

# سنتر تعدادی سطح فعال دو قلو کاتیونی و بررسی اثر کندکنندگی آنها در جذب رنگزای C.I. Basic Red 27 بر لیف اکریلیک

لیلا میوه‌ای، مختار آرامی\*<sup>+</sup>

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۷۸۴

فرحناز نورمحمدیان، علیرضا تهرانی بقاء

تهران، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، صندوق پستی ۶۵۴-۱۶۷۶۵

**چکیده:** در این پژوهش، تعدادی سطح فعال دوقلوی کاتیونی با پل ارتباطی متینسی سنتر شدند و بعد از خالص سازی، ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی آنها مانند غلظت بحرانی تشکیل میسل (CMC)، دمای کرافت و نقطه ذوب مورد ارزیابی قرار گرفتند. تأثیر کندکنندگی این سطح فعال‌های دوقلوی کاتیونی در مقایسه با نمونه مونومری آنها، دو دسیل تری متیل آمونیوم برمید (DTAB)، در جذب رنگزای بازی C.I. Basic Red 27 بر روی نمونه اکریلی در دمای جوش بررسی شد. سینتیک جذب این رنگزا بر روی پارچه اکریلیک در غلظت‌های گوناگون از سطح فعال‌ها با روش اسپکتروسکوپی UV-Vis مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان دادند که قدرت کندکنندگی سطح فعال‌های دوقلوی کاتیونی بیشتر از نمونه مونومری آنها است. در تمامی سطح فعال‌ها، قدرت کندکنندگی با بیشتر شدن غلظت سطح فعال افزایش یافت و ارتباط مشخصی بین طول پل ارتباطی و قدرت کندکنندگی سطح فعال‌های دوقلو دیده نشد.

**واژه‌های کلیدی:** سینتیک جذب، رنگزای بازی، سطح فعال کاتیونی، سطح فعال دوقلو، اثر کندکنندگی، لیف اکریلیک.

**KEY WORDS:** Adsorption kinetic, Basic dye, Cationic surfactant, Gemini surfactant, Retarding effect, Acrylic fiber.

## مقدمه

گروه‌های کربوکسیلیک به دست آمده از افزایش کومونومرهای اسیدی نظیر اکریلیک اسید می‌باشند. به دلیل حضور این گروه‌های اسیدی، لیاف اکریلیک قابلیت رنگرزی با رنگزاهای کاتیونی (بازیک) را دارند. فرایند رنگرزی پارچه اکریلی با رنگزاهای کاتیونی به روش

الیاف اکریلیک تجاری که امروزه مورد استفاده قرار می‌گیرند، در ساختار خود به‌طور معمول دارای دو گروه اسیدی (آنیونی) هستند، این گروه‌ها شامل گروه‌های سولفات و سولفونات در انتهای زنجیره پلیمری ناشی از حضور آغازگرهای پرسولفات در فرایند پلیمریزاسیون و

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: arami@aut.ac.ir

اصولی سطح‌فعال‌ها می‌باشد، از اهمیت فراوانی برخوردار است. کاربرد سطح‌فعال‌های دوقلو در صنایع نساجی به‌عنوان دیسپرس‌کننده در رنگرزی الیاف پلی‌استر [۱۶، ۱۵] و نایلون ۶ [۱۷] گزارش شده است. در بالاتر از CMC به‌دلیل انحلال رنگزا در میسل سطح‌فعال‌ها میزان برداشت رنگزا کاهش می‌یابد، زیرا کمپلکس رنگزا - سطح فعال به‌دلیل قرار گرفتن سرهای آبدوست سطح‌فعال در سطح خارجی میسل، آبدوست است و تمایلی به جذب بر روی سطح آبگریز پلی‌استر و نایلون ۶ ندارد [۱۷ - ۱۵]. در غلظت‌های پایین‌تر از CMC سطح‌فعال‌های دوقلو جذب رنگزا را افزایش می‌دهند، بنابراین می‌توان از دوقلوها برای کنترل سینتیک رنگرزی یا بهبود جذب رنگزای دیسپرس بر پلی‌استر و نایلون ۶ استفاده کرد [۱۷، ۱۵]. بررسی برهمکنش سطح‌فعال‌های دوقلوی کاتیونی با رنگزاهای آنیونی آزو (کونگو رد و متیل اورانژ) نشان داد که برهمکنش بین رنگزا و سطح‌فعال در غلظت‌هایی بسیار کمتر از CMC رخ می‌دهد. همچنین در غلظت‌های یکسان از سطح‌فعال‌ها، کمپلکس سطح‌فعال‌های دوقلو با رنگزاهای آزو قوی‌تر از سطح فعال مونومری DTAB می‌باشد، بنابراین می‌توان از سطح‌فعال‌های دوقلو در غلظت‌های کم به‌عنوان یکنواخت‌کننده و تثبیت‌کننده در رنگرزی کالای پنبه‌ای استفاده کرد [۱۹]. تأثیر سطح‌فعال‌های دوقلو به‌عنوان کندکننده در رنگرزی نخ اکریلیک با رنگزای متیلن بلو گزارش شده است [۲۰]، لیکن تا به حال بررسی ویژگی‌های کندکنندگی این سطح‌فعال‌ها در رنگرزی نخ اکریلیک با رنگزاهای پر مصرف گزارش نشده است.

در این پژوهش، ویژگی کندکنندگی سطح‌فعال‌های دوقلوی کاتیونی با پل ارتباطی متیلنی منعطف و آبگریز با طول‌های گوناگون در رنگرزی نخ اکریلیک با رنگزای پر مصرف C.I. Basic Red 27 در شرایط واقعی رنگرزی بررسی و نتیجه‌های به دست آمده با سطح‌فعال مونومری آنها مقایسه می‌شود.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی و وسایل

دودسیل تری متیل آمونیوم برمید (DTAB)، دو دسیل برمید ۹۸٪، ۴۱- دی برم بوتان ۹۸٪، ۱۰۶- دی برم هگزان ۹۷٪، N، N'، N'' - تترا متیل اتیلن دی آمین ۹۸٪، اتانول، دی اتیل اتر، استن، استیک اسید، استات سدیم هیدراته و رنگزای کاتیونی متیلن بلو (C.I. Basic Blue 9) محصول Merck آلمان

غلظت بحرانی تشکیل میسل = CMC (۱)

