



بررسی جذب هم دمای مواد رنگزای دیسپرس روی الیاف نایلون ۶

مهدی صفی

استادیار، گروه پژوهشی فیزیک رنگ، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۴-۴۴۱۳

تاریخ دریافت: ۸۸/۱۲/۹ تاریخ پذیرش: ۸۹/۵/۱۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۹/۱۲/۲۰

چکیده

در این تحقیق جذب هم‌دمای سه ماده رنگزای غیریونی دیسپرس آبی ۳، قرمز ۱ و زرد ۳ بر روی الیاف نایلون ۶ در دو دمای ۹۰ و ۹۸ درجه سانتی‌گراد مطالعه شده است. در همه موارد انحراف مشخصی از جذب هم‌دما نرنست مشاهده شد. کارآیی جذب هم‌دما دو حالت (Dual-Mode) که مرکب از دو مکانیسم جذب در مکان‌های مشخص (لانگمیر) و انحلال (نرنست) می‌باشد، بررسی شد. مشاهده شد که در مقایسه با معادله جذب نرنست، معادله جذب دو حالت با نتایج تجربی از تطابق بالاتری برخوردار است. علاوه بر آن، نتایج تأثیر عامل دما بر روی جذب هم‌دما دو حالت نشان داد که با افزایش دما حد اشباع لیف افزایش یافته و فضای بیشتری در بستر لیفی برای انحلال رنگزا به وجود می‌آید. اگرچه وقوع چنین حالتی خود منجر به افزایش مقدار جذب طی ساز و کار نرنست می‌شود، هنوز هم سهم زیادی از جذب از طریق جذب در مکان‌های مشخص و به شکل هم‌دما لانگمیر رخ می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: رنگزای دیسپرس، نایلون ۶، جذب هم‌دما، نرنست، دو حالت، لانگمیر.

Study of Adsorption Isotherm of Nanionic Dyes on Nylon 6 Fibers

M. Safi

Department of Color Physics, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

Textile Engineering Department, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15874-4413, Tehran, Iran

Abstract

Sorption isotherms of three nonionic disperse dyes, Blue 3, Red 1 and Yellow 3 on nylon 6 fibers were studied at 90 and 98 °C. A remarkable deviation from Nernst trend was obtained for all cases. Performance of Dual-Mode sorption model which is consisting of Langmuir mechanism for covering of initial curvature zone and Nernst model for the later nearly linear part was tested. Dual-Mode fitting was appeared to be in good agreement with experimental data. In addition, temperature effect on Dual-Model isotherm and on saturation point of fiber at two selected temperature was compared. The results showed the capacity of fiber for solution sorption is increased by increasing the temperature; however an important part of the total sorption was still followed as Langmuir isotherm. *J. Color Sci. Tech.* 4(2011), 223-231 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Disperse dye, Nylon 6, Sorption isotherm, Nernst, Dual-Mode, Langmuir.

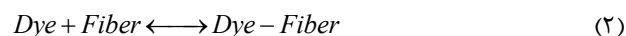
۱- مقدمه

دیسپرسیون (واندروالس) و اتصالات قطبی (مانند پیوندهای هیدروژنی) می‌باشد. در الیاف نایلون بدلیل عدم حضور گروه‌های مناسب در ساختار لیف (مانند حلقه‌های آروماتیک) نیروهای دیسپرسیون یا همان برهم کنش‌های آگریزی ضعیف عمل می‌کنند و در مقایسه با لیف پلی‌استر چندان نمی‌توانند مهم باشند. از طرفی، اتصالات قطبی در آب اتصالات محکمی نبوده و به‌آسانی شکسته می‌شوند. لذا امکان جذب کافی برای لیف نایلون با این دسته مواد رنگزا وجود ندارد که این خود منجر به کسب ثبات‌های شستشویی پایینی برای آنها می‌شود. علاوه بر آن، به واسطه خاصیت نسبتاً آبدوستی لیف نایلون، حلالیت رنگزای دیسپرس در آن در مقایسه با الیاف آگریز مانند پلی‌استر کم می‌باشد که این خود کاهش غلظت در سطوح داخلی ساختار لیف را به همراه دارد [۱۰، ۱۱]. دو ساز و کار در برداشت مواد رنگزای دیسپرس توسط لیف نایلون مورد توجه است [۱۲]:

- اتصال در مکان‌های مشخص واقع شده در مناطق بی‌شکل و در سطح بلورها (ساز و کار جذب)
 - فرارگیری در فضاهای خالی در بدنه پلیمر (ساز و کار انحلال)
- در این ارتباط دو نوع تعادل به موازات هم وجود دارد [۵]. تعادل اول بین رنگزای حل شده در فاز محلول (حمام رنگزای) و فاز بی‌شکل برقرار می‌گردد که از یک هم‌دما خطی (ترنست) مطابق رابطه ۱ پیروی می‌کند.

$$K_1 = \frac{C_{FM}}{C_S} \quad (1)$$

در رابطه فوق K_1 ثابت تقسیم، C_{FM} غلظت رنگزا در فاز بی‌شکل و C_S غلظت رنگزا در حمام است. تعادل دوم بین رنگزای موجود در لیف، مکان‌های جذب در فاز بی‌شکل و ترکیبات مولکولی حاصل از رنگزای جذب شده توسط لیف می‌باشد. تعادل فوق را می‌توان طبق رابطه ۲ نشان داد.



