



شبیه‌سازی محلول لوکوی رنگزای خمی

علی شمس ناتری* و محمود صابری مطلق

گروه مهندسی نساجی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۸۶/۲/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۶/۵/۲۲ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۶/۸/۳۰

چکیده

در این کار تحقیقاتی، رفتار محلول لوکوی رنگزای خمی به کمک داده‌های جذب سنجی مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور محلول لوکوی رنگزای خمی با مقادیر مختلف سود و هیدروسولفیت سدیم تهیه گردید. سپس طیف جذبی محلول‌های تهیه شده توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شد. ارتباط بین طیف جذبی و رنگ محلول رنگزای خمی با مقادیر سود و هیدروسولفیت سدیم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که رنگ و طیف جذبی محلول لوکو بستگی به مقدار سود و هیدروسولفیت سدیم دارد. همچنین قدرت احیاء کنندگی هیدروسولفیت سدیم تابع مقدار سود مصرفی می‌باشد. در ادامه از قوانین اختلاط کاهشی رنگ‌ها جهت مدل‌سازی رفتار محلول لوکو استفاده گردید.

واژه‌های کلیدی: رنگزای خمی، محلول لوکو، شبیه‌سازی، اختلاط رنگ، اسپکتروفوتومتر.

Simulation of Vat Dye Leuco Solution

A. Shams Nateri* and M. Saberi Motlagh

Abstract

In this work, the behavior of leuco solutions of vat dye was studied by using their spectrophotometric data. Initially, the leuco solutions of C.I. Vat Green 1 were prepared with different concentration of sodium hydrosulfite and soda. Then, the absorbance spectral of leuco solutions were measured by spectrophotometer. The relationship between color and absorbance of leuco solution and concentration of soda and sodium hydrosulfite was studied. The obtained result shows, that the color and absorbance of leuco solution depend on the amount of soda and sodium hydrosulfite. Beside, the reduction properties of sodium hydrosulfite depend on the concentration of soda. Subsequently, the leuco solution was simulated by using subtractive color mixing law. *J. Color Sci. Tech.* 1(2007), 19-24. © Institute for Colorants, Paint and Coatings.

Keyword: Vat Dye, Leuco solution, Simulation, Color mixing, spectrophotometer.

سدیم که جهت اطمینان از احیاء کامل رنگزا در حمام رنگریزی وجود دارد باعث ایجاد پسایی قلیایی با خاصیت احیاء کنندگی می‌شود، که ورود این پساب به محیط زیست اثرات غیر قابل جبرانی در پی خواهد داشت و تصفیه این پساب نیز هزینه زیادی را موجب می‌شود [۷].

اختلاط رنگ‌ها

اختلاط رنگ‌ها به سه حالت افزایشی، بخشی و کاهش می‌باشد. اختلاط افزایشی مربوط به ترکیب نورها می‌باشد. در اختلاط افزایشی، محرکه‌های سه‌گانه رنگ مخلوط برابر با مجموع حاصلضرب مؤلفه‌های سه‌گانه اجزاء در نسبت آنها می‌باشد. به طوری که رنگ‌های حاصل از دو اولیه در اختلاط افزایشی در منحنی کروماتیستی بر روی خط واصل بین دو اولیه قرار دارند. اختلاط بخشی مربوط به اختلاط رنگ در دیسک‌های دایره‌ای چرخشی، پارچه‌های چهارخانه‌ای و کاشی‌های رنگی کوچک می‌باشد. قوانین حاکم در اختلاط بخشی مشابه اختلاط افزایشی می‌باشد. اختلاط کاهش مربوط به کاهش قسمتی از نور تابیده شده توسط منبع نوری به وسیله یک جسم می‌باشد. کاهش نور به دو روش جذب و انتشار صورت می‌گیرد. حالت جذب ساده فاقد انتشار را حالت کاهش ساده می‌نامند. اختلاط مواد رنگزا بر اساس اختلاط کاهش ساده می‌باشد. بیشتر مواد خاصیت جذب نور دارند و حداکثر جذب یک ماده در طول موج حداکثر جذب یا λ_{max} می‌باشد. جذب نور مواد توسط دو قانون جذب موسوم به قانون بیر - لامبرت توجیه می‌شود. قانون اول جذب تحت عنوان قانون لامبرت می‌باشد که طبق این قانون مقدار نور جذب شده به هنگام عبور نور از ضخامت‌های برابری از جسم در یک طول موج مشخص یکسان می‌باشد. به عبارت دیگر با افزایش ضخامت ماده جاذب میزان جذب افزایش می‌یابد به عنوان مثال با دو برابر شدن ضخامت، مقدار جذب دو برابر می‌گردد. قانون دوم جذب تحت عنوان قانون بیر می‌باشد که طبق این قانون مقدار نور جذب شده متناسب با تعداد مولکول‌های جاذب (غلظت محلول جذب کننده) در مسیر عبور نور می‌باشد. ترکیب این دو قانون منجر به قانون بیر - لامبرت می‌شود که به صورت روابط (۱) و (۲) نشان داده می‌شود:

