

• Colour رنگ یک پدیده است. یک میلیون رنگ داریم

• Colourant ماده ی رنگزا : ماده ی ایجاد کننده پدیده، ده هزار ماده داریم

*با انتقال جرم، ماده رنگزا منتقل می شود و پدیده هم منتقل می شود

Colouration فرآیند و پروسه ی رنگ کردن است، مراحل قبل از Colouration طراحی است اما این مرحله عمل است .

*انتقال مواد رنگزا به کالای سفید یا رنگی به گونه ای که تغییرات به گونه ای باشد که پدیده ایجاد شود در این فرآیند ثبات ها، حفظ محیط زیست و ... را نیز باید مدنظر داشت .

رنگ کردن دو روش دارد :

الف -رنگ کردن سطح رنگ با چسبی روی سطح می چسبد رنگ کردن بردن

ب رنگ کردن عمق و ذات ماده : مانند پارچه ، تا آخرین ذره رنگی است

ج رنگ کردن درون :برای این کار لازم است تمایل ذاتی وجود داشته باشد اما در « الف » پیگمنت را به هر ماده ای با یک چسب می چسبانیم . برای همین ما فقط 500 پیگمنت داریم ، در حالی که ده هزار ماده رنگزا داریم .

*در « الف » چسب را رنگ می کنیم؛ خواص با هم، چه فیزیکی چه مکانیکی، تابع نوع چسب است .

*به تمایل ذاتی نوع « ب substantivity » می گوئیم

رنگ کردن توده پلیمری : mass colouration تمایل ذاتی وجود ندارد، اما تا آخرین ذره رنگی است چیزی بین این دو حالت است .

Adsorption سطحی-1

جذب

Absorption در درون-2

ما منسوجات را به هر دو روش الف و ب رنگ می کنیم بعضی جین ها هر دو طرفش رنگی است اما بعضی دیگر پشتش سفید است .

*الیاف مصنوعی همه شفاف هستند - دوروش برای رنگی کردن آنها داریم، یکی در حین پلیمریزاسیون یا Done dyeing دوم پس از پلیمریزاسیون و در ریسندگی . spin dyeing

روشهای مختلف رنگ کردن منسوجات :

1-رنگ کردن تمایلی ذاتی substantive - coloration منسوج در واسط مداوم) محلول (از ماده ی رنگزا قرار می گیرد .این واسط معمولاً آب است اما گاهی فوم، حلال، حلال و آب و ... نیز هست .

ماده ی رنگزا واسط مداوم را ترک می کنند و به داخل منسوج می رود، به طوری که نهایتاً تعادلی ایجاد می شود که در آن نسبت غلظتها در داخل منسوج و محلول مقدار ثابتی می شود این انتقال به دلیل تمایل ذاتی ماده ی رنگزا صورت می گیرد؛ تعادل دینامیک است .دوست دارد در لیف باشد نه در واسط

*ما برای تحلیل این سیستم، معیارهای استاتیک داریم مثلاً سرعت رفت و برگشت یا مقدار مولکول ها

* سه ایزوترم در شیمی فیزیک برای جذب داریم، یکی این است

[aq,2 ماده ی رنگزا + [منسوج رنگی] ماده ی رنگزا + [منسوج سفید

برای کمی کردن تمایل ذاتی، affinity را تعریف می کنیم affinity تمایل ذاتی در حالت تعادل است .حالا می توانیم مواد رنگزای مختلف را با هم مقایسه کنیم .

*تمایل ذاتی یک پیر کیفی است اما تمایل ذاتی در حالت تعادل کمی است .

: تفاوت گیبس در دو طرف

اگر این واکنش به طور آنی روی می دهد پس از رنگرزی، چون بین ماده ی رنگزا و منسوج پیوند داریم، می شود بنابراین باید منفی باشد، پس در این روش گرمادهی داریم (exothermic) اما این در ترمودینامیک است .می گوید باید ظرف را سرد کنید تا واکنش به سمت راست برود Ea/RT

*سنیتیک در مورد زمان پدیده بحث می کند .طبق رابطه ی آرینوس $k=k_0 e^{-Ea/RT}$ برای کاهش زمان باید حرارت بدهیم به ازای هر 10C افزایش دما، تعداد مولکولهایی که وارد واکنش می شوند دو برابر می شوند (2 تا 3 برابر)

برای اینکه از این دو حالت متضاد یکی را انتخاب کنیم، ترمودینامیک را بر حسب سینتیک رسم می کنیم .
ترمودینامیک میزان پیشرفت را به ما می گوید، ما آن را وسعت می نامیم .

برای اینکه در به برویم، باید غلظت اولیه را زیاد کنیم، پس به ازای این کار مازاد ماده رنگزا داریم

*برای هر واکنشی باید این دو را در مقابل هم رسم کنیم ، چون هیچ چیز از قبل معلوم نیست .

*در تفاوت وجود دارد :یکی در زمان، یکی در غلظت یک داریم و یک

*برای ما یک سری مشکل ایجاد می کند -1: کاهش تولید -2: تفاوت میزان انرژی -3: هزینه ی کارگر -4:
استهلاک ماشین آلات

محاسبه اقتصادی خیل پیچیده تر است

تصمیم گیری → مقایسه غیر هم جنس) هم جنس هم جنس شدند، هر دو از جنس اختلاف انرژی (

قیمت مثلاً مواد رنگزا هر روز فرق می کند، پس هر روز باید این ها را محاسبه کنیم و تصمیم بگیریم .

*معمولاً هزینه ی ازاد مواد کمتر است برای همین در اکثر موارد حرارت می دهیم .

*فرآیند طرد، ثبات مواد رنگزا 1 حداقل در همین سیستم نشان می دهد، یعنی در برابر آب و مواد شیمیایی هر
چه ماده ی رنگزا سرعت جذب بیشتری داشته باشد، تعادل ترمودینامیکی ضعیف تری دارد، چون سرعت جذب
و طرد در حالت تعادل یکی می شود، پس همان طور که سرعت جذب بیشتر است - سرعت طرد هم بیشتر می
شود ثبات کمتر است .

*هر چه رنگرزی راحت تر و سریعتر صورت گیرد - ثبات حاصل کمتر خواهد بود .

*در رنگرزی تمایلی ذاتی، غلظتها به صورت جامد در مایع هستند اما به صورت جامد در جامد) ماده ی رنگزا
در پارچه (یا OWF هم صورت می گیرند .

2-تشکیل ماده ی رنگزا در مکان formation of colour in situ : در این روش به جای آنکه خود ماده ی رنگزا
را روی منسوج رنگ کنیم، یک پیش ساز آن را روی منسوج رنگ می کنیم .و بعد پیش سازه داخل منسوج به ماده
ی رنگزا تبدیل می شود .

*طبقه بندی مواد رنگزا -1: شیمیایی -2: کاربردی

ماده پیش ساز داخل منافذ کالا می رود، بعد با یک عمل شیمیایی تبدیل به رنگ می شود .

در روش 2 می توان به رنگ کردن پارچه های جین با نیل اشاره کرد :

چون نیل در آب حل نمی شود . در نتیجه نمی توان از روش 1 استفاده کرد چون در روش 1 ، واسط آب است .

قابل حل در آب نیست

ماده رنگزای به دلیل گروه می توان به آهن تبدیل شود .

همانطور که مشاهده می شود، (و در سایر مواد رنگزای خمی VAT dyeshffs هم این طور است)، نیل دارای گروه کربونیل است . و به علاوه می دانیم که آلدهید قابل تبدیل به الکل است .

در نتیجه ی واکنش I سیستم conjugate به هم می خورد و رنگ آبی نیل) ماده ی رنگزا (از بین می رود و اسید خم به رنگ زرد بسیار کم رنگ تشکیل می شود . با توجه به آنکه هر OH ای هم اسید به شمار می رود به ماده ی حاصل اسید خم می گویند اما اسید خیلی خوب در آب حل نمی شود پس آن را تبدیل به نمک می کنیم چون نمک خیلی بهتر در آب حل می شود) ترکیب لوکو (نمک هر اسید نسبت به خود اسید محلول تر است .

*پس در روش 2 چیزی که ابتدا داخل منسوج می کنیم، تقریباً بی رنگ است بعد که وارد منافذ کالا شد، این ترکیب لوکو را طی فرآیندی تبدیل به ماده ی رنگزای کنیم = منسوج رنگی می شود . چون واکنش برگشت پذیر است .

*در مورد مواد رنگزای آزوئیک هم مکانیسم *in situ* وجود دارد :

مثلاً نفتالیز را در نظر بگیرید که خوب در آب حل نمی شود، بنابراین آن را به نمک آن تبدیل می کنیم) که به ماده ی حاصل پیش ساز می گوئیم (و بی منسوج را به آن آغشته می کنیم.

دقیقاً همین کار در عکاسی صورت ی گیرد : یعنی یک حمام رنگی داریم) یکسری از اینها در *emulsion* داریم (و جزء دیگر را وارد آن می کنیم .

این ترکیب پیش ساز وقتی داخل منافذ کالا رفت دیگر در آب حل نمی شود و ثبات بسیار خوبی پیدا می کند .

*ترکیب لوکو تمایل ذاتی به ثبات دارد ولی ماده ی رنگزای نهایی هیچ ارتباطی با آن ندارد چون در آب حل نمی شود .

*ثبات نهایی هیچ رابطه ای با طرد پیش ساز ندارد .

*در روش 1 ، تمایل ذاتی در ماده ی رنگزا وجود دارد و در روش 2 تمایل ذاتی در ماده ی پیش ساز

(3) تثبیت پیگمنت ها Fixation of pigments :

در این روش اصلاً تمایل ذاتی وجود ندارد و کالا و ماده ی رنگزا از طریق چسب به هم می چسبند، البته باید چسب طوری انتخاب شود که به وسیله ی آن، کالا و ماده ی رنگزا به هم بچسبند که این نوع روش از نوع رنگ کردن برون (adsorption) است . به چسب مورد استفاده صمغ یا biner هم می گویند . که در روکشهای سطح، bindرزین هم می گویند)

نکته ای که وجود دارد آن است که منسوجات مرتباً تحت فشارهای مکانیکی قرار می گیرند .پباید انعطاف پذیر باشند - چسب مورد استفاده باید منعطف باشد مقاومت در برابر سایش لازم است .

در این روش یک امولسیون ماده ی رنگزا در چسب ایجاد می کنیم که این کار دو مرحله دارد .

• Apptication به روی کالا

• چسب باید پلیمریزه شود) مرحله (Fixation یک فرآیند حرارتی داریم، که این نوع فرایند حرارتی، حرارت خشک) بدون آب (است .

4-چاپ printing

در این روش بر خلاف سایر روشها بیش از یک رنگ داریم) می توان تا 12 رنگ داشت(، اما در سه روش اول هر دو رنگی بودن یک عیب است یعنی کل منسوجوم به یک رنگ باید رنگ شود .پس به 3 روش اول، رنگری dyeingمی گوئیم که کل کالا به یک رنگ می شود .ولی در چاپ طرح داریم - چند رنگ داریم در واقع چاپ به هر کدام از 3 روش می تواند انجام شود، چاپ یک رنگری موضعی است :

*بدترین نوع چاپ آن است که با یک چسب رنگ) طرح (را روی منسوج بچسبانیم، یعنی چاپ برونی بدترین خواص فیزیکی -مکانیکی را به ما می دهد .

*اما اگر برای چاپ از دو روش اول) درونی (استفاده کنیم، بهترین نوع چاپ حاصل می شود .

*در روش چاپ برون‌ی استفاده از چسب (ثبات کالا، ثبات چسب هم بستگی پیدا می کند .

-روش چاپ هم دارای دو قسمت) مرحله (است :

1-نقش زنی - Impression روشهای متفاوتی برای این کار وجود دارد، مثل چاپهای غلتکی، توری مسطح، منسوجات بر عکس کاغذ، از نظر چاپ زدن فرق می کنند، مثلاً برای چاپ روی کاغذ می توانیم رنگها را روی هم بزنیم، سپس در ماده ی کاغذ max می توان از 4 تا رنگ (معمولاً فیروزه ای ، زرد و ارغوانی و مشکی)+(سطح سفید استفاده کرد اما منسوجات در هنگام عمل نقش زدن ابعاد خود را بر خلاف کاغذ حفظ نمی کنند و مثلاً سر می خورند .که در نتیجه با یک چسب فشاری موقت آن را روی سطح ابتدا محکم می کنیم .

2- تثبیت - Fixation اگر عمل چاپ به روش 3 باشد =تثبیت با استفاده از حرارت خشک (پلیمریزه شدن چسب مورد استفاده (صورت می گیرد .اما اگر عمل چاپ به روش 1 و 2 صورت گیرد -تثبیت به روش حرارتی تر است)همراه با آب (

*برای منسوجات بر خلاف سایر اشیاء در هر مرحله می توان عمل رنگ کردن آنها را انجام داد مثلاً خمیر البته قبط الباب مصنوعی را می کردن در حال خمیر رنگ کرد چون برای الیاف طبیعی خمیر نداریم

منسوج را رنگ کنیم (dope dyeing) ، آن را هنگام رسیدن رنگ کنیم (spin dyeing) است .و یا فسخ را رنگ کنیم و یا پارچه ی آماده شده، حتی می توان لباس دوخته شده را هم رنگ کرد .

*منسوج در هر مرحله ای قابل رنگ است فقط در مراحل تولید با هم فرق می کنند

-تولید بر دو نوع است :روش افقی (Horizatal) روش عمودی (Vertical)

-روش افقی : تخصص تولید کننده فقط در یک قسمت است یعنی یکسری مواد اولیه ی از قبل آماده شده به متخصص می دهند و او آن را تبدیل به محصول می کند (مثل ساندویچ سازی که فقط می تواند با استفاده از گوجه و خیار شور و همبرگر آماده، ساندویچ تولید کند .)

- روش عمودی :یعنی تولید کننده تمام مواد را خودش تولید می کند و بعد محصول را تولید می کند

مثل کت و شلواردوزی که هم گوسفند را خودش پرورش می دهد، هم پارچه را تولید می کند و هم آن را رنگ می کند و بعد می دوزد هم مغازه ی فروش کت و شلوار دارد، مثل شرکت برک

* شانس ورشکست شدن تولید کننده ای که به روش افقی کار می کند بیشتر است

* پس دو روش عمودی، تولید کننده این امکان را دارد که منسوج خود را در هر مرحله ای که خواست رنگ کند، اما در سیستم افقی (Horizontal) متخصص شانس انتخاب ندارد

* وقتی چاپ انجام می دهیم، نقش زنی خیلی مهم است و دلمان می خواهد که رنگ قسمتهای مختلف طرح برهم نروند و ندوند، در نتیجه باید از رنگ در غلظت بالا استفاده کنیم = رنگ را به صورت خمیری (paste) به کار می بریم یعنی مخلوط با آبی که درصد آب آن خیلی پایین است = در این حالت رنگهای مختلف روی منسوج در هم نمی روند .

-اهداف رنگرز :

کار رنگرزی کار بسیار مشکلی است

1- Selection رنگ مورد نیاز را بر روی کالای مورد نظر حاصل کند مثلاً اگر بخواهد روی پرده از جنس پلی استر یک رنگ سبز خالص را ایجاد کند و یا اگر مشتری خواست همان رنگ سبز خاص را این بار روی پنبه ایجاد کند .

2- Selection ثبات های مورد نیاز را بر روی کالا نسبت به موارد مصرف آن کالا فراهم کند، مثلاً برای یک پرده ثبات نوری خیلی مهم است و بعد ثبات شستشویی برای آن مهم است، اما در ملحفه ثبات شستشوی خیلی مهم تر از ثبات نوری است = ثباتهای مورد نظر مربوط به موارد استفاده ی کالا است به جنس کالا) منسوج (

3- Processing یکنواختی در رنگ کردن

دو هدف اول، تخصص شخص رنگرز است و فقط انتخاب مواد، روی آنها تاثیر می گذارد. که البته خواص هر ماده ی رنگزا از قبل تعیین شده متخصص فقط باید انتخاب کند. اما هدف سوم یک فرآورش (processing) است یعنی قبل از این عمل، انتخاب به درستی صورت گرفته) اهداف 1 و 2 فرآورده شده اند)

و فرد متخصص طی یک عملیات منسوج را رنگ می کند و البته باید آن را به طور یکنواخت رنگ کند .

-یک رنگزا باید اول فکر کند (انتخاب مواد رنگزا) هدف 1 و ((2 و بعد عمل کند) هدف 3، فرآورش)

* معمولاً خم رنگریزی یک) آکتور شیمیایی بسیار پیچیده است که باید یکسری کنترل های مهم مثل کنترل ها، pH و ... مثل هر راکتوری روی آن صورت گیرد

-تعریف نایکنواختی: نایکنواختی می تواند مربوط به شیب باشد شیب حرارتی، غلظت و ... در کل دو نوع نایکنواختی تعریف می شوند

1- نوع اول مربوط به رنگریزی نمی شود بلکه از جای دیگری ناشی می شود (رنگ کردن در قسمت تولیدی، یک قسمت از کل به شمار می رود

نایکنواختی می تواند در لیف وجود داشته باشد مثلاً دور لیف پشم یک غشاء نازک از یک پوسته) هپی کیوتیکال (است که ضد آب می باشد. پس اگر رنگریزی با استفاده از آب صورت گیرد، نفوذ نداریم. در اثر مجاورت پشم با پشم های دیگر، قسمتی از آن پوسته از بین می رود (مثلاً قسمت بالایی لیف (پس نفوذ آب از بالای لیف زیاد می شود و از پایین بد است. پس قسمت بالایی لیف رنگ می شود ولی قسمت پایینی آن رنگ نمی گیرد که به این عیب، شیبی دول (Typiwool) می گویند که این عیب ایجاد شده.... تقصیر رنگریزی نیست .

اما چون رنگریزی آخرین کار را روی منسوج انجام می دهد، همه ی عیب ها به گردن او می افتد =قبل از رنگریزی ، رنگریزی یکسری عملیات روی لیف باید انجام میدهند مثلاً برای پشم، کل پوسته را بر دارد، همچنین رنگریزی، یکسری عملیات بعد از رنگریزی هم باید انجام دهد (Pre treatment & afer trahat) .

در مورد الیاف مصنوعی، هم می توان به مثال زیر اشاره کرد :

الیاف مصنوعی حالت مثل دارند، وقتی آنها را می کشیم،-) orientation (مولکولها موازی می شود، یکسری از مولکولها تشکیل بلورچه می دهند) کریستالچه =(یکسری قسمت های آمورف و یکسری قسمت های بلوری روی لیف ایجاد می شوند، رنگ کردن قسمت های بلوری سخت تر از قسمت های آمورف است) چون نفوذ به بلورچه ها سخت تر است =(در صورت رنگ کردن، یک سری از قسمت ها) قسمت های بلوری (رنگ نمی شوند) و یا خوب رنگ نمی گیرند. (اما باز هم اشکال رنگریزی از رنگریزی نیست .

یک اثری در نایلون وجود دارد، نام اثر باره (Barre) یعنی نمی توان قسمت های بلوری و آمورف آن را از هم تشخیص داد که رنگریزی این مشکل را می داند .

pH ها و غلظت در اختیار رنگریزی است و هدف رنگریزی یکنواخت رنگ کردن کالا است

*در چاپ ، وقتی که طرحها خیلی کوچک هستند، ممکن است نایکنواختی به نظر نرسد = در چاپ یکنواختی در مقیاس بزرگ مهم است .

- خواسته های رنگرز از ماشین آلات :

ماشین آلات رنگرزی به چند دسته هستند .

- سیستم های تکه ای (batch)

- سیستم های مداوم (Continuous)

- سیستم های نیمه مداوم (semi- continuous)

*اکثر ماشین آلات رنگرزی از نوع (batch) هستند .

*بعضی از الیاف اصلاً نمی توانند به روش مداوم رنگرزی شوندف چون این الیاف (مثل پشم) تحت تنش و کشش از بین می روند و مثلاً پشم نمادی می شود .

-خواسته های رنگرز از ماشین آلات batch

1-تحرك نسبی (Relative Motion):

یک سطح کالا و یک ماده ی رنگزا را در سیستم (- bulk (محلول در نظر بگیرید . در ابتدا ماده ی رنگزا باید نزدیک کالا شود و بعد به داخل آن نفوذ کند که سه فرآیند نفوذ تعریف می شود :

a: نفوذ ماده ی رنگزا به نزدیکی سطح کالا: b: در نزدیکی سطح کالا یک لایه ی مرزی تشکیل می شود در لایه ی مرزی غلظت مواد رنگزا نسبت به bulk خیلی بیشتر است .

c: ماده ی رنگزا به داخل منافذ کالا نفوذ کند - یعنی تبدیل adsorption-obsoroton که بستگی به خود ماده ی رنگزا و کالا دارد و ایجاد تحرك نسبی تأثیری روی مکانیزم نفوذی داخلی ندارد .

*در سیستم های سینتیکی کندترین سه فرآیند بالا تعیین کننده ی سرعت نفوذ هستند .

*توسط تحرك نسبی می توان سرعت فرآیندهای نفوذ را بر هم زد

منظور از تحرک نسبی، سرعت چرخش کالا، نسبت به سرعت حرکت ماده ی رنگزاست که ما می خواهیم این دو سرعت مساوی نباشند، چون اگر مساوی باشند آن وقت یک لایه ی دائمی روی سطح کالا ایجاد شده و این لایه مانع از حرکت و چرخش کالا می شود .

