت ماده رنگزا در حمام رنگرزی و K ثابت سینتیک رنگرزی است. حال اگر در رابطه مذکور، نمودار C_f بر اساس $C_b(t)^{1/2}$ رسم شود، شیب نمودار برابر ثابت سینتیک رنگرزی خواهد بود.

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

این مدل سینتیکی برای سیستم رنگرزی دو شرط اصلی را در میزان جذب و سرعت رنگرزی بیان می کند. جذب ماده رنگزا در مکان های مشخصی از الیاف اتفاق می افتد. از این رو تعداد گروه های جاذب در سرعت رنگرزی اثرگذار است. به عبارت دیگر هنگامی که یک مولکول ماده رنگزا جذب مکانی بر روی الیاف می شود و آن را اشغال

است که در نتیجه افزایش قابل توجه جنبش مولکولی مواد رنگزا می‌باشد. از این رو، پیروی رفتار سینتیکی ماده رنگزای روناس در رنگرزی الیاف پشم از مدل پترسون امری منطقی به نظر می‌رسد.

جدول ۳ مقادیر ثابت سینتیک و ضرایب همبستگی مدل‌های مختلف در رنگرزی نخ پشمی با ماده رنگزای قرمزانه را نشان می‌دهد. مطابق نتایج، مقادیر ثابت سینتیک رنگرزی مدل‌های گوناگون در اثر افزایش دمای حمام رنگرزی افزایش یافته است که در این میان، مقادیر دو رابطه سینتیکی سگارا-پوانته و مک گریگور به دلیل ضریب همبستگی کم مدل مناسبی برای توصیف رفتار سینتیکی این ماده رنگزا نمی‌باشد. در میان دو مدل دیگر، مدل پترسون از بهترین برازش خطی و ضریب همبستگی ۰٫۹۹۰ برخوردار است. همچنین مقادیر داده‌های ثابت سینتیک روند افزایشی مناسبی را در اثر افزایش دمای رنگرزی نشان می‌دهد، به گونه‌ای که با افزایش دما از ۸۰ به ۹۵ درجه سانتی‌گراد، ثابت سینتیک رنگرزی از ۰٫۱۳۶ به ۰٫۳۴۱ (در حدود دو برابر) افزایش یافته است. رفتار مشابه و افزایشی مقادیر ثابت سینتیک رنگرزی در اثر تغییر دمای حمام رنگرزی از ۳۰ به ۶۰ درجه سانتی‌گراد نیز مشاهده می‌شود. به گونه‌ای که مقدار ثابت سینتیک از ۰٫۰۳۱ در دمای ۳۰ °C به ۰٫۰۵۳ در دمای ۶۰ °C افزایش یافته است. بنابراین با توجه به ضرایب همبستگی و روند افزایش ثابت سینتیک، رابطه پترسون مناسب‌ترین مدل سینتیکی برای رنگرزی نخ پشمی با ماده رنگزای قرمزانه به شمار می‌آید.

با توجه به این که از ویژگی‌های مدل پترسون وابستگی سرعت رنگرزی به تعداد گروه‌های جاذب الیاف است، پیروی رفتار سینتیکی رنگرزی نخ پشمی با ماده رنگزای قرمزانه از مدل پترسون امری منطقی است. زیرا که سرعت رنگرزی و ثابت سینتیک رنگرزی نخ پشمی با ماده رنگزای قرمزانه علاوه بر دمای حمام رنگرزی و وزن مولکولی ماده رنگزا، به تعداد گروه‌های جاذب مواد رنگزا بر روی الیاف بستگی دارد، از این رو محدودیت گروه‌های جاذب مواد رنگزا در الیاف پشم، تعیین کننده زمان ایجاد تعادل و نیمه رنگرزی است که از معیارهای مدل سینتیکی پترسون است.