تبادل یونی و جایگزینی کاتیون‌های  $H^+$ ،  $K^+$ ،  $Na^+$  متصل به گروه‌های آنیونی لیف انجام می‌شود [۵ - ۱]. در دمای پایین‌تر از دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) به‌دلیل نبود تحرک زنجیره‌های پلیمری در مناطق آمورف، امکان نفوذ رنگزا به داخل لیف اکریلیک وجود ندارد. با افزایش دمای رنگرزی به بالاتر از دمای  $T_g$  با تحرک زنجیره‌ها و ایجاد حجم آزاد در ساختار پلیمری لیف، امکان نفوذ رنگزای کاتیونی و جذب آن با ایجاد پیوندهای یونی فراهم می‌شود [۶، ۲]. به‌دلیل جذب سریع رنگزاهای کاتیونی متداول در یک بازه‌ی کوچک دمایی ( $15^\circ C - 10^\circ C$ ) بالاتر از  $T_g$  و ممکن نبودن مهاجرت رنگزای جذب شده از لیف به درون حمام رنگرزی (به دلیل ایجاد اتصالات یونی) کنترل یکنواختی رنگرزی از اهمیت فراوانی برخوردار است [۷، ۶]. بنابراین برای دستیابی به رنگرزی یکنواخت، افزون بر کنترل دما و افزودن الکترولیت باید از عوامل کندکننده نیز استفاده نمود. این کندکننده‌ها می‌توانند کاتیونی، کاتیونی پلیمری و آنیونی باشند [۷]. بیشتر کندکننده‌های مصرفی در رنگرزی پارچه اکریلیک، سطح‌فعال‌های کاتیونی هستند و مکانیسم کندکنندگی آنها به دلیل رقابت کاتیون‌های بی‌رنگ سطح فعال با کاتیون‌های رنگزا در جذب بر روی مکان‌های منفی لیف می‌باشد. این رقابت سبب کاهش سرعت رنگرزی و کاهش سرعت انتشار رنگزا در داخل لیف و در نتیجه بهبود یکنواختی رنگرزی می‌شود [۹ - ۷].

سطح‌فعال‌ها یا مولکول‌های فعال سطحی موادی هستند که با قرارگیری در مرز تماس دو جسم کشش سطحی را کاهش می‌دهند. بیشتر مصرف سطح‌فعال‌ها، صرف‌نظر از شوینده‌های خانگی و مواد آرایشی - بهداشتی، در صنایع نساجی می‌باشد، بنابراین انجام بسیاری از پژوهش‌ها در زمینه سطح‌فعال‌ها به‌منظور گسترش و بهبود کاربرد آنها در نساجی بوده است [۱۰]. پژوهش‌هایی در زمینه استفاده از سطح‌فعال‌ها به‌عنوان شوینده [۱۲، ۱۱]، ترکنده [۱۳]، دیسپرس‌کننده [۱۷ - ۱۳]، خنثی‌کننده الکتريسته ساکن [۱۲]، نرم‌کننده [۱۸، ۱۳]، یکنواخت‌کننده رنگرزی [۲۰، ۱۹، ۱۳، ۱۰، ۴]، و دفع آب‌کننده [۱۳، ۱۰] انجام شده است.

در سه دهه اخیر پژوهش‌هایی بر روی دسته جدیدی از سطح فعال‌ها به نام سطح‌فعال‌های دوقلو که حاوی دو سر آبدوست، دو دم آبگریز و یک پل ارتباطی هستند، آغاز شده است. به‌دلیل ویژگی‌های منحصر به‌فرد این سطح‌فعال‌ها از جمله فعالیت سطحی بالاتر و  $CMC^{(1)}$  پایین‌تر و ... بررسی ویژگی‌ها و کاربردهای آنها در صنایع گوناگون از جمله صنعت نساجی که یکی از مصرف‌کننده‌های

$N^+ N^+ N^+ N^+$  - تترا متیل - ۱، ۴- بوتان دی برمید (۱۲-۴-۱۲) از واکنش دی متیل دودسیل آمین با ۱۰۴- دی برم بوتان در استن به مدت ۲۴ ساعت رفلاکس به دست آمد. بعد از صاف کردن محصول به دست آمده فرآیند خالص سازی با استفاده از نوبلور کردن در اتانول/ دی اتیل اتر انجام شد (راندمان ۸۱٪) [۲۱].  
 $N^+ N^+ N^+ N^+$  - دی دو دسیل  $N^+ N^+ N^+ N^+$  - تترا متیل ۱، ۴- هگزان دی آمونیوم (۱۲-۶-۱۲) از واکنش دی متیل دودسیل آمین با ۱۰۶- دی برم هگزان در اتانول به مدت ۲۴ ساعت رفلاکس به دست آمد. بعد از صاف کردن، فرآورده جامد به دست آمده، فرایند خالص سازی با استفاده از نوبلور کردن در اتانول/ دی اتیل اتر انجام شد (راندمان ۷۸٪) [۲۲]. برای اطمینان از سنتز مواد مورد نظر و تعیین درجه خلوص سطح فعال ها، آنالیز  $^1H$  NMR بر روی مواد سنتز شده انجام شد که نتیجه های طیف سنجی  $^1H$  NMR مواد سنتز شده به صورت زیر می باشد:

نتایج طیف سنجی  $^1H$  NMR برای ۱۲-۲-۱۲ در حلال  $CDCl_3$ :  
 $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.86 (t, 6H), 1.21-1.3 (m, 32H), 1.36 (m, 4H), 1.8 (m, 4H), 3.49 (s, 12H), 3.68 (t, 4H), 4.70 (s, 4H).

نتایج طیف سنجی  $^1H$  NMR برای ۱۲-۴-۱۲ در حلال  $CDCl_3$ :  
 $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.86 (t, 6H), 1.19-1.30 (m, 32H), 1.34 (m, 4H), 1.75 (m, 4H), 2.14 (m, 4H), 3.27 (s, 12H), 3.41 (t, 4H), 3.94 (t, 4H).

نتایج طیف سنجی  $^1H$  NMR برای ۱۲-۶-۱۲ در حلال  $CDCl_3$ :  
 $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.85 (t, 6H), 1.19-1.30 (m, 32H), 1.33 (m, 4H), 1.55 (m, 4H), 1.69 (m, 4H), 1.98 (m, 4H), 3.35 (s, 12H), 3.42 (t, 4H), 3.68 (t, 4H).

غلظت بحرانی تشکیل میسل سطح فعال ها به دو روش اندازه گیری کشش سطحی و هدایت سنجی محلول سطح فعال ها در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد تعیین شد. جزئیات اندازه گیری CMC به این دو روش و همچنین اندازه گیری دمای کرافت در مرجع [۲۰] آمده است.