در تعادل فوق غلظت Dye-Fiber با C_F برابر است و حداکثر مقدار آن در یک نسبت ۱:۱ بین رنگزا و محل جذب در لیف برابر با $C_{F\infty}$ خواهد بود. غلظت مکان‌های جذب باقیمانده با کمیت $C_{F\infty} - C_F$ تعیین می‌گردد. ثابت تعادل رابطه ۲ برحسب غلظت به صورت رابطه ۳ تعریف می‌شود.

$$K_2 = \frac{C_F}{C_S \cdot (C_{F\infty} - C_F)} \quad (3)$$

الیاف نایلون بعد از الیاف پنبه و پلی‌استر پرمصرف‌ترین ماده اولیه در صنعت نساجی می‌باشد [۱]. این الیاف به واسطه خصوصیات فیزیکی و شیمیایی‌شان با مواد رنگزای دیسپرس رنگزای می‌شوند. در مقایسه با مواد رنگزای دیسپرس، مواد رنگزای اسیدی مورد مصرف در رنگزای الیاف نایلون از محدوده رنگی^۱ وسیع، شیده‌های درخشان و ثبات تر عمومی خوبی بهره می‌برند. استفاده از رنگزاهای اسیدی برای رنگزای الیاف نایلون جهت کسب ثبات شستشویی خوب، خطر نایکنواختی ظاهر رنگی را در نتیجه مهاجرت ضعیف این رنگزاها به همراه دارد. در چنین مواردی از مواد رنگزای دیسپرس استفاده می‌شود [۲، ۳]. مواد رنگزای دیسپرس جزو دسته رنگزاهای بی‌بار بوده و با حلالیت بسیار محدودی که در آب در دمای اتاق دارا می‌باشند به الیاف آگریز مثل نایلون تمایل به جذب نشان می‌دهند [۴]. علت استفاده از این مواد رنگزا در رنگزای الیاف نایلون، بخاطر قابلیت بعضی از این رنگزاها در پوشاندگی نایکنواختی رنگی حاصل از تغییرات در ساختار پلیمر می‌باشد. هنگامی که غلظت گروه‌های یونی الیاف تشکیل دهنده یک منسوج به شکل پارچه از لیفی به لیف دیگر و از نخ به نخ دیگر تغییر کند، در رنگزای با رنگزاهای یونی ظاهر رنگی نایکنواختی بنام رگه^۲ حاصل می‌شود. مشخصه یونی لیف نایلون بر فرآیند جذب رنگزاهای غیر یونی مانند دیسپرس‌ها تأثیری ندارد [۱].

مفاهیم متفاوتی در خصوص ساز و کار رنگزای الیاف آگریز با رنگزاهای دیسپرس ارائه شده است [۵-۷]. یک معیار برای مطالعه ساز و کار جذب یک ماده رنگزا بر روی یک لیف، بررسی شکل هم‌دما یا نحوه توزیع آن ماده رنگزا میان لیف و حمام رنگزای هنگامی که سامانه در حالت تعادل دمایی قرار دارد، می‌باشد [۸]. وجود یک ارتباط خطی از غلظت رنگزا در لیف و حمام رنگزای، معمولاً نشان دهنده حلالیت رنگزا در فاز بی‌شکل پلیمر و یک ارتباط غیر خطی نشان دهنده وجود یک ساز و کار جذب در سطوح داخلی و بصورت نشست در محل‌های مشخص^۳ است. برای الیاف مصنوعی مانند الیاف نایلون، انحلال مولکول‌های رنگزا در فاز بی‌شکل پلیمر لیفی به عنوان ساز و کار جذب پذیرفته شده است. عده‌ای از محققین ادعا می‌کنند که رفتار جذب مواد رنگزای دیسپرس از یک ساز و کار غیر خطی پیروی می‌کند [۱۰، ۹]. در این فرضیه، اعتقاد بر این است که جذب روی مکان‌های مشخصی در درون سطوح داخلی لیف، ساز و کار پایه و اصلی جذب مواد رنگزای دیسپرس را در بر می‌گیرد [۵]. یک دلیل برای چنین فرضیه‌ای اینست که در غلظت‌های به اندازه کافی کوچک، هم‌دمای خطی را حالت خاصی از هم‌دمای لانگمیور می‌دانند. جذب مواد رنگزای دیسپرس بر روی الیاف آگریز در نتیجه ترکیب نیروهای

1- Color gamut

2- Barre

3- Sitting

این رابطه نشان می‌دهد که هم‌دمای جذب نرنست می‌تواند حالت خاصی از هم‌دمای جذب لانگمیر باشد. علی‌رغم بررسی‌های وسیع روی جذب مواد رنگزای دیسپرس توسط نایلون و معرفی هم‌دمای جذب مختلف از جمله لانگمیر و نرنست برای آنها، ساز و کار رنگزایی این لیف با رنگزاهای فوق هنوز موضوع مورد بحث می‌باشد [۸،۱۴]. از جمله عواملی که منجر به تغییر ساز و کار جذب مواد رنگزای دیسپرس بر روی الیاف نایلون می‌شوند می‌توان به حلالیت رنگزا، دما، درصد بلوری لیف و غلظت ماده رنگزا اشاره نمود [۸،۱۱،۱۲].

هدف اصلی این تحقیق، بررسی کارآیی ساز و کار جذب دو حالت و تأثیر عامل دما بر آن و حد اشباع لیف در رنگزایی الیاف نایلون ۶ با مواد رنگزای دیسپرس در شرایط تعادل رنگزایی می‌باشد. نتایج حاصل از بررسی ساز و کار فوق با معادله کلاسیک جذب نرنست مقایسه شده است. در تعیین مقادیر ثابت معادلات جذب فوق، روش برازش غیرخطی به کار رفته است. در بررسی ارزش آماری معادلات جذب مذکور از آماره‌های مربع ضریب همبستگی (R^2) و درصد خطا (Error %) استفاده شده است.

۲- روش تجربی

۲-۱- مواد

در تحقیق حاضر از سه ماده رنگزای دیسپرس با مشخصات گزارش شده در جدول ۱ (تهیه شده از شرکت سیبا، تهران)، استفاده شد. در استفاده از مواد رنگزای فوق هیچگونه خالص‌سازی بر روی آنها انجام نشد. نمونه‌های پارچه از جنس نایلون ۶ شامل نخ فیلامنتی با نمره ۲۰۰ دنیر مرکب از ۶۸ منوفیلامنت با سطح مقطع گرد (محصول شرکت الیاف، تهران) و بافته شده با ماشین گردباف، مورد استفاده قرار گرفت. سایر مواد شیمیایی از جمله دی‌متیل فرمامید (DMF) با درجه خلوص آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفتند.