گریگور مدل مناسبی برای بیان رفتار سینتیکی ماده رنگزای روناس بر روی نخ پشمی نمی‌باشد که دلیل آن عدم افزایش مقادیر ثابت سینتیک در اثر افزایش دما و ضریب همبستگی پایین این مدل است. در صورتی که براساس قوانین، افزایش دمای حمام رنگرزی به سبب افزایش انرژی جنبشی مولکول‌های مواد رنگزا، افزایش حالت الاستیسیته، ایجاد فواصل میان زنجیره‌های مولکولی پپتیدی و تورم در الیاف، باعث تسریع در فرآیند نفوذ و افزایش ثابت سینتیک می‌شود [۲۸، ۳۰]، در حالی که مقادیر ثابت سینتیک حاصل از سه رابطه دیگر با افزایش دمای حمام رنگرزی افزایش یافته است. در میان نتایج مقادیر ثابت سینتیک مدل سگارا-پوانته رفتار سینتیکی ماده رنگزای روناس را در اثر تغییر دما به خوبی نشان می‌دهد. اما به دلیل متوسط ضریب همبستگی پایین (برابر ۰٫۸۴۳) مدل قابل قبولی نمی‌باشد. در میان دو رابطه دیگر، نتایج مدل پترسون بالاترین مقدار ضریب همبستگی را دارد، ضمن آن که داده‌های حاصل از رابطه پترسون به خوبی تغییر رفتار سینتیکی ماده رنگزای روناس را در اثر تغییر دمای حمام رنگرزی نشان می‌دهد. بدین دلیل با توجه به نتایج تجربی داده‌ها و رفتار سینتیکی می‌توان مدل پترسون را مناسب‌ترین مدل سینتیکی رنگرزی نخ پشمی با ماده رنگزای روناس انتخاب کرد. دلیل بروز این نتیجه به ویژگی‌های این مدل سینتیکی باز می‌گردد، زیرا مدل پترسون بیان می‌کند که رفتار سینتیکی و سرعت رنگرزی وابسته به تعداد گروه‌های جاذب الیاف است. بدین ترتیب براساس این مدل سینتیکی، سرعت رنگرزی در لحظات نخست بسیار بالا است و با اشغال تدریجی سطح الیاف، سرعت رنگرزی کاهش یافته و در نهایت یکنواخت می‌شود. در حالی که در الیاف پشم، گروه‌های آمینو و کربوکسیل لیف محدود بوده و پس از گذشت مدت زمان مشخصی توسط مولکول‌های ماده رنگزا اشغال می‌شوند. همچنین مقادیر ثابت سینتیک این مدل با تغییر دما تغییر محسوسی داشته است، به طوری که با کاهش دمای رنگرزی از ۹۵ به ۸۰ درجه سانتی‌گراد، از ۰٫۳۱۸ به ۰٫۰۹۸ کاهش یافته است که چنین رفتاری برای تمامی نمونه‌ها مشاهده می‌شود. بیش‌ترین تغییر در اثر افزایش دمای حمام رنگرزی از ۳۰ به ۹۵ درجه سانتی‌گراد رخ داده است که باعث افزایش ثابت سینتیک از ۰٫۰۲۴ به ۰٫۳۱۸ شده

جدول ۲: مقادیر ثابت سینتیک رنگرزی حاصل از مدل‌های تجربی مختلف با استفاده از داده‌های رنگرزی نخ پشمی با ماده رنگزای روناس.

مک گریگور		سگارا-پوانته		پترسون		ویکراستاف		مدل تجربی
R ²	K	R ²	K	R ²	K	R ²	K	دمای رنگرزی (°C)
۰٫۹۳	۰٫۰۱۰۶	۰٫۸۹	۰٫۰۱۱۱	۰٫۹۸۷	۰٫۰۳۸۷	۰٫۹۰۱	۰٫۰۰۰۸۸	۹۵
۰٫۷۶	۰٫۰۰۰۳	۰٫۸۴۴	۰٫۰۰۴۹	۰٫۹۹۰	۰٫۰۰۹۸	۰٫۹۴۲	۰٫۰۰۲۴	۸۰
۰٫۹۴	۰٫۰۰۰۸	۰٫۷۲۱	۰٫۰۰۴۴	۰٫۹۹۲	۰٫۰۰۳۱	۰٫۸۷۲	۰٫۰۰۱۷	۶۰
۰٫۹۱	۰٫۰۰۰۲	۰٫۹۱۳	۰٫۰۰۹	۰٫۹۶۳	۰٫۰۰۲۴	۰٫۹۳۳	۰٫۰۰۰۳	۳۰
۰٫۸۸۵	-	۰٫۸۴۲	-	۰٫۹۸۳	-	۰٫۹۰۹	-	میانگین