#### چگونگی آماده سازی کالا و رنگریزی

نمونه های نواری به عرض ۷ سانتیمتر توسط دستگاه تخت باف از نخ اکریلیک تهیه شد. برای رنگریزی نمونه ها، ابتدا نمونه های اکریلیک بافته شده توسط محلول ۱/۵٪ از شوینده

و دی متیل دو دسیل آمین ۹۵٪ محصول Acros آمریکا تهیه شدند. نخ حجیم شده اکریلیک ۲۴ دولا (۲۸۱۲ Nm) با ۲۶۰ - ۲۵۰ تاب در متر متشکل از الیاف ۳ و ۵ دنیر با ضریب اشباع ۱/۷ از شرکت درالون آلمان تهیه شد. رنگزای کاتیونی C.I. Basic Red 27 با درجه خلوص تجاری از شرکت سیبا و شوینده غیر یونی دیاداوین از شرکت رزین ساوه تهیه شدند.

طیف سنجی  $^1H$ NMR توسط دستگاه رزونانس مغناطیسی هسته ای ۴۰۰ مگاهرتز مدل Jeol انجام گرفت. دستگاه هدایت سنج CDM210 ساخت شرکت Radiometer فرانسه برای هدایت سنجی محلول ها به کار رفت. برای اندازه گیری نقطه ذوب سطح فعال ها از دستگاه اندازه گیری نقطه ذوب مدل BUCHI-B 454 استفاده شد. اسپکتروفتومتر نور مرئی - ماوراء بنفش (UV-Vis) مدل CE 9200، CECIL برای اندازه گیری میزان جذب رنگزای باقی مانده در محلول حمام رنگریزی مورد استفاده قرار گرفت. از یک راکتور شیشه ای چهار دهانه ۵۰۰ میلی لیتری به عنوان حمام رنگریزی استفاده شد. یک حمام روغن جهت کنترل و تثبیت دمای راکتور به کار رفت. حمام روغن بر روی یک گرمکن با همزن مغناطیسی مجهز به حسگر حرارتی ساخت شرکت IKA قرار گرفت. حسگر حرارتی در داخل راکتور قرار داده شد. برای همزدن محلول از یک قطعه مغناطیسی با روکش تفلون استفاده شد. یک استوانه مشبک استیل زنگ نزن برای جلوگیری از تماس مستقیم قطعه مغناطیسی با کالا روی آن قرار داده شد.

#### روش کار

##### سنتر و ساختار شیمیایی سطح فعال های دوقلوی کاتیونی

ساختار سطح فعال های سنتر شده در شکل ۱ نشان داده شده است. این سطح فعال های دوقلوی کاتیونی نمک های آمونیوم با طول زنجیر آلکیل ۱۲ هستند که با پل ارتباطی انعطاف پذیر و آبگریز متیلنی با طول های گوناگون به هم وصل شده اند. ساختار شیمیایی آنها به صورت  $C_{12}H_{25}N^+(CH_2)_x-(CH_2)_y-N^+(CH_2)_2C_{12}H_{25}$ ،  $S=2, 4, 6$  که به طور خلاصه به صورت (۶ و ۴ و ۲-S-۱۲) نشان داده می شوند. برای سنتز  $N^+ N^+ N^+ N^+$  - دی دو دسیل  $N^+ N^+ N^+ N^+$  - تترا متیل - ۱، ۴- اتان دی آمونیوم که به اختصار ۱۲-۲-۱۲ نامیده می شود، از واکنش دودسیل برمید با  $N^+ N^+ N^+ N^+$  - تترا متیل اتیلن دی آمین در استن استفاده شد. بعد از ۴۸ ساعت رفلاکس محصول جامد به دست آمده صاف شد و با دوبار نوبلور کردن در اتانول/ دی اتیل اتر خالص سازی شد (راندمان ۵۸٪) [۲۱].  $N^+ N^+ N^+ N^+$  - دی دو دسیل -

مشخص ( $f_{Dye}$ ) در حمام رنگرزی با  $pH = 4.5$  بافر استیک اسید/ سدیم استات (۱٪ نسبت به وزن کالا) و نسبت حجم محلول به وزن کالا برابر با ۱۰۰ به ۱ و به مدت ۶ ساعت رنگرزی شدند. محلول حمام‌ها قبل و بعد از فرایند رنگرزی با آب مقطر رقیق‌سازی شدند و با دستگاه جذب سنجی نور مرئی - فرا بنفش مورد ارزیابی قرار گرفتند. درصد رنگزای مصرفی بر حسب مقدار رنگزای باقیمانده در حمام رنگرزی ترسیم شد. غلظتی از رنگزا که در آن ۹۰٪ اشباع لیف به دست آمده باشد، به عنوان غلظت اشباع لیف در نظر گرفته می‌شود. این مقدار با استفاده از معادله (۲) به مقدار اشباع لیف مربوط می‌شود که  $S_F$  ضریب اشباع لیف،  $f_{Dye}$  ضریب اشباع رنگزا و  $C_{Sat}$  غلظت اشباع لیف می‌باشند:

$$S_F = f_{Dye} \times C_{Sat} \quad (2)$$

طبق قرارداد، ضریب اشباع رنگزای ۱۰۰٪ خالص با وزن مولکولی ۴۰۰ گرم بر مول، یک در نظر گرفته می‌شود ( $f_{Dye} = 1$ ) و ضریب اشباع سایر رنگزاهای کاتیونی نسبت به این مقدار سنجیده می‌شوند. ضریب اشباع هر رنگزا ( $f_{Dye}$ ) یک مقدار ثابت است که به ساختار شیمیایی، وزن مولکولی و خلوص رنگزا بستگی دارد و از معادله (۳) به دست می‌آید [۲۳].

$$f_{Dye} \approx \frac{400}{\text{وزن مولکولی رنگ}} \times (\% \text{ خلوص رنگ}) \quad (3)$$

## نتیجه‌ها و بحث

### سنتز و تعیین خواص سطح فعال‌ها

ساختار سطح فعال‌های دوقلوی کاتیونی سنتز شده و همچنین سطح فعال مونومری DTAB در شکل ۱ آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود این سطح فعال‌های دوقلو، نمک‌های آمونیوم کواترنری دارای دو زنجیر آلکیل آبگریز و دو سر آبدوست می‌باشند. پل ارتباطی این سطح فعال‌ها گروه‌های انعطاف‌پذیر و آبگریز متیلنی هستند.