چیدمان رابطه ۳ برحسب C_F رابطه ۴ که مشابه معادله لانگمیر است، را حاصل می‌نماید.

$$C_F = C_{F_0} \cdot \frac{K_2 \cdot C_S}{1 + K_2 \cdot C_S} \quad (4)$$

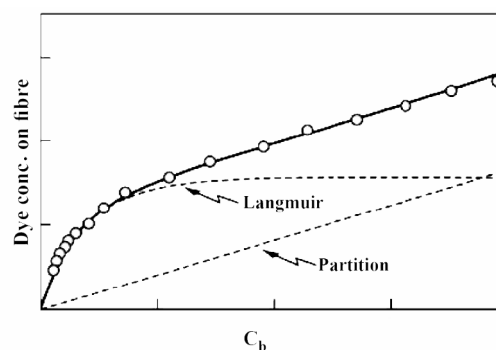
بر اساس روابط ۱ و ۴، کل غلظت رنگزای موجود روی لیف (C_{Total}) برابر است با:

$$C_{Total} = C_{FM} + C_F = K_1 \cdot C_S + C_{F_0} \cdot \frac{K_2 \cdot C_S}{1 + K_2 \cdot C_S} \quad (5)$$

رابطه ۵ با این فرض نوشته شده است که جذب مواد رنگزای دیسپرس توسط لیف نایلون ترکیب خطی از دو ساز و کار جذب در مکان‌های مشخص و انحلال می‌باشد. ساز و کار فوق به مدل جذب دو حالتی معرفی شده است (شکل ۱) [۱،۹،۱۰،۱۲،۱۳].

در غلظت‌های خیلی کم که $K_2 C_S \ll 1$ است رابطه ۵ به رابطه ۶ تبدیل می‌شود.

$$C_{Total} = K_1 \cdot C_S + C_{F_0} \cdot K_2 \cdot C_S = K_1 \cdot C_S + K'_2 \cdot C_S = (K_1 + K'_2) \cdot C_S = K'' \cdot C_S \quad (6)$$



شکل ۱: مدل جذب دو حالتی (خط ممتد و پر رنگ) [۱].

جدول ۱: مشخصات مواد رنگزای دیسپرس بکار رفته.

| نام تجاری | شماره ساختار شیمیایی | نام عمومی | وزن مولکولی (g/mol) | λ_{max} (nm) |
|--------------------|----------------------|---------------|---------------------|----------------------|
| Cibaset Red 2B | ۱۱۱۱۰ | دیسپرس قرمز ۱ | ۳۱۴،۳۵ | ۵۰۲ |
| Cibaset Yellow 2GC | ۱۱۸۵۵ | دیسپرس زرد ۳ | ۲۶۹،۳۱ | ۴۰۰ |
| Cibaset Blue F3R | ۶۱۵۰۵ | دیسپرس آبی ۳ | ۲۹۶،۳۳ | ۶۴۰ |

۲-۲- روش کار

نمونه‌های پارچه با وزن ۲٫۵ گرم قبل از رنگ‌رزی، شسته و تثبیت ابعادی شدند. اطلاعات مربوط به فرآیند شستشو در جدول ۲ گزارش شده است [۱۵].

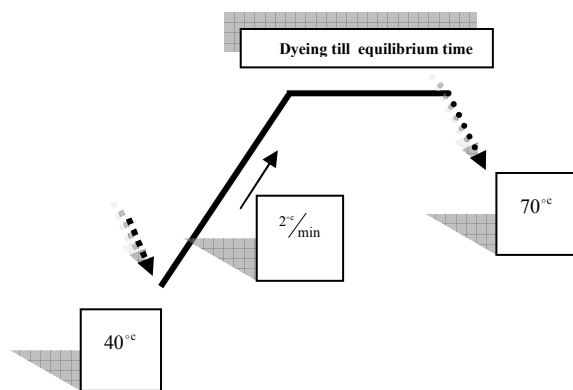
جدول ۲: اطلاعات مربوط به فرآیند شستشو.

| | |
|------|--|
| ۲ | ماده شوینده (گرم بر لیتر) |
| ۱ | (ساندوزین NIA- یک سطح فعال نانیونیک محصول شرکت ساندوز) |
| ۳۰ | کربنات سدیم (گرم بر لیتر) |
| ۶۰ | زمان (دقیقه) |
| ۲۰:۱ | دما (سانتی‌گراد) |
| | نسبت حجم حمام به وزن کالا (L:R) |

نمونه‌ها بعد از شستشو جهت خنثی‌سازی بقایای احتمالی قلیا، با محلول رقیق اسید استیک ۱ درصد به مدت چند دقیقه عمل داده شدند. سپس با قرار دادن نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در آب مقطر جوش، عملیات تثبیت ابعادی دنبال شد. در هر مرحله، خشک شدن نمونه‌ها در محیط آزمایشگاه انجام می‌گرفت [۲،۳]. در این تحقیق ابتدا یکسری رنگ‌رزی در تعادل انجام شد. ناحیه غلظت انتخاب شده از صفر تا ۱۰ درصد (نسبت به وزن کالا) متشکل از ۱۲ غلظت یعنی ۰٫۰۵، ۰٫۱، ۰٫۳، ۰٫۶، ۱، ۱٫۵، ۲، ۲٫۵، ۴، ۶ و ۱۰٪ بود. مناسب‌ترین شرایط دمایی برای رنگ‌رزی و به دنبال آن بررسی هم‌دما جذب الیاف نایلون ۶ دماهای زیر ۱۰۰°C در محدوده بین دماهای ۹۸-۹۰ تشخیص داده شده است که جذب مناسبی در این محدوده صورت می‌گیرد. زیر دمای ۸۰°C برای نایلون جذب مناسبی پیش‌بینی نمی‌شود [۸]. بنابراین دو دمای ۹۰ و ۹۸ درجه سانتی‌گراد برای بررسی رفتار جذب الیاف نایلون ۶ با مواد رنگ‌زای دیسپرس انتخاب شدند. در جدول ۳ شرایط به کار رفته در فرآیند رنگ‌رزی درج شده است. شکل ۲ مراحل و منحنی عملیات رنگ‌رزی را نشان می‌دهد. نحوه تعیین زمان تعادل در بخش بعد بررسی شده است.