جدول ۳: مقادیر ثابت سینتیک رنگرزی حاصل مدل های تجربی مختلف با استفاده از داده های رنگرزی نخ پشمی با ماده رنگزای قرمز دانه.

مدل تجربی		ویکراستاف		پترسون		سگارا-پوآنته		مک گریگور	
دمای رنگرزی (°C)		R ²	K	R ²	K	R ²	K	R ²	K
۹۵		۰,۹۵۳	۰,۰۰۷۹	۰,۹۹۷	۰,۰۳۴۱	۰,۸۷۲	۰,۰۹۲	۰,۹۱۳	۰,۰۱۶۳
۸۰		۰,۹۰۵	۰,۰۰۶۳	۰,۹۹۳	۰,۰۱۳۶	۰,۸۰۵	۰,۰۱۷	۰,۹۵۰	۰,۰۰۸۹
۶۰		۰,۸۹۴	۰,۰۰۴۰	۰,۹۸۲	۰,۰۰۵۳	۰,۹۲۶	۰,۰۰۹	۰,۶۹	۰,۰۰۵۵
۳۰		۰,۹۱۸	۰,۰۰۰۸	۰,۹۸۹	۰,۰۰۳۱	۰,۷۱۹	۰,۰۰۲	۰,۹۷۴	۰,۰۰۳۳
میانگین		۰,۹۱۷		۰,۹۹۰		۰,۸۳۰		۰,۸۸۱	

(رابطه ۵) به عنوان رایج ترین رابطه استفاده می شود.

$$\frac{C_t}{C_{inf}} = 4\sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi r^2}} \quad (5)$$

در این رابطه C_t و C_{inf} به ترتیب بیانگر غلظت ماده رنگزا در لیاف در زمان معین (t) و حالت تعادل (mg/g) است. همچنین D نشان دهنده ضریب نفوذ ماده رنگزا (cm^2/min) در لیاف با شعاع r (cm) می باشد.

پس از تعیین مدل پترسون به عنوان بهترین مدل سینتیکی رنگرزی دو ماده رنگزا و محاسبه ثابت سینتیک هر یک در دماهای مختلف، می توان ضریب نفوذ دو ماده رنگزا در لیاف را تخمین زد. بدین منظور با استفاده از مقادیر ثابت سینتیک و معادله هیل، ضریب نفوذ روناس و قرمز دانه در چهار دما محاسبه و در جدول ۴ گزارش شد.

جدول ۴: مقادیر ضریب نفوذ مواد رنگزای روناس و قرمز دانه.

قرمز دانه	روناس	دما (°C)
ضریب نفوذ (cm^2/min)	ضریب نفوذ (cm^2/min)	
$1,02 \times 10^{-11}$	$0,83 \times 10^{-11}$	۳۰
$1,16 \times 10^{-11}$	$1,10 \times 10^{-11}$	۶۰
$6,9 \times 10^{-11}$	$3,74 \times 10^{-11}$	۸۰
$11,32 \times 10^{-11}$	$7,41 \times 10^{-11}$	۹۵