برخی از ویژگی‌های سطح فعال‌های سنتزی در جدول ۱ آمده است. با توجه به نتیجه‌های  $^1H NMR$  و اندازه‌گیری نقطه ذوب می‌توان به خالص بودن مواد سنتز شده اطمینان داشت. غلظت بحرانی تشکیل میسل (CMC) سطح فعال‌های دوقلو بسیار کمتر از نمونه مونومری DTAB می‌باشد که نشان دهنده توانایی تشکیل میسل سطح فعال‌های دوقلو در غلظت‌های پایین می‌باشد.

غیر یونی دیادوبین در ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه شستشو و چندین بار با آب شهر و در پایان با آب مقطر آبکشی شدند. حمام رنگرزی با استفاده از محلول بافر استیک اسید/ سدیم استات (۱٪ نسبت به وزن کالا) با  $pH = 4.5$  در آب مقطر تهیه شد.

سطح فعال‌های دوقلو در مقایسه با سطح فعال‌های مونومری دارای دو گروه کاتیونی در هر مولکول خود هستند. از این رو برای مقایسه و تنظیم نسبت بار به مولکول، در بررسی اثر کندکنندگی، غلظت مولی سطح فعال‌های دوقلو نصف غلظت مولی سطح فعال مونومری DTAB در نظر گرفته شده است. این کار باعث می‌شود مقایسه‌ها در شرایط یکسان از لحاظ تعداد گروه‌های کاتیونی موجود در حمام رنگرزی انجام شود. در چنین حالتی، گرم ماده مورد مصرف از هر کدام از سطح فعال‌ها به تقریب برابر است.

نسبت حجم محلول به وزن کالا در حمام رنگرزی ۱۰۰ به ۱ در نظر گرفته شد. بعد از رسیدن به دمای مورد نظر، نمونه اکریلیک ۳ گرمی به حمام رنگرزی وارد شد و از حمام در زمان‌های ۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه نمونه برداری شد. میزان جذب نمونه‌های خارج شده از حمام رنگرزی توسط دستگاه جذب سنجی نور مرئی - فرا بنفش اندازه‌گیری شدند و با استفاده از منحنی کالیبراسیون، مقدار رنگزای باقیمانده در پساب رنگرزی محاسبه شد.

درصد رنگزای باقیمانده در پساب رنگرزی در زمان  $t$  با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد که  $C_0$  غلظت حمام رنگرزی در لحظه شروع فرایند رنگرزی و  $C_t$  غلظت حمام رنگرزی در زمان  $t$  می‌باشند. در اینجا فرض بر این است که  $C_0 - C_t$  نشان دهنده غلظت ماده رنگزای جذب شده بر روی نمونه در زمان  $t$  است.

$$\text{Dye Absorption}(\%) = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

### تعیین غلظت اشباع لیف اکریلیک

مقدار اشباع لیف اکریلیک مشخص کننده تعداد مکان‌های جذب کاتیون می‌باشد و نشان می‌دهد چه میزان کاتیون (رنگزای کاتیونی یا کند کننده) بر مبنای وزن پارچه یا لیاف بر حسب درصد برای اشباع این مکان‌ها لازم است. ضریب اشباع لیف اکریلیک ( $S_F$ ) و غلظت رنگزا تا حد اشباع ( $C_{Sat}$ ) بر طبق استاندارد انجمن رنگرزان و متخصصان رنگ تعیین شد [۲۳].

به منظور تعیین ضریب اشباع نخ اکریلیک، ۶ نمونه کالای اکریلیک با غلظت‌های گوناگون از یک رنگزای کاتیونی با ضریب اشباع

جدول ۱- برخی از خواص سطح فعالها

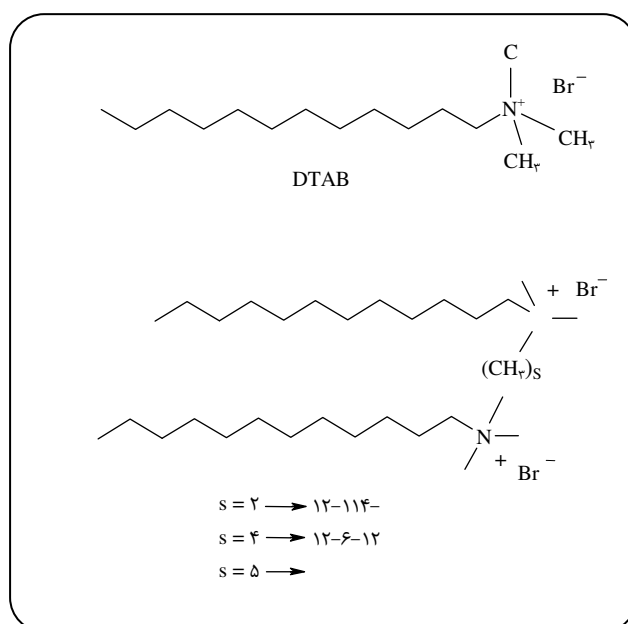
دمای کرافت (°C)	CMC		نقطه ذوب (°C)	وزن مولکولی (g/mol)	سطح فعال
	کشش سطحی (mM)	هدایت سنجی (mM)			
زیر صفر	۱۵/۰	۱۵/۱	۲۴۸±۱	۳۰۸/۳۵	DTAB
۱۵/۵	۰/۸۵	۰/۸۸	۱۹۲±۱	۶۱۴/۷۹	۱۲-۲-۱۲
۱۲/۰	۱/۰۵	۱/۲۳	۲۱۷±۱	۶۴۲/۸۱	۱۲-۴-۱۲
زیر صفر	۰/۹۱	۰/۹۸	۲۱۵±۱	۶۷۰/۸۳	۱۲-۶-۱۲

مولکولی ۳۱۹/۸۶ g/mol و همچنین رنگزای C.I. Basic Red 27 استفاده شد که نتیجه‌های آنها مشابه و نزدیک به مقدار گزارش شده توسط کارخانه سازنده (۱/۷) بود. ضریب اشباع رنگزای متیلن بلو با استفاده از معادله ۳ برابر ۱/۲۰ محاسبه شد و ضریب اشباع رنگزای C.I. Basic Red 27 مطابق گزارش کارخانه سازنده برابر ۰/۵۵ بود. غلظت رنگزای به کار رفته در حمام رنگزای باید کمتر از غلظت اشباع لیف باشد زیرا کند کنندگی در غلظتی کمتر از غلظت اشباع لیف مفهوم دارد. در غیر این صورت، در غلظت اشباع تعداد مولکولهای رنگزای موجود در حمام آنقدر زیاد است که تمامی سایتها به طور یکنواخت توسط مولکولهای رنگزا اشغال خواهند شد، بنابراین در عمل نایکنواختی دیده نمی‌شود و نیازی به استفاده از کند کننده نمی‌باشد. در این پژوهش غلظت رنگزای درون حمام یک چهارم غلظت اشباع رنگزا در نظر گرفته شد.