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon bc} \quad (1)$$

$$A = \text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon bc \quad (2)$$

که در روابط بالا، I: شدت نور منتقل شده، I_0 : شدت نور تابیده شده، ϵ : ضریب جذب مولار یا ضریب خاموشی، C: غلظت محلول جاذب، I: مقدار نور منتقل شده ($I = I_0/I_0$) و A: مقدار نور جذب شده می‌باشند.

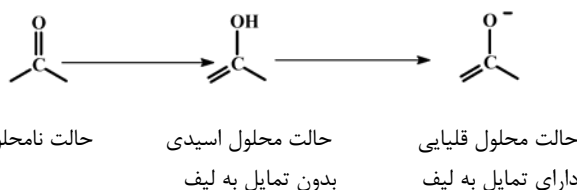
ضریب جذب مولار یا ضریب خاموشی مربوط به ساختار شیمیایی

۱- مقدمه

مواد رنگزای خمی ترکیبات آروماتیک نامحلول هستند که دارای یک یا چند گروه کربونیل می‌باشند، این ترکیبات قابلیت تبدیل شدن به حالت محلول را دارند، بنابراین در گروه رنگزاهای طبقه‌بندی می‌شوند و بیشترین کاربرد آنها در رنگریزی و چاپ کالای سلولزی است [۱].

رنگزاهای خمی با وجود داشتن مشکلات فراوان در مراحل احیاء و اکسیداسیون به علت دارا بودن خواص ثباتی بسیار خوب از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشند [۲].

به دلیل عدم حلالیت رنگزاهای خمی نامحلول و همچنین تمایل بسیار کم رنگزاهای خمی در این حالت به کالای سلولزی، فرآیند احیاء با مواد احیاء کننده جهت تبدیل حالت نامحلول به حالت محلول و سپس فرآیند تبدیل حالت محلول به حالت لوکو توسط قلیایی ضروری می‌باشد، که به مجموع فرآیندهای مذکور عمل احیاء می‌گویند [۳-۴]. به دلیل بالا بودن پتانسیل احیاء این رنگزاهای فرآیند احیاء به صورت کامل و رضایت بخش، توسط احیاء کننده‌های قوی مانند هیدروسولفیت سدیم و قلیایی قوی مانند هیدروکسید سدیم امکان پذیر می‌باشد. عملیات احیاء بدین صورت انجام می‌گیرد که گروه کربونیل احیاء شده و پیوند دوگانه‌ای بین کربن و اکسیژن شکسته می‌شود و به جای آن گروه فنولیک ایجاد می‌گردد، در محیط قلیایی قوی مانند هیدروکسید سدیم گروه فنولیک به نمک سدیم تبدیل می‌شود. واکنش احیاء رنگزای خمی در شکل ۱ نشان داده شده است [۳-۴].



شکل ۱: احیاء گروه کربونیل در رنگزای خمی.