داده های جدول ۴ نشان می دهد، دما نقش ویژه ای در مقادیر ضرایب نفوذ مواد رنگزا دارد، به طوری که با افزایش دما، ضریب نفوذ برای هر دو ماده رنگزا به طور پیوسته و به میزان قابل توجهی افزایش می یابد که دلیل آن را می توان به افزایش تحرک زنجیرهای پلیمری پشم، افزایش فواصل میان نواحی بلورین و بی شکل و تورم لیاف نسبت داد که موجب تسهیل در فرآیند انتقال و نفوذ ماده رنگزا از حمام رنگرزی به درون لیاف می شود [۲۹، ۲۶]. همچنین مشاهده می شود که مقادیر ضریب نفوذ ماده رنگزای قرمز دانه بالاتر از روناس

بر اساس نتایج فوق، رفتار سینتیکی دو ماده رنگزای روناس و قرمز دانه در رنگرزی نخ پشمی به دلیل تشابه در زمان ایجاد حالت تعادل از مدل سینتیکی پترسون پیروی می کند. اما علیرغم این تشابه، مقادیر ثابت سینتیک این دو ماده رنگزا متفاوت است. مقایسه نتایج دو جدول ۲ و ۳ نشان می دهد، مقادیر ثابت سینتیک قرمز دانه به طور جزئی بیش تر از روناس است که دلیل آن را می توان به وزن مولکولی نسبی پایین قرمز دانه در مقایسه با ماده رنگزای روناس ذکر کرد. زیرا در قرمز دانه ماده رنگزای اصلی که بیشترین مقدار را دارد، کارمینیک اسید است، در حالی که روناس شامل مجموعه ای از مواد رنگزا (در حدود ۲۰ ماده رنگزا با نسبت متفاوت) همانند آلیزارین و پورپورین است که در مجموع باعث بیشتر بودن وزن مولکولی نسبی ماده رنگزای روناس می گردد [۳۱-۳۳]. این عامل سبب می شود تا توان مهاجرت ماده رنگزا از حمام رنگرزی به سمت لیاف، سرعت انتقال در لایه های لیاف و در پی آن ثابت سینتیک ماده رنگزای قرمز دانه بیشتر باشد. افزون بر آن، وجود گروه های کربوکسیلیک اسید و ایجاد جاذبه های یونی در افزایش سرعت رنگرزی قرمز دانه نیز موثر است. در حالی که آلیزارین و پورپورین از حلالیت پایینی در مقایسه با قرمز دانه برخوردار است که موجب می گردد ثابت سینتیک قرمز دانه از روناس بیشتر باشد.

۳-۴- تعیین ضرایب نفوذ مواد رنگزا

در مطالعه رفتار سینتیکی ماده رنگزا، ضریب نفوذ از معیارهایی است که مورد بررسی قرار می گیرد. هدف از محاسبه ضریب نفوذ تخمین نسبی سرعت نفوذ ماده رنگزا به درون لیاف در چهارمین مرحله رنگرزی است و منظور از این اصطلاح در اصل ضریب نفوذ مولکولی است که ناشی از انتقال جرم از فازی به فاز دیگر می باشد [۲۵، ۲۱]. نفوذ مولکولی مواد رنگزا از فازی به فاز دیگر از واکنش های شیمیایی تبعیت می کند و از طریق روابط ریاضی می توان به صورت کمی محاسبه کرد. برای محاسبه ضریب نفوذ مواد رنگزا از رابطه هیل^۱

1- Hill

نفوذ به میزان قابل توجهی افزایش یافت. به علاوه، ثابت سینتیک و ضریب نفوذ قرمزخانه در دماهای مختلف بیشتر از روناس بود. به طور کلی قابلیت رنگرزی ماده رنگزای قرمزخانه بر روی الیاف پشم بهتر و بیشتر از روناس می‌باشد.

تقدیر و تشکر

این مقاله مستخرج از پایان نامه کارشناسی ارشد فرش با عنوان بررسی ضریب نفوذ رنگزاهای طبیعی به منظور شناسایی روش صحیح رنگرزی رنگ‌های ترکیبی در فرش است. بدین وسیله نویسندگان از تمامی حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه هنر اسلامی تبریز، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش و مرکز ملی فرش ایران کمال تقدیر و تشکر را دارند.