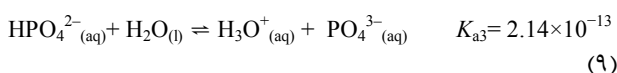
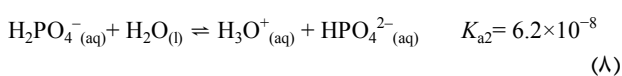
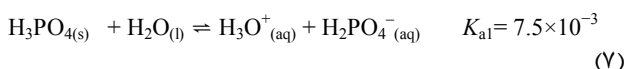
جدول ۳: شرایط به کار رفته در فرآیند رنگ‌رزی لیف نایلون ۶ با مواد رنگ‌زای دیسپرس.

| | |
|---------|--------------------------------------|
| ۱۰-۰ | محدوده غلظت (درصد، نسبت به وزن کالا) |
| ۴۰:۱ | نسبت حجم محلول به وزن کالا (L:R) |
| ۲٫۵ | وزن نمونه (گرم) |
| ۴ | زمان تعادل (ساعت) |
| ۹۰ و ۹۸ | دما (سانتی‌گراد) |
| ۵ | pH |



شکل ۲: منحنی مورد استفاده در رنگ‌رزی.

در رنگ‌رزی با مواد رنگ‌زای دیسپرس توجه به چند نکته حائز اهمیت بود. محلول‌های مواد رنگ‌زای دیسپرس در آب شفاف^۱ نیستند و همواره به دلیل انتشار نور، در آزمایشات جذب‌سنجی منجر به خطا در تخمین غلظت می‌گردند. در این ارتباط، برای دسترسی به یک محلول شفاف از یک مخلوط همگن متشکل از دی متیل فرمامید و آب با نسبت ۱:۳ استفاده شد. از طرفی با توجه به اینکه در این مخلوط با گذشت زمان گروه‌های آمین آزاد می‌شوند، لذا برای کنترل تغییرات احتمالی در این مخلوط، pH آن با استفاده از اسید فسفریک (یا ارتو فسفریک) در مقدار ۵٫۵ ثابت گردید [۱۶،۱۷]. اسید فسفریک به عنوان یک بافر عمل کرده و طی ساز و کار ذکر شده در روابط ۷ تا ۹ کنترل pH محیط را فراهم می‌نماید.



ثبات تر رنگ‌زاهای دیسپرس بر روی نایلون، ضعیف می‌باشد. لذا در پایان رنگ‌رزی برای خروج مواد رنگ‌زای سطحی، مرحله آبکشی طولانی جهت دستیابی به یک پساب بی‌رنگ صورت پذیرفت. در این پژوهش برای رنگ‌رزی نمونه‌ها از یک دستگاه رنگ‌رزی آزمایشگاهی (Linitest) قابل کنترل استفاده شد. برای اندازه‌گیری مقادیر انتقال و انعکاس طیفی بترتیب از دستگاه اسپکتروفوتومتر انتقالی UV-Visible مدل Cary 100 Scan محصول Varian و دستگاه اسپکتروفوتومتر انعکاسی مدل GretagMacbeth Color-Eye 7000A محصول استفاده شد. کار

1- Transparent

اندازه‌گیری شد و مقدار ΔE_{ab}^* هر بار نسبت به نمونه اول محاسبه گردید، میانگین کل برابر با $\Delta E_{ab}^* = 0,1$ به دست آمد.

۳- نتایج و بحث

در بررسی جذب هم‌دما یک ماده رنگزا برای اطمینان از نفوذ کامل رنگزا در لیف و جلوگیری از حصول رنگری سطحی احتمالی که منجر به کسب نتایج اشتباه در ارزیابی می‌شود، ضروری است تعادل واقعی و تعیین دقیق زمان رسیدن به آن بررسی گردد. در این خصوص تغییرات مقدار رنگزای موجود روی لیف در زمان‌های ۲، ۴، ۸ و ۱۲ ساعت در دمای کاربردی پایین‌تر (90°C) در بیشترین غلظت استفاده شده (۱۰ درصد)، بررسی شد. نتایج حاصل از تعیین زمان تعادل توسط روش جذب سنجی محلول برای رنگزای دیسپرس آبی ۳ در جدول ۴ در غلظت ۱۰ درصد که معادل محلول ۲,۵ گرم بر لیتر بود گزارش شده است. نتایج به دست آمده در جدول ۴ نشان می‌دهند که بعد از زمان ۲۴۰ دقیقه تغییرات محسوسی در مقدار رنگزای موجود بر روی لیف (C_f) حاصل نمی‌گردد. از طرفی برای اطمینان از کسب زمان تعادل دقیق‌تر، مقدار اختلاف رنگ ΔE_{ab}^* بین دو نمونه رنگری شده در زمان‌های متوالی محاسبه گردید. نتایج در جدول ۵ گزارش شده است.

نتایج به دست آمده در محاسبه اختلاف رنگ در جدول ۵ نشان می‌دهد که اختلاف بین زمان ۲۴۰ و ۴۸۰ دقیقه ($\Delta E_{ab}^* = 0,97$) اختلاف کوچکی است. لذا زمان ۲۴۰ دقیقه (۴ ساعت) به عنوان زمان تعادل مناسب تعیین گردید. قابل ذکر است که در مراجع مورد مطالعه زمان ۱۰۰ دقیقه برای تعیین هم‌دما رنگری لیف نایلون با مواد رنگزای دیسپرس توصیه شده است [۲,۹].

نتایج حاصل از برآزش معادلات جذب نرنست و دو حالت با استفاده از روش برآزش غیرخطی برای هر سه رنگزای دیسپرس بر روی لیف نایلون ۶ استفاده شده در دو دمای ۹۰ و 98°C در جدول ۶ و ۷ ارائه شده است.