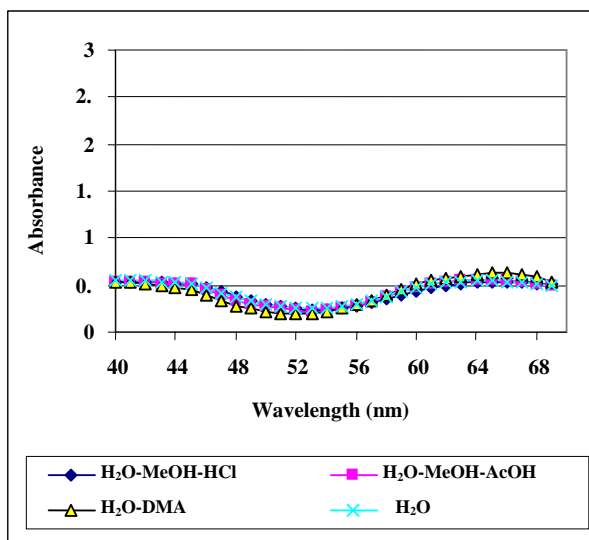
هیدروسولفیت سدیم ماده‌ای ناپایدار می‌باشد و به سرعت با اکسیژن محیط واکنش می‌دهد و به سولفات سدیم و سولفیت سدیم تجزیه می‌شود، بنابراین جهت اطمینان از کامل شدن فرآیند احیاء استفاده از مقادیر اضافی هیدروسولفیت سدیم ضروری می‌باشد [۵].

مقدار هیدروکسید سدیم نیز در تبدیل گروه فنولیک به نمک سدیم مؤثر است، به طوری که اگر دو گروه کربونیل احیاء شده وجود داشته باشد، در $\text{pH}=11$ یکی از گروه‌های فنولیک به نمک سدیم تبدیل می‌شود و در $\text{pH}=13$ هر دو گروه فنولیک به نمک سدیم تبدیل می‌شوند [۶]. مقادیر اضافی هیدروسولفیت سدیم و هیدروکسید

در ادامه برای شبیه‌سازی محلول لوکو، محلول رنگزای خمی با غلظت ۰/۰۵ گرم در لیتر و مقادیر مختلف سود (غلظت‌های ۹ و ۲۷ گرم بر لیتر) و هیدرو سولفیت سدیم (غلظت‌های ۰/۰۰، ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۴، ۰/۰۵ گرم بر لیتر) تهیه گردید. سپس طیف جذبی نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شد. همچنین مشخصات محلول‌های فوق در فضا رنگ CIELAB تحت منبع نوری D65 و مشاهده کننده استاندارد ۲ درجه محاسبه گردید.

۳- نتایج و بحث

در ابتدا، امکان کاربرد قانون بیر - لامبرت برای رنگزای خمی در حالت احیاء نشده مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، طیف جذبی رنگزای خمی با غلظت ۰/۰۵ گرم در لیتر در آب با طیف جذبی آن در حلال‌های ترکیبی نظیر مخلوط آب: متانول: اسید کلریدریک با نسبت حجمی ۱: ۱: ۲، مخلوط آب: متانول: اسیداستیک با نسبت حجمی ۱: ۱: ۲، مخلوط آب: دی متیل استامید با نسبت حجمی ۱: ۱: ۴ مقایسه گردید. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده، تفاوت بین طیف جذبی رنگزای خمی در محیط آبی با سایر حلال‌های ترکیبی قابل توجه نمی‌باشد. علت این مسأله می‌تواند مربوط به غلظت کم رنگزای مصرفی باشد.



شکل ۳: اثر نوع حلال بر طیف جذب محلول رنگزای خمی.

تغییرات طیف جذبی محلول رنگزای خمی بر اساس میزان هیدروسولفیت سدیم در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به شکل فوق، هیدروسولفیت سدیم باعث تغییر شکل طیف جذبی محلول لوکوی رنگزای خمی می‌شود. تغییرات فام صورت گرفته ناشی از مصرف هیدروسولفیت سدیم در شکل‌های ۵ و ۶ به ترتیب برای ۹ و ۲۷ گرم در لیتر سود در فضا رنگ CIELAB بر حسب مختصات a^* و

مواد جاذب می‌باشد. همچنین ضریب فوق تابع طول موج می‌باشد. مقدار جذب خاصیت جمع‌پذیری دارد. یعنی مقدار جذب مخلوط دو یا چند ماده جاذب برابر با مجموع مقادیر جذب اجزاء می‌باشد. به عبارتی:

$$A_{mix} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \sum_{i=1}^n A_i \quad (3)$$

همچنین طیف انتقالی مخلوط از حاصلضرب طیف انتقالی اجزای تشکیل دهنده محاسبه می‌شود.