← رنگرز بر اساس ایده ی تحرک نسبی 3 نوع طراحی را می تواند در نظر بگیرد :

a: کالا متحرک ، حمام ثابت ← سرعت یکی را صفر در نظر می گیریم ← تحرک نسبی ایجاد می شود

b: کالا ثابت، حمام متحرک

c: کالا متحرک، حمام متحرک ← هر دو حرکت دارند، اما سرعت حرکتشان به یک نسبت نیست .

-قدیمی ترین نوع طراحی که برای صنعتی کردن ماشین رنگرزی اتفاق افتاد به صورت زیر بود :

و وقتی یکی از غلتک ها خالی شد حرکت بر عکس می شود 1 باز می شود و دور می پیچد بعد 2 باز می شود و دور را می پیچد .

2-جنس ماشین آلات :

اولین خم های رنگرزی از جنس چوب بود، اما چند شکل داشت :

a: نمی توان آن ها را حرارت داد

b: چوب آب می کشد، اگر دائماً آن را پر نمی کردی، هر روز میزان آب کم می شد .

c: تراشه داشت ← لیف را تخریب می کرد .

d: رنگ شفاف نداشتیم، چون چوب ماده را جذب می کرد و در رنگرزی بعدی پس می داد

*جایگزین بعدی فلز بود، مس، آهن، استیل و ...

*ما سفید گری را هم در همان ماشین رنگرزی انجام می دهیم فلزات انتقالی این فرآیند را کاتالیزوری می کنند و کالا از بین می رود .مثلاً در سفید گری کلرمت، حتی استیل خورده می شود و پنبه بعد از عملیات زیست و از بین رفته است .

*این فلزات معمولاً واکنش های عجیب و غریب دارند .

*برای جلوگیری از خوردگی stainless steel روی آن یک لایه تیتان دارند، اما ماشین گران شد و سد خریداری قرار نگرفت. گاهی هم مواد شیمیایی فدا شونده مثل نیترات و نیتريت می ریزند که هنگام سفید گری، آنها به جای استیل خورده شوند.

3-نسبت حجم حمام به وزن کالا

در «وینچ»: «حجم حمام زیاد است اولاً وزن خود آب زیاد شده است. آب گران است و treatment می خواهد ثانیاً وزن زیاد، یعنی اینکه باید استیل ماشین را بیشتر کنی، چون آب خوردگی را زیاد می کند. اما حجم آب بیشتر، یعنی غلظت کمتر، برخورد کمتر و یکنواختی بهتر؛ اما این کار اقتصادی نسبت تازه فاضلاب را هم باید treat کرد و این کار سخت است چون مواد اضافی بیشتری در فاضلاب وجود دارد.

مزایا و معایب طراحی a, b برای رنگریزی پارچه:

اگر کالا را حرکت دهیم (جا در داخل سیال حرکت کند ← (سیال) مایع (هم با کالا حرکت می کند ← یک لایه به صورت دائمی با کالا حرکت می کند که ما حرکت نسبی می خواهیم) توربولنسی می خواهیم و حرکت S.S نمی خواهیم) پس بین دو روش a, b، حمام متحرک کالا ثابت بهتر است

اگر خواستیم از روش a استفاده کنیم برای جلوگیری از حرکت مایع با کالا می توان یک vibrector داخل حمام قرارداد که البته این کار مشکل است و گران تمام می شود

← طراحی (b کالا ثابت، حمام متحرک (هم انعطاف پذیرتر است و کالاهای بیشتری را می توان با آن رنگ کرد و یکنواختی هم بیشتر است.

←ازمان طراحی a, b، طراحی (b روش (b بهتر است چون در روش اول همواره یک لایه مایع همراه پارچه حرکت می کند و در نتیجه حالت steady ایجاد می کند، اما اگر در روش اول (a) هم تلاطم ایجاد کنیم، خوب رنگ می شود، اما برای این کار به یک vibrator نیاز داریم که البته این vibrator باید در تعامل مواد شیمیایی مقاوم باشد.

-روش سوم) روش : (c در این روش در ابتدا برای رنگرزی کالاهای ظریف مثل تور، حریر و ... ابداع شد چون در دو روش قبلی بهر حال سرعت یکی از دو جزء صفر بد و تغییر اندازه حرکت زیاد بود .

حرکت کالا در این روش در اثر جریان آب است (-jet . (آب کالا را در لوله ای که اصطکاک کمی دارد و معمولاً از جنس تفلون است، حرکت می دهد. فقط پارچه را رنگ می کند، کالا طنابی رنگ می شود، اما نحوه ی حرکت به گونه ای است که شانس جا به جایی دارد و یکنواخت رنگ می شود، چون پس از خروج از تفلون باز می شود دوباره پیچیده می شود. تفاوت این طراحی با « وینچ » آن است که به غلتک موتور وصل نیست -پارچه راحت حرکت می کند .

چون کالا حرکت می کند تمام مشکلات اولی را دارد .

2-نوع دیگر طراحی b ان است که اگر خواستیم نخ رنگ کنیم، نخ را دور یک استوانه ی مشبک بیچیم و بعد دوباره از داخل لوله پمپاژ کنیم که بر عکسش هم امکان پذیر است) اگر از هر دو جهت پمپاژ کنیم هر دو طرف آن رنگ می شود)

برای پارچه هم می توان یک غلتک مشبک را از داخل لوله ای عبور دهیم که کالا روی غلتک حرکت می کند و غلتک سوراخ دارد که وقتی از داخل پمپاژ کنیم و بر عکس آن نیز عمل کنیم - هر دو طرف پارچه رنگ می شود. پس پارچه در این حالت دور غلتک مشبک پیچیده می شود .

*در اینجا عملیات پیش از رنگرزی را نیز خود رنگرز انجام می دهد که شامل :

a:یک درست کردن) از لیف)

b:بوبین پیچی) برای نخ)

(batching : سوار کردن پارچه روی غلتک مشبک)

*به طور کلی فرآیند رنگرزی منسوجات شامل تر و خشک هستند .

:Batchinc پیچیدن پارچه دور غلتک مشبک که باید یکنواخت صورت گیرد .

*رنگ کردن هم به صورت رنگ کردن الیاف وجود دارد، هم به صورت بوبین نخ و هم کلافی، گاهی هم خود عدل را رنگ می کنند .

جنس بوبین از stainless steel است .

باید تفاوت ها را از دید رنگرز بررسی کنیم نه از دید مکانیک و برق و ... آن چه که برای رنگرز مهم است یکنواختی رنگ است .

تفاوت های Jigger , winch

1-ظاهراً آب داخل حمام winch بیشتر از Jigger است - تغییر آب یعنی تغییر غلظت ، برای رنگرز مهم نیست که چقدر ماده ی رنگزا داخل حمام ریخته ایم، برای او مهم است که غلظت ماده ی رنگزا روی کالا چقدر شده است یعنی غلظت جامد در جامد (o.w.f) برای او مهم است .

2-در Jigger ، پارچه به صورت عرض باز است، ولی در winch به صورت طناب رو می آید، پس winch ، اصطلاحاً به صورت) Rope طنابی (و در Jigger به صورت open-width است .جائیکه تراکم زیاد است نفوذ کم است، پس در winch به خاطر سیستم طنابی نایکنواختی وجود دارد که در winch نایکنواختی در عرض است (یکسری خطوط عرضی داریم (و در Jigger حتی اگر نایکنواختی وجود داشته باشد، نایکنواختی در طول است (یکسری خطوط طولی داریم =نایکنواختی به رنگرز مربوط نمی شود بلکه به طراحی مکانیکی ماشین مربوط می شود .هر دو هم می توانند یکنواخت شوند و هم نایکنواخت اگر نایکنواخت شوند بصورت بالا می شوند

3-سرعت ها در دو سیستم با هم فرق می کنند، سرعت در winch کمتر است ، اما در Jigger پارچه سریع تر حرکت می کند و از یک حمام کوچکتر عبور می کند .

*تنها راهی که بتوان هم لیف، هم نخ و هم پارچه را حرکت داد این است که حمام را حرکت دهیم

*در سیستم های عمودی (v) هم می توانیم لیاف رنگ کنیم، هم نخ و هم پارچه b: کالا ثابت، حمام متحرک

*1 یک آبکش سوراخ سوراخ با یک لوله ی سوراخ سوراخ در وسط آن در نظر بگیرید، بعد لیاف کوتاه را پرس می کنند و با فشار معلوم تبدیل به کیک می کنند .

*اگر زیاد سفت کنیم، آب بیرون نمی آید - یکنواختی ایجاد می شود و برعکس نیز اینگونه است .

*می توان یکبار حمام را به داخل پمپاژ کرد (از طریق سوراخ ها (و یکبار هم حمام را به بیرون پمپاژ کرد) تا از طریق سوراخها (حالت) out-in , in - out برای رنگ کردن لیاف)

*نسبت حجم حمام به وزن کالا، در صنعت؛ در batch حتماً زیر 1 به 7 است، معمولاً 4 به اینکه حتی می توان تا 1 به 2.5 رساند. در حالت پیوسته (continous) این نسبت، 1 به 1 است یعنی به ازای هر cc آب یک گرم کالا را رنگرزی می کنیم .

• نسبت بودن (Batch)

الف -عدم آلودگی محیط ب (عدم اتلاف انرژی ج (بازگشت مواد از هوا به درون

د (عدم تغییر حجم حمام به کالا - در آزمایشگاه هم ، روی بشر شیشه ساعت می گذاریم .

*در رنگرزی الیاف طبیعی، فشار نداریم اما در مصنوعی داریم، مثلاً پلی استر تحت فشار آب 130c داریم .

*در بعضی موارد محلول ایجاد نایکنواختی می کند، مثلاً برای رنگرزی الیاف پلی استر camera ایجاد نایکنواختی می کند .

-5-حرارت :هر گونه شیب حرارتی ، شیب غلظت و ... باعث نایکنواختی می شود .پس کنترل شیب حرارتی بسیار مهم است، چون می خواهیم دما یکی باشد .

راه سنتی حرارت، ایجاد حرارت از زیر است، اما در نتیجه ی این کار پایین بسیار گرم است و بالا سرد -تراکم حرارتی داریم .

اما سه راه دیگر برای اعمال حرارت وجود دارد :

: a:تزریق بخار به درون حمام - مشکل این است که بخار کند انسه می شود و نسبت L:G را عوض می کند، بعد هم در boiler برای سختی گیری آب، به آن قلیا می زنند که بعداً pH را تغییر می دهد .به علاوه به لیف هم صدمه می زند .صدای بخار زیاد است و اگر در ..کننده باشد این بخار باعث آلودگی محیط می شود .

(- B: coil (بسته :

اگر مساحت coil زیاد باشد - حرارت یکنواخت است -هم می تواند سرد کند و هم گرم کند -معمولاً از بخار super saturated استفاده می کنند یعنی بخار . 170c

.....

C: دو جداره کردن سیستم :

فولاد زیادی می خواهد، پس صرف نمی کند .

*بخار فوق الشباع در کارخانه های بزرگ خیلی به صرفه است، اما در کارگاههای کوچک نه .

-در کنار دستگاه به یک سری لوازم و کارهای جانبی نیاز داریم :

1-محفظه ی جانبی :دارای هم زن و ... است، فعل راکتور کوچکی است که به اصلی هل است) .مخزن ذخیره (مخصوصاً در سیستم های تحت فشار، خیلی به دردت می خورند، اما در مخزن ذخیره عملیات ابتدایی را انجام می دهیم و ارتباط برقراری می کنیم .فشار را بالا می بریم، بعد اتصال ، پودر را حل می کنیم، بعد اتصال

2-جرتقیل : برای ورود مواد از بالا) جرتقیل سقفی (

3-کنترل دما : یا از طریق سیستم های ، پنوماتیک، مثل دریتون در ایران کار می کنیم .نمودار) با - زمان (را روی یک تلق رسم می کنید .

باد از جاهایی که تلق را بریده ایم عبور می کند و ماشین را کنترل می کند .

*این ماشینها آنالوگ هستند .

در کنار این نمودار، کاری که ماشین کرده را نیز رسم می کنیم، رنگرز باید کاری را بخواهد که ماشین بتواند انجام دهد، مثلاً نگوید که در دو ثانیه، 30 درجه دما را بالا ببر، برای همین منحنی ماشین را هم لازم داریم) .هر چه این دو منحنی به هم نزدیک باشند بهتر است .

*در کشورهای دیگر این سیستمها دیجیتال هستند .

4-کنترل : pH

5-کنترل ترمودینامیک - این کار با سل الکتروشیمیایی صورت می گیرد .

6-کنترل سینیک : با اسپکتروفوتومتر انتقالی صورت می گیرد که ماده بیرون می آید، از آن رد می شود و دوباره داخل حمام می شود .

*امروزه سیستم‌ها بصورت (dispending وزن و توزیع مواد در کارخانه) است - هر مواد بصورت گرانول اند و انتقال راحت است و بصورت پودر نیست. گرانول‌ها مستقیماً از شبکه وزن می‌شود و وارد دستگاه می‌شود.

*نکته‌ی مهم: هر پلیمری لیف نیست.

برای آنکه یک ماده پلیمر بتواند الیاف شود باید در خاصیت اساسی داشته باشد:

(Pliability - 1 انعطاف پذیر باشد - (ترد نباشد) Cohesion - 2 چسبندگی داشته باشد)

← هر پلیمری نمی‌تواند الیاف شود.

*الیاف به سه دسته تقسیم می‌شوند:

1- طبیعی ← Natural در طبیعت وجود دارند

2- سنتز شده ← synetheic اصلاً منشا طبیعی ندارند

3- باز یافته شده ← pegeration در طبیعت وجود دارند اما نه به شکل قابل استفاده به عنوان لیف، بلکه با روشهای مصنوعی (انسانی) (به لیف تبدیل می‌شوند).

*الیاف از یک دیدگاه دیگر به دو صورت هستند.

(staple - 1 الیاف کوتاه ← (یعنی به شکل رشته‌های کوتاه مثل الیاف پشم یا پنبه

(filament - 2 الیاف مداوم ← (به شکل یک رشته‌ی دراز هستند مثل ابریشم

← یک لیف داریم fiber ← با ی نخ داریم yarn ← یک پارچه داریم fabric ← و یک لباس دوخته شده داریم

← که در هر مرحله می‌توان عملیات رنگرزی را انجام داد، حتی قبل از لیف شدن

• الیاف طبیعی بر سه گونه اند:

1- با سر منشا حیوانی ← ساختارشان بر اساس پروتئین است

2- با سر منشا گیاهی ← ساختارشان بر اساس سلولز است

3- با سر منشا معدنی ← امروزه خیلی مصرف ندارند مگر برای مصارف خاص مثلاً الیاف آرسنت دیگر منسوخ شده اند

*اولین الیافی که وجود داشته و بافده شده، فلزی بوده و طلا بوده است .

*پوست ، .. و چرم هم جزء الیاف با سر منشا حیوانی هستند اما ما آنها را بررسی نمی کنیم .

1- الیاف با سر منشا حیوانی

a: پشم (wool) سطح ظاهری پشم زیر میکروسکوپ : فلس دارد

از سه قسمت تشکیل شده است :

- یک غشاء 100 نانومتری (Epicuticle) از این جهت برای رنگرز مهم است که این غشا غیر آبدوست است و مانع رنگریزی است . بوسیله شوینده غیر یونی می توان پشم را تر کرد .
 - مغز پشم – (cortex) اینجا جایی است که رنگرز باید عملیات رنگریزی را در آن انجام دهد .
 - در گوسفند وحشی یک جای دیگری هم وجود دارد به نام حفره ی میانی (medulla) که به الیاف خاصیت ارتجاعی می دهد (مثلاً فرش های قدیمی دارای خاصیت پاخوری خوب بودند)
- اگر دو الیاف پشم یکی با حفره ی میانی و یکی بدون حفره ی میانی باشند و هر دو با یک غلظت مشابه رنگ ، رنگریزی کنیم، همیشه الیاف پشم با حفره ی میانی کم رنگ تر به نظر می آید . حفره میانی باعث می شود نور سفید رنگ را رقیق تر کند .

*پشم می تواند تا 70 % ناخالصی داشته باشد . رنگریزی می تواند تا 70 % وزنی خود دارای ناخالصی شود :

یکسری عملیات قبل از رنگریزی برای بیرون آوردن ناخالصی ها وجود دارد .

*در وهله ی اول طی فرآیند، پخت پا صابون آن را می شویند به این صورت که الیاف پشم را در 100 c با صابون می شویند تا عرق و کثیفی ها خارج شوند، در وهله ی دوم شستشو برای بیرون آوردن با خار و خاشاک ، نباتی صورت می گیرد، در وهله ی سوم شستشو برای بیرون آوردن املاح درونی موجود در پشم و -4 در وهله ی چهارم شستشو برای بیرون آوردن مواد نیتروژن دار موجود در پشم و -5 برای شستشوی رنگ زرد موجدار پشم تا حدی ← پشم هیچگاه سفید کامل نمی شود .

← علت زرد بودن پشم را به دو عامل نسبت دادند :

- وجود گوگرد در پشم که طی زمان **deposite** می شود رسوب می کند (و باعث زرد شدن پشم می شود).

- به خاطر ایجاد یک ماده ی رنگی بوسیله ی اسیدهای آمینه موجود در پشم

*الیاف پشم به صورت دنداندار است = می توان با در هم کردن دندانهای الیاف پشم، یک نوع پارچه نام غده تولید کرد. که برای تولید آن نیازی به بافتن الیاف پشم وجود ندارد ← خطر آب رفتن لباس های پشمی به دلیل وجود همین دندانها، زیاد است .

← امروزه دندانها را می توان

- با استفاده از پلیمریزاسیون نایلون) فرآیند پلیمری (، بین دندانها را پر کرد

- با استفاده از فرآیندی دندانها را از بین برد .

*علاوه بر عملیات شستشوی قبل از رنگرزی، قبل از انجام رنگرزی ، عمل (- wetting (پشم نیز صورت می گیرد .

*عمل سفید گری (bleaching) برای از بین بردن رنگ طبیعی الیاف است .

*به دلیل ضرایب انکسار، (- pig (سفید وجود دارد اما-) dye (سفید هیچگاه وجود ندارد، چون برای سفید بودن، نباید ضریب انکسار رنگ و media آن با هم برابر باشند .

← چون-) dye (سفید نداریم، برای بدست آوردن الیاف سفید عمل bleaching صورت می گیرد یعنی بیرون آوردن یکسری مواد که به این عمل chemical bleaching می گویند ، البته یک، optical bleaching (O-B) هم وجود دارد) سفید گری نوری (که در آن یکسری موادی اضافه می شوند که این مواد اشعه ی ماورابنفش را به خود جذب می کنند .

*انسان ها سفید مایل به زرد را دوست ندارند، چون زردی را به پیری و کثیفی ربط می دهند و انسان سفیدم به آبی را دوست دارد، مثلاً به رنگ سفید ، لاجورد اضافه می کند که با این کار، میزان انعکاس را کاهش می دهیم ←انسانها حتی خاکستری مایل به آبی را به سفید مایل به زرد ترجیح می دهند .

*مغز پشم - (cortex) از جنس پروتئین است که اسیدهای آمینه به شکل زنجیر های پلیمری است .

پروتئین ها به طور کلی به دو دسته تقسیم می شوند :

یعنی پروتئین انعطاف پذیر → لغت fiber و لیف شدن از این واژه آورده است) Fibroin → فیبروئین 1-)

پشم، مو، سم، ناخن و شاخ ذاتاً → یعنی پروتئین های غیر انعطاف پذیر) Keratin → کراتین 2-)

انعطاف ناپذیرند پروتئین پشم از این نوع است

* ابریشم قوی ترین لیف پلیمری دنیاست و دارای خاصیت براق بودن است ← قوی تر از آن فقط تار عنكبوت است .

* کراتین از ها تشکیل ساخته (شده اند ← یعنی گروه آمین و اسید روی یک اتم کربن یکسان قرار گرفته اند) تاکنون 22 اسید آمینه کشف شده اند که در گروه R با هم فرق دارند . که در پشم 18 تا از این اسید آمینه ها وجود دارند .

1- نحوه ی قرار گرفتن اسیدهای آمینه در کنار هم) بسته به گروه R شان (در یک زنجیر مهم است .

2- مقدار موجود از هر کدام از اسیدهای آمینه در یک زنجیر

3- اینکه کدامیک از اسیدهای آمینه در آن زنجیر وجود دارند .

* چون در پشم ها وجود دارند ← پشم هم از نوع است .

* یک واکنش کندانسه را بین دو آمینو اسید در نظر بگیرید .

← در نتیجه ی این نوع واکنش یک مولکول کوچک مثل آب خارج می شود .

باز هم می توان با واکنش دادن گروههای HOOC , NH₂ اتصالات آمیدی ایجاد کرد ← به پشم می توان گفت یک پلی آمید، اما ما به پشم پلی آمید نمی گوئیم چون با شکستن واحدهای آن به دلیل تفاوت ما بین گروههای R (R₁, R₂, R₃, ...) خواص هر واحد با هم فرق می کند .

در واقع پروتئین ها به طور مستقیم به مونومرهای خود شکسته می شوند بلکه ابتدا به یک واسطه ای به نام «پپتیت» شکسته می شوند ← به پشم Poly peptide میگویند . پشم

*در پشم علاوه بر گروههای COOH , NH_2 حلقه های بنزنی (فنولی) هم می تواند وجود داشته باشند، اما یکی از مهمترین اجزاء پشم، وجود گوگرد در شاخه های فرعی (جانبی) پشم است که این گروهها می توانند با هم ترکیب شوند .