با توجه به عدم تطبیق کامل فرضیات موجود در نظریه‌های معادلات جذب و رفتار واقعی مواد رنگزا در جذب بر روی منسوجات، همواره در استفاده از هر کدام از آماره‌ها مقدار خطا و انحراف قابل توجهی مشاهده می‌گردد به طوری که دستیابی به مقداری مطلق نزدیک به مقدار ایده‌آل (مقدار صفر یا ۱) برای هر آماره کمی دور از انتظار است. در هر حال، با مقایسه نسبی بین مقادیر به دست آمده برای آماره‌های موجود می‌توان در مورد انتخاب ساز و کار حاکم اظهار نظر نمود. با توجه به نتایج به دست آمده در جداول ۶ و ۷ برای توابع خطای مورد استفاده، مشاهده می‌شود که در هر دو شرایط دمایی در محدوده غلظتی انتخاب شده رفتار جذب مواد رنگزای دیسپرس بر روی الیاف نایلون ۶ از ساز و کار دو حالت پیروی می‌کند. به عبارتی در غلظت‌های کم، جذب در مکان‌های مشخص رخ می‌دهد و با افزایش غلظت جذب به صورت انحلال صورت می‌گیرد. مقادیر خطای گزارش

با اسپکتروفوتومتر انعکاسی در محدوده کاری ۷۰۰-۴۰۰ نانومتر با فواصل ۱۰ نانومتری و با حذف جزء آینه‌ای انجام گرفت. کلیه محاسبات مربوط به پارامترهای رنگی برای تعیین اختلاف رنگ، تحت منبع نوری استاندارد D65 و مشاهده کننده ۱۰ درجه انجام گرفت. مقدار رنگزای موجود در منسوج از طریق تفاضل مقدار رنگزای باقی‌مانده در حمام رنگری از مقدار رنگزای اولیه تعیین شد [۱۸,۱۹].

۳-۲- شاخص‌های آماری تطبیق معادلات در تحلیل خطا -

روش‌های ارزیابی اختلاف

نرم‌افزار Datafit 8.2 به عنوان یک جعبه ابزار نیرومند با دارا بودن الگوریتم‌هایی در بهینه‌سازی، با استفاده از یک روش حدس و خطا و مبتنی بر تکنیک برآزش غیرخطی در تعیین مقادیر ثابت معادلات جذب مورد استفاده قرار گرفت. علاوه بر آن برای قضاوت در مورد نتایج به دست آمده و مقایسه روش‌های مختلف و ارزیابی خطاهای حاصل شده در مباحث این تحقیق یعنی تخمین غلظت و تعیین مناسب‌ترین معادله هم‌دما برای برآزش به نتایج تجربی، علاوه بر آماره متداول و شناخته شده مربع ضریب همبستگی (R^2) شاخص آماری درصد خطا (Error %) [۲۰] نیز به کار گرفته شد (رابطه ۱۰).

$$\text{Error\%} = \left(\frac{\left[\frac{\sum (X_{\text{Calculated}} - X_{\text{Measured}})^2 / n}{\bar{X}_{\text{Calculated}}} \right]^{0.5}}{\bar{X}_{\text{Calculated}}} \right) * 100 \quad (10)$$

در رابطه ۱۰، $\bar{X}_{\text{Calculated}}$ مقدار میانگین غلظت برای یکسری نقاط محاسبه شده (تخمین زده شده)، X_{Measured} مقدار غلظت اندازه‌گیری شده (واقعی)، $X_{\text{Calculated}}$ مقدار غلظت تخمین زده شده و n تعداد نقاط اندازه‌گیری است. برای یک تطابق کامل مقدار آماره Error% برابر صفر و آماره R^2 برابر ۱ به دست می‌آید.

۴-۲- تعیین دقت تکرارپذیری آزمایشات عملیات رنگری

برای تعیین دقت عملیات رنگری، رنگزای دیسپرس قرمز ۱ انتخاب شد و در دو غلظت متفاوت ۲ و ۱۰ درصد رنگری‌هایی با آن انجام گردید. در هر غلظت، عملیات رنگری از مرحله توزین مقدار ماده رنگزا، تهیه محلول رنگزا تا پایان رنگری و مرحله اندازه‌گیری مقادیر انعکاس دو بار تکرار گردید و نهایتاً اختلاف رنگ بین نمونه‌های رنگری شده (ΔE_{ab}^*) در هر غلظت محاسبه شد. با توجه به خطای $\Delta E_{ab}^* = 0,1$ برای تکرارپذیری دستگاه در اندازه‌گیری مقادیر انعکاس، مقدار خطای عملیات رنگری در غلظت ۲ و ۱۰ درصد برترتیب برابر با ۰,۷۴ و ۰,۹۸ به دست آمد. از این رو مقدار حداکثر خطای عملیات تکرارپذیری به طور تقریب برابر $\Delta E_{ab}^* = 1$ تعیین شد. برای تعیین دقت تکرارپذیری دستگاه اسپکتروفوتومتر، ابتدا یک نمونه بدون حرکت چند بار با دستگاه

۳ نشان داده شده است. در جدول ۸، مقدار رنگزای موجود در منسوج (C_f) از طریق تفاضل مقدار رنگزای باقیمانده در حمام رنگزای (C_b) از مقدار رنگزای اولیه (C_0) یعنی $C_f = C_0 - C_b$ محاسبه شد. C_0 و C_b با تعیین مقدار جذب هر محلول و با استفاده از مدل بیر-لامبرت تخمین زده شدند.

شده در جداول فوق، صحت به کارگیری هم‌دماهای جذب نرنست را تأیید نمی‌کنند. صحت هم‌دما جذب پیشنهادی (دو حالتی) برای سامانه رنگزای ذکر شده را می‌توان با انطباق نتایج حاصله با نتایج ذکر شده در مراجع مورد تأیید قرار داد [۱، ۲، ۵، ۱۰]. نتایج اثر عامل دما بر روی ساز و کار جذب و نوع معادله حاکم بر رفتار جذب در جدول ۸ و شکل

جدول ۴: تغییرات غلظت روی لیف با زمان برای رنگزای دیسپرس آبی ۳.

| نمونه | زمان (دقیقه) | غلظت نظری C_0 -theoretically (g/l) | غلظت محاسباتی C_0 -experimentally (g/l) | غلظت محلول پساب C_b (g/l) | غلظت روی لیف C_f (mg/g) | درصد رنگزا روی لیف $\left(\frac{C_f}{C_0\text{-theoretically}}\right) \times 100$ |
|-------|--------------|--------------------------------------|---|-----------------------------|---------------------------|---|
| ۱ | ۱۲۰ | ۲,۵۰ | ۲,۵۱ | ۰,۷۹ | ۶۸,۴۰ | ۶۸,۴۰ |
| ۲ | ۲۴۰ | ۲,۵۰ | ۲,۵۱ | ۰,۷۲ | ۷۱,۲۰ | ۷۱,۲۰ |
| ۳ | ۴۸۰ | ۲,۵۰ | ۲,۵۱ | ۰,۷۲ | ۷۱,۲۰ | ۷۱,۲۰ |
| ۴ | ۷۲۰ | ۲,۵۰ | ۲,۵۱ | ۰,۷۳ | ۷۰,۸۰ | ۷۰,۸۰ |

جدول ۵: اختلاف رنگ محاسبه شده بین دو زمان متوالی برای رنگزای دیسپرس آبی ۳.