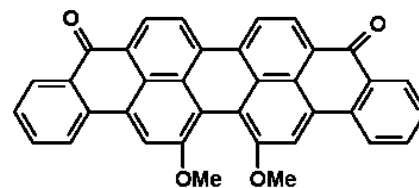
$$T_{mix} = T_1 \times T_2 \times T_3 \times T_4 \times \dots \quad (4)$$

به طوری که برای اختلاط دو جزیی، مختصات رنگ‌های حاصل در منحنی کروماتیستی بر روی خط واصل بین دو اولیه قرار ندارند، بلکه بر روی مسیر غیر خطی واقع می‌باشند [۸-۱۱]. در این تحقیق با بررسی اثر هیدروسولفیت سدیم و هیدروکسید سدیم بر میزان احیاء شدن رنگزای خمی، رفتار محلول لوکوی رنگزای خمی بر اساس قوانین اختلاط کاهشی شبیه‌سازی گردید.

۲- بخش تجربی

مواد

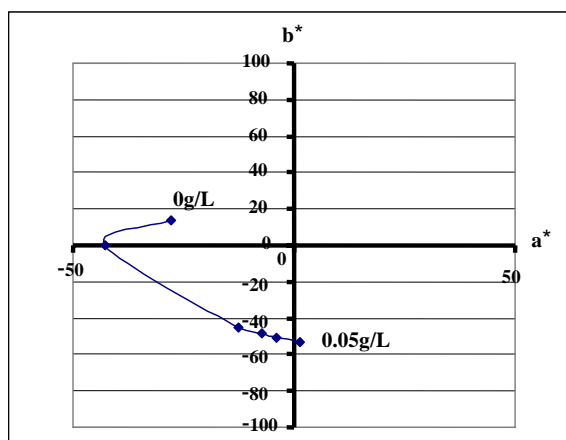
مواد مصرفی شامل سود سوزآور، هیدروسولفیت سدیم و رنگزای خمی Arianon Green FFB (C.I.Vat Green 1) است. ساختار مولکولی رنگزا در شکل ۲ نشان داده شده است [۱۲]. تجهیزات و لوازم مصرفی شامل دستگاه اسپکتروفوتومتر انتقالی (Cintra10UV/VIS) و لوازم آزمایشگاهی شیشه‌ای می‌باشند.



شکل ۲: رنگزای خمی C.I.Vat Green 1.

روش کار

برای بررسی رفتار جذبی محلول رنگزای خمی احیاء نشده، طیف جذبی رنگزای خمی در محیط آبی با چند حلال ترکیبی نظیر مخلوط آب: متانول: اسید کلریدریک با نسبت حجمی ۱: ۱: ۲، مخلوط آب: متانول: اسیداستیک با نسبت حجمی ۱: ۱: ۲، مخلوط آب: دی متیل استامید با نسبت حجمی ۱: ۱: ۴ مقایسه گردید.



شکل ۳: مختصات رنگی محلول رنگزای خمی (غلظت سود ۲۷ گرم در لیتر).