*در ساده ترین اسید آمینه، $\text{R}=\text{H}$ است می توان اتصال عرضی ایجاد کرد

حال به زنجیر، از نظر عرضی نگاه می کنیم .

*همچنین در یک اسید آمینه، می تواند بین دو گروه COOH , NH_2 خود آن زنجیر هم اتصال هیدروژنی وجود داشته باشد ← وقتی پشم را می کشیم، کش می آید و وقتی رها می کنیم، دوباره سرجایش بر می گردد .

← می توان پشم را به شکل یک فنر در نظر گرفت که به آن **Herix** می گویند و چون پشم از نوع است، به آن می گویند. اتصال هیدروژنی در یک زنجیر

-این اتصالات یونی باعث جذب رطوبت خوب پشم می شود

-چون سیستم قطبی است می تواند بار الکتریکی را از خود عبور دهد.

*طبقه بندی مواد رنگزا به دو صورت است -1: طبقه بندی شیمیایی (chemical) و -2 طبقه بندی کاربردی (Appbication)

← البته در هر طبقه بندی کاربردی ممکن است n طبقه بندی شیمیایی وجود داشته باشد .

← در اینجا طبقه بندی ما در مورد مواد رنگزا کاربردی است

-1 اولین دسته ی مواد رنگزای مورد استفاده برای پشم، مواد رنگزای اسیدی است (Acid dyestuffs)

*یک توضیح در مورد طبقه بندی ها: ساختارهای شیمیایی آلی (

-1 مواد رنگزای آرد ← حدود 70 % مواد رنگزا ساختار آرد دارند که این مواد آزویی ، ناحیه زرد تا قرمز را در طیف رنگ در بر می گیرند که فقط با تغییر conjugation می توان رنگ مواد آزویی را تغییر کرد .

R. I. قرمز نارنجی زرد سبز آبی بنفش U.V

اگر الکترونی را بلزرگتر کنیم شیفت با تو کرومیک داریم و می توان رنگ های سیاه، قهوه ای ، سرمه ای هم بوجود آوریم.

← مواد رنگزای آزویی از سه جنبه در ساختار خود انعطاف پذیرند -1: تغییر -2 conyugation تغییر استخلافها و ایجاد استخلاف -3 تعدد گروههای آزویی ← به این دلیل 70 % مواد رنگزا آزویی هستند .

-2 مواد رنگزای آنتراکسیژنی 15 % مواد رنگزا را تشکیل می دهند ← ذاتاً بی رنگ هستند .

← قرمزهایی که در آنتراکینون ها می گیریم، قرمزهای نه آبی هستند) شرابی (اما در آزوها، قرمزها ته زرد هستند ← با ساختارهای آنتراکینونی می توانیم قرمزهای شرابی دیکسری از بنفش ها را بگیریم ← البته در آنتراکینونی ها با ایجاد دندانه می توان قرمزهای ته زرد (scarlet) ایجاد کرد

← برای گسترش دادن طیف حاصل از آنتراکینون ها باید در ساختار آنها تغییراتی ایجاد کرد .
استخلاف های 1 و 2 و 4 باعث ایجاد رنگ می شوند .

-3 مواد رنگزای تری آریل متان 7 % ← مواد رنگزا را تشکیل می دهند .

ساختار کنیونی موجود در تری آریل متان ها باعث رنگشان می شوند ← می توان با تغییر در ساختارهای کنیونی آن ها، در رنگ آنها تغییر ایجاد کرد . بسیاری از سبزه ها و بنفش ها مرا از این مواد رنگزای می گیریم
مثلاً بنفش بلوری (crystal violet) دارای این ساختار کینوتوئیدی است، همچنین malachite great با همین ساختار را دارند .

* مواد رنگزای آنتراکینونی ثابت نوری خیلی بدی دارند چون در معرض نور، ساختار آنها جا به جا می شود .
با حرکت شارژ + در داخل ترکیب باعث کم شدن ثابت نوری می شود .
مابقی مواد رنگزا) حدود 8 % باقی مانده (دارای n نوع ساختار هستند .

* البته dyestuff های معدنی) و همچنین pig های معدنی (تقریباً از مرحله اوت هستند

• ادامه ی بحث

مواد رنگزای مورد استفاده برای پشم، از نوع مواد رنگزای اسیدی است .

نمک های سولفوریک یک کرد شدن ← مواد رنگزای اسیدی

همه ی مواد رنگزای اسیدی → ساختار مواد رنگزای اسیدی آنیونیک هستند

وقتی یک تکه پشم را داخل آب می اندازیم، چون در حالت عادی دارای یکسری اتصالات عرضی به صورت زیر است پس فقط در یک جا از پشم، تعداد مثبت ها با تعداد منفی ها برابر است که به این نقطه نقطه ی ایزوالکتریک می گویند که این نقطه برای پشم در یک pH خاص اتفاق می افتد و برابر با $\text{pH}=4.8-5.3$ در این محدوده پشم خنثی است .

وقتی پشم را داخل آب می اندازیم (چون -Ph (آب را حدود 7 می دانیم ← تعداد مثبت ها و منفی های آن به هم می خورد ← چون آب برای این سیستم یک محیط قلیایی به شمار می رود ← یکسری از مثبت ها مصرف می شود) توسط آب ← (میزان بارهای منفی بیشتر می شود .

یک تکه پشم را داخل آب می اندازیم، بارهای منفی روی آن ظاهر می شود (سیستم منفی می شود)، حتی اگر ماده ی رنگزای اسیدی را هم داخل آب بیاندازیم چون دم منفی آن آپگریز است AGGREGATION ← اتفاق می افتد .

مواد رنگزای اسیدی موجود به هم می چسبند → یک Aggregation یا تجمع رنگی صورت می گیرد Na^+ → .

.....

()

← وقتی پشم و ماده ی رنگزا را با هم داخل آب می اندازیم چون گروههای گرد و کوچک هستند خیلی سریع حرکت می کنند ← به سرعت از دمه های منفی (واحدهای دراز و لاغر (جدا می شوند .

← مشکلی که به وجود می آید این است که ماده ی رنگزای منفی را چگونه بر روی پشم منفی شده قرار دهیم.

← بهترین کار، خنثی کردن شارژ منفی ایجاد شده روی پشم است.....

← باید به آن پروتون بدهیم تا گروههای منفی خنثی شوند

(زیر نقطه ی ایزوالکتریک ← H^+) کوچکترین ذره ← سینتیک سریع

اولین و بهترین راه برای حل مشکل، رفتن به نقطه ی زیر ایزوالکتریک (بر هم زدن ترمودینامیک (است که این کار با اسید ریختن داخل محیط صورت می گیرد) اسم مواد رنگزای اسیدی رویشان است ← (می خواهیم را به تبدیل کنیم که با اسید ریختن این اتفاق می افتد، البته با اسید ریختن یک اتفاق ناخواسته هم اتفاق می افتد یعنی علاوه بر ترمودینامیک، سینتیک هم تغییر می کند یعنی واکنش رنگرزی و پخش شدن مواد رنگزا خیلی سریع صورت می گیرد ← نایکنواختی دره رنگرزی بوجود می آید

← باید یک ماده ای را اضافه کنیم که در این مرحله فقط سنتیک را تحت تاثیر خود قرار دهد، پس باید یک نمک را مورد استفاده قرار دهیم که خنثی باشد (از اسید و باز قوی تشکیل شده باشد تا تغییر PH ای ندهد)، چون اگر نمک مورد استفاده خنثی نباشد، علاوه بر ترمودینامیک، سینتیک را هم تحت تاثیر خواهد داد.

به لحاظ سینتیکی چون پروتون وزن کمی دارد، سرعت حرکت بیشتری دارد پس راحت تر وارد ماده می شود.

- بالای ایزوالکتریک، پشم منفی است، پایین ایزوالکتریک، پشم مثبت است.
- در پروتون ناسیون گروه های آینه احیاء گروه های کربوکسیل خنثی می شوند شارژ مثبت داریم.

K=

- هر اسیدی توسط pka تعریف می شود (ثابت گسستگی اسید از هم $-\log$ ، اسید مورد استفاده باید pka بیشتر از μ داشته باشد تا زیر ایزوالکتریک برویم مثل اسید نیتریک، اسید سولفوریک، البته از اسید نیتریک استفاده نمی کنیم، چون اکسید کننده قوی است و اسید کلریدریک خیلی گران است پس بهترین اسید، اسید سولفوریک است.

_ اضافه کردن اسید یک مشکل ایجاد می کند: از ماده موقت استفاده می کنیم، پس منفی دارد ولی $Afhaly$ می خواستیم فقط ترمودینامیک تغییر یابد ولی سینتیک نیز تغییر می یابد. هی ف رنگرزی یکنواختی است که ارتباطی با سینتیک دارد. سرعت حمله منفی به مثبت نیز افزایش می یابد و به ظهور رنگرزی است، سپس ماده دومی نیاز است که تغییر سنتیکی بدون تغییر ترمودینامیکی دهد باید الکترولیتی استفاده شود که تغییر در PH ندهد. ذات الکترولیت باشد آب باشد (پس باید نمکی استفاده کنیم که اسید و باز آن قوی باشد).

اسید های قوی در آب کاملاً تیره هستند مثلاً برای اسید سولفوریک در آب داریم .

سوال: چرا رنگری اتفاق می افتد؟

جواب: نباید حتی از لحاظ ترمودینامیکی مسائلی در مواد رنگری باشد که در SO_4^{2-} بار منفی نیست و در ساختار بیرون می اندازد و جای آن می نشیند و علت این مساله آن است که ماده رنگری پیوند قوی تری با پشم (لیف) برقرار می کند (از لحاظ ترمودینامیکی حالت پایدار تری ایجاد می کند). (هر دو، ماده رنگری، بار منفی دارند، اما ماده رنگزا اتصالات قوی تر و بیشتری با پشم برقرار می کند).

- این همان خاصیتی است که به آن تمایل ذاتی در حال تعامل $afhnity$ می گوئیم.
- اتصالاتی که ماده رنگزا با لیف برقرار می کند، از نوع نیروهای واندرواس است.
- مولکول ماده رنگزا، 2 نوع اتصال ایجاد می کند
- سپس به لحاظ ترمودینامیکی همیشه ماده رنگزا جایگزین خواهد شد چون پایدار تر است. ولی از لحاظ سینتیکی، سرعت بیشتر است اهداف رنگری تامین می شود.
- آنچه باید تضمین شود این است که کل فرایند در یک زمان مقعول و منطقی به نام @

سوال: الکترولیت در سیستم ماده رنگزا چه مشکلی ایجاد می کند؟

مشکل از نسبت نخواهد بود چون فلزات قلیایی هیچ گاه رسوب نمی کنند، اما الکترولیت روی حلالیت ماده رنگزا در محیط اثر می گذارد و ($aggregadion$ تجمع ماده رنگزا) اتفاق می افتد ← مواد رنگزا به هم می چسبند.

- تمام قسمت های آبدوست دوست دارند که سرشان داخل آب باشد و تمام قسمت های غیر آبدوست دوست دارند که به هم بچسبند.
- پس یکی از پارامترهای تشدید ($aggregation$ تجمع رنگی) می شود. خود الکترولیت است که این تجمع زندگی می تواند تا حدی ادامه پیدا کند که رسوب اتفاق بیفتد.

- وقتی که می خواهیم یک ماده حل شده در ماده دیگر را جذب کنیم، نمک اضافه می کنیم تا رسوب اتفاق بیفتد، در اینجا در اثر نمک موجود در محلول الکترولیت، رسوب مواد رنگزا اتفاق می افتد (در واقع نمک موجود در الکترولیت به صورت ضد حلال عمل می کند).
- میزان ریختن مواد الکترولیت یک حدی دارد : تا رسوب اتفاق نیفتد.
- میزان ریختن اسید () به اندازه ای است که زیر نقطه ایزوالکتریک قرار بگیریم PH باید بین 2 تا 4 باشد (زیر نقطه ایزوالکتریک)
- Ophimun حد برای ریختن اسید ، OWF 20% است نه 20% وزن محلول
OWF = Over Weight of Fiber
- در رنگرزی غلظت جامد در مایع مفهوم ندارد و غلظت جامد در جامد مهم است، مقدار الکترولیت را بر اساس وزن منسوج می سنجیم یا به عبارت دیگر، غلظت ماده رنگی در منسوج مهم است در محلول.
- به مواد اسیدی خود یکنواخت شونده می گویند :

Acid leveling Dyestuffs یا Equalizing dyeshffs

خواص این ماده رنگزا : (leveling) ذاتا ریزتر، وزن ملکولی پایین و میزان aggnegabun پایینی، @ در واقع محلول های واقعی هستند (True Solvhan) جامد در سیل مداوم حل شده است.

خصوصیات مواد رنگرای ریز:

چون اثر الکترونی کچکتری دارند ← شفاف هستند و چون ریز هستند تجمع رنگی آن کم است. به علاوه نفوذ پذیری آنها زیاد است، اما عیب آنها این است که (Affinily تمایل ذاتی آنه در حال تغلل است).

- یکی دیگر از عوامل که روی تجمع رنگی (Aggre gahon) اثر میگذارد، غلظت است.
- دما می تواند روی کاهش حجم رنگی اثر مثبت بگذارد (.سیستمها تک مولکولی هستند تجمع نداریم، تجمع ها از شروع به شکستن می کنند).

• ثبات رنگی مواد رنگرزی ریز (مثل مواد رنگرزی (Levlling) حداقل در حال تر کم است.

• با شستشو بیرون می آیند.

- برای افزایش ثبات رنگی (به خصوص برای این نوع مواد رنگزا (سنتیک واکنش) عملیات رنگریزی (را کاهش دهیم:

در هر سطح فعال یک توازن بین بخش های چربی دوست و بخش های آب دوست وجود دارد که به این نسبت؛ " HLB " می گویند (Hydrophilic Lypophilic Balance). نسبت آب دوستی به چربی دوستی .

- در بسیاری از شستشو دهنده ها، این پارامتر (یعنی HLB موجود می باشد که نظر به اینکه شستشو دهنده در چه محیطی قرار است عمل کند باید نسبت های مسیر های چربی دوست و آبدوست آن تغییر یابد) یعنی HLB آن عوض شود).

- در مواد رنگزای جود یکنواخت شونده اسیدی، اتصالات مربوط به رم های آبگریز و اتصالات مربوط به رهای آبگریز و مابقی مربوط به قسمت های آبدوست شونده.

- یک دسته از مواد رنگزای اسیدی به دست می آیند به نام:

Acid milling dyeshvffs

- Mulling در پشم به معنی " نمدی شدن " است مواد رنگزای اسیدی Milling در برابر نمدی شدن مقاوم هستند.

- شرایط نمدی شدن :یکسری شرایط مکانیکی + دمای بالا + مواد قلیایی ضعیف مواد رنگزای اسیدی Millin باید نسبت به شرایط بالا شرایط نمدی شدن مقاوم باشند.

- اما به محض آن که (" HLB " سرهای آبدست و سر های آبگریز عوض می شود تجمع اتفاق می افتد و علاوه بر آن به محض آن که آن را داخل آب بریزیم) چون مستحای آبگریز بیشتر شده اند (مطلیت کم می شود، یعنی ماده رنگزای اسیدی Milling به خوبی در آب حل نمی شوند @ کردن الکترولیت به محیط دچار مشکل می شویم.

- در . HLB. توازن مطرح است . یعنی نمی توان مثلا تعداد سر های آبدست را تغییر داد بدون آنکه تغییری در مقدار سرها آبگریز.

- مولکولی که آن فیزیکی (اتصالات مربوط به سر های آبگریز (و آن شیمیایی است) اتصالات مربوط به سر های آبدوست (دارای ویژگی های زیر است:

- ثبات آن بیشتر است البته نه الزاما تمام ثبات های آن، مثلا ثبات شستشویی آن بیشتر می شود، اما ثبات سایشی آن کاهش می یابد (مثلا برای پشم در جوراب و در قالی، ثبا سایشی خیلی مهم است.)

- در مواد رنگرزی اسیدی **Milling** به محض آن که مثلا رم را طولانی تر کردیم شاخه دار کردیم رنگ آن ها کدر می شود.

- میزان الکتروولت قابل استفاده به مقدار زیادی کاهش می یابد دیگر نمک نمی تواند کنترل کننده ی عملیات رنگرزی باشد. پس وقتی درصد ها را به طور 50، 50 کردیم، برای حل مشکلات ایجاد شده، چه باید کرد؟ باید حتما کنترل کننده را تغییر داد (نمک را تغییر داد (مجبوریم که نمک را در نقطه ایزوالکتریک رنگ کرد نه زیر نقطه ایزوالکتریک در اینجا کنترل کننده واکنش (عملیات (، PH خواهد بود). باید رنگرزی در $PH = 5$ صورت گیرد باید از اسیدی اضافه کرد که آن برابر با نقطه ایزوالکتریک باشد دیگر نمی توان از اسید سولفوریک استفاده کرد و باید از اسید های ضعیف مثل اسید فرمیک و یا اسید استیک استفاده کرد که در نتیجه این اسیدها به میزان کامل تجزیه یونی نمی شود. در سری دوم میزان نمک کم است و نترل کننده عملیات رنگرزی PH محیط (یعنی همان الکتروولت است

- حال دوباره « HLB » را تغییر می دهیم به این صورت که اتصالات فیزیکی (آبگریز (و اتصالات شیمیایی (آبدوست (شوند :

که به این مواد رنگزای حاصل **Syper milling acid dyestvffs**: یا **Nevtaral dyeing acid** (**dyestvffs** مواد رنگزای اسیدی خنثی.)

- **Offinity** این مواد رنگزا بیشتر است و محلول های آن ها کاملا کلوئیدی است.

- در اینجا چون قسمت فیزیکی بیشتر شده این سرهای آبگریز چون می خواهند از آب دور شوند هوا را به داخل می کشند. کف ایجاد می شود یکی از مشکلات رنگرزی با این مواد رنگزا آن است که موقع رنگرزی کف ایجاد می شود رنگرزی یکنواخت می شود باید از ضد کف استفاده کرد. مشکل دیگر آن است که چون محلول آنها کاملا کلوئیدی است. باید بالای نقطه ایزوالکتریک قرار بگیریم الکتروولت اصلا نمی تواند اضافه شود. نیاز به ماده ای داریم که

PH = 6-8 را برای ما تضمین کند، البته از طرفی کار کردن در PH = 6-8 هم روی سستیک و هم روی ترمودینامیک واکنش اثر می گذارد.

- مشکلی که از نظر ترمودینامیکی ایجاد می شود آن است که در PH = 6-8 باید یکسری مواد رنگزای روی پشم Θ قرار بگیرند به شکلی که ایجاد می شود (از نظر ترمودینامیکی)،
exhaustion می گویند؛ یعنی رمق کشی ماده تضمین کننده محلول الکترولیت PH توقع دیگری هم داریم و آن این است که این نمک مورد استفاده باید علاوه بر تضمین PH بتواند در نهایت به یک نمک اسیدی تبدیل شود یعنی اسید آن قوی تر از باز آن باشد تا در نهایت نمک به اسید تبدیل شود :
- تمام نمک های آمونیوم در دمای به صورت آمونیاک شسته می شوند، مثلا سولفات آمونیوم یا استات آمونیوم (در دمای) واکنش زیر را انجام می دهند .

Eg 1)

Eg 2)

نمکی که اول کار PH = 6-8 در آخر کار PH اسیدی دارد.

- های مثبت ایجاد شده (توسط اسید های آزاد شده) ، مشکل exhauston را تقریبا حل می کنند .

- اما اگر از مواد بالا (سولفات یا استات آمونیم) استفاده کردیم . اما باز تا یکنواختی در رنگ ایجاد شده چه باید کرد؟

جواب : می توانیم به دو جور یکنواختی مکرر کنیم زمانی که از نمک به عنوان کنترل کننده استفاده می کردیم، در واقع عملیات کنترل یکنواختی را در حمام انجام می دادیم، اما در اینجا نوع یکنواختی فرق می کند :

- در اینجا از یکسری شستشو دهنده کایتونی استفاده می کنیم، چون دمای این شستشو دهنده ها با دمای مود رنگزا حالت سازگار داشته تجمع رنگی را کاهش می دهند و با به تعویق انداختن عملیات رنگرزی یکنواختی را افزایش می دهند.

- البته « HLB » این شستشو دهنده ها باید به طور دقیق انتخاب شود یعنی از هر شستشودهنده ای نمی توان استفاده کرد.