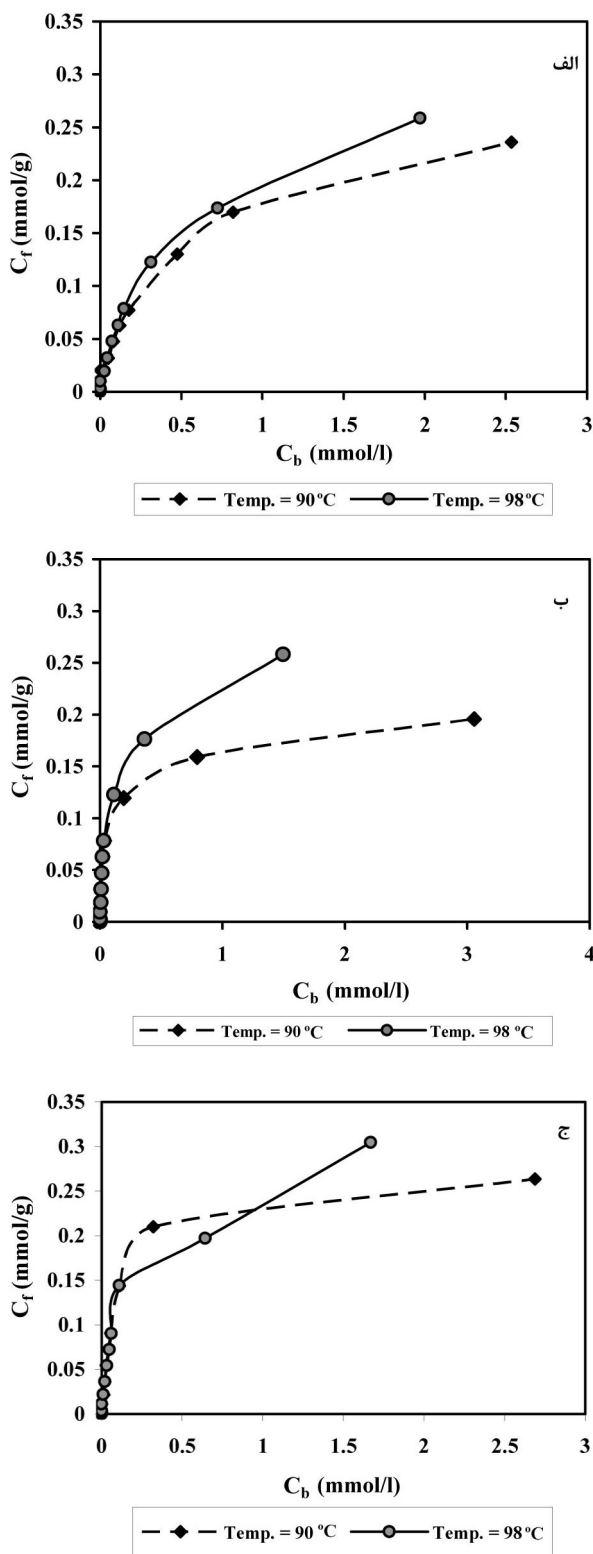
| نمونه | زمان (دقیقه) | b^* | a^* | L^* | اختلاف رنگ (ΔE_{ab}^*) |
|-------|--------------|--------|-------|-------|----------------------------------|
| ۱ | ۱۲۰ | -۳۴,۱۷ | ۸,۴۵ | ۲۲,۱۴ | ۰ |
| ۲ | ۲۴۰ | -۳۱,۰۱ | ۷,۷۰ | ۲۲,۰۴ | ۳,۲۴ |
| ۳ | ۴۸۰ | -۳۰,۰۹ | ۷,۳۹ | ۲۱,۹۸ | ۰,۹۷ |
| ۴ | ۷۲۰ | -۲۹,۲۵ | ۷,۳۰ | ۲۱,۵۰ | ۰,۹۷ |

جدول ۶: نتایج حاصل از برازش معادلات جذب نرنست و دو حالتی با استفاده از روش غیرخطی برای جذب سه رنگزای دیسپرس استفاده شده بر روی لیف نایلون ۶ در دمای 90°C .

| نام رنگزا | نرنست | | | دو حالتی | | | |
|---------------|--------|---------|-------------|----------|---------|-------------|----------------|
| | R^2 | Error % | K_1 (l/g) | R^2 | Error % | K_1 (l/g) | K_2 (l/mmol) |
| دیسپرس آبی ۳ | ۰,۳۳۲۴ | ۵۲,۱۷ | ۰,۱۱۱۹ | ۰,۹۹۸۵ | ۲,۴۲ | ۰,۰۲۲۰ | ۳,۳۶۱۹ |
| دیسپرس زرد ۳ | ۰,۲۲۵۶ | ۸۰,۵۵ | ۰,۱۰۹۳ | ۰,۹۹۷۶ | ۳,۵۱ | ۰,۰۱۱۰ | ۷,۳۹۶۱ |
| دیسپرس قرمز ۱ | ۰,۲۵۱۲ | ۷۴,۰۶ | ۰,۰۷۵۲ | ۰,۹۹۵۴ | ۴,۴۶ | ۰,۰۱۸۴ | ۳۴,۲۸۸۲ |

جدول ۷: نتایج حاصل از برازش معادلات جذب نرنست و دو حالتی با استفاده از روش غیرخطی برای جذب سه رنگزای دیسپرس استفاده شده بر روی لیف نایلون ۶ در دمای 98°C .