با توجه به مشخصات کالر ایندکس، ماده رنگزای خمی مصرفی در حالت احیاء نشده دارای رنگ سبز و در حالت لوکو (احیاء شده) دارای رنگ آبی می‌باشد [۱۲]. به عبارتی می‌توان ابتدای منحنی در شکل ۶ را حالت احیاء نشده (مختصات رنگ سبز) و انتهای منحنی را حالت ۱۰۰ درصد احیاء شده (مختصات رنگ آبی) در نظر گرفت. همچنین نقاط میانی را به صورت مخلوط رنگ احیاء نشده و رنگ احیاء شده با نسبت‌های مختلف بر اساس میزان احیاء شدن در نظر گرفت. به عبارتی می‌توان گفت که محلول رنگزای خمی تهیه شده حاوی دو جزء رنگی می‌باشد. جزء اول رنگزای خمی احیاء نشده و جزء دوم رنگزای خمی احیاء شده می‌باشد. با فرض اینکه انتشار ذرات رنگزای خمی احیاء نشده قابل نظر می‌باشد، اختلاط رنگ در محلول بر اساس اختلاط کاهشی ساده می‌باشد. نسبت اجزاء تابع میزان احیاء شدن یا میزان تشکیل لوکو می‌باشد. به عبارتی در حالت کاملاً احیاء، نسبت جزء احیاء نشده صفر درصد می‌باشد. در حالی که نسبت جزء احیاء شده ۱۰۰ درصد است. به طوری که برای طیف جذبی حالات میانی رابطه (۵) را خواهیم داشت:

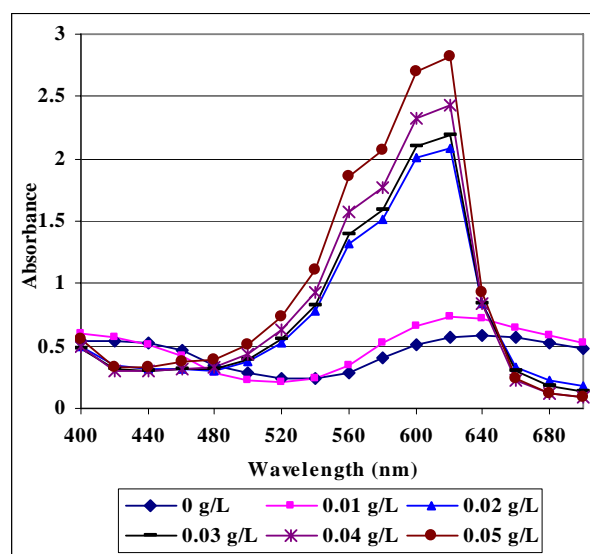
$$A_{mix} = x \times A_1 + (1 - x) \times A_2 \quad (5)$$

که در این معادله:

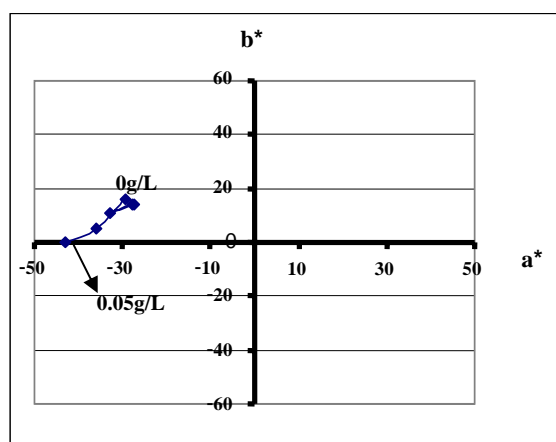
X: در صد احیا شدن محلول رنگزای خمی، A_1 : میزان جذب محلول رنگزای خمی احیاء شده، A_2 : میزان جذب محلول رنگزای خمی احیاء نشده و A_{mix} : میزان جذب محلول رنگزای خمی که به میزان x درصد احیاء شده می‌باشند.

از رابطه (۵) جهت شبیه‌سازی طیف جذبی محلول رنگزای خمی بر اساس میزان احیاء شدن استفاده گردید. طیف جذبی شبیه‌سازی