#### اثر غلظت سطح فعال بر کند کنندگی رنگزای

الیاف اکریلیک تجاری دارای مکان‌های آنیونی در انتهای زنجیره پلیمری می‌باشند. در فرآیند رنگزای، رنگزای کاتیونی به دلیل دارا بودن بار مثبت از طریق ایجاد اتصال یونی با این مکان‌های منفی بر روی لیف جذب می‌شود. سطح فعال‌های کاتیونی نیز دارای بار مثبت می‌باشند. کاتیون‌های سطح فعال با کاتیون‌های رنگزا برای جذب بر روی مکان‌های رنگ‌پذیر آنیونی لیف اکریلیک رقابت می‌کنند. این رقابت که سبب کاهش سرعت جذب رنگزا بر روی لیف می‌شود، مبنای استفاده از سطح فعال‌های کاتیونی به عنوان کند کننده در رنگزای اکریلیک با رنگزای کاتیونی است [۲۰، ۱۵].

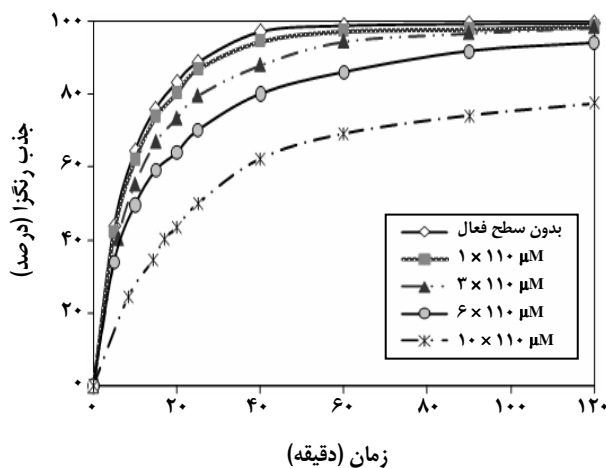
بررسی تأثیر غلظت‌های گوناگون سطح فعال‌های دوقلوی کاتیونی به همراه نمونه مونومری آنها در دمای ثابت ۹۶ درجه سانتیگراد (جوش) بر کند کنندگی فرایند رنگزای الیاف اکریلیک در شکل‌های ۳ و ۴ دیده می‌شوند.



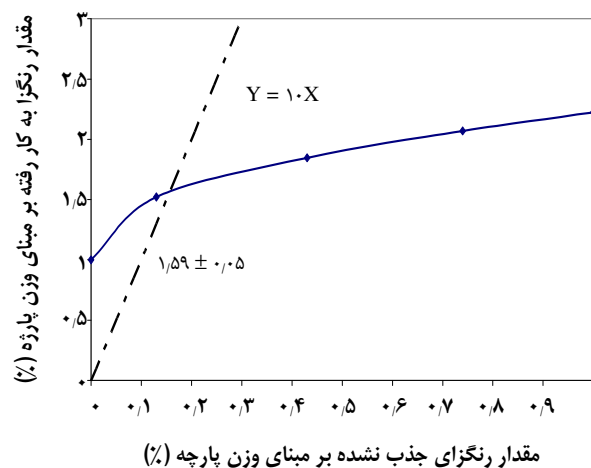
شکل ۱- ساختار شیمیایی سطح فعال‌های کاتیونی مورد استفاده DTAB و دوقلو ۱۲-s-۱۲.

#### تعیین ضریب اشباع لیف

ضریب اشباع لیف ( $S_F$ ) نشان‌دهنده حد نهایی پذیرش رنگزای کاتیونی یا به عبارت دیگر تعداد گروه‌های رنگ‌پذیر آنیونی لیف اکریلیک است. بر طبق استاندارد انجمن رنگران و متخصصان رنگ (SDC)، نمودار درصد رنگزای به کار گرفته شده بر حسب مقدار رنگزای باقی مانده در حمام رنگزای در شکل ۲ نشان داده شده است. محل تقاطع این نمودار با خط  $y=1 \cdot x$ ، مشخص‌کننده غلظت اشباع رنگزای مورد استفاده ( $C_{SDC}$ ) می‌باشد. این محل تقاطع در واقع نشان‌دهنده ۹۰٪ رمق‌کشی حمام رنگزای می‌باشد. با معلوم بودن وزن مولکولی و خلوص ماده رنگزا می‌توان ضریب اشباع لیف ( $S_F$ ) را محاسبه نمود. برای این آزمایش از رنگزای متیلن بلو با درجه خلوص ۹۶٪ و وزن



شکل ۳- اثر کندکنندگی سطح فعال کاتیونی مونومری DTAB در غلظت‌های گوناگون و در دمای جوش.



شکل ۴- تعیین فاکتور اشباع لیف اکریلیک با استفاده از رنگزای متیلن بلو، مقدار رنگزای متیلن بلو مورد استفاده در مقابل رنگزای جذب نشده در غلظت‌های گوناگون.

همانگونه که در شکل ۳ دیده می‌شود، در غلظت‌های کم سطح فعال، اثر کندکنندگی چندانی دیده نمی‌شود ولی با افزایش غلظت سطح فعال اثرات کندکنندگی ظاهر شده و سرعت جذب رنگزا کاهش می‌یابد. افزایش غلظت سطح فعال سبب افزایش تعداد کاتیون‌های موجود در حمام رنگرزی و در نتیجه افزایش رقابت بین آنها می‌شود. در غلظت  $10 \times 110 \mu\text{M}$  علاوه بر کاهش سرعت جذب رنگزا میزان برداشت رنگزا از حمام رنگرزی توسط کالا (رمق‌کشی) نیز کاهش یافته است. با افزایش غلظت سطح فعال و ثابت ماندن غلظت رنگزا، تعداد کاتیون‌های سطح فعال نسبت به کاتیون‌های رنگزا افزایش می‌یابد. در نتیجه تجمع نسبی کاتیون‌های سطح فعال در اطراف سطح لیف افزایش می‌یابد.