- زمانی که ماده رنگزای اول را به مواد رنگزای اسیدی milling تبدیل کردیم، دو تا بحران به وجود آمد (1: کنترل PH و 2) محدودیت در اضافه کردن الکترولیت.
- زمانی که ماده رنگزای دوم (milling) را به supermilling تبدیل کردیم، سه بحران (مشکل) ایجاد شد:
- 1) مشکل در رمق کشی (2) exhaustion) باید از ضد کف استفاده کرد (3) نیاز به مواد کنترل کننده (کننده) کند کننده (بوجود آمد که در نتیجه باید از شستشو دهنده های کاتیونی استفاده کرد. - کنترل حرارت:
- در مورد Acid leveling، یک دمای شروع رنگزای داریم، چون واسط رنگزای آب است.
- نهایتاً به دمای جوشش آب می رسیم.
- پس در بحث دما (حرارت)، دمای شروع و شیب حرارتی تا رسیدن به نقطه جوش اهمیت دارد.
- اینکه در چه دمایی هم شروع به کار می کنیم بسیار مهم است چون چیزی وجود دارد به نام دمای maximum affinity، یعنی وقتی کالا را در دمای قرار می دهیم و تمام مواد رنگزای روی کالا قرار می گیرد. اگر این کالای رنگ شده را در دمای بالاتری قرار دهیم، مثلاً میبینیم که مواد رنگزای از روی کالا پریده به داخل محیط می رود و) مثلاً آب محیط رنگی می شود).
- برای مواد رنگزای (A. L. D) یا همان Aud Levelling Dyestvffs دمای maximum affinity بین 60 تا 60 است یعنی در این محدوده ی دمایی، تمام مواد رنگزای، ALD که ریز مولکول هستند. دوست دارند روی کالا قرار بگیرند نه در آب.
- زمانی که چند ماده رنگزای مختلف را با هم مخلوط می کنیم باید توجه کنیم که دمای maximum affinity آنها نزدیک به هم باشد وگرنه یکی از مواد روی دیگری قرار می گیرد و مثلاً به همین علت است که مواد رنگزای milling را نمی

توان با leveling مخلط کرد چون از طرفی قید رنگری آنه با هم فرق می کند و از طرف دیگر، دمای maximum affinity آنها با هم فرق می کند.

- مواد رنگزایی که با هم استفاده می شوند باید از لحاظ ترمو دینامیکی و سینتیکی باید یکسان باشد (compatible) یا سازگار باشند.

- مواد رنگزای Levelling ، خود یکنواخت شونده هستند، پس در دمای هم یکنواخت شونده هستند، پس می توانیم برای آنها، در این دما، رنگری را شروع کنیم .اما برای دو دسته دیگر یعنی milling ها و svpr milling ها (چون یکنواخت شونده نیستند) نمی توان عملیات رنگری را انجام زمان در

مرحله جوش طولانی است،

چون مواد) ALD خود یکنواخت شونده)

می توانند در نقطه جوش جابه جا شوند بعد از این زمان مواد

(از روی لیف داخل حمام روند بر عکس (رنگزا را اضافه می کنیم

برای اینکه مواد رنگزا روی لیف قرار بگیرند زمان این مرحله) مرحله ی جوش (طولانی است) به این دوره زمان درمان می گویند) .

برای مواد رنگزا: milling

چون این مواد رنگزا خود یک نواخت شونده نیستند ← باید دمای شروع رنگری برای آنها باید زیر دمای maximum affinity باشد ← دمای شروع برای این مواد رنگزا است

- چون برای مواد رنگزای milling قبل از اضافه کردن مواد باید کل کالا روی نقطه ایزوالکتریک با پشم ← اگر PH ختشی 5 درجه اشتباه شود ← تا یکنوختی ایجاد شود ← اول خیلی مهم است.

- رنگری با مواد رنگزای milling در مقایسه با مواد رنگزای A . L . D ، دوره پیشگیری بیشتر است و دوره درمان) بعد از نقطه جوش (ندارد یعنی اگر در

دوره پیشگیری از یکنواختی جلوگیری نکرده باشیم، دیگر بعد از آن (یعنی از نقطه جوش به بعد)، امان درمان و جبران نایکنواختی وجود ندارد .

- به محدوده بین (در شکل)، محدوده ی بحران می گویند که بیشتر زمان پیشگیری صرف این محدوده ی دمایی می شود که در محدوده aggregation (تجمع ها) می شکنند.
- از و از را می توان سریعتر طی کرد.

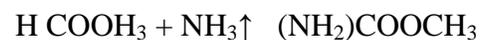
برای مواد رنگزای: super milling

در اینجا بحران PH وجود ندارد درجه حرارت شروع هم است چون باید زیر (maximum affinity یعنی زیر باشند) که یا بیشتر هم هست.

Super milling (A.S.M)

در این محدوده، برای مواد رنگزای A.S.M چون باید ابتدا نمکهای آمونیوم شکسته شوند و بعد رmq کشی نهایی صورت گیرد .

15-30 دقیقه از این زمان (45-60 min) برای رسیدن به تعادل است و بقیه ی آن صرف عملیات زیر می شود :



-پشم ← پشم پروتونه می شود و H^+ ها منفی ها را با خود می برند

← پس نیاز به زمانی است که نمکهای آمونیوم شکسته شوند، بعد H ها بعد از گذشتن از منطقه ی بحران (بعد از 100C شکسته می شوند و به پشم که - است حمله کرده و آن را پروتوم می کنند و در مرحله ی آخر هم رmq کشی نهایی صورت گیرد .

-هرکدام از سه ماده ی رنگزای A.S.M , A.M.D . A.L.D ویژگیهای برای خود دارند .

*رنگزای با A.L.D ، شفاف ترین حالت در مقایسه با دو تای دیگر را حاصل می کند، اما کمترین ثبات حاصل می شود و رنگزای با A.S.M ، کدرترین حالت را در مقایسه با دو تای دیگر حاصل می کند، اما بیشترین ثبات را دارد و A.M.D حد واسط این دو ماده ی رنگزا را دارد .

*فرق لیف، نخ و پارچه (از یک جنس (فقط در تراکم آنها) میزان نفوذ مثلاً مواد رنگزا به داخل هر یک (است). مثلاً در لیف، ساختار باز است، نخ نسبت به لیف تراکم بیشتری دارد و پارچه از دو تای دیگر تراکم بیشتری دارد هر چه تراکم ← نفوذ پذیری ← ↓ هر چه تراکم بالاتر باشد.

← برای رنگرزی الیاف ثبات A.L.D کمتر است = مناسب نیست.

A.S.M* برای رنگرزی تراکم کم، مناسب است

*پس A.S.M برای رنگرزی الیاف مناسب هستند چون حداکثر ثبات شستشویی را دارند.

*برای جوراب یک حد- Optimum (ثبات شستشویی و سایشی را می خواهیم که ثبات شستشویی مربوط به اتصالات، فیزیکی است و ثبت سایشی مربوط به اتصالات شیمیایی است که این در اتصالات در مقابل هم هستند ← برای داشتن یک حد Optimum از هر دو ثبات شستشویی و سایشی، نباید یکی از اتصالات دارای درصد خیلی بالاتری نسبت به دیگری باشد ← باید هر دو در یک حد متوسط باشند ← رنگرزی با A.M.D برای جوراب مناسب است.

(20% , 80%) ALD اتصالات الکترواستاتیک) شیمیایی

A.M.D (50% , 50%)

A.S.M (50% , 80%)

-اتصالات فیزیکی و شیمیایی :

*نیروهای فیزیکی ضعیف ترین نیروهایی هستند که می توانند دو چیز را به هم متصل کنند و نیروهای شیمیایی قوی هستند) در بین اتصالات شیمیایی، نیروهای کووالانس قوی ترین است)

*برای افزایش ثبات شستشویی، درصدهای در اتصال اکتر و استاتیک) الکترووالانس (و نیروهای فیزیکی را به صورت زیر تغییر دارند و سه ماده ی رنگزای A.S.M , A.M.D , A.L.D حاصل شدند، برای افزایش ثبات شستشویی با این دو نوع اتصال دیگر بالاتر از حد مربوط به مواد A.S.M نمی شد رفت ← به این نتیجه رسیدیم که باید نوع اتصال را عوض کنیم تا با داشتن اتصالات ذاتاً قوی تر به ثبات شستشویی بالاتر می بریم.

← در مرحله ی بعد از اتصال کثوردینانس استفاده شد.

مواد رنگزای دندان ای (Mordant dyestvffs)

*مواد رنگزای دندانه ای، اصطلاحاً پلی ژنتیک هستند که به آنها مواد رنگزای کروی هم می گویند، چون به استثنای چند تای آنها که از Ni نیکل (و Co کبالت (برای ایجاد دندانه استفاده می شود در بقیه از Cr کروم) برای ایجاد دندانه استفاده می شود) به خصوص در صنعت (

*مواد رنگزای پلی ژنتیک ← یعنی مواد رنگزایی که با همان ساختار خود و فقط با تغییر فلزی که ایجاد دندانه می کند، رنگهای مختلفی را می توانند ایجاد کنند .

*برای هر اتصال نیاز به دو الکترون داریم که مثلاً در اتصال کووالانس، هر اتم یک الکترون به اشتراک می گذارد، اما در اتصال کئوردینانس، یکی از اتمها، دو الکترون به اشتراک می گذارد و اتم دیگری الکترونی به اشتراک نمی گذارد) یعنی یک اتم، هر دو الکترونی را تامین می کند .

*فلزات به خصوص فلزات انتقالی قادر به ایجاد کمپلکس هستند، یعنی بتوانند اتصالات عجیب ، غریب یا همان اتصالات کئوردینانس ایجاد کنند .فلزات انتقالی مثل : کبالت نیکل ، کروم ، واناریوم ، Al , Cu و ... که هر یک در ظرفیت های مختلف خود ایجاد رنگهای مختلف می کنند) یعنی تمام این فلزات انتقالی ذاتاً رنگی هستند و دارای ظرفیت های مختلف هستند(، مثلاً Fe^{2+} ایجاد و رنگ سبز و Fe^{3+} ایجاد رنگ قرمز می کنند .

← منظور از دندانه در مواد رنگزای دندانه ای همان فلزات انتقالی است و mordant به معنی گاز گرفتن است .

← ماده ی رنگزا و کالا، هر یک می توانند جفت الکترون خود را به فلز بدهند، ظاهراً می توان هر فازی را در این جایگاه قرار داد، اما به صورت صنعتی فقط از فلز Cr استفاده می شود چون (- optimum cr (ثبات شستشویی و نوری را حاصل می کند .

در صنعت معمولاً این فلز، Cr است

*چیزی وجود دارد به نام، عدد کئوردیناسیون، یا « والانس » که منظور همان ظرفیت های مختلف یک فلزات است که مقدار آن برای هر فاز یک max دارد و به مفهوم آن است که هر فلز تا چند جفت الکترون می تواند بپذیرد .

*تمام فلزات انتقالی دارای اوربیتال 3d هستند .

*بعضی از ترکیبات کروم مثل $K_2Cr_2O_7$ ($2K^+$, $Cr_2O_7^{2-}$) معمول نیستند، چون همواره معمولاً (به فلزات به صورت ترکیبات + نگاه می کنیم که در اینجا Cr دارای بار منفی شده است، مثلاً در همین ترکیب، عدد کئوردیناسیون Cr، برابر با 6 است

← ترکیبی مثل $K_2Cr_2O_7$ که در آن عدد کئوردیناسیون کروم 6 است (یک ترکیب غیر عادی) کمپلکس است.



*در ترکیب Cr_2O_3 عدد کئوردیناسیون Cr، III است). یعنی ظرفیت کروم در اینجا (+3) است.

*بالاترین عدد کئوردیناسیون کروم، 6 است.

*حتی ترکیب CrO هم وجود دارد که در آن عدد کئوردیناسیون کروم برابر با 2 است. اما همه ی عددهای کئوردیناسیون موجود برای یک فلز پایدار نیستند.

*در ترکیب کرومات (CrO_4) عدد کئوردیناسیون کروم برابر با 6 است.

*عدد های کئوردیناسیون II, III, VI برای کروم (Cr) پایدار هستند که عدد 6 بالاترین برای کروم است ← ماکزیمم الکترونیایی که کروم می تواند بپذیرد 6 تا است.

*وقتی مثلاً می گوئیم که عدد کئوردیناسیون کروم 6 است یعنی Cr یک ترکیبی را تشکیل داده مثل $(Cr_2O_7)^{2-}$ که این ترکیب خیلی پایدار است چون دور Cr ها را 7 تا الکترون گرفته است و دیگر این کروم وارد واکنش نمی شود، پس بین عدد کئوردیناسیون II, III برای کروم باید ببینیم که کدامیک برای استفاده در رنگرزی مناسب هستند. ترکیباتی مثل Cr_2O_3 , CrO کمپلکس نیستند $(Cr_2O_7)^{2-}$ چون $(Cr_2O_7)^{2-}$ کمپلکس بود (و در این ترکیبات Cr با ظرفیتهای) به ترتیب III, II (ظاهر می شوند، در نتیجه مثلاً برای رنگرزی پشم با مواد رنگزایی که داخل آن کروم است چون ذرات کروم به صورت دانه های کوچک با بار مثبت هستند باید پشم را خیلی منفی کرد) چون بر خلاف مواد رنگزای اسیدی که مفهوم affinity در آنها مطرح بود، در اینجا، این مفهوم وجود ندارد، اما اگر پشم را خیلی منفی کنیم، به پشم آسیب رسانده می شود.

*مزیت عددهای کئوردیناسیون آن است که می توانند به هم تبدیل شوند، مثلاً می توانی Cr^{3+} را به Cr^{6+} تبدیل کنیم بر عکس که به این واکنشها، واکنشهای اکسیداسیون احیا می گویند

← برای حل مشکل :

فلز را بعد از رسیدن به پشم، مجبور می کنیم که احیا شود. یون منفی برای روش روی پشم مشکلی ندارد، مثل ماده ی رنگزا که منفی است اما باید کاری کنیم که در داخل منافذ پشم Cr^{4+} به Cr^{3+} که تبدیل شود (مثلاً با اکسید Cr^{6+} به Cr^{3+} برسائیم (به هر حال باید Cr^{3+} را تولید کنیم اما باز هم مشکلات دیگری بوجود می آید .

*به تمام فلزات انتقالی، فلزات سنگین می گویند که برای انسان ها مضر هستند، حتی در مقیاس یک در یک میلیارد هم برای انسان مضر هستند .

← برای رنگرزی با ترکیبات کروم چند مشکل وجود دارد،

- ذرات کروم گرد و کوچک هستند .
- فلزات انتقالی ذاتاً سنگین هستند ← به سختی حرکت می کنند .

← زمان زیادی برای رنگرزی لازم است .

← برای رنگرزی با مواد رنگزای دندانها ای لازم است .

1- اول کروم ← (Bottom chrome) یعنی اول دندانها را می دهیم (یعنی اول فلز را روی کالا می بریم (و بعد رنگرزی با ماده ی رنگزا را انجام می دهیم .

2- متاکروم ← (Meta chrome) یعنی رنگرزی با ماده ی رنگزا و بردن فلز روی کالا، همزمان صورت می گیرد . (همزمان با هم)

3- بعد کروم ← (after chrome) اول رنگرزی با ماده ی رنگزا می کنیم و بعد دندانها می دهیم (بعد فلز را وارد کار می کنیم)

فرض کنید در پشم تعداد مثبت ها بر منفی ها غالب است ← پشم ذاتاً مثبت می شود .

← پشم مثبت مثلاً با ترکیب $Cr_2O_7^{2-}$ می تواند یک اتصال الکترووالانس برقرار کند که البته این اتصال در اینجا برای ما مطلوب نیست و ما دنبال اتصال کئوردینانس هستیم، پس برای رسیدن به این اتصالات باید به سیستم، احیا کننده اضافه می کنیم

اگر نگاه خوش بین داشته باشیم ممکن است بگوییم که در پشم ممکن است چیزهایی وجود داشته باشند که در نتیجه نیاز به اضافه کردن احیاء کننده به سیستم نداشته باشیم :

همانطور که گفتیم در پشم یکسری اتصالات عرضی به نام «سیستین» وجود دارد :

*نتیجه ی حاصل به نفع ماست

اما همواره در این واکنشهای اکسیداسیون - احیاء یک مقدار قلیا حاصل می شود که این قلیا برای ما مطلوب نیستند .

دو شکل ایجاد شد :

• (OH⁻ قلیا) تولید شد

• Cr³⁺ در کنار NH₃⁺ موجود در پشم، ایجاد تجمع بار + می کنند .

*اگر باز هم خوش بین نگاه کنیم، OH⁻ های تولید شده می توانند با H⁺ های گروههای COOH موجود در پشم واکنش دهند و COO⁻ حاصل شود که در نتیجه OH⁻ های قلیایی که در ظاهر مشکل زا بودند به ما کمک می کنند ← وقتی گروههای COO⁻ حاصل شدند، حالا Cr³⁺ ها می توانند با آنها اتصال برقرار کنند ← یک اتصال الکترووالانس برقرار می شود :

به کمپلکس های حلقوی، (Chelate کیلیت (می گویند، به معنای پنجه ی خرچنگ، یعنی کمپلکس های حلقوی خیلی قوی ترند از کمپلکس های غیر حلقوی، یعنی شکسته شدن آنها خیلی سخت تر است .

Chelate که خیلی قوی و پایدار است یک حلقه چهار عضوی ایجاد شد که

اتصال کنوردینانس داخل این حلقه است

← اولین هدف) برقراری اتصال کنوردینانس بین کالا و فلز (برقرار شد

پله ی بعد برقراری رابطه بین کالا و فلز با ماده ی رنگزاست .

-دندان‌دانه دادن خود می‌تواند به سه صورت انجام شود :

1- شیرین کروم Sweet chrome چون اسید آن کم است و ترش نیست

2- ترش کروم sour chrome

3- احیاء کروم reduced chrome :

اگر نگاه خویش بینانه داشته باشیم - روش شیرین کروم بهتری روش است، اما اگر کمی بدبین باشیم و بگوییم که قلیا برای سیستم پشم مناسب نیست - اسید آن را بیشتر می‌کنیم می‌شود ترش کروم. و اگر کاملاً بدبین باشیم، روش احیاء کروم بهترین روش است.

*البته روش ترش کروم (چون تقریباً معلوم نیست که بهترین روش است یا بدترین (کنار گذاشته شده است).

*در روش احیا کروم چون در حمام اکسید کننده هم از قبل وجود دارد، دو مشکل وجود دارد :

1- آیا می‌توان تضمین کرد که احیاء کننده و اکسید کننده همراه با هم مشکل ایجاد نکنند؟

بله برای تضمین باید بی‌کرومات (اکسید کننده) را دو یا چند برابر احیاء کننده (نسبت به سایر روشها) ریخت.

2- در محیط هم‌احیا کننده، هم اکسید کننده و هم اسید می‌ریزیم، اشکالی ندارد که این همه ماده‌ی اضافه می‌ریزیم؟

*خود دندان‌دانه دادن زمانی معادل یک رنگ‌رزی یا بیشتر زمان می‌برد و خود عملیات رنگ‌رزی هم جداگانه زمان می‌برد ← در این روشها زمان طولانی است (با وجود آنکه در آخر به هدف نسبتاً مطلوبی می‌رسیم، اما به هر از نظر اقتصادی صرفه‌ی کمتری دارد).

بین روشهای رنگ‌رزی با دندان‌دانه کردن، روش اول یعنی ابتدا دندان‌دانه بعد رنگ‌رزی، یک روش دو حمامه است و همواره دندان‌دانه مازاد بر نیاز اضافه می‌شود، چون نمی‌دانیم که در مرحله‌ی بعد چقدر ماده‌ی رنگزا می‌خواهیم اضافه کنیم ← صرفه‌ی اقتصادی ندارد.

در روش 2 دندان و مواد رنگزا همزمان، چون فقط بعضی از مواد رنگزا می توانند اضافه شوند و از طرفی باید در این روش بالای نقطه ی ایزوالکترویک باشیم (که در نتیجه باید در جایی رمق کشی نهایی را درست کرد)، این روش محدودیت دارد، با وجود آنکه رنگریزی یک حمامه است و از نظر اقتصادی به صرفه می باشد .

در روش 3 رنگریزی سپس دانه (رنگریزی milling) مشروط بر آنکه رمق کشی کامل باشد در، این روش می تواند رنگریزی یک حمامه باشد و از طرفی چون می دانیم که چقدر ماده ی رنگزا (مثلاً چند مولکول ماده ی رنگزا (روی کالا است ← به همان میزان دندان می دهیم) به همان میزان کروم اضافه می کنیم ← (پساب کروم وجود نخواهد داشت و از نظر حفاظت محیط زیست کمک خواهد کرد ← روش after chrome امروزه در دنیا طرفدار بیشتری دارد .

* دو مشکلی کل مواد رنگزای دندان ای دارد و ان این است که :

1- آب ورودی آنها که این آب حاوی املاح شامل آهن مس و فلزات دیگر است و وقتی که مثلاً می خواهیم با کروم دندان بدهیم ← در آب آهن و مس و ... هم وجود دارد که آهن باعث کدر شدن رنگ می شود و مس ثبات شستشوی پایینی دارد ← مخلوطی از فلزات رنگین خواهیم داشت ← آب مصرفی علاوه بر آنکه مانند سایر روشهای رنگریزی باید سختی گیری شود (باید فلزات آن جدا شود باید دی یونیزه هم شود)

2- کروم نباید در آب خروجی موجود باشد (که مثلاً در روش (after chrome) 3 تقریباً مشکل آب خروجی را حل می کند اما هنوز مشکل آب ورودی وجود دارد .

* مشکلی که روش (after chrome) 3 دارد آن است که تا آخرین لحظه، رنگ کالای رنگ شده با این روش کاملاً مشخص نیست چون مرتباً در حین رنگریزی ، رنگ کالا تغییر می کند و تا پایان یافتن واکنشها، رنگ نهایی مشخص نیست ← مشکل رنگ همانندی خواهیم داشت .

ادامه مکانیسم از صفحه ی 44 جزوه

حال می خواهیم یک ماده ی رنگزا طراحی کنیم که بتواند با chelate بدست آمده واکنش دهد که در نتیجه ی آن، کروم به بالاترین عدد کنوردینانس خود برسد .