می‌باشد که دلیل آن را می‌توان وزن مولکولی پایین‌تر و ساختار مولکولی یکنواخت‌تر قرمزخانه در مقایسه با روناس نسبت داد.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، قابلیت رنگرزی و رفتار سینتیکی رنگرزی نخ پشمی با دو ماده رنگزای طبیعی روناس و قرمزخانه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی‌ها نشان داد با افزایش دما، زمان رنگرزی تا ایجاد حالت تعادل کاهش یافت. افزایش دما افزون بر تسریع فرآیند رنگرزی، تأثیر منفی بر مقدار رنگزا داشت و موجب شد با افزایش دما غلظت رنگزای جذب شده در حالت تعادل کاهش یابد. همچنین نتایج داده‌های تجربی و تطبیق آن با مدل‌های سینتیکی نشان داد، رفتار سینتیکی دو ماده رنگزای روناس و قرمزخانه مشابه بوده و از مدل پترسون پیروی می‌کند. مشخص شد، دما نقش ویژه‌ای در تعیین مقدار ثابت سینتیک و ضریب نفوذ دارد و با افزایش دما ثابت سینتیک و ضریب

۵- مراجع

1. R. Mansour, B. Ezzili, M. Farouk, Dyeing properties of wool fabrics dyed with Vitis Vinifera L. (Black Grenache) Leaves Extract. *Fibers Polym.* 14(5) (2013), 786-792.
2. S. M. Mortazavi, M. Kamali Moghaddam, S. Safi, R. Salehi, Saffron Petals, A by-product for dyeing of wool fibers. *Prog. Color, Colorants Coat.* 5(2012), 75-84.
3. R. Singh, A. Jain, S. Panwar, D. Gupta, S. K. Khare, Antimicrobial activity of some natural dyes. *Dyes pigm.* 66 (2005), 99-102.
4. S. Islam, M. Shahid, F. Mohammad, Perspectives for natural product based agents derived from industrial plants in textile applications. *J. Cleaner Prod.* 57 (2013), 2-18.
5. B. Zhang, L. Wang, L. Luo, M. W. King, Natural dye extracted from Chinese gall - the application of color and antibacterial activity to wool fabric. *J. Cleaner Prod.* 80 (2014) 204-210.
6. K. Farizadeh, M. E. Yazdanshenas, M. Montazer, A. Rashidi, R. M. A. Malek, Thermodynamics of adsorption of iranian weld dye on wool fabric. *Asian J. Chem.* 21(1) (2009), 403-410.
7. م.ع. توانایی، م. صفی، م. رضایی‌منش، مطالعه رفتار رنگرزی الیاف پلی‌پروپیلن اصلاح شده به روش تولید الیاف آمیخته پلیمری بخش دوم: مطالعه سینتیک رنگرزی با ماده رنگزای دیسپرس انتخابی، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۷(۱۳۹۲)، ۱۶۵-۱۷۲.
8. R. L. Bruce, N. V. Broadwood, D. G. King, Kinetics of wool dyeing with acid dyes. *Text. Res. J.* 70(6) (2000), 525-531.
9. Y. Yang, H. Brown, S. Li. Some sorption characteristics of poly(trimethylene terephthalate) with disperse dye. *J. Appl. Polym. Sci.* 86 (2003), 223-229.
10. K. N. Vinod, P. Swamy, K. N. Ninge Gowda, R. Sudhakar. Natural colorant from the bark of *Macaranga peltata*: kinetic and adsorption studies on silk. *Color. Technol.* 126 (2010), 48-53.
11. K. Farizadeh, M. Montazer, M. E. Yazdanshenas, A. Rashidi, R. M. A. Malek, Extraction, identification and sorption studies of dyes from madder on wool. *J. Appl. Polym. Sci.* 113 (2009), 3799-3808.
12. J. Shen, X. Chen. Kinetics and thermodynamics studies of monascus red dyeing on wool. *Appl. Mech. Mater.* 395- 396 (2013), 565- 570.
13. M. Sadeghi-Kiakhani, Eco-friendly dyeing of wool and nylon using madder as a natural dye: kinetic and adsorption isotherm studies. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12(7) (2015), 2363-2370.
14. D. Gupta, M. L. Gulrajani, S. Kumari, Light fastness of naturally occurring anthraquinone dyes on nylon. *Color. Technol.* 120 (2004), 205-212.
15. D. De Santis, M. Moresi. Production of alizarin extracts from *Rubia tinctorum* assessment of their dyeing properties, *Ind. Crops Prod.* 26 (2007), 151-162.
16. M. E. Borges, R. L. Tejera, L. Diaz, P. Esparza, E. Ibanez, Natural dyes extraction from cochineal (*Dactylopius coccus*). New extraction methods. *Food Chem.* 132 (2012), 1855-1860.
17. H. Akbar zadeh pasha, Iran and world clinical encyclopedia, Pasha, Tehran, 2005.
18. M. M. Kamel, M. M. El Zawahry, N. S. E. Ahmed, F. Abdelghaffar, Ultrasonic dyeing of cationized cotton fabric with natural dye. Part 2: Cationization of cotton using Quat 188. *Ind. Crops Prod.* 34 (2011), 1410- 1417.
19. K. gharanjig, S. Ruhani, R. Pir kohan, Characterization and optimization of extraction of dyes from *rubia tinctorum* in order to dyeing of wool; alizarin and purpurin, Research project, Iran National Carpet Center, 2011.
20. M. González, J. Mendez, A. Carnero, A. G. Lobo, A. Afonso, Optimizing conditions for the extraction of pigments in cochineals (*Dactylopius coccus* Costa) using response surface methodology. *J. Agric. Food Chem.* 50(24) (2002), 6968- 6974.
21. M. D. LEWIS, J. A. Rippon The coloration of wool and other keratin fibres, John Wiley & Sons, United Kingdom, 43- 74.