| نام رنگزا | نرنست | | | دو حالتی | | | |
|---------------|--------|---------|-------------|----------|---------|-------------|----------------|
| | R^2 | Error % | K_1 (l/g) | R^2 | Error % | K_1 (l/g) | K_2 (l/mmol) |
| دیسپرس آبی ۳ | ۰,۵۹۶۵ | ۴۸,۸۵ | ۰,۱۵۳۳ | ۰,۹۹۹۸ | ۰,۹۳ | ۰,۰۴۶۷ | ۴,۲۵۷۹ |
| دیسپرس زرد ۳ | ۰,۴۶۸۴ | ۵۶,۸۱ | ۰,۲۰۵۶ | ۰,۹۸۵۳ | ۹,۴۱ | ۰,۰۷۸۸ | ۱۵,۸۲۸۶ |
| دیسپرس قرمز ۱ | ۰,۲۸۳۳ | ۶۵,۴۷ | ۰,۱۹۶۹ | ۰,۹۹۶۸ | ۴,۳۳ | ۰,۰۶۶۰ | ۲۵,۵۵۳۵ |



شکل ۳: تأثیر دما بر میزان جذب مواد رنگزای دیسپرس استفاده شده در شرایط تعادل بر روی الیاف نایلون ۶، الف- رنگزای دیسپرس آبی ۳، ب- رنگزای دیسپرس قرمز ۱ ج- رنگزای دیسپرس زرد ۳.

جدول ۸: مقدار رنگزای جذب شده بر مبنای مقدار موجود روی لیف (Cf (mmol/g)) در شرایط دمایی متفاوت.

| رنگزا | ۹۰ °C C _f (mmol/g) | ۹۸ °C C _f (mmol/g) |
|---------------|----------------------------------|----------------------------------|
| دیسپرس آبی ۳ | ۰,۲۳۴۶ | ۰,۲۵۸۶ |
| دیسپرس قرمز ۱ | ۰,۱۹۵۸ | ۰,۲۵۸۳ |
| دیسپرس زرد ۳ | ۰,۲۶۳۸ | ۰,۳۰۴۵ |

از نتایج جدول ۸ مشاهده می‌گردد که با افزایش دما، مقدار جذب برای هر سه رنگزا در نقطه تعادل افزایش می‌یابد. همچنین در شکل ۳، منحنی هم‌دما جذب برای سه رنگزای دیسپرس استفاده شده در ۹۰ °C و ۹۸ °C رسم شده است. روند تغییرات جذب رنگزا توسط لیف (C_f) برای هر سه رنگزا در هر دو دما از شکل جذب هم‌دما دو حالت پیروی می‌کند. به عبارتی مشاهده می‌شود که نواحی ابتدایی منحنی روندی مشابه با لانگمیور و نواحی بالایی تغییراتی خطی مانند هم‌دما نرنست دارد.

نتایج جدول ۸ و شکل ۳ نشان می‌دهند که با افزایش دما حد اشباع لیف افزایش یافته است. بنابراین استنباط می‌شود که فضای بیشتری در بستر لیفی برای انحلال رنگزا بوجود می‌آید. وقوع چنین حالتی خود منجر به افزایش مقدار جذب طی ساز و کار انحلال می‌شود. همچنین گرما می‌تواند نقاط مشخص در دسترس را نیز زیاد نماید و به هم دمای لانگمیور نیز کمک نماید. برای بررسی اثر فوق، نسبت ثوابت معادله جذب دو حالت یعنی K₁ و K₂ در دو دمای ۹۰ °C و ۹۸ °C برای هر سه رنگزا محاسبه شد (جدول ۹). افزایش در نسبت K₁/K₂ با افزایش دما در کلیه موارد نشان می‌دهد درصد سهم ساز و کار جذب در مکان‌های مشخص (لانگمیور) از کل کاهش یافته است. در عوض این کاهش در مقدار جذب از طریق ساز و کار انحلال (نرنست) جبران شده است. علاوه بر آن، مقدار نسبت ثوابت نرنست در دو دما برای نمونه رنگزای دیسپرس آبی ۳ ($K_{1(Temp=98)}/K_{1(Temp=90)} = 2,1223$) در برابر حالت لانگمیور ($K_{L(Temp=98)}/K_{L(Temp=90)} = 1,2665$) از افزایش بیشتری برخوردار بوده است.

نتایج مشابهی نیز برای رنگزاهای دیگر حاصل شد. اثر متغیر دما در رفتار و نتایج جذب رنگزای دیسپرس قرمز ۱ محسوس‌تر می‌باشد (همچنین شکل ۳-ب). علت آن این است که در این رنگزا با افزایش دما برخلاف دو رنگزای دیگر، سهم ساز و کار جذب در مکان‌های مشخص کاهش یافته است در حالی که برای دو رنگزای آبی ۳ و زرد ۳، افزایش در دما به افزایش در هر دو ساز و کار (با دو نسبت متفاوت و کم) منجر شده است.

جدول ۹: نسبت ثوابت معادله جذب دو حالت (نرنست و لانگمیر) برای مواد رنگزای دیسپرس بکار رفته در دو دمای ۹۰ و ۹۸ درجه سانتی‌گراد بر روی لیف نایلون ۶.

| دما (سانتی‌گراد) | | | | | |
|----------------------------|---------|---------|--------|---------|--------|
| ۹۸ | ۹۰ | ۹۸ | ۹۰ | ۹۸ | ۹۰ |
| قرمز ۱ | | زرد ۳ | | آبی ۳ | |
| ۰,۰۶۶ | ۰,۰۱۸۴۸ | ۰,۰۷۸۸ | ۰,۰۱۱ | ۰,۰۴۶۶۹ | ۰,۰۲۲ |
| ۲۵,۵۵۳۵ | ۳۴,۲۸۸۲ | ۱۵,۸۲۸۶ | ۷,۳۹۶۱ | ۴,۲۵۷۹ | ۳,۳۶۱۹ |
| ۰,۰۰۲۶ | ۰,۰۰۰۵۳ | ۰,۰۰۵ | ۰,۰۰۱۵ | ۰,۰۱۱ | ۰,۰۰۶۵ |
| ماده رنگزای دیسپرس | | | | | |
| ثابت نرنست (K_1) | | | | | |
| ثابت لانگمیر (K_2) | | | | | |
| نسبت ثابت نرنست به لانگمیر | | | | | |
| (K_1/K_2) | | | | | |