- اگر سیستم ماده ی رنگزا آزویی باشد :
- چون تمام OH های آلی، اسیدی هستند (می توانند پروتون بدهند ← (خواهیم داشت .

که باز هم Cr یک ظرفیت دیگر برای پذیرفتن یک حفت الکترون دیگر دارد که در نتیجه ی اتصال کنوردیناس بین N باند دو گانه با Cr برقرار می شود که اینکه کدامیک از نیتروژن ها این اتصال را با کروم برقرار می کند، بر می گردد. به اینکه کدامیک از نیتروژن ها قدرت بیشتر دارن الکترون دارند که این قدرت بستگی به گروههای اطراف هر یک دارند). گروههای موجود بر روی حلقه های بنزنی متصل به هر یک .

← طبق شکل Cr وسط سه حلقه ی ، عضوی ، 4 عضوی و 5 عضوی گیر افتاده ← کمپلکس موجود بسیار پایدار می شود) که حلقه ی 6 عضوی پایدارتر است از 5 عضوی و حلقه ی 5 عضوی پایدارتر است از حلقه ی 4 عضوی (

اما چون از کروموفور ماده ی رنگزا (b) شکل صفحه ی قبل (الکترون گرفته می شود) از نیتروژن گروه ازو ← تغییر رنگ درباره ی رنگزا بوجود می آید و یک شیفت با تو کرومیک خواهیم داشت که البته برای بوجود آمدن این شیفت رنگی، حتماً لازم نیست که ماده ی رنگزا ازو باشد و در مورد مواد رنگزای آنتراکتیونی هم همین اتفاق می افتد و همین که از کورموفور ماده ی رنگزا یک جفت الکترون گرفته شود. این شیفت با تو کرومیک بوجود خواهد آمد .

*از طرفی با بوجود آمدن کمپلکس صفحه ی قبل، دیگر مثلاً گروه COO^- - مربوط به Chelate امکان جدا شدن نخواهند داشت .

*کمپلکس ایجاد شده با Cr علاوه برداشتن ثبات شستشوی بالا، ثبات نوری بالایی هم دارد). در نتیجه علت آنکه از فلزی (Cr با این همه مشکلات (استفاده می کنیم آن است که علاوه بر ثبات شستشویی، ثبات نوری بسیار مناسبی هم دارد چون وارد واکنش شدن این کمپلکس) شامل سه حلقه ی 6 و 5 و 4 عضوی (مثلاً با اکسیژن هوا تقریباً امکان پذیر نیست ← این ساختار خیلی به سختی شکسته می شود ← ثبات نوری بالا می رود).

*اما چون رنگرزی با Cr، تقریباً گران تمام می شود (I) و حفاظت از محیط زیست برای آنها شکل است (II)، تقریباً به صرفه نیست) هم از نظر اقتصادی و هم از نظر حفاظت از محیط زیست (

← به طور کلی رنگرزی دندانها ای، مثلاً به دلیل آنکه آب باید دی یونیزه شود) فرآورش شود (و به خاطر عدم صرفه های اقتصادی و حفاظتی، تقریباً طرفدار زیادی ندارد .

(به علاوه مشکلات بالا، واکنشها هم پیچیده هستند ← کنترل ها هم پیچیده هستند، همچنین مشکل رنگ همانندی هم وجود دارد چون اگر اشتباه عمل کنیم، جبران آن بسیار مشکل است چون شکستن اتصالات کئوردیناس) در کمپلکس پایدار حاصل شده (بسیار سخت است).

*اما اگر این نوع رنگری خوب انجام شود، نتیجه بسیار خوب و مطلوب خواهد بود (به خصوص از نظر ثبات شستشویی و ثبات نوری)

رنگرز، در این نوع رنگری (رنگری دندانان ای (کمتر خواهد شد .

← تولید کننده ی مواد رنگزا، مثلاً ماده ی رنگزای آزویی رامی دهد که روی ان کروم سوار شده است .که در نتیجه دیگر تغییر رنگ هم ایجاد نمی شود، چون این تغییر رنگ روی خود ماده ی رنگزا (در نتیجه ی اتصال کئوردینانس N با Cr ایجاد شده و از طرفی هم رنگرز ، به جای آب از حلال استفاده می کند) چون تقطیر آب به دلیل بالا بودن نقطه ی (- Heat (آن مشکل و غیر اقتصادی است) در مقایسه با حلالها)

*امروزه اکثر مواد رنگزا به صورت خمیر، ارائه می شوند که برای دسپترسیون آنها، فقط به یک- mixer (ساده نیاز خواهد بود). برعکس حالت خشک ()

(تولید کننده ی ماده ی رنگزا، ماده ی رنگزا را این گونه تحویل رنگرز می دهد).

← آب در سیستم صنعتی به طور کلی مشکل زاست (به خصوص از نظر اقتصادی و صرع)

*به علاوه وقتی تولید کننده ی ماده ی رنگزا، ماده ی رنگزا را به همراه دندانان به رنگرز می دهد ← دو شکل آب ورودی و خروجی حل می شود .

1- چون در آب ورودی هر گونه فلز دیگری هم باشد دیگر نمی تواند با ماده ی رنگزا دندانان برقرار کند چون کروم از قبل با ماده ی رنگزا دندانان تشکیل داده است .

2- چون در آب خروجی هم دیگر کروم اضافی وجود نخواهد داشت .

← به این گونه مواد رنگزا، مواد رنگزای « قبلاً فلزی شده (Pre-metalized) » و یا مواد رنگزای کمپلکس (Complex) می گویند

-چون از قبل اتصال کنوردینانس برقرار شده به آن کمپلکس هم می گویند که این کمپلکس می تواند به دو صورت ارائه داده شود :

1 (I) به (1: 1) برای هر یون فلز، یک مولکول ماده ی رنگزا وجود دارد .

2 (II) به (2: 1) برای هر یون فلز دو مولکول ماده ی رنگزا وجود دارد .

(I) کمپلکس های 1 به 1:

*چنین ساختاری ذاتاً مثبت است ← در آب حل نمی شود که اگر یک SO_3^- بگذاریم ، که این ماده ی زنگزانی می تواند هر کورموزومی باشد .

شارژ آن خنثی می شود و اگر تعداد بیشتری SO_3^- بگذاریم ← شارژ آن منفی می شود و از طرفی با قرار دادن SO_3^- روی این ساختار، این ساختار در آب حل خواهد شد - این کمپلکس می تواند دارای شارژ مثبت، خنثی و یا منفی باشد .

یک orange II (با یک) اورتوهیدروکسی سرفافونیک اسید)

(- OH) (اضافی با وزن مولکولی کم) کوچک)

←به نظر می رسد که می توان با استفاده از روش Acid milling ها رنگزایی کرد) به خاطر ساختار کوچک (اما می بینی که رنگزایی ایجاد کاملاً یکنواخت می شود: در حالی که وقتی با روشهای Acid milling , super milling رنگزایی می کنیم می بینیم که کاملاً نایکنواختی می شود، پس مشکل و تفاوت در چیست؟

جواب :چون مکانیسم این ها با آن چه که ما فکر می کنیم خیلی متفاوت است .چون در روش قبل اسید سولفوریک که اضافه می کردیم) برای نقش ترمودینامیکی آن (نقش سینتیکی هم ایفا می کرد که باعث تند شدن واکنش می شد که تند شدن رنگزایی ضد یکنواختی است پس اینجا اسید موجود چون باعث یکنواختی شده پس باعث کند شدن رنگزایی شده پس مکانیسم کاملاً متفاوت با روش قبلی بوده است) با روشهای مثل Acid milling ها)

حالتهای ممکن برای واکنش در صورت اضافه کردن اسید :

1- فرض کنید که در محیط اسید (H^+) ریخته ایم ← کالا (پشم مثبت می شود و در نتیجه امکان واکنش آن با در وجود خواهد داشت .

در حالت اول واکنش با ماده ی رنگزا (با ریختن اسید (تشدید می شود .

2- اگر باز هم اتصالات مثل حالت 1 از نوع الکترواستاتیک باشد، اما فقط گروههای COO^- وجود داشته باشد .

با ریختن H^+ اسید دیگر COO^- ها به $COOH$ تبدیل شد $Cr^+-D-SO_3^-$

واکنش با ماده ی رنگزا با ریختن اسید کم می شود

3- در این حالت ، اتصالات فیزیکی است ← با ریختن اسید، H^+ ها تاثیر روی واکنش نمی گذارند .

4- اگر حالت اتصالات آمینو (Amino) وجود داشته باشد :

4- اگر حالت اتصالات آمینو (Amino) وجود داشته باشد :

*ایمینوها (NH)ها (بازهای ضعیف تری نسبت به آمینوها NH_2)ها (هستند ← ایمینوها، اسید بیشتری برای پروتونه شدن می خواهند .

← در حالت اتصالات 4 و 5 ، وقتی اسید اضافه می شود، این H^+ ها باعث پروتونه شدن گروههای NH_2 , NH می شوند - فلز باید بیاید و خود را جایگزین H^+ در گروههای کنند چون Cr^+ نسبت به H^+ الکتروپوزیتیوتر است و ترکیب حاصل با آن پایدارتر است که این عمل (جایگزینی Cr^+ به جای H^+ و شکسته شدن پیوند H^+ با گروههای ایمینو یا آمینو (نیاز به زمان خواهد داشت ← سینیک واکنش کندتر خواهد بود .

*از طرفی برای آنکه گروههای ایمینو) بازهای ضعیف (هم بتوانند پروتونه شوند، باید روی (-PH 2 (کارکرد) اسیدی خیلی قوی (که اگر کمی بالاتر از-) Ph 2 (کار کنیم - رنگرزی نایکنواخت می شود و اگر کمی پایتتر از (-2Ph (کار کنیم -پشم صدمه می بیند -کنترل ها خیلی سخت می باشد .

← برای کمپلکس های (1 : 1) هیچ چیزی به جز اسید نمی خواهیم و فقط کنترل pH برای آن ها بسیار مشکل است . همچنین ورودی و خروجی آنها مشکلی ندارد، یک حمامه است و کمپلکس های ان گرانتر است اما رنگرز ترجیح می دهد که به جای آنکه خودش دنداندهد و سایر مشکلات را حل کند . از این کمپلکس ها استفاده کند .

-2 کمپلکس های (2 : 1) به (1 در اینجا برای هر یون فلزی دو مولکول ماده ی رنگزا داریم که در این کمپلکس ها شارژ ، ذاتاً - است 4) تا منفی داریم و 3 تا مثبت)

اتصال چهارم (اکسیژن چهارم با کروم (حتماً کنوردینانس است که البته چون نمی توان مشخص کرد که مربوطه به کدام اکسیژن است

← کمپلکس 1 : 2 نسبت به 1 : 1 همواره منفی است از طرفی کروم ان کاملاً ارضاء است و در نتیجه دیگر این کروم نمی تواند با کالا بر خلاف کمپلکس قبلی اتصال کنوردینانس برقرار کند ← یک مشکل اساسی در طراحی خواهیم داشت چون اتصالات این کمپلکس ها) که تقریباً مولکولهای آنها بزرگ است .(با کالا یا از نوع الکترو والانس خواهد بود و یا فیزیکی .از طرفی این ترکیب در آب حل نمی شود که یکی از راههای حل این مشکل ، اضافه کردن گروههای روی ترکیب است که این گروههای باعث پایین آوردن ثبات) مثل ثبات شستشویی می شود، پس راه بهتر برای حل کردن این کمپلکس در آب، ایجاد ، اتصالات) پیوندهای (هیدروژنی است یعنی اگر ابتدا کمپلکس را سولفونه کنیم) که این کار به راحتی صورت می گیرد (و بعد ترکیب حاصل را با یک قلیا مثل NH_3 واکنش دهیم ← یکسری اتصالات هیدروژنی خواهیم داشت :

آب می تواند خودش به خودش، از طریق اتصال هیدروژنی بچسبد) آب در خود آب به صورت « کلاستر » زندگی می کند یعنی تکه های بزرگ و کوچک به هم چسبیده که مثلاً این کلاسترها می توانند آن قدر بزرگ شوند) از ریز تا درشت داشته باشیم که از 400m تا 700nm را منتشر کنند و در نتیجه در آسمان را بر سفید تشکیل شود .)

← کمپلکس های 1 : 2 نسبت به 1 : 1 به خاطر داشتن ذات منفی) ذات آنیونی (خیلی مناسب تر هستند و از آنجا که این کمپلکس ها خیلی بزرگ هستند و اتصالات فیزیکی و الکترووالانسی موارد حدس می زینم که باید

مثل Super milling ها رنگ کنیم و کجا از کمپلکس های 1 : 2 ؟ می گویم که هر دو ثبات شستشویی تقریباً یکسان دارند، اما با کمپلکس های 2 به اثبات نوری بیشتر و بهتری حاصل می شود

*اگر پرسیدند که کجا Acid milling ها را استفاده می کنیم و کجا از کمپلکس های 1 : 1 ؟

اتصال کووالانس بیشترین ثبات شستشو را می دهند. این اتصال با مواد رنگزای راکتیو (reactive) یا همان واکنشی ایجاد می شود این مواد در رنگرزی پنبه اهمیت فوق العاده ای دارند. این مواد به خاطر حساسیت بالایی که وجود داشت در سال 1956 به بازار آمدند چون در حین واکنش شیمیایی ممکن است به کالا صدمه بزند .

تولید برخی رنگها چه در طبیعت و چه در سنتز مشکل است، مثلاً آبی، سبز و ... مخصوصاً آبی و سبز شفاف) گل آبی یا سبز نداریم)

*گنبد مسجدها را آبی فیروزه ای می کنند یعنی هادات طلا، گنبدها یا طلایی اند یا آبی .

بالاترین ثبات شستشویی - کووالانس

افزایش	کتوردینانس
ثبات	اتصال الکترووالانس
شستشویی	اتصال والانس
	نیروهای فیزیکی

*سبز را با ترکیب ایجاد می کنیم اما بر تک رنگ نداریم چون باید هم بلند را جذب کند هم کوتاه را و وسط را جذب نکند .

اما داستان ایجاد از همین جا بود می خواستند ماده ی رنگزای سبز بسازند .

جذب کننده h کوتاه پل شکننده کانجوگیشن جذب کننده طول موج بلند موالکول دانی

پل نباید بگذارد که کانجوگیشن (canjugation) ادامه پیدا کند چون اگر یکی شود شیفت با تو کروم داریم و زرد می شود .

*آبی را هم بشر ساخته است. فنالوسیانین مس که بهترین R- است که بشر ساخته است ترکیب آن شبیه هموگلوبین (R) و کلروفیل (G) است، اما طبیعت آبی اش را نساخته بود اما بشر ساخت. پلی که آنها پیشنهاد دادند کلوروسیانوری بود.

تری کلورتری آزین Trichloro Triazine

سیانوریک کلراید Cyanuric Chloride

این ماده فوق العاده اکشن پذیر است. اولین کلر در دمای زیر صفر، دومی در حدود 30C و سومی درصدد 80C واکنش می دهد در کارخانه هنگام سنتز دقت زیادی برای کار با آن به کار می رود.

*درست است که آبی شفاف نداریم اما: آبی کدر + زرد شفاف ← سبز شفاف

*به واکنش هایی که در آن یک مولکول کوچک مثلاً آب یا HCL خارج می شود، کندانه می گویند.

دو اتصالی یگانه متوالی شکستن conjugation را تضمین می کند

حالا اگر آبی شفاف بخواهیم به جای D₂ یک ماده می گذاریم که دو uv جذب کند. در آبی پس دهد. پس دو آبی خواهیم داشت که اثر بصری آن شفافیت است پس D₂ ماده ی فلئورستی است که آبی ما را شفاف می کند.

سپس Cl سوم را هم حذف کردند که ماده ی رنگزای ما واکنش ندهد. اما کمپانی ICI گفت که چرا این d را با پشم واکنش ندهیم؟

اما دو مشکل داریم:

- در هر واکنش کلر، یک مولکول HCL آزاد می شود، پس برای پیشرفت واکنش قلیا لازم داریم که برای پشم شکل زاست.

- ماده ی رنگزا می تواند با آب هم واکنش کنیم.

این واکنش با حضور قلیا کاتالیز می شود و مولکول دای هیدرولیز می شود.

*ما دو نوع از مواد رنگزای رآکتیو داریم: مونوکلر و دی کلر

این دو نوع ماده شدت و شرایط واکنش پذیری متفاوتی دارند و گاهی آنها را سرد و گرم می نامند.

مواد رنگزای هیدرولیز شده وارد واکنش با کالا نمی شوند سپس هنگام کار بار آکتیو، نباید قلیا ریخت .

مواد رنگزای هیدرولیز شده با اتصال الکتروالانس و فیزیکی داریم . بدترین چیز برای رنگز این است که دو نوع پیوند داشته باشد، چون دوگانگی ثبات داریم، باید کاری کنیم که همه اتصال کووالانس بدهند .

پس باید ماده ی رنگزای هیدرولیزی شده را به نحوی خارج کنیم، چون بهرحال هیدرولیز شده داریم این کار را با شستشو انجام می دهیم .

کمک به حل شدن می کند .

سولفوناسیون ساده ترین کار است یا H_2SO_4 می ریزیم یا اولئوم ($H_2SO_4SO_3$)

حلال استفاده نکردیم به دو دلیل :

1- آتشگیری -2 باید سیستم جداگانه و بسته ای ایجاد کنیم « بخصوص رآکتیوها - هزینه ای یابد »

مثلاً روی حلال خشکشویی Cl می نشانیم که آتش نگیرد .

D* را هنگام طراحی کوچک می گیریم که شستشو راحت باشد . این کار با شفافیت هم می دهد این عالی است، چون هم ثبات شستشویی را داریم و هم شفافیت را که تا به حال نداشته ایم .

*مشکل ریختن قلیا برای پشم وجود ندارد (برای پنبه وجود دارد (چون خود پشم، HCl را جذب می کند . ما در حدود نقطه ی ایزوالکتریک کار می کنیم، چون با پیشروی کار، پشم مثبت و مثبت تر می شود ما در حدود $PH=5$ کار می کنیم . به علاوه دمای واکنش پایین است و در زیر دمای رنگزای انجام می شود . و برای همین آن را سرد می نامیم .

*بر قبلی ها در دمای جوش رنگزای می کردیم . اما اینجا حتی دو نوع رنگزای گرم هم در دمای رنگزای انجام می شود . چون دما ها پایین است، سرعت کار هم کم است

*چون بهرحال واکنش با آب داریم (چون حتی وقتی قلیا نداریم، باز هم با آب واکنش داریم)، یکنواخت است . اما چون کوچک است، مشکل نایکنواختی کم است . ماده ی رنگزا باید اول مهاجرت کند، بعد HCL جدا شود و آن HCL یک جایی یک NH_2 - را تبدیل به کند تا ماده روی کالا بنشیند .

در دمای 70 تا 80 سه چهار طرز تفکر برای رنگری اعلام شد :

- دمای رنگری را پایین آوریم .
 - دما را بالا ببریم و زمان را کوتاه کنیم .
 - به جای آب خالص، از مخلوط آب چیزهای دیگر استفاده کنیم و یا آب را کنار بگذاریم .
 - از رنگری مداوم استفاده کنید .
- این طرز تفکر ها برای درست کردن اقتصاد رنگری و کاهش هزینه ها ارائه شدند). که البته برای پشم، خیلی از این طرز تفکرها خوب نبود .)

-طرز تفکر اینکه آب را کنار بگذاریم .

آب به نظر می آید که ارزان است اما قیمت آن و عملیات پسین و میشین یدی آن مثل اینکه نمی دانیم پساب آن را کجا بریزیم و اینکه مثلاً آن را یونیزه کنیم به طور کلی از نظر اقتصادی به صرفه نیستند .مشکل دیگر آن است که به دلیل آنکه- Heat (نهان) دمای نهان (آن بالاست، امکان تبخیر آن وجود ندارد .علاوه بر آن، آب باعث خوردگی می شود

←چندین طرز تفکر براری مسئله ی آب پیش آمد .

- حجم حمام به وزن کالا را کم کنند) .قبلاً در متدهای مداوم نسبت حجم حمام وزن کالا یک به یک است و برای متدهای batch , max نسبت آن 7 به 1 است و در بعضی دیگر از متدهای batch ، این نسبت 5.2 به 1 است)

- رنگری به روش کف پیشنهاد شد (foam dyeing)

- از مخلوط آب و حلال استفاده کنیم .

- کل آب را کنار بگذاریم و سراغ حلال برویم - حلالها را می توان با راندمان بالا، دوباره تقطیر بازیابی کرد .البته برای آنکه حلالها از ماشین رنگری خارج نشود، باید دستگاهها و ماشین آلات را عوض

کرده، در نتیجه پیشنهاد شد که اگر قرار است دستگاههای رنگرزی را عوض کنیم پس آب را کلاً کنار بگذاریم .

مزایای حلال :

- (-) Heat (نهان آنها پایین است .
- عملیات پیش (مثل یونیزه (ندارد و چون بازیابی می شود ← عملیات پس هم ندارد

معایب حلال :

بعضی از حلالها آتشگیرند، بو دارند، برای کارگرها خطر ناکند - مثلاً از بعضی حلالها مثل حلالهای کلردار می توان استفاده کرد .

سیستم باید بسته باشد . همچنین راضی کردن رنگرز برای عوض کردن تمام ماشین آلات مشکل بود .