22. P. Valipour, E. Ekrami, A. Shams Naateri. Colorimetric Properties of wool dyed with cochineal: Effect of dye-Bath pH. *Prog. Color, Colorants Coat.* 7 (2014), 129-138.
23. M. E. Borges, R. L. Tejera, L. Diaz, P. Esparza, E. Ibanez. Natural dyes extraction from cochineal (*Dactylopius coccus*). New extraction methods, *Food Chem.* 132 (2012), 1855-1860.
24. M. R. Shahparvari, Study of diffusion coefficients of natural dyes for identification the suitable dyeing method with dye mixture used for carpet production, M. A. Thesis, faculty of Carpet, Tabriz Islamic Art University, 2015.
25. M. Safi, 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.
26. S. Jafari, Diffusion function improvement of naphthalimid based disperse dyes through polyethylene terephthalate fibers, Ph.D. Thesis, Department of Textile Engineering, Amirkabir University of Technology, 2013.
27. T. Vickerstaff, *The Physical Chemistry of Dyeing*, Oliver and Boyd, London, 1954.
28. 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.
29. J. ceggara, P. Puente, J. Valdeperas, *The Dyeing of materials: The scientific bases and the techniques of application*, Texilia Biella, 1993 .
30. R. McGregor, R. H. Peters, C. R. Ramachandran, The diffusion of disperse dyes in polymer films. *JSDC.* 84 (1968), 9-20.
31. X. Zhang, I. Good, R. Laursen, Characterization of dyestuffs in ancient textiles from Xinjiang. *J. Archaeolog. Sci.* 35 (2008), 1095-1103.
32. X. Zhang, R. Laursen, Application of LC-MS to the analysis of dyes in objects of historical interest. *Int. J. Mass Spectrom.* 284 (2009), 108-114.
33. C. Mouri, R. Laursen, Identification of anthraquinone markers for distinguishing *Rubia* species in madder-dyed textiles by HPLC. *Microchim. Acta.* 179 (2012), 105-113.

Archive of SID