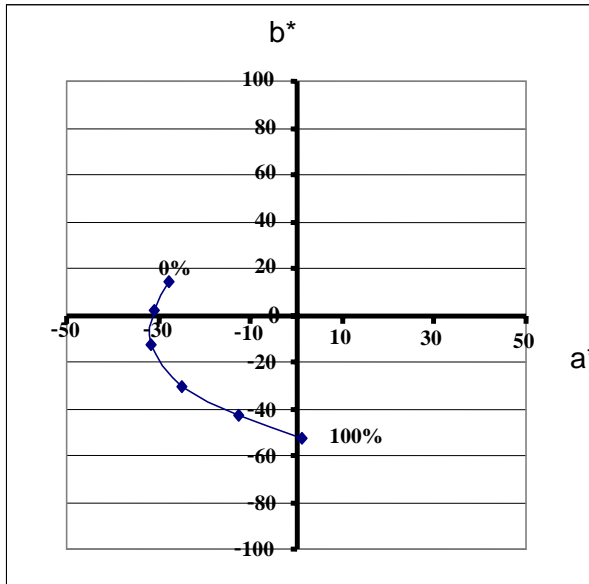
b* نشان داده شده است. تغییرات مختصات رنگی بیانگر میزان احیاء شدن رنگزای خمی می‌باشد. با توجه به شکل‌های فوق، تغییر فام رنگی تابع غلظت سود می‌باشد، به طوری که در غلظت کم سود، تغییر رنگ حاصل شده ناچیز می‌باشد. به عبارتی قدرت احیاء کنندگی هیدروسولفیت سدیم تابع غلظت سود می‌باشد. با افزایش سود در شکل ۶ فاصله بین نمونه‌ها زیاد می‌شود. در این حالت مختصات نمونه‌ها از محدوده سبز شروع شده و در محدوده آبی پایان می‌یابد.



شکل ۴: تغییرات طیف جذبی محلول رنگزای خمی بر حسب مقدار هیدروسولفیت سدیم (غلظت سود ۱۸ گرم در لیتر).



شکل ۵: مختصات رنگی محلول رنگزای خمی (غلظت سود ۹ گرم در لیتر).



شکل ۸: مختصات رنگی محلول رنگزای خمی شبیه‌سازی شده (غلظت سود ۲۷ گرم در لیتر).

۴- نتیجه‌گیری

در این کار تحقیقاتی رفتار محلول لوکوی رنگزای خمی بر اساس قوانین اختلاط کاهش شبیه‌سازی گردید. بررسی‌های انجام شده نشان داد که خاصیت انتشار ناشی از حلالیت پایین رنگزای خمی به دلیل غلظت کم آن قابل چشم‌پوشی می‌باشد. همچنین با توجه به نتایج حاصله، هیدروسولفیت سدیم باعث تغییرات گسترده‌ای در طیف جذبی محلول رنگزای خمی می‌گردد. تغییرات فوق موجب تغییر فام رنگی رنگزای خمی از رنگ سبز به رنگ آبی می‌گردد، این تغییرات تابع میزان سود مصرفی می‌باشد.

بررسی مشخصات کالر ایندکس، نشان می‌دهد که ماده رنگزای خمی مصرفی در حالت احیاء نشده دارای رنگ سبز و در حالت لوکو یا احیاء شده دارای رنگ آبی می‌باشد. به عبارتی می‌توان ابتدای منحنی تغییرات فام را حالت احیاء نشده (مختصات رنگ سبز) و انتهای منحنی را حالت ۱۰۰ درصد احیاء شده (مختصات رنگ آبی) در نظر گرفت و نقاط میانی را به صورت مخلوطی از رنگ احیاء نشده و رنگ احیاء شده با نسبت‌های مختلف بر اساس میزان احیاء شدن در نظر گرفت. بر اساس این فرضیه و با استفاده از قوانین اختلاط کاهش مخلوط دو جزئی میزان احیاء شدن محلول رنگزای خمی شبیه‌سازی گردید. تغییر طیف جذبی و تغییر رنگ در مدل ارائه شده به میزان قابل توجهی با نتایج عملی همخوانی دارد.

شده برای در صدهای مختلف احیاء شدگی در شکل ۷ نشان داده شده است.

در ادامه، طیف انتقالی مخلوط براساس میزان جذب از رابطه (۶) و مقادیر محرکه‌های سه گانه محلول رنگ بر اساس روابط (۷) تا (۱۰) محاسبه گردید.