*اگر بخواهیم که آب را کلاً کنار بگذاریم آن وقت باید مشکل انسان مواد رنگزا را حل کنیم

← پیشنهاد شد که مواد رنگزا را تصعید کرده و به فاز بخار تبدیل کنیم و رنگرزی را از طریق فاز بخار انجام دهیم (vapor phase dyeing) با آنکه این روش منجر به تعویض یک سری از ماشین آلات شد، اما دیگر می توانستیم یکسری مواد تعاونی را حذف کنیم، آب را حذف کنیم و خوردگی را کاهش دهیم

البته مشکل آن است که تمام مواد رنگزا را می توان تصعید کرد و از طرفی ماده ی رنگزایی که تصعید می شود، offinity و ثبات خوبی ندارد .

اما vapor phase dyeing موفق نشد اما این روش منجر به ایجاد روشهای جدیدی در صنایع دیگر شد مثل ایجاد پوششهای آلومینیوم بر روی پلاستیک .

- همانطور که گفتیم پشم قبل از رنگرزی شستشو داده می شود چون پشم می تواند تا 70 % ناخالصی داشته باشد، البته از نظر رنگرز سر ریختن 70 % وزنی پشم به صرفه نیست . مثلاً یکسری الکل های آلی مثل لانیلین یکسری استرها در پشم وجود دارند که می توان آنها را خارج کرد و در صنایع کرم سازیف داروسازی و

پمادسازی استفاده کرد. اگر پشم را با آب و صابون بشوریم، دیگر مواد خوب داخل پشم قابل استخراج نیستند، اما اگر پشم را با حلال بشوریم می توان مواد مفید.

البته مسئله استفاده از حلال به خاطر هزینه ی تغییر ماشین آلات برای پشم پذیرفته نشد .

-دومین طرز تفکر آن بود که دما را پایین) مصرف انرژی را پایین آوریم (همانطور که می دانیم هر چه (aggregatia تجمع (کمتر شود ← نتیجه ی رنگری مطلوب تر خواهد بود که یکسری از حلالها به عنوان disaggregator عمل می کنند، البته بعد مشخص شد که حتماً نباید از حلالها برای این هدف استفاده کرد و از یکسری مواد دیگر استفاده شد aggregation ← خیلی کم شد ← دیگر نیازی به دمای بالا برای تامین انرژی جهت شکستن aggregation ها نبود ← پیشنهاد شد که رنگری در دمای محیط (25 c) و فشار اتمسفر یک صورت گیرد که ر این حالت فقط باید یک سری مواد اضافی اضافه کرد و نیازی به تعویض ماشین آلات نبود، البته صرفه جویی که با کاهش مصرف انرژی صورت گرفت، صرف خرید مواد اضافی ای شد که برای شکستن aggregation ها به کار برده می شدندف البته در جایی که می خواستند انرژی کمتری مصرف کنند، این روش کارایی زیادی پیدا کرد .

-سومین طرز تفکر آن بود که دما را بالا ببریم و زمان را پایین بیاوریم که این طرز تفکر اگر چه برای رنگری به خصوص رنگری پشم نگرفت) چون پشم بالای 108c کاملاً تخریب می شود(، اما مثلاً برای رنگری پلی استر در چند ثانیه به جای چند ساعت از این متد استفاده نشد .

*جذب رطوبت پلی استر خیلی پایین است - جوراب پلی استری نداریم

که برای رنگری پلی استر قبل از آن دو حالت وجود داشت :

• رنگری در 100c با وجود carrier

• رنگری در 130c بدون carner

و روشی که در اینجا ارائه داده شد رنگری پلی استر در 210c در چند ثانیه بود .

طرز تفکر چهارم آن بود که سیستم را از حالت batch به سیستم نیمه مداوم و یا کاملاً مداوم تبدیل کنیم این متد در خیلی از جاها گرفت مثل رنگری پنبه و یا رنگری الیاف مصنوعی و یا رنگری الیافی که مخلوطی از الیاف طبیعی و مصنوعی هستند .

← اگر یک پنبه ای بپوشیم خیلی سنگین است اما مثلاًض وقتی پنبه را با پلی استر مخلوط می کنیم - پیراهن سبک می شود و اتوپذیری بهتری پیدا می کند (بشور و بپوش - (البته الیاف مخلوط شده باید با هم سازگار باشند .

* اما نمی توان پشم را به روش مداوم رنگ کرد چون تنش ها و کشش های موجود در این روش پشم را از بین می برد و یا اینکه آنها (milling گیری (می شوند - پشم را نمی توان هیچگاه تحت تنش و کشش قرار داد - سیستمهایی که می توان پشم و با آن رنگ کرد محدود داشت .

* پشم پارچه می شود بدون انجام عمل بافتن - نمد

* پنبه بر خلاف پشم وقتی که تر می شود قدرتش بیشتر می شود و تحمل تنش ها و کشش ها را دارد

* ویسکوز با آنها که مثل پنبه از جنس سلولز است . وقتی تر می شود قدرتش کم می شود و نمی توان آن را تحت کشش و تنش قرار داد .

← سیستم های مداوم برای رنگرزی پنبه گرفت اما برای رنگرزی پشم نگرفت

چون سیستم مداوم است ← هزینه ها کمتر شد

* سیتر تفکرات برای رنگرزی در دهه 70 تا 80 را بررسی کردیم .

- ابریشم :

ابریشم از لحاظ آنکه سر منشا حیوانی دارد و بر پایه پروتئین است خیلی شبیه پشم است البته در جاهایی باشیم خیلی فرق دارد . اصلاً تکنولوژی پلیمرها برای تولید الیافها ، در راستای تولید الیافهایی شبیه ابریشم بود چون ابریشم دو خاصیت خیلی خوب دارد - 1: برق دارد - 2: مقاومت آن خیلی بالا است (استحکام دارد)
← قیمت آن بالاست .

- تفاوت های ابریشم با پشم : کلمه ی فیبر (fiber) به معنی الیاف از همین لغت آمده است . پروتئینی که در ابریشم وجود دارد به نام « فیبروئین » است . برعکس پروتئین موجود در پشم که اسم آن « کراتین » است و « فیبروئین » بر خلاف « کراتین » انعطاف پذیر است .

بر عکس پشم و پنبه، که الیاف staple کوتاه هستند الیاف ابریشم مداوم است چون کرم ابریشم به طور مداوم مواد مربوط به ساخت ابریشم را از دو سوراخ پایین دهان خود به بیرون می ریزد و بعد خود می تند ← چون تارهای ابریشم خیلی ظریف است چند تای آن را کنار هم می تابانیم تا تبدیل به نخ میشود .

90 % * ابریشم فقط از 4 تا اسید آمینه تشکیل شده و 18 اسید آمینه ی دیگر فقط در 10 % ابریشم وجود دارد .

این 4 اسید آمینه ساده ترین اسیدهای آمینه هستند (مثلاً در یکی از آنها $R=H$ و یا دره دیگری $R=CH_3$ است ←) وقتی ساختارها ساده شود ← زنجیرها خیلی به هم نزدیک می شوند orientation ← بالا می رود ← شانس تبلور بیشتر می شود .

← به ابریشم کاملاًض بر عکس پشم، 80 % ساختار بلوری و 20 % ساختار آمورف است .

آن چه که از هر یک از سوراخهای زیر دهان کرم ابریشم خارج می شود یک « بای - فیلافیت » است یعنی هر دو سوراخ همزمان با هم تولید فیلامنت می کنند .

← سطح مقطع تارهای ابریشم مثلثی است که گوشه های آن گرد است ← یک مقدار زیادی از برق ابریشم به خاطر ساختار مثلث است : که البته سطح مقطع آن نسبت به دایره بیشتر می شود ← برق ایجاد می شود ← اکثر الیاف موجود چون سطح مقطع گرد دارند، برق ندارند .

← در صنعت برای تقلید از ساختار ابریشم، گاهی اوقات برای تولید نایلون از spinneret با سوراخهای مثلثی استفاده می کنند .

وقتی الیاف ابریشم از سوراخها بیرون می آیند دور آن ها را یک صمغ گرفته است) برای ایجاد چسبندگی الیاف به یکدیگر - (در صنعت اولین مرحله ی صمغ گیری الیاف ابریشم است که ر گذشته برای این کار از آب و صابون استفاده می کردند اما چون امروزه صابون هم گران است - از یکسری قلیاهای ضعیف برای صمغ گیری استفاده می شود .

← در انتخاب روش رنگرزی برای رنگرزی ابریشم باید مواظب باشیم که :

- برق آن از بین نرود

- استحکام آن کم نشود؟ در رنگرزی ابریشم روشهایی استفاده می شود که برای سایر الیاف استفاده نمی شود مثلاً برای آن از پنبه 100 یا آب نسبت به ابریشم استفاده می شود و چون ابریشم خیلی گران و حساس است .

عملیات روی ابریشم

- صمغ گیری
- سفید گیری : معمولاً روی ابریشم صورت نمی گیرد مگر در جاهای خاص مثل موادی که حریر سفید می خواهیم و یا تور برای لباس عروس که تالته این سفید گیری کاملاً غیر اقتصادی است اما چون الیاف ابریشم خیلی حساس و گران است . برای آن استفاده می شود .

*تمام سیستمهای پروتئینی نسبت به قلیا حساسند) نسبت به pH اگر خواستیم ابریشم را سفید گیری می کنیم معمولاً در- pH 5. 8-8 (کار می کنیم و از سیلیکات سدیم برای این کار استفاده می کنیم البته از آب اکسیژنه هم برای از بین بردن بعضی از رنگهای طبیعی ابریشم استفاده می شود، اما چون برق ابریشم در دماهای بالا از بین می رود - سفید گیری باید زیر دمای جوش (حول و حوش (70°C صورت گیرد اما زمان آن طولانی است از دمای پایین و زمان طولانی -از یک محلول آب اکسیژنه ی 2 % برای این کار استفاده می شود) . در طی 12 ساعت)

*اگر قرار است که ابریشم رنگ شود هیچگاه سفیدگری نمی شود چون هزینه ی آن خیلی زیاد است .

-اولین سری مواد رنگزایی که بخواهند ابریشم را رنگ کنند، مواد رنگزای بازیک (کاتیونیک) هستند بر خلاف آن که در پشم اصلاً از آنها استفاده نکردیم، چون ابریشم براق است - باید از مواد رنگزای شفاف برای رنگرزی آنها استفاده کرد . البته مواد رنگزای بازیک طبیعی و سنتز شده ی سنتی، ثبات نوری خیلی پایین دارند مثل crystal violet چون شارژ کاتیونی قسمتی از سیستم conjugation است . البته در مواد رنگزای بازیک های نوری اصلاح یافته

شارژ کاتیونی دیگر قسمتی از سیستم conjugation نیست -شفافیت داریم بدون وجود ثبات قوی تر استفاده می شود

*ابریشم معمولاً برای لباس های شب استفاده می شود .

-مواد رنگزای بازیک اسیدی affinity خوبی برای ابریشم دارند که البته نباید آنها را یکباره به حمام اضافه کرد بلکه باید آنها را به سه قسمت تقسیم کرد و رنگزای هم زیر نقطه ی جوش (حدود 70-80c) صورت می گیرد تا برق ابریشم نپرد .

*البته یکسری از عملیات بعد از رنگزای برای بهبود ثبات ها استفاده می شود :

(از) $C_{14}H_{10}O_9$ اسید تانیک (برای افزایش ثبات بندی دستشویی، بعد از رنگزای استفاده می شود. البته از بعضی از نمک های آنتیوانی هم همراه با اسید تانیک برای افزایش ثبات بندی دستشویی استفاده می شود مثل ($KSBOC_4H_4O_6$ پتانسیم آنتیوانی تارتارات)

اسید تانیک همراه با نمک انیتوان بالا، ایجاد یک غشا دو اطراف محل های رنگزای شده ابریشم می کند - این غشاء باعث افزایش ثبات شستشویی می شود چون نفوذ به این لایه ی نازک غشا کم می شود (این غشاء به صورت یک کمپلکس شامل اسید تانیک و پتانسیم اتیمونی تارتارات می باشد (همچنین نور ابتدا باید از این کمپلکس عبور کند و بعد به ماده ی رنگزا برسد - این کمپلکس مانع عبور نور می شود .

(کمپلکس شامل 1 % اسید تانیک و به همان نسبت وزنی هم $KSBOC_4H_4O_6$ می باشد .)

*در اینجا هم چون affinity خیلی بالاست :

نسبت حجم حمام به وزن کالا 100 به 1 است .

*رنگزای در سه قسمت صورت می گیرد و مواد رنگزا را در سه قسمت اضافه می کنیم .

10 (1) تا 15 دقیقه در زیر دمای c 40

20 (2) دقیقه در دمای 40c

30 (3) دقیقه در دمای 85c

دومین گروه مواد رنگزای مصرفی برای ابریشم ، مواد رنگزای مستقیم هستند که چون این مواد رنگزا ساختار خطی دارند و ساختار ابریشم هم خطی است - یک affinity بالایی بین مواد رنگزای مستقیم و ابریشم وجود خواهد داشت - ثبات ها هم خوب می شود ، علاوه بر آن که شفافیت نسبتاً خوب هم ایجاد می شود . البته برای

این مواد رنگزا حجم حمام به وزن کالا 50 به 1 است نه 100 به 1 معمولاً از سولفات سدیم در این سیستم استفاده می شود .

در اینجا مواد رنگزا را نیازی نیست که به سه قسمت تقسیم کنیم بلکه :

• 30 دقیقه دردمای 85

• 40 دقیقه در این دما نگه می داریم

سومین گروه مواد رنگزای مصرفی برای ابریشم، مواد رنگزای رآکتیو است چون هم ثبات خوبی دارند و هم شفافیت مناسبی .

در اینجا از دو روش می توان استفاده کرد برای رنگرزی :

• همراه با کربنات سدیم یعنی قلیای ضعیف چون ابریشم قوی تر است و بیشتر از پشم می تواند قلیا را تحمل کند .

• رنگرزی در محیط اسیدی) چون در هر واکنشی یک hcl ایجاد می شود که برای جلو رفتن واکنش می توان از یک قلیای ضعیف استفاده کرد (

*اگر در محیط اسیدی رنگرزی ابریشمی را انجام دهیم که مخلوط با ویسکوز است) چون ویسکوز هم کمی برق دارد و می توان برای کاهش قیمت آن را با ابریشم مخلوط کرد (چون ابریشم بر پایه ی پروتئین و ویسکوز بر پایه ی سولز است -از مواد رنگزای رآکتیو استفاده می کنیم که هر دو گروه پروتئین و سلولزی را رنگ می کند .اثر pH محیط را در اینجا اسیدی کنیم - بخش ویسکوز اصلاً رنگ به خود نمی گیرد -می توان از این روش برای رنگرزی راه راه استفاده کرد، یعنی الیاف را طوری کنار هم بچینیم که الیاف به طور راه راه کنار هم باشند تا ابریشم رنگ شود و ویسکوز سفید بماند .

*نهایتاً می توانی برای رنگرزی ابریشم از مواد رنگزای اسیدی هم استفاده کنیم، البته خیلی سراغ super milling ها نمی رویم چون شفافیت ندارند و اگر بخواهیم استفاده کنیم از اسید مویلینگ ها استفاده می کنیم و یا max حالت، اسید milling ها البته در اینجا H_2SO_4 استفاده نمی کنیم و حتماً باید رنگرزی برای پریدن برق ابریشم در زیر دمای جوش (70-80C) صورت گیرد و حجم نسبت به وزن کالا مثل حالات قبل) مواد رنگزای مستقیم و رآکتیو 50 (به 1 است .

و زمان رنگرزی هیچ وقت بالاتر از 45 دقیقه در کلیه حالات) رنگرزی با تمام مواد نام برده (برای ابریشم نباید باشد چون برق می پرد .

• پنبه (:الیاف نباتی – ذاتاً از گیاه بدست می آید .

ساختار پنبه روی پنبه دانه :

بالای 85 % سلولز دارد و زیر 15 % ناخالصی دارد به میزان 5.0 % روغن و واکس دارد .

پروتئین ، یکتوز و مواد رنگزای طبیعی دارد .مواد معدنی 1 % : و رطوبت 8% دارد .در اینجا میزان کاهش وزن کم است اگر بخواهیم شستشویی انجام دهیم حتماً باید روغن و واکس را از پنبه خارج کنیم .بر خلاف الیاف حیوانی که به قلیا حساس بودند، پنبه به اسید حساس است و قلیا حتی باعث بهبود خواص پنبه در بعضی جاها می شود .

*اگر یک لباس پنبه ای را تر کنیم و در گوشه ای بیندازیم باکتری ها به آن حمله می کند و کپک می زند .

*مواد نیتروژن دار مثل پروتئین ها، یکتوزها و بعضی مواد رنگی در پنبه وجود دارند که آنها را بعضی اوقات ممکن است در آوریم .چون این ناخالصی ها بعضی اوقات مفید هستند) . پنبه به عنوان یک سلول طبیعی دارای اسید و نیتروژن دار است (

گروههای اسیدی می توانند به استر تبدیل شوند

استرها چه فلزی و چه غیر فلزی اگر تشکیل شوند یک پلیمر جدید تشکیل می شود که اصطلاحاً به آن پکتین می گویند پکتوز یعنی یک نوع شکر است .

در واقع پکتین، استراسید پلیمریزه شده ی بالا است (مثل ژله است)

←پکتین ها و یا سایر مواد نیتروژنی مقدارشان کم است و ضرری هم نمی رسانند، اما اگر بخواهیم پنبه کاملاً سفید شود، چون مصرف بیشتر پنبه در تابستان است و اگر جاها پنبه ی سفید می خواهیم باید حتماً روی آن (در صورت خواستن پنبه ی سفید، عمل سفید گیری صورت گیرد چون مثلاً مواد رنگی موجود در پنبه با عملیات پخت از آن خارج نمی شوند .)

• معمولاً دو جور سفیدگری داریم :

1- سفیدگری شیمیایی (CHEMICAL BLEACHING)

- سفیدگری پس از شیمیایی یا سفیدگری نوری مواد فلورسانس می ریزیم (optical bleaching)
- سفیدگری هم می تواند به روش احیاء صورت گیرد و هم به روش اکسیداسیون که معمولاً از روش اکسیداسیونی استفاده می شود .
- * سطح مقطع پنبه لوبیا شکل است) در ابتدا سطح مقطع گرد داشته و هنگام خشک شدن به این صورت در می آید .
- * اگر پنبه را بسوزانیم بوی کاغذ می دهد) پلی استر بوی آب نبات و پشم بوی کز می دهد - در صورت سوزاندن نام حفره ی میانی پنبه «لومن» است)
- * سلولز ها نسبت به اسید حساس است یعنی سلولز با آنکه در خیلی از چیزها حل نمی شود اما حتی در اسیدهای رقیق حل می شود و بر عکس پشم، قلیا روی پنبه هیچ اثر سوء ندارد . پنبه یک خوراک خوب برای باکتری است یعنی اگر در جایی بماند که رطوبت وجود داشته باشد ف کپک می زند
- * مونومر پنبه به گلوکز است یعنی وقتی پنبه را تجزیه می کنیم به گلوکز می رسیم .
- * چون از نشاسته یا گلیکوژن با وجود آنکه مونومر آنها هم گلوکز است نمی توان الیاف تهیه کرد؟
- چون برای لیف شدن دو خاصیت چسبندگی و انعطاف پذیری نیاز است که این دو خاصیت در نشاسته یا گلیکوژن وجود ندارد، ما در سلولز هست .
- به طور کلی دو جور گلوکز داریم و تنها فرق این دو گلوکز آن است که یکی ، دو تا OH در یک طرف صفحه است و در دیگری دو تا OH در دو طرف صفحه هستند و اگر از این دو ف پلیمر تهیه کنیم، ساختار آنها خیلی با هم متفاوت می شود .
- B ← گلوکز این خاصیت را دارد که اتصال اتری ان انعطاف پذیر است چون برای برقراری این اتصال ، مولکول B- گلوکز 180 می چرخد .
- ← وقتی از پنبه صحبت می شود، به جای آنکه اسم مونومر آن را بگذارند، گلوکز ، می گویند مونومر آن cellobios یا B- گلوکز است - یعنی از گلوکزی که به طور خاص به هم چسبیده اند .

هر واحد گلوکزی تنها سه گروه OH برای واکنش دارد). دو شکل مشخص شده است)

← در سلولز، فقط OH برای واکنش داریم که البته این OH ها کمی از لحاظ واکنش پذیری با هم فرق دارند، مثلاً pH مربوط به (-CH₂OH, OH) (اولیه است، اما 2 تا OH دیگر، دومیه هستند).

← تمام واکنشهایی که برای سلولز می توانیم سراغشان برویم باید با OH باشد.

* اگر سلولز (پنبه) را داخل آب بیندازیم - سلولز فقط می تواند منفی می شود:

Cell

* وقتی پشم را داخل آب می اندازیم، می تواند + و - یا خنثی شود

* سلولز فقط می تواند منفی شود و یا اینکه در محیطهای بازی منفی تر شود. و سلولز نمی تواند هیچگاه مثبت شود

← پنبه را می توان با مواد رنگزای کاتیونیک و یا با مواد رنگزای خمی رنگ کرد.

* در اواخر قرن 19 میلادی یک مقدار زیادی پنبه کشت شد و پیدا کردن روشی اقتصادی برای رنگرزی آن پیدا شد - یکسری مواد رنگزا برای رنگرزی پنبه پیدا شدند.