اشباع نسبی مکان‌های آنیونی لیف توسط سطح فعال، به کاهش گرادیان غلظت کاتیون‌های رنگزا در اطراف سطح لیف منجر می‌شود. بنابراین احتمال ایجاد اتصال بین کاتیون‌های رنگزا و مکان‌های آنیونی رنگ پذیر لیف کاهش می‌یابد. اشغال مکان‌های منفی لیف توسط سطح فعال کاتیونی و نبود امکان جذب رنگزا بر این نقاط سبب بروز اثر حبس<sup>(۱)</sup> می‌شود. نتیجه‌های اثر کندکنندگی سطح فعال‌های دوقلو در شکل ۴ آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود با استفاده از سطح فعال‌های دوقلو در دمای جوش، تا غلظت  $1 \times 55 \mu\text{M}$  سرعت جذب رنگزا (شیب تغییرات نمودار) کاهش می‌یابد و رمق‌کشی کامل در زمان ۲ ساعت انجام می‌شود. لیکن افزایش غلظت سطح فعال‌ها

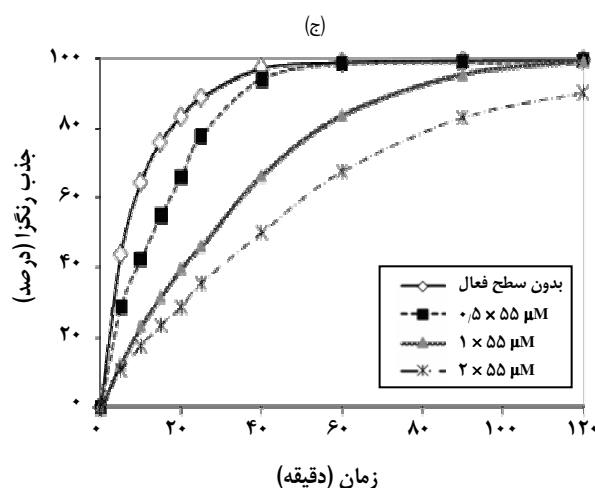
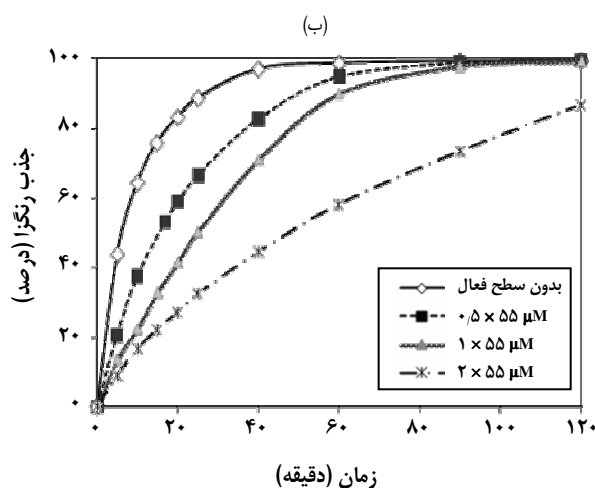
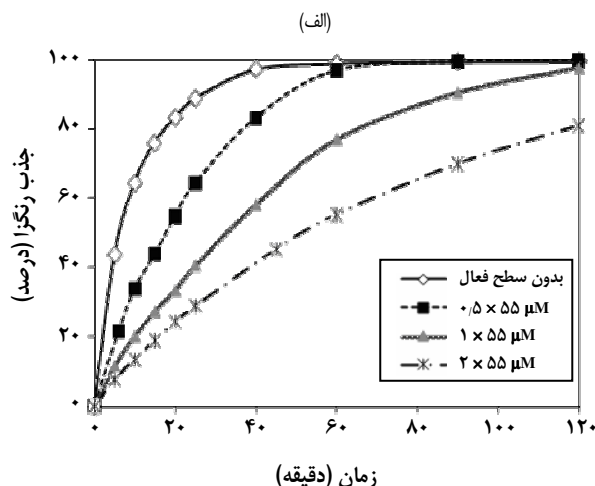
(۱) Blocking

سطح لیف مانع از نزدیک شدن کاتیون‌های رنگزا به لیف و ایجاد پیوند بین رنگزا و لیف می‌شود، در نتیجه اثر سطح فعال‌های دوقلو در جلوگیری از جذب مولکول‌های رنگزا بر روی سطح لیف و نفوذ به درون آن بیشتر از سطح فعال مونومری می‌باشد [۲۰، ۵]. بنابراین در شرایط یکسان از نظر وزن سطح فعال مصرفی، اثر کندکنندگی سطح فعال‌های دوقلو بیشتر از نمونه مونومری آنها می‌باشد.

سطح فعال‌های دوقلوی کاتیونی به دلیل اندازه مولکولی بزرگ‌تر خود توانایی حرکت کمتر و در نتیجه نفوذ آهسته‌تر در زنجیره‌های پلیمری لیف اکریلیک را دارند، بنابراین نسبت به نمونه مونومری سرعت جذب آهسته‌تری دارند. از طرف دیگر این سطح فعال‌ها به دلیل دارا بودن دانسیته بار بالاتر، قادر هستند پیوندهای قوی‌تری با مکان‌های آنیونی رنگ‌پذیر لیف ایجاد نمایند که منجر به سرعت و جذب بسیار آهسته آنها می‌شود. همچنین سطح فعال‌های دوقلو به دلیل ماهیت آبگریز قوی‌تر نسبت به نمونه مونومری تمایل بیشتری به قرارگیری در مجاورت لیف اکریلیک را دارند. بنابراین به نظر می‌رسد قبل از رسیدن حمام رنگرزی به تعادل، با وجود جذب آهسته سطح فعال‌های دوقلو، فرآیند جذب آنها از سرعت کمتری برخوردار باشد و در نتیجه این سطح فعال‌ها در غلظت‌های مصرفی بالاتر دارای اثر انسدادی قوی‌تری نسبت به نمونه مونومری باشند. به دلیل CMC پایین‌تر سطح فعال‌های دوقلو، این سطح فعال‌ها در غلظت‌های به مراتب پایین‌تری نسبت به نمونه مونومری می‌توانند مکان‌های رنگ‌پذیر سطح لیف را اشغال کنند. بنابراین استفاده غیر بهینه از آنها باعث جلوگیری از جذب کامل رنگزای کاتیونی می‌شود [۲۰].