تغییر رنگ یا تغییر مختصات رنگی محلول رنگزای خمی با درصد‌های مختلف احیاء شدگی در شکل ۸ در فضا رنگ CIELAB بر حسب مختصات a^* و b^* نشان داده شده است. با مقایسه شکل‌های ۷ و ۸ به ترتیب با شکل‌های ۴ و ۶ مشاهده می‌گردد که مدل ارائه شده مطابقت خوبی با نتایج عملی دارد.

$$T_{mix} = 10^{-A_{mix}} \quad (6)$$

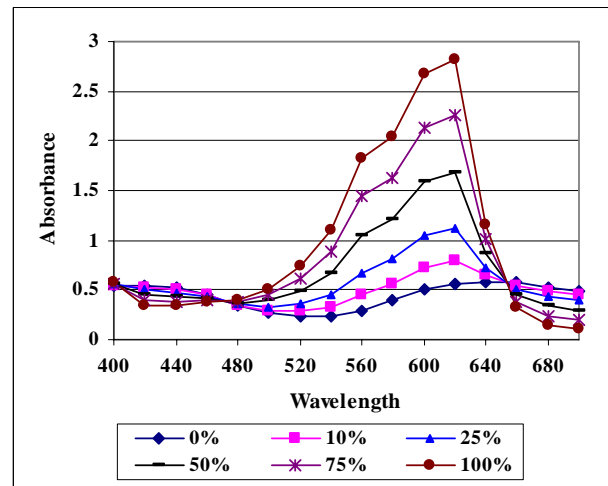
$$X = K \sum_{\lambda} E_{\lambda} \times T_{\lambda} \times \bar{x}_{\lambda} \quad (7)$$

$$Y = K \sum_{\lambda} E_{\lambda} \times T_{\lambda} \times \bar{y}_{\lambda} \quad (8)$$

$$Z = K \sum_{\lambda} E_{\lambda} \times T_{\lambda} \times \bar{z}_{\lambda} \quad (9)$$

$$K = \sum_{\lambda} E_{\lambda} \times \bar{y}_{\lambda} \quad (10)$$

که \bar{x}_{λ} ، \bar{y}_{λ} و \bar{z}_{λ} مقادیر توابع رنگ همانندی و E_{λ} توزیع انرژی طیفی منبع نوری می‌باشند.



شکل ۷: تغییرات طیف جذبی شبیه‌سازی شده بر اساس درصد احیاء شدن (غلظت سود ۲۷ گرم در لیتر).

۵- مراجع

1. M. Zhao, Synthesis and application of novel heterobifunctional reactive dyes. Ph.D Thesis, Faculty of North Carolina State University, (2006), 16-21.
2. J. G. De Vries, R. M. Kellogg, Reduction of Aldehydes and Ketones by Sodium Dithionite. *J. Org. Chem*, 45(1980), 4126-4129.
3. J. R. Aspland, Vat Dyes and Their Application: Part 1. *Textile Chemist and Colorist*. 24(1992), 22-24.
4. J. R. Aspland, Vat Dyes and Their Application: Part 2. *Textile Chemist and Colorist*. 24(1992), 27-30.
5. J. Shore, Colourants and Auxiliaries. *Society of Dyers and Colourists*. 1(1990), 251.
6. E. P. A. Kumbasar, H. Aydin, Z. Ondogan, M. Ozcelik, E. N. Ondogan, Automatic Indigo Measurement System as Part of a Dosing System for Indigo Dyeing. *Fibers Text. East. EW*. 14(2006), 86-90.
7. A. Roesslera, O. Dossenbacha, U. Meyera, W. Marteb, P. Rysa, Direct Electrochemical Reduction of Indigo. *Chimia*. 55(2001), 879-882.
8. N. M. Gary, Modern concepts of color and appearance. Science Publishers Inc. U.S.A, 2000.
9. E. I. Stearns, The practice of absorption spectrophotometry. Wiley-Interscience, 1969.
10. H. Logan, UV and visible spectrophotometry in organic chemistry. <http://members.aol.com/logan20/uv.html>; 1997.
11. J. J. Warren, E. T. Kovacs, G. A. Berkstresser, Using neural networks to predict dye concentrations in multiple-dye mixtures. *Text. Res. J*. 63(1993), 545-551.
12. Color Index, base set version 1.1, Third Edition, 1995.