(1) مواد رنگزای مستقیم: (Direct Dyestuffs)

رنگرزی با مواد رنگزای کاتیونیک و خمی دو مرحله ای بود (غیر مستقیم)، اما مواد رنگزای مستقیم به طور یک مرحله ای (مستقیم) عملیات رنگرزی را انجام می دهند.

* معمولاً قسمتهای آروماتیک آنها را سولفونه می کنند تا حلالیت آنها افزایش یابد.

* وقتی به این مواد رنگزا نگاه می کنیم (یا) مواد رنگزای اسیدی می افیم (اما در یک X با مواد رنگزای اسیدی فرق می کنند).

• X چیست؟

چون در مواد رنگزای مستقیم، بار - وجود دارد و سلولز هم - است - اتصال الکترواستاتیک برقرار نمی شود و احتمالاً اتصال، فیزیکی خواهد بود. اگر اتصال شیمیایی بخواهد وجود داشته باشد OH ها باید اتصال کووالانس برقرار کنند که میسر نیست، اما یک اتصال شیمیایی هیدروژنی ضعیف وی ک اتصال فیزیکی

ضعیف برقرار می شود - برای آنکه اتصالات قوی تر باشد باید تعدد اتصال بوجود بیآوریم - باید مولکول (ساختار ماده ی رنگزا (درازتر شود اما به صورت خطی باقی بماند - گروه X را به ماده ی رنگزا را به ماده ی رنگزا اضافه می کنیم، اما اگر X با ساختار دارای Conjugation شود. آن وقت تنوع رنگی کاهش می یابد. چون شیفت باتوکرومیک ایجاد می شود.

X چند وظیفه دارد :

(1) با x مولکول ماده ی رنگزا را دراز کنیم.

(2) این ساختار با قرار دادن x، سطح (خطی) بماند.

(3) با قرار دادن X, conjugation بین دو طرف x یا کم شود یا از بین برود یعنی دو طرف آن تقریباً از هم مستقل شوند تا تنوع رنگی ایجاد شود.

* اگر در ساختار ماده ی رنگزا شکستگی (خمش) ایجاد کنیم - رنگ آن می پرد چون سیستم ابر الکترونی به هم می خورد و از طرفی چون مولکول خم می شود - شانس اتصالات فیزیکی کم می شود (اتصالات فیزیکی باید short distance باشند) در فاصله ی کوتاه برقرار شوند (affinity ← کاهش می یابد).

1- یکی از چیزهایی که x در گذشته بوده است گروه « بی فنیل » بوده است :

(یا همان بنزیدین همراه با استخلاف)

از دید شمیمت مواد

رنگزا مولکول بی نظیری است چون از دو طرف امکان « دی آزوتاسیون » دارد و همچنین بنزیدین ایجاد ماده ی رنگزای شفاف و فلورسانس می کند.

* هیچ یک از مواد رنگزایی آزویی که بشر تاکنون ساخته است، فلورسانس نیستند.

* اما بیشترین کسانی که با بنزیدین کار کردند، سرطان مثانه گرفتند.

*اما وجود استخلافها روی ساختار بنزیدین ، میزان سرطان زایی کاهش می دهند ← تمام گروههایی که روی « بی فنیل » قرار می دهیم .

1) برای افزایش حلالیت است مثل

2) برای افزایش برقراری پیوندهای هیدروژنی است مثل OH ، متوکسی و اتوکسی علاوه بر اینکه با قرار دادن این گروهها، میزان AFFINITY ↑ میزان سرطان زایی ↓ می یابد .

(- AFFINITY * CONGORED (نسبت به پروتئین بیشتر است از سلولز ← در سنگهای حمام که در آنها Congo red است، چون در ساختار congo red بنزیدین است اگر این بنزیدین جذب شود و سپس شکسته شود و خود بنزیدین آزاد شود سرطان زا می شود .

*در سنگهای حمام congo red تمایل به جذب بیشتری نسبت به پروتئین) پوست بدن (دارد و جذب بدن می شود و این خطرناک است .)

*نکته : اما به محض ایجاد استخلاف روی بنزیدین، شفافیت از بین می رود . اما اگر بنزیدین به شکل خالص دادن استخلاف هم استفاده شود، خیلی خوب نیست .

2- ساختار دیگر برای X گروه « استیلن

با وجود آنکه Conjugation وجود دارد

اما نسبت به (- Conjugation (حلقه ی بز ن یا -N=N- میزان ان خیلی کمتر است .

از ساختار صفحه ی قبل در بسیاری از رنگها و بخصوص ایجاد رنگهای فلورنس استفاده شده و یکی از غیر رسمی ترین مواد آمینو به نظر می آمدند (concer: susperct) مشکوک به سرطان زایی می آمد .

یکی از مواد پر کاربرد در مواد رنگزای مربوط به رنگ مو و رنگهای لوازم آرایشی می باشد .

*تست های مربوط به غیر سمی بودن یا سمی بودن مواد خیلی گران است .

*روی استیلین خیلی کار شده است، مثلاً ساختار استیلین درپودرهای شستشو دهنده ی لباس) برای ایجاد شفافیت (نیز به کار می روند

*ثابت شده که ایستلین غیر سرطان زاست. اما شفافیت بنزیدین را ندارند.

(3 ساختار سوم برای « X^- آمیدونفتالین» بود.

گروه آمید یک

مرکز بسیار خوب برای برقراری اتصال هیدروژنی است.

3 گروه نام برده برای X اصل هستند، اما گروههای دیگری هم می توان جایگزین این سه گروه کرد. اما هر X ای باید دارای سه خاصیت زیر باشد.

- ساختار مولکول ماده ی رنگزای مستقیم را درازتر کند.
- خطی بودن را از بین ببرد و فحش نکند.
- کانجوگاسیون را از بین ببرد یا کم کند.

-خطی بودن پارامتر مهمی است، مثلاً در نظر بگیرید.

اگر سه ماده ی اولیه بر میداریم به صورت آنیلین، اسید H ، اسید Z و واکنشهای مربوط به آنها را بر عکس انجام دهیم، مثلاً آنیلین را دی آزونه کنیم و یا اسید H کوپل کنیم و بعد با اسید Z و یا طور دیگر عمل کنیم اینکه استخلافها کجا واقع شده اند و یا اینکه دی آزوتاسیون از مجا اتفاق افتاده خیلی مهم و موثر هستند یعنی با وجود آنکه مثلاً دو ماده ی رنگزا با دو ساختار کاملاً مشابه ایجاد می شود.

اما AFFINITY آنها با هم کاملاً فرق می کند، مثلاً آن مولکولی AFFINITY بیشتر دارد که خطی باشد (حالت دوم واکنش آن بود که آنیلین وی آزوته شده را اول با اسید J کوپل کنیم و بعد با اسید H)

*اگر مواد رنگزای مستقیم را داخل آب بیندازیم، قسمت‌های کوچک آن سریع حرکت می کنند.

قسمت دراز و خطی که خیلی خوب داخل آب نمی ایستد چون قسمت اعظم آن آب گریزی است. دم آن آب گریز و سران آبدوست است - (مشکل حل شدن آنها در آب وجود دارد.

: از طرفی

← داریم، برای برقراری ارتباط بین آنها چه کار کنیم؟

-برای حل این مشکل دو کار می توان انجام داد؟) برای آنکه D^- ها روی $cello^-$ بروند.

(1) شارژ منفی روی سلولز را بر داریم که برای این کار، اگر Na^+ را تشدید کنیم. این Na^+ ها می توانند شارژ منفی سلولز را کاهش دهند- الکترولیت اضافه می کنیم تا شانس منفی ماندن شارژ سلولز خیلی کم شود (استفاده از الکترولیت)

(2) با استفاده از انرژی (به زور D^- (ها را روی $cello^-$ بفرستیم) استفاده از انرژی (در رنگرزی، انرژی حرارتی است. البته امروزه به جای انرژی حرارتی در رنگرزی، از میکروویو (micro ware) هم استفاده می شود .

(1) اگر الکترولیت بریزیم چه اتفاقی می افتد (الکترولیت باعث چه مسائلی خواسته و یا ناخواسته می شود (و علاوه بر آن چه الکترویتی بریزیم؟

می توان نیتريت سدیم، سولفات سدیم، کلرور سدیم و ... ریخت، خیلی مهم نیست که الکترولیت چه باشد فقط باید اسید و باز آن الکترولیت قوی باشد تا pH آن خنثی شود (pH=7) و بین نیترات و سولفات و کلرور سدیم هر سه pH=7 است. پس آن را انتخاب می کنیم که از بقیه ارزانتر است = از کلرور سدیم (NaCl) استفاده می کنیم .

← در اینجا منبع کاتیونها (Na^+) ها، NaCl است، ما به محض ریختن NaCl الکترولیت (چون NaCl بسیار آبدوست است - سایر اجزاء را از آب دور می کند aggregation ← در حمام افزایش می یابد (NaCl)*؛ آب و مواد قطبی را خیلی دوست دارد (

یعنی به محض ریختن NaCl در حمام، مواد رنگزا (D^-) ها به هم می چسبند .

ساختار ذاتی سلولز، اجازه ی ورود بیش از سه مولکول به داخل خود را نمی دهد ← چون تعداد بیشتر از سه D^- به هم می چسبند ← ماده ی رنگزای حاصل نمی تواند به داخل سوراخهای سلولز نفوذ کند .
← کنترل اولیه برای رساندن مواد رنگزا به روی سطح کالا، کنترل از طریق الکترولیت است .

*وقتی aggregation ماده ی رنگزا افزایش یافتف بسیار آگریز می شوند - دوست دارند هر جایی بروند به جز آب - روی سطح کالا می نشینند. اما مقدار کمی از آنها به داخل سلولز (پنبه (نفوذ می کند

2) وقتی کنترل دوم (انرژی) به کلر می آید = کم کم aggregationهای ایجاد شده می شکنند . و ماده ی رنگزای بیشتری به داخل لیف نفوذ می کند، اما سرعت این واکنش به طور کلی کم است چون اگر سیستیک (سرعت) واکنش افزایش یابد، نایکنواختی ایجاد می شود .

*میزان الکترولیت و میزان حرارت را چگونه کنترل کنیم؟

هر دوی این پارامتر را گذاشتیم تا ترمودینامیک را کنترل کنیم، اما از طرفی اعمال میزان بیش از حد این دو پاراسیتیک رنگزای را به هم می زند - کنترل میزان این دو پارامتر خیلی مهم است .

← مکانیسم به طور کلی شامل deposit (1: ماده ی رنگزای مستقیم روی کالا از طریق ریختن الکترولیت 2) شکستن aggregationها از طریق اعمال انرژی به منظور نفوذ مواد رنگزای رسوب کرده روی لیف در مرحله ی قبل

فرض کنید دو بشر داریم که در هر دو بشر سلولز داریم و داخل آن هم ماده ی رنگزا داریم و دو بشر دیگر هم داریم که درون آن دو هم سلولز داریم و درون هر دو هم ماده ی رنگزای مستقیم می ریزیم و داخل هر دو NaCl هم می ریزیم این دو حالت چه فرقی با هم می کنند .

*وقتی D ، 4 تا دارد، مواد رنگزا) بزرگتر می شود (aggregation) اما این مواد نسبت به الکترولیت حساس ترند و به محض ریختن الکترولیت رنگزای شدیداً افزایش می یابد .

*اگر Na^+Cl^- نریزیم ، (در بشری که D 4 تا دارد (اصلاً سلولز رنگ نمی شود، اما به محض ریختن NaCl ، شدیداً رنگ می شود .

←بر این اساس مواد رنگزای مستقیم به سه گروه تقسیم می شوند .

تقریباً کنترل نمی خواهند تا یکنواخت رنگ کنند .

A (self-levelling): 1)کلاس

زیاد نیازی به کنترل الکترولیت و حرارت نداریم . چون خود یکنواخت شونده هستند

←میزان کنترل مورد نیاز کم تر است . اگر در دمای جوش (با یک شیب حرارتی مناسب (قرار دهیم، خودشان به طور یکنواخت رنگرزی را انجام می دهند، اما ثبات رنگی آن ها کم است . از دید رنگرز، مشکل رنگرزی ندارند اما ثبات های حاصل خوب نیست .

فقط کنترل الکترولیت می خواهند تا یکنواخت رنگ کنند .

B salt – controllable (کلاس 2)

به الکترولیت حساسند ← مثل کلاس A نمی توان همه ی الکترولیت را از اول در حمام ریخت ← دو کار انجام می دهند :

(1)میزان الکترولیت مصرفی را (که معمولاً برابر با- 20 %) 20 % owf (وزن کالا (را به طور مداوم طی یک سیستم کنترل شده اضافه می کنند)

(2)الکترولیت را به سه قسمت تقسیم می کنند، قسمت اول در اول رنگرزی، قسمت دوم در وسط رنگرزی و قسمت سوم را در آخر رنگرزی اضافه می کنند .

← affinity و ثبات کلاس B از کلاس A بهتر و بیشتر است اما رنگرزی با آنها مشکل تر است .

هم کنترل الکترولیت و هم کنترل دمایی می خواهند تا یکنواخت رنگ کنند .

(3) c : salt & temperature controllable (کلاس 3)

در این گروه ، هم باید نمک (الکترولیت (را کنترل کرد - به همان دو شیوه ی کلاس B و هم حرارت (دما (را چون این گروه به هر دو پارامتر الکترولیت و حرارت حساسند .

*هر چه میزان کنترل اعمال شده ← ↑ ثبات ↑ (affinity) می شود، چون در این حالت ، اتصالات بیشتری برقرار شده است .

*اتصالات در این سه گروه به طور کلیف اتصال ها ضعیف شیمیایی (هیدروژنی (و اتصال های ضعیف فیزیکی (نیروهای واندروالسی (است .

*ثبات کلاس C < ثبات کلاس B > ثبات کلاس A

این به این معنی نیست که مولکولهای کلاس C از بقیه بزرگتر است، چون affinity ثابت (به چند چیز بستگی دارد .

- گروههای (هر چه گروههای ← ↑ ثابت ↑ (affinity)
- خطی بودن مولکول
- تعداد گروههایی که شانس برقرار اتصالات هیدروژنی را بیشتر می کنند .
- وزن مولکولی (اندازه ی مولکولی)
- ← الزاماً مولکولهای کلاس C بزرگتر نیستند . چون اندازه ی مولکولی به تنهایی تاثیر در affinity ندارند .
- * برای آنکه، مواد رنگزای کلاس C ، به طور یکنواخت رنگزای کنند .
- (1) باید شیب حرارتی را به خوبی کنترل کنیم
- نمک را با یک سیستم کنترل شده بریزیم .
- * مشکل کلی مواد رنگزای مستقیم :
- کلاً ثابت خوبی ندارند، چون نیروها (اتصالات) در آنها ضعیف است ← رنگزای مواد رنگزایی مستقیم یک عملیات پس از رنگزای دارند .
- به طور کلی دوسری عملیات وجود دارند
- پیش از رنگزای -2 پس از رنگزای
- 1 پیش از رنگزای (pre- treatment)
- مثلاً : برای پنبه : عملیات پخت و یا مرسیداز عملیات کردن (Mersidize)
- برق پنبه طی این عملیات → واحد سلولز که کنار هم قرار گرفتند از حالت چهار ضلعی راست به چهار ضلعی کج تبدیل می شود .

← طی عملیات مرسیداز کردن پنبه -1: برق پنبه بیشتر می شود -2 رنگ پذیری آن بیشتر می شود -3. پنبه یک خاصیت کش آمدن پیدا می کند (مثل stretch ها)

*پنبه، رطوبت گیری خوبی دارد و برای بدن مناسب است ← اگر کمی کش هم بیایند ← برگشت الاستیکی پیدا می کنند و حالت خود را به مرور زمان کمتر از دست می دهد .

مکانیسم مرسیداز کردن

*در 16 % سود به همراه حرارت، پنبه را می خوابانیم ← پنبه در قلیا خواص مهمتری پیدا می کند .

-2 عملیات پس از رنگریزی : (after- treatment)

مثلاً فرض کنید که مثلاً تعدادی از گروه های متوکسی، اتوکسی و یا OH ایجاد شده روی ماده ی رنگزایی مستقیم که برای افزایش برقراری اتصال ماده ی رنگزا با کالا ایجاد شده بودند دست نخورده باقی بمانند .

← این گروه ها قابلیت یونیزه شدن دارند و ایجاد شکل می کنند ← با استفاده از فرمالدهید. این گروهها را بلوکه می کنیم تا دیگر یونیزه نشوند (به این عملیات عملیات پس از رنگریزی می گویند).

(*استفاده از فرمالدهید، امروزه 100 % روغن است)

غیرقابل یونیزه شدن نیست

*فرمالدهید با وجود میکروب کش بودن، خودش سرطان زاست .

*به طور کلی هر گروه قابل یونیزه شدن (مثل OH- ثبات شستشویی را پایین می آورد .

*نوع دیگر در مواد رنگزای دندانها ای است (به جای OH می توان COOH هم قرار دارد (که OH ها) گروههای قابل یونیزه شدن (را می توان در آنها با یک فلز دندانها ای کرد .

چون برای پنبه به طور سنتی از مس (Cu) استفاده می کنند ← دندانها را برای رنگ کردن پنبه با مواد رنگزای دندانها ای به وسیله مس ایجاد می کنند.

← به خاطر بلوکه کردن ← CU ثبات شستشویی بالا می رود و به خاطر خود Cu، ثبات نوری هم بالا می رود.

اما حتماً باید دو گروه قابل یونیزه شدن مثل OH در موقعیت) اورتو (و) اورتو (وجود داشته باشد تا مثلاً فرمالدهید و یا فلزات آنها را بلوکه کنند، پس باید چه کار کرد که چنین عملی (پس از رنگرزی (مثل بلوکه کردن و مثلاً قرار دادن CU برای افزایش ثبات دستشویی و بندی را بتوان برای تمام مواد رنگزای مستقیم انجام داد.

← اگر بتوانیم ماده ای را در محیط وارد کنیم که دم آن به نور دم ماده ی رنگزای مستقیم بیچد و سرکاتیونی مثبت داشته باشد که اطراف سر منفی ماده ی رنگزا قرار بگیرد، می توانیم مشکل را حل کنیم ← از شوینده های کاتیونی استفاده می کنیم .

این راه برای همه کاربرد دارد → .

راه چهارم آن است که از یک سری رزینهای سنتز شده بر پایه ی HC=N و اوره استفاده کنیم که البته مقدار استفاده باید کم باشد و گر نه لباس چقرمه و سفت می شود - می توانیم یک لایه ی نازکی از رزین را روی کالا اعمال کنیم - ثبات شستشویی و نوری

مواد مخرب هنگام شستشو باید از لایه ی رزین عبور کنند تا به لیف برسند و از طرفی نور هم باید از لایه ی رزین عبور کند ← لایه ی رزین تخریب می شود و به لیف صدمه ی کمتری می رسد .

*طرح رزین خود کمپانی سازنده است - رنگرز باید از آنها خریداری کند (راه خوبی است اما گران تمام می شود).

راه پنجم برای انجام عملیات پس از رنگرزی در جهت افزایش ثبات ها به صورت زیر است در بعضی از مواد رنگزای مستقیم ممکن است گروههای آمینه ی آزاد وجود داشته باشند که این مواد رنگزا همیشه بعد از رنگرزی روی سطح کالا هستند. از طرفی می توان هر گروه آمینه ای را دی آزوته کرد و کوپل کرد .

راه 5

(

*معمولاً برای آنکه زردها، زرد بمانند آنها را با کوپلری کوپل می کنیم که NO₂ نداشته باشد. مثل فنل کوپل می کنیم و اگر بخواهیم قرمز - نارنجی شود با B- نقتل کوپل می کنیم .

*ثبات شستشویی و سایر ثبات ها به جز ثبات نوری را با مقیاس خاکستری (1-5) می سنجم و ثبات نوری را با مقیاس آبی می سنجم (1-8)

*زرد پری مولین دارای یک ثبات شستشویی کمتر از توسط است (=2) ثبات شستشویی (و وقتی آن را وی آزوته و با یک کوپلر فنولی کوپل کنیم ثبات آن برابر با 4 می شود) ثبات خیلی خوب)

اما راه حل پنجم منجر به ایجاد یک طبقه ی جدید مواد رنگزا شد به نام مواد رنگزای آزوئیک

*مواد رنگزای آزی یک طبقه بندی شیمیایی (chemical) است و مواد رنگزای آزوئیک یک طبقه بندی کاربردی است .

*اگر بیایم و پنبه را به .. B آغشته کنیم و البته قبل از این کار باید B- نفتل را حل کنیم .خواهیم داشت :

حال باید داخل حمام جز دیگری برای تبدیل شدن به نمک دی آروتاسیون داشته باشیم

*دمای معمولاً برای رنگرزی، دمای محیط (30-15) باید به اجزایی از دی آزو فکر کرد که این اجزا در دمای محیط هم پایدار باشند و در دمای محیط منفجر نباشد مثل :نیترو آنیلین

*دی آروتاسیون به طور معمول در دمای 5c-0 صورت می گیرد چون اجزاء آن خیلی ناپایدارند

←توانستیم دو جزء B- نفتل و فیتروآمیلین را که به خوبی در آب حل نمی شوند را به طور موقت در آب حل کنیم و آنها را داخل لیف ببریم و با هم واکنش دهند و تشکیل ماده ی رنگزا دهند که این ماده دیگر در آب حل نمی شود و علاوه بر آن دیگر گروههای قابل یونیزه شدن که موجب کاهش ثبات های شونده را ندارند :داخل منافذ کالا با هم واکنش می دهند .به این طریق رنگرزی، رنگرزی در جا) در مکان (می گوئیم .