برای بررسی سینتیک رنگرزی از معادله‌های تجربی گوناگونی نظیر سهمی، مرتبه اول، سگارو - پونته، اصلاح شده سگارو - پونته و همزمان مرتبه اول و دوم استفاده می‌شود. در پژوهشی که بر روی سینتیک جذب رنگزای کاتیونی متیلن بلو بر روی لیف اکریلیک در حضور سطح فعال‌های کاتیونی صورت گرفته است، دیده شد که معادله همزمان مرتبه اول و دوم تطابق بسیار خوبی با نتیجه‌های تجربی دارد [۲۴]. در این پژوهش نیز میزان مطابقت نتیجه‌های تجربی با معادله مرتبه اول (معادله ۴) و همچنین معادله همزمان مرتبه اول و دوم (معادله ۵) بررسی شد که مقادیر ضریب‌های همبستگی برای هر دو معادله در جدول ۲ آمده است.

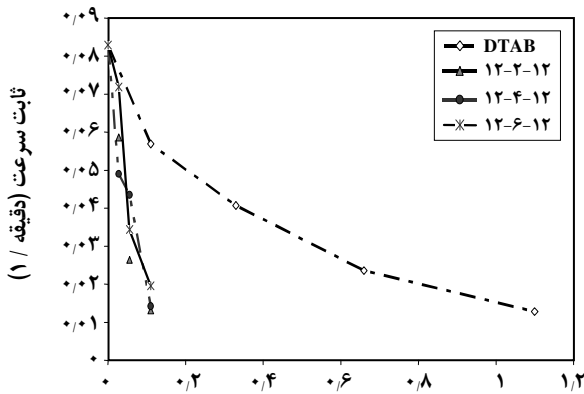
$$-\ln\left(1 - \frac{C_t}{C_\infty}\right) = k \cdot t \quad (4)$$



شکل ۴- اثر کندکنندگی سطح فعال‌های کاتیونی دوقلوی (a) ۱۲-۲-۱۲، (b) ۱۲-۴-۱۲ و (c) ۱۲-۶-۱۲ در غلظت‌های گوناگون.

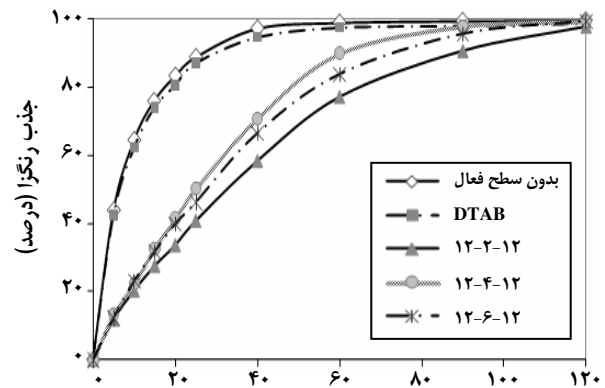
جدول ۲- ضریب‌های همبستگی معادله‌های سینتیکی مرتبه اول و همزمان مرتبه اول و دوم در جذب رنگزای کاتیونی بر روی لیف اکریلیک بر اساس نتیجه‌های ۱۴ سامانه رنگرزی گوناگون.

ضریب‌های همبستگی (R <sup>۲</sup> )		
معادله سینتیکی مرتبه اول	معادله سینتیکی همزمان مرتبه اول و دوم	
۰٫۹۵۷	۰٫۹۱۹	حداقل
۰٫۹۸۷۱	۰٫۹۶۷۹	میانگین



شکل ۶- ثابت سرعت جذب رنگزا در مقابل غلظت نرمالایز شده بر اساس CMC هر سطح فعال.

شکل ۶- ثابت سرعت جذب رنگزا در مقابل غلظت نرمالایز شده بر اساس CMC هر سطح فعال.



شکل ۵- تاثیر کندکنندگی سطح فعال مونومری DTAB و سطح فعال‌های دوقلو در غلظت وزنی به تقریب برابر در حمام رنگرزی (غلظت مولی DTAB معادل ۱۱۰ μM و غلظت مولی سطح فعال‌های دوقلو معادل ۵۵ μM).

شکل ۵- تاثیر کندکنندگی سطح فعال مونومری DTAB و سطح فعال‌های دوقلو در غلظت وزنی به تقریب برابر در حمام رنگرزی (غلظت مولی DTAB معادل ۱۱۰ μM و غلظت مولی سطح فعال‌های دوقلو معادل ۵۵ μM).

در مقاله‌های دیگر گزارش شده است [۳۴]. بیان این نکته لازم است که مقدار مورد نیاز از سطح فعال‌های دوقلو برای کاهش سرعت رنگرزی بسیار کمتر از نمونه مونومری آنها می‌باشد. این امر از لحاظ فنی و نیز کاهش اثرهای محیط زیستی استفاده از این مواد در رنگرزی بسیار مهم و ارزشمند است.

### نتیجه گیری

رنگرزی کالای اکریلیک با رنگزای کاتیونی تجاری C.I. Basic Red 27 در حضور سطح فعال‌های کاتیونی نشان می‌دهد که قدرت کندکنندگی سطح فعال‌های دوقلو بسیار بیشتر از سطح فعال مونومری DTAB می‌باشد. در تمامی سطح فعال‌های مصرفی، با افزایش غلظت سطح فعال میزان جذب رنگزا کاهش می‌یابد که به دلیل افزایش تعداد کاتیون‌های رقیب حاضر در حمام رنگرزی از طریق افزایش اشباع نسبی لیف و رقابت برای تصاحب مکان‌های رنگ‌پذیر آنیونی لیف می‌باشد. در هر سطح فعال از یک غلظت خاص به بعد اثر حبس دیده می‌شود که این پدیده

$$\ln\left(\frac{c}{1-c}\right) = k \cdot t \quad (5)$$

همانگونه که دیده می‌شود، هر دو معادله مرتبه اول و معادله همزمان مرتبه اول و دوم تطابق بسیار خوبی با داده‌های تجربی نشان می‌دهند. در هر حال ثابت‌های سرعت جذب رنگزا بر روی لیف اکریلیک توسط معادله سینتیکی مرتبه اول محاسبه شدند و برای هر سطح فعال در شکل ۶ نشان داده شده است. با افزایش غلظت سطح فعال‌ها، ثابت سرعت رنگرزی به سرعت کاهش می‌یابد. کاهش سرعت رنگرزی در حضور سطح فعال‌های دوقلو کاتیونی (۴، ۶، ۲ و ۱۲-s-۱۲) بسیار تندتر از نمونه مونومری آنها (DTAB) کاهش می‌یابد، لیکن تفاوت قابل ملاحظه‌ای در این تعداد دیده نمی‌شود. یعنی طول پل ارتباطی سطح فعال‌های دوقلو تأثیر چندانی بر راندمان کاهش سرعت رنگرزی بازی نمی‌کند. همان‌طور که دیده می‌شود با وجود تفاوت اندک در ثابت‌های سرعت رنگرزی، جذب کامل رنگزا در حضور سطح فعال‌های دوقلو در زمان یکسانی اتفاق می‌افتد و نتیجه‌های همانندی



لیف آبگریز اکریلیک برخوردار باشند. در نتیجه سطح فعال‌های دوقلو در رقابت با رنگزاهای کاتیونی، کندکننده‌های قوی‌تری هستند و در غلظت‌های به مراتب پایین‌تر از نمونه مونومری اثر کندکنندگی خود را نشان می‌دهند. بنابراین می‌توان انتظار داشت این سطح فعال‌های دوقلو بتوانند جایگزین مناسبی برای نمونه‌های مونومری در کاربردهای صنعتی باشند.