۴- نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که ساز و کار جذب دو حالت که مرکب از دو ساز و کار جذب در مکان‌های مشخص و انحلال می‌باشد در توجیه رفتار رنگزای لیاف نایلون ۶ با مواد رنگزای دیسپرس در شرایط تعادل دمایی، از کارآیی بالاتری برخوردار است. در بررسی اثر دما بر روی ساز و کار جذب پیشنهاد شده، مشاهده شد که مقدار جذب برای هر سه رنگزا در نقطه تعادل افزایش می‌یابد. از نتایج حاصل شده استنباط گردید که با افزایش دما حد اشباع لیف افزایش یافته و فضای بیشتری در بستر لیفی برای انحلال رنگزا به وجود می‌آید. وقوع چنین حالتی خود منجر به افزایش مقدار جذب طی ساز و کار انحلال می‌شود. همچنین نتایج حاصل از افزایش در دما نشان داد که سهم ساز و کار جذب در مکان‌های مشخص از کل کاهش یافته است و در عوض این کاهش در مقدار جذب از طریق ساز و کار انحلال جبران می‌گردد.

علی‌رغم نتایج حاصل شده، مشاهده می‌شود که هنوز هم سهم زیادی از جذب را بخش هم‌دما لانگمیر در مقایسه با نرنست بخود اختصاص داده است. در یک جمع‌بندی کلی از نتایج ارائه شده اینگونه برداشت می‌شود که ساز و کار جذب کلاسیک و متداول برای مواد رنگزای دیسپرس بر روی لیف نایلون، انحلال (نرنست) پیشنهاد شده است. حال در صورتی که ماهیت رنگزای مورد استفاده و شرایط رنگزایی به کار گرفته شده (همچون وقوع پدیده فوق رنگزایی^۱ با افزایش غلظت) قابلیت جذب بیشتری بدلیل حضور گروه‌هایی از جمله گروه‌های قطبی مثل $-NH_2$ و $-OH$ چه در لیف و چه در رنگزا، را از طریق تشکیل اتصالات ثانویه مانند پیوندهای قطبی و برهم‌کنش‌های آب‌گریز فراهم نمایند، ضروری است چگونگی جذب رنگزا طی یک ساز و کار جداگانه‌ای تحلیل شود. در چنین شرایطی حضور یک ساز و کار مرکب مانند دو حالت منجر به کسب کمترین مقدار خطا بین نتایج تجربی و نظری می‌گردد [۱، ۸، ۱۰].

1- Over-dyeing

۵- مراجع

- J. R. Aspland, Textile dyeing and coloration, part II: The application of nonionic dyes to man-made fibers: Dyeing with disperse dyes, chapters 12-15, AATCC. Triangle Park, 1997.
- L. Razafimahefa, I. Vorman, P. Viallier, Mechanisms of fixation of dyestuffs in polyamide 6.6 fibres. *Color. Technol.* 119(2003), 10-13.
- D. Broadbent, Basic principles of textile coloration, S.D.C., Bradford, 269, 2001.
- D. M. Nunn, The dyeing of synthetic-polymer and acetate fibres, Dyers company publications trust, distributed by the Society of Dyers and Colourists, West Yorkshire, England, 1979.
- O. V. Romankevich, Y. V. Red'ko, Adsorption isotherm of disperse dye. *Fibre Chemistry.* 38(2006), 155-157.
- Y. Yang, H. Brown, S. Li, Some sorption characteristics of poly (trimethylene terephthalate) with disperse dyes. *J. APPL. Polym. Sci.* 86(2002), 223-229.
- S. Dhouib, A. Lallam, F. Sakli, Study of dyeing behavior of polyester fibres with disperse dyes. *Text. Res. J.* 76(2006), 271-280.
- J. Cegarra, P. Puente, J. Valleperas, The dyeing of textile materials-the scientific bases and the techniques of application. *G. B. Paravia & C. Torino, Italy*, 1992.
- P. Viallier, C. Jordan, Nylon 6.6 dyeing behaviour for fibres of different levels of fineness. *Color. Technol.* 117(2001), 30-34.
- T. Shibusawa, Sorption of azo disperse dyes by nylon 6 from water. *Text. Res. J.* 66(1996), 37-44.
- A. Johnson, The theory of coloration of textiles. *S.D.C., Bradford*, 2nd, 1989.
- T. Shibusawa, Y. Chigira, Dual-Mode sorption of nonionic dyes by nylon 6. *J. Appl. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.* 30(1992), 563-568.
- T. Iijima, J. H. Petropoulos, A proposed novel approach to the study of the dual-mode mechanism of dyeing nylon

- with acid dyes. *J. Appl. Polym. Sci.* 103(2007), 1055-1057.
14. A. Welham, The theory of dyeing (and the secret of life). *J.S.D.C.* 116(2000), 140-143.
 15. E. R. Trotman, Textile scouring and bleaching, Charles Griffin and company LTD, London, 1968.
 16. M. L. Lis, A. E. Girardi, J. A. Navarro, P. Savarino, J. Valdeperas, G. Viscardi, Novel azobenzene derivatives containing a glucopyranoside moiety. part II: Dyeing properties. *Dyes Pigm.* 46(2000), 37-42.
 17. V. Golob, L. Tusek, VIS absorption spectrophotometry of disperse dyes. *Dyes Pigm.* 40(1999), 211-217.
 18. K. Venkataraman, The analytical chemistry of synthetic dyes, *John Wiley & Sons*, New York. 1977.
 19. T. Choi, Y. Shimizu, H. Shirai, K. Hamada, Disperse dyeing of nylon 6 fiber using Gemini surfactants containing ammonium cations as auxiliaries. *Dyes Pigm.* 48(2001), 217-226.
 20. J. J. Porter, Understanding the sorption of direct dyes on cellulose substrates. *AATCC.* 3(2003), 20-24.