البته عمل بالا در ابتدا یک ایده بود و در عمل به مشکلاتی برخورد کردیم :

مشکل (1) چون اجزاء دی آروتاسیون و کوپل (B-) نفتل و نیترو آنیلین (کوچک هستند .

←این اطمینان وجود ندارد که حتماً این دو به داخل کالا نفوذ کرده و با هم واکنش دهند .چون ممکن است B- نفتل از پنبه خارج شود .

← باید پنبه ی آغشته به B-نفتل) کوپلر (را خشک کرد تا دیگر B-نفتل که غیر محلول در آب است از آن خارج نشود احتمال واکنش آن با نمک دی آروتاسیون بیشتر شود .

← فردی که این ایده را داد یک مرحله ی خشک کردن هم اضافه کرد .

**خشک کردن، غیر اقتصادی ترین عملیات در هر فرآیندی است چون گرمای نهان (Heat) نهان آب خیلی بالا است.

پس چه کار کنیم؟

B-نفتل چون affinity پایینی نسبت به پنبه (در حالت تعادل) دارد -از پنبه خارج می شود -اگر بخواهیم کوچک مولکل را به بزرگ مولکول تبدیل کنیم -رنگ کدر خواهد شدف سپس به جای این کار باید شانس برقراری اتصال های هیدروژنی را افزایش دهیم روش گروهکی از مهم ترین گروههایی که می توان انتخاب کرد تا شانس اتصالات هیدروژنی را بیشتر کند متوکسی اتوکسی کلروهیدروکسی می باشد .

(*در مولد رنگزای مستقیم با قرار دادن استخلافهای متوکسی، اتوکسی و هیدروکسی و کلر می توانیم شانس اتصالات هیدروژنی را افزایش داریم).

← اگر بتوانیم ماده ی رنگزا را کوچک نگاه داریم -شفاف خواهد بود و اگر بتوانیم غیر محلول در آب نگاه داریم -ثبات شستشویی بالا می رود -به هر دو هدف می رسیم که تا قبل از این نرسیده بودیم .

نوع استخلاف و مکان استخلاف روی تمایل B- (☉) (affinity) نفتل اثر می گذارد :

*معمولاً جزء دی آزوته، یک (mine) است و جزء کوپلر یک (ol) (است).

← تنوع رنگی را در اینجا از تغییر جزء کوپلر و تغییر جزء دی آزوته بدست می آوریم .

← کاری که در اینجا برای پنبه تحت عنوان مواد رنگزایی آزوئیک کردیم، زیر بنای کار برای عکاسی شد .

*تمام قوانینی که بر مواد رنگزای مستقیم حاکم بود بر مواد رنگزای آزوئیک هم حاکم بود .

*واکنش (جزء نمک دی آزوته و کوپلر B-) (نفتل) خیلی سریع با هم واکنش می دهند .در اینجا آنی هستند (واکنشهای مربوط به رنگهای آزوئیک -بهرتر است از سیستم های مداوم (continous) استفاده کنیم چون واکنشها آنی هستند و زمان اقامت خیلی کم است).

← با تمامی تلاشهایی که می کنیم تا B-نفتل از لیف خارج نشود اما باز هم مقداری از B-نفتل از لیف خارج می شود -مقداری واکنش کوپل شدن روی سطح کالا ایجاد می شود -دوگانگی ثبات شستشویی به وجود می آید -باید مواد رنگزای تشکیل شده روی سطح کالا را شستشو داد .

← در تمام سیستمهایی که رنگریزی در مکان (Institu) داریم یک عملیات شستشو بعد از رنگریزی داریم که این عمل جزئی از همان سیستم رنگریزی قرار می گیرد و جداگانه صورت نمی گیرد، یعنی در سیستم، بعد از خروج لیف، رنگ شده از حمام رنگریزی به طور مستقیم دارد یک حمام شستشو می شود.

*سیستمهای رنگریزی مواد رنگزای راکتیو، آزوئیک، خمی ها و گوگردی چون سیستمهای در مکان هستند و اکشهای آنی است -سیستمها می توانند (continous) باشند.

*توع نفتل به کار رفته، غلظت نفتل مورد نیاز به کار رفته، درجه ی حرارت حمام الکترولت pH حمام میزان حل کردن موقت نفتل رنگ نهایی و شدت آن به نفتله کردن بستگی دارد و تمام این پارامترها باید کنترل شوند.

*منظور از زمان نقطه کردن، مدت زمان لازم برای نفوذ نفتل به داخل لیف است قبل از آن که نفتل با جزء دی آزو واکنش دهد.

*ایده ای ارائه داده شد که پنبه ی آغشته به B- نفتل را انبار کنیم تا بعداً با هر جزء دی آزو مورد نظر برای داشتن رنگهای مختلف واکنش دهیم اما مشکل آن است که B-نفتل به مرور زمان (به خصوص در حضور نور و حرارت) با خودش واکنش می دهد و پنبه را قهوه ای می کند ← این ایده هیچ وقت اجرا نشد.

به طور کلی به محض آنکه اتصال O=O (واکنش دو تا B-نفتل با هم ← (رنگ ایجاد می شود.

*تمام مسائلی که در رنگریزی مستقیم وجود داشت باید برای جزء کوپلر در اینجا رعایت شود.

*آن چه که برای دی آزوتاسیون می خواهیم، اسید نیترو است که خیلی ناپایدار است و خیلی زود اکسیده شده و بر اسید نیتریک (HNO₃) تبدیل می شود ← باید اسید نیتروز را در مکان به وجود آورد ← از مخلوطی از HCL, NaNO₂ استفاده می کنیم که نسبت این دو به هم، 1 به 2 است یعنی 1مول HCL برای تشکیل HNO₃ و یک مول برای دی آزوته کردن به کار می رود. اما همواره مقدار اسید را حتی بیشتر از نیاز می ریزیم (برای اطمینان)

*معمولاً بهتر است جزء دی آزو را به صورت نمک دی آرونیوم پایدار به رنگرز بدهیم البته باید نمک دی آزوتیوم پایدار شده باشد (Fast salts) چون نمکهای دی آزوته شده (دی آزونیوم ناپایدار و منفجره هستند ← دیگر رنگرز مجبور به انجام دی آزوتاسیون نیست و رنگرزی این مسئله را ترجیح می دهد چون کنترل واکنش روی آن ..)

*گروه آزو N-N-همواره نسبت به احیاء حساس است و و رنگش می پرد، یعنی اگر احیا شود به دو گروه آمین شکسته می شود. و در صورت اکسیداسیون، دیگر به حالت اول بر نمی گردد و رنگ ایجاد نمی شود (یعنی واکنش احیا و پریده شدن رنگ آن یک طرفه است)

*پراندن رنگ به دو طریق صورت می گیرد، (1) اکسیده کردن (2) احیا کردن

← مواد رنگزای آزوئیک بر این اساس درست شدند که ریز باشند، شفاف باشند و ثبات شستشویی خوبی داشته باشند که ثبات نهایی همواره در این گونه سیستمهای در مکان وابسته می شود به شستشویی نهایی که جزئی از همان عملیات رنگرزی به حساب می آید .

-مواد رنگزای خمی (VAT Dyestuff)

این مواد رنگزا خیلی قدیمی هستند و برای الیاف سلولزی مصرف می شوند، البته برای پشم هم استفاده می شوند، یعنی ذاتاً براری الیاف سلولزی به وجود آمدن اند .

*مواد رنگزای خمی یکی از مهمترین خواص آنها ثبات نوری است که هیچ ماده ی رنگزایی این ویژگی را ندارد. به همین خاطر یکی از گرانترین مواد رنگزا هستند. با روش در مکان رنگرزی می شوند بنابراین چون در آب حل نمی شوند. ثبات شستشویی خوبی دارند. چون پلی سیکلیک هستند (حلقه های متعدد) دارند، ثبات نوری خوبی هم دارند .

*برای کیفیت های خوب رنگرزی مناسب هستند .

*برای الیاف سلولزی بسیار خوب و مناسب هستند. مثلاً برای رنگ کردن پرده هم مناسب هستند .

*به طور کلی دو نوع مواد رنگزای خمی داریم .

1- ایندیگوئیدی -مثل نیل

2- آنتراکینوئیدی -مثل ایندامترون

1- ایندیدیگویی: مثل نیل که قدیمی ترین منسوج پیدا شده، توسط نیل رنگ شده بود. ایندیگو گیاهی است در هندوستان به نام «ایندیگوفر» که برگ های این گیاه را تخمیر می کنند و از طریق اکسیداسیون شیره ی سبز رنگی بدست می آید که بعد به نیل (آبی رنگ) تبدیل می شود.

* امروزه نیل به صورت مصنوعی نیز سنتز می شود * نیل برای رنگرزی حین آلی مصرف می شود.

* خود نیل هم به عنوان pig و هم به عنوان dye استفاده می شود اما سایر استخلافهای نیل مثل هالوژنه ی ان فقط به عنوان Dye مصرف می شود.

بخش گلوکز کوزوئیدی با تخمیر به الکل، آلدئید و ... تبدیل می شود و جدا می شود، بخش باقی مانده خودش با خودش واکنش می دهد:

هالوژنه ی همین ترکیب، ارغوانی با دستان نام دارد که از یک حلزون بدست می آید.

* خود نیل آبی رنگ است ایجاد استخلاف های هالوژن روی آن، آنرا به سمت قرمز می برد، اما هیچ وقت قرمز نمی شود بلکه آبی مایل به قرمز می شود.

اگر در ساختار بالا به جای گروه NH، گوگرد (S) بگذاریم به آن میتوانیید بگو می گویند.

نیل قرمز رنگ → میتوانییدگو

: B آنچه که در color Index آمده است، یک ماده می تواند هم dye و هم pig باشد.

← نیل هم ثبت شده به عنوان یک pig و هم ثبت شده به عنوان یک dye است

← اما سایر استخلافهای نیل مثل هالوژنه ی آن و یا نمیتوانییدگو فقط به عنوان dye ثبت شده اند.

2- آنتراکینونوئیدی: اولین ساختار مربوط به این گروه در سال 1901 ساخته شد. که فردی می خواست مشتق آنتراکینونیدی نیل را بسازد.

← اما وی نتوانست این ساختار را بسازد و به جای آن ساختار دیگری به صورت زیر ساخته شد.

اولین pig آبی که برای رنگ کردن اتومبیل به کار رفت و رنگ آن پزید ← تحت عنوان دو عنوان pig , dye در C.I ثبت شده است.

*مواد رنگزای خمی، ثبات نوری عالی دارند. می توان ساختارهای «پلی سیکلیدی» را پیچیده تر کرد (یعنی مشتقات آنتراکینوئیدی بیشتری ایجاد کرد (و مثلاً به pigهایی با ثبات نوری بالا تر رسید .

*مواد رنگزای خمی یعنی چه؟

همانطور که گفتیم باید گروه کروبنیل ($C=O$) در ساختار آنها وجود داشته باشد و طبق فرآیند خمی شدن در رنگزایی که در آن یک گروه کروبنیل می تواند تبدیل به یک الکل شود که بعد می توانیم نمک آن الکل را بسازیم :

نیل به مخض احیا شدن برنگ آبی اش می پرد و تقریباً زرد رنگ ...رنگ می شود .

*منظور از خم آن ظرف خمی چوبی ای است که به صورت سنتی فرآیند خمی کردن در آن انجام می شود .

*مسیر : ماده ی رنگزا اسید خم ترکیب لوکو یک مسیر دو طرفه است و قابل برگشت است، یعنی مثلاً به جای احیاء اکسید جایگزین می شود .

*در ایجا احیاء کننده قوی است و از هیدروسولفید سدیم ($Na_2S_2O_4$) استفاده می کنیم . و قلیا هم می تواند خیلی قوی باشد، یعنی $NaOH$

*بشر اولیه به جای $Na_2S_2O_4$ از سولفید آرسنیک (AsS) یا همان زرمیخ استفاده می کرد و به جای $NaOH$ از خاکستر چوب استفاده می کرد -بشر اولیه هم خمی کردن را بلد بوده است .

*در واقع رنگرز، ترکیب لوکو را روی لیف می برد، و بعد عملیات رنگزایی را انجام می دهد، در واقع رنگرز در ابتدا، لیف را با یک ماده ی رنگزای بی رنگف رنگزایی می کند و وقتی ماده ی رنگزا در لیف گیر افتاد ان وقت دوباره آن را رنگ می کنیم که در نتیجه می شود رنگزایی در مکان

ترکیب لوکو → اسید خم → ماده ی رنگزا

(بی رنگ -2در آب حل می شود -1) (بی رنگ -2در آب حل نمی شود -1) (رنگی -2در آب حل نمی شود)

هر نمکی نسبت به اسیدش بیشتر در آب حل می شود . مثل HCl که حدود 33% در آب ل می شود اما نمکش ($NaCl$) به صورت کامل (100%) در آب حل می شود .

*ترکیب لوکو، با وجود آنکه بی رنگ است، اما در آب حل می شود و باید حتماً تضمین کنیم که کل ماده ی رنگزا به صورت ترکیبات لوکو در آمده است .

*ترکیب لوکوی Indanthron مثل نیل بی رنگ نیست .

*وقتی با سلولز کار می کنیم، اسید مصرفی باید اسید آلی ضعیفی باشد مثل اسید سدیم استیک یا اسید اگزالیک به طور کلی برای احیا کننده (از هیدروسولفید سدیم استفاده می شود و برای اکسید کننده از «پریورات سدیم» استفاده می شود که شفاف ترین رنگها را حاصل می کند .پ

*از مواد احیاء کننده باید به اندازه ی کافی وابسته به طور اقتصادی استفاده کرد .

*در رنگری خمی، رنگرز یک کاغذی دارد مثل کاغذ pH که به آن Caledon ye;ow می گویند که رنگرز آنرا در ظرف می گذارد . اگر کدت 2 تا 3 ثانیه طول کشید تارنگ زرد کاغذ آبی شود ← احیا کننده کافی ریخته است اما اگر بیشتر طول کشید تا رنگ زرد کاغذ آبی شود ← احیا کننده کم بوده است .

*برای آنکه مطمئن شود ترکیب لوکو ایجاد می شود، از OH^- بیشتر می ریزد که البته در این صورت باید در برگشت هم از H^+ اسید (باید زیاد ریخت که این اقتصادی نیست، پس چون قلیایی قوی OH^- قوی (را سریع قلیایی می کند و رنگرز به هدف خود می رسد .پس نباید خیلی ریخت .

*بعد از ساخت پیش ساز یا همان ترکیب لوکو باید عملیات رنگری انجام شود :

*مثلاً ترکیب Indanthrone را در نظر بگیرید :

گروههای کربوهیل از نظر واکنش پذیری با هم قرق دارند .

مثلاًض احیا شدن کربونیل 2 و 3 خیلی راحتتر از 1 و 4 است چون 1 و 4 دارای پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی با گروههای NH هستند .

← ترکیبات خمی از نظر احیا شدن و نحوه ی رنگری به سه دسته تقسیم می شوند .

1- گروه اول : احیا شدنشان در دمای 50-60C صورت می گیرد و دمای رنگری هم همان 50-60C است) . چون تمایل جزء لوکو کم است و باید دما پایین باشد چون اگر دما را بالا ببریم چون رنگری «گزوترمیک» گرما زا (است) ← ایجاد مشکل می شود)

*در این گروه میزان احیا کننده مورد نیاز و همچنین میزان دمای مورد نیاز نسبت به گروه هایی بیشتر است چون سخت احیا می شوند (مثلاً 11 gr/lit از احیا کننده، (همچنین در این گروه در مرحله ی رنگری نیاز به استفاده از نمک طعام (NaCl lit) نیست .

2- گروه دوم، رنگری در دمای 40-50C است و میزان احیا کننده ی مورد نیاز max 8 gr/lit است و در مورد این گروه باید دو قسمت رنگری نمک طعام (NaCl) اضافه کرد .

3- گروه سوم : رنگری در دمای اتاق (20-30C) صورت می گیرد .میزان احیا کننده (هیدروسولفید سدیم) مورد نیاز خیلی کمتر است (max 5.5 gr/lit) اما نمک طعام بیشتری باید در مرحله ی رنگری ریخت (max 64gr/lit) از (NaCl)

← در رنگری به روش خمی، رنگرز باید خیلی کارها انجام دهد .

← یکسری مواد رنگزای خمی محلول ساخته شدند که این مواد را خود کارخانه ی سازنده می سازد به این صورت که یکسری استرهای اسید سولفوریک مواد رنگزای خمی را می سازد و می فروشد ← دیگر نیاز به انجام عمل احیا کردن ترکیب خمی وجود ندارد و فقط باید قلیا (NaOH) اکسید کننده ریخت تا نمک خ حاصل نشود (استر پایدار)

استر اسید سولفوریک پایدار ساده ی رنگزا

و کمپانی سازنده می گوید که به ازای هر مول از استر اسید سولفوریک ، چه مقدار قلیا (NaOH) ریخت مثلاً از این مواد رنگزا اگر برای رنگری پشم استفاده کنیم (که خیلی در این زمینه کاربرد دارد (دیگر نگران کنترل pH نیستیم

*خود مواد رنگزای خمی گران هستند و (soluble vat dye) مواد رنگزای خمی محلول (خیلی گران تر هستند اما زحمت کمتری می خواهند .

*مواد رنگزای خمی به خاطر ذات «پلی سیکلیک» بودن دارای ثبات نوری بالایی هستند. در واقع ابتدا سیر رفت را می رویم، بعد عملیات رنگرزی را انجام می دهیم، بعد مسیر برگشت را طی می کنیم تا یک ماده ی رنگزای رنگی و غیر محلول در آب (دارای ثبات بالا) حاصل شود.

*حتی می توان کاری کرد که نیستم رنگرزی با مواد خمی یک سیستم مداوم شود.

*اما در مورد رنگرزی الیاف سلولزی (پارچه های تابستانی)، معمولاً رنگهای شفاف و روشن می خواهیم.

← در خیلی جاها، برای تنوع رنگی از چاپ استفاده می کنیم ← دوست داریم که مثلاً زمینه را ابتدا رنگ کنیم بعد روی آن عملیات چاپ را انجام دهیم.

مثلاً می خواهیم زمینه زرد شود و وسط آن، یک آسمان آبی وجود نداشته باشد، اما اگر پرچه را اول زرد کنیم و بعد آسمان آبی ایجاد کنیم (با استفاده از نیل ← رنگ سبز حاصل می شود).

← از قیدی به نام، چا orient استفاده می شود یعنی بین زرد و آبی بعدی یک coating ایجاد کنیم که در نتیجه رنگ زیرین را نشان ندهد اما این روش (یعنی چسباندن مثلاً زرین (چاپ نفسی ایجاد نمی کند و ایجاد دردسر می کند) چون مثلاً رزینها سنت و چقر هستند)

راه دیگر آن است که اکثر مثلاً زمینه را با مواد رنگزای آروئیک رنگ کنیم و بعد چاپ را با خمی ها انجام دهیم آن دقت در یک مرحله به هدف خود می رسیدیم، چون در ترکیبات آزو داریم و وقتی برای مواد رنگزای خمی، احیا کننده می ریزیم - ساختار آزوئیک هم می شکند که با اکسیداسیون این ساختار دوباره شکل نمی گیرد، اما مواد رنگزای خمی با اکسیداسیون به حالت اول بر می گردد.

← همزمان یک چیزی را بر می داریم و از بین می بریم (رنگ آزوئیک را (و یک چیزی را جای آن می نشانیم (مواد رنگزای خمی را ← (به این متد، چاپ discharge می گوئیم).

*مواد رنگزای آزوئیک و خمی خصوصیات مشترک زیادی دارند:

- مثلاً در هر دو رنگرزی در مکان انجام می شود.
- هر دو به روشهای نیمه مداوم قابلیت شرکت در رنگرزی را دارند.

*چون مواد رنگزای خمی گران هستند به عنوان زمینه جایگزین آزوئیک نمی شوند و برای چاپ به کار می روند .

-مواد رنگزای (reactive راکتیو)

برای سلولز هیچ مشکلی با قلیا نداریمف اما برای پشم داریم .

• واکنشهای ما دو نوع هستند :

1-یکسری واکنشها بر پایه ی کندانسه کردن هستند

2-یکسری واکنشها بر پایه ی واکنشهای افزایشی (additional) هستند .

مثلاً اگر یک کروسوژن را به صورت زیر در نظر بگیریم، به محض آنکه روی آن قلیا بریزیم، اتصال دو گانه ایجاد می شود و اگر سلولز را داشته باشیم ← یک اتصال بین سلولز و کروژن به وجود می آید که به این واکنشها از طریق اتصال های دوگانه هستند را واکنشهای افزایشی (addition) می گویند که این واکنشها بعداً برای مواد رنگزای راکتیو مورد استفاده قرار گرفت .

(e.g) (D-SO₂CH-CH₃)

فرق رنگرزی سلولز با راکتیوها با رنگرزی پشم بار اکتیوها آن است که برای سلولز از روشهایی مداوم و نیمه مداوم هم استفاده می کنیم (مثلاً وقتی واکنشها آنی هستند، می توان از سیستمهای مداوم استفاده کرد (اما برای پشم نمی توان از سیستم های مداوم و نیمه مداوم استفاده کرد، چون پشم بر اساس تنش ها و کشش های اعمالی صدمه می بیند .

منبع :دانشگاه آزاد تهران جنوب، دکتر مرادیان