در سطح فعال‌های دوقلو به دلیل ماهیت آبگریز بالاتر آنها و همچنین برهمکنش قوی‌تر مولکول‌های آنها به دلیل وجود دو گروه کاتیونی در هر مولکول آنها بارزتر از نمونه مونومری می‌باشد. همچنین در سطح فعال‌های دوقلو با تغییر پل ارتباطی و دراز شدن آن، تغییر اندکی در کندکنندگی جذب رنگزا دیده می‌شود. CMC پایین‌تر و در نتیجه وجود برهمکنش‌های آبگریز قوی‌تر در سطح فعال‌های دوقلو از یک سو و دانسیته بار بالاتر گروه سرانها از سوی دیگر سبب می‌شود سطح فعال‌های دوقلو نسبت به نمونه مونومری از تمایل بالاتری برای جذب بر سطح

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۶/۱۱ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۵/۲۱

## مراجع

- [1] Atkina R., Craigh V.S.J., Wanless E.J., Biggs S., Mechanism of Cationic Surfactant Adsorption at the Solid Aqueous Interface, *Adv. Colloid Interface*, **103**, p.219 (2003).
- [2] Cegarra J., Puente P., Valldeperas J., "The Dyeing of Textile Materials", *Textilia*, Biella, p.67, (1992).
- [3] Broadbent A.D., "Basic Principles of Textile Coloration", *The Society of Dyers and Colourist*, Bradford, p. 391, (2001).
- [4] Beckmann W., "The Dyeing of Synthetic-Polymer and Acetate Fibres", D. M. Nunn, (Ed.) *Dyers Company Publications Trust*, West Yorkshire, p.359-391 (1979).
- [5] Burkinshaw S.M., in: "Chemical Principles of Synthetic Fibre Dyeing", Blackie Academic & Professional, an Imprint of Chapman & Hall, London, p. 34, (1995).
- [6] Beckmann, W., Dyeing Polyacrylonitrile Fibres with Cationic Dyes, *JSDC*, **77**, p.616 (1961).
- [7] Morton N.G., Kracht, M. E., Development of Modern Techniques for Dyeing Acrylic Fibres, *JSDC*, **86**, p.639 (1969).
- [8] Biedermann W., Migrating Cationic Dyes for Acrylic Fibers, *Rev. Prog. Coloration*, **10**, p. 1, (1979).
- [9] Gregory P., in "The Chemistry and Application of Dyes", Waring, D., Hallas, G., (Eds.) Plenum, New York, p. 183, (1990).
- [10] Schwartz A.M., Perry J.W., "Surface Active Agents", John Wiley & Sons, Inc. p. 116, (1978).
- [11] Smulders E., "Laundry Detergents", Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim. p. 86, (2002).
- [12] Myers D., "Surfactant Science and Technology", 3<sup>rd</sup> Ed., Wiley, Hoboken, p. 38, (2006).
- [13] Datyner A., "Surfactant in Textile Processing", Marcel Dekker, Inc., New York, p. 28-46, (1983).
- [14] Schott H., Solubilization of a Water-insoluble Dye. II., *J. Physical Chemistry*, **71**, p.3611 (1967).
- [15] Choi T.S., Shimizu Y., Shirai H., Hamada K., Disperse Dyeing of Polyester Fiber Using Gemini Surfactants Containing Ammonium Cations as Auxiliaries, *Dyes Pigments*, **50**, p.55 (2001).

- [16] Lai C.C., Chen K.M., Dyeing Properties of Modified Surfactants on a Disperse Dye Polyester System, *Text. Res. J.*, **78**, p.382 (2008).
- [17] Choi T.S., Shimizu Y., Shirai H., Hamada K., Disperse Dyeing of Nylon 6 Fiber Using Gemini Surfactants Containing Ammonium Cations as Auxiliaries, *Dyes Pigments*, **48**, p.217 (2001).
- [18] Wahle B., Falkowski J., Softeners in Textile Processing. Part 1: An Overview, *Rev. Prog. Color*, **32**, p.118 (2002).
- [19] Tehrani-Bagha A.R., Bahrami H., Movassagh B., Arami M., Menger F.M., Interactions of Gemini Cationic Surfactants with Anionic Azo Dyes and their Inhibited Effects on Dyeability of Cotton Fabric, *Dyes Pigments*, **72**, p.331 (2007).
- [20] Tehrani-Bagha A.R., Bahrami H., Movassagh B., Arami M., Amirshahi S.H., Menger F.M., Dynamic Adsorption of Gemini and Conventional Cationic Surfactants onto Polyacrylonitrile, *Colloid Surface A*, **307**, p.121 (2007).
- [21] Menger F.M., Keiper J.S., Gemini Surfactants, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, p.1906 (2000).
- [22] Zana R., Benraou M., Rueff R., Alkanediyl-a,w-bis(Dimethylalkylammonium Bromide) Surfactants. I. Effect of the Spacer Chain Length on the Critical Micelle Concentration and Micelle Ionization Degree, *Langmuir*, **7**, p.1072 (1991).
- [23] Beckmann W., Ingamells W., Determination of Saturation Characteristics of Basic Dyes and Acrylic Fibres, *JSDC*, **89**, p.292 (1973).

[۲۴] تهرانی بقاء، علی رضا؛ بهرامی، هژیر؛ موثق، برهمن؛ آرامی، مختار؛ امیرشاهی، سید حسین؛ منگر، فرد؛

یک مدل سینتیکی تجربی جدید در رنگرزی اکریلیک با رنگزای کاتیونی، مجله علوم و فناوری رنگ،

سال اول، شماره ۲، زمستان (۱۳۸۶).