



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ

available online @ www.jst.icrc.ac.ir
نشریه علمی - پژوهشی علوم و فناوری رنگ / ۵ (۱۳۹۰)، ۱۰۳-۹۵

نشریه علمی پژوهشی
علوم و فناوری رنگ
Journal of Color Science and Technology
www.jst.icrc.ac.ir

بررسی رفتار رنگرزی الیاف نایلون ۶ با مواد رنگزای اسیدی

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: ۸۸/۱۲/۲ تاریخ پذیرش: ۸۹/۷/۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۰/۶/۲۰

چکیده

در این تحقیق جذب هم‌دما دو ماده رنگزای یونی اسیدی آبی ۱۲۷ و سبز ۲۵ بر روی الیاف نایلون ۶ در دو دمای ۹۰ و ۹۸ درجه سانتی‌گراد مطالعه شده است. در همه موارد انحراف مشخصی از هم‌دما جذب لانگمیر مشاهده شد. کارایی جذب هم‌دما دو حالتی که مرکب از دو ساز و کار جذب لانگمیر و نرنست می‌باشد، بررسی شد. نتایج نشان داد که معادله جذب دو حالتی در مقایسه با معادله جذب لانگمیر دارای تطابق بالاتری با نتایج است. بررسی مقادیر ظرفیت اشباع لیف نشان داد که جذب مواد رنگزا علاوه بر مکان‌های آمین انتهایی، در مکان‌های قابل جذب دیگری نیز اتفاق افتاده است. با بررسی اثر دما بر روی ساز و کار جذب دو حالتی، مشاهده شد که مقدار کلی جذب با افزایش دما در نقطه تعادل کاهش می‌یابد. نتایج نشان داد که با افزایش دما سهم ساز و کار انحلال کاهش می‌یابد و قسمت زیادی از جذب از طریق جذب در مکان‌های مشخص و به شکل هم‌دمای لانگمیر رخ می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: رنگزای اسیدی، نایلون ۶، جذب هم‌دما، لانگمیر، دو حالتی، نرنست، اثر دما.

Study of Dyeing Behavior of Nylon 6 Fibers with Acid Dyes

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

Received: 21-02-2010

Accepted: 27-09-2010

Available online: 11-09-2011

Abstract

Sorption isotherms of two acid dyes, Blue 127 and Green 25 on nylon 6 fibers were studied at 90 and 98°C, respectively. A remarkable deviation from Langmuir isotherm was obtained for both dyes. Performance of Dual-Mode sorption model which consists of Langmuir mechanism and Nernst model was tested. Dual-Mode fitting was appeared to be in good agreement with the experimental data rather than Langmuir. In addition, the sorption capacity of fiber from measuring the amino end-group content and that calculated from Langmuir isotherm was compared. The results confirmed that the adsorption is not limited only to the sitting mechanism and there are the other sites involving in the adsorption. Studying the temperature effect on Dual-Model isotherm showed the total adsorption capacity of fiber is decreased by increasing the temperature. However the most part of total sorption was still followed as Langmuir isotherm. *J. Color Sci. Tech.* 5(2011), 95-103 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Acid dye, Nylon 6, Sorption isotherm, Langmuir, Dual-Mode, Nernst, Temperature effect.

۱- مقدمه

بررسی‌ها نشان داده است که نسبت بین حداکثر مقدار رنگزای جذب شده از معادله هم‌دما لانگمیر $[C]_{sat}^2$ و ظرفیت جذب واقعی لیف در یک pH مشخص همیشه از ۱ کوچک‌تر است. رابطه ۳، معادله جذب لانگمیر را نشان می‌دهد [۵].

$$[C]_f = \frac{k \cdot [C]_s \cdot [C]_{sat}}{1 + k \cdot [C]_s} \quad (3)$$

کمیت‌های رابطه ۳ عبارتند از:

$[C]_f$: غلظت رنگزای موجود در لیف در تعادل (mol/kg)

$[C]_s$: غلظت رنگزای موجود در محلول یا حمام رنگرزی در تعادل (mol/l)

$[C]_{sat}$: غلظت کل مکان‌های رنگ‌پذیر در لیف یا ثابت اشباع لانگمیر

K: یک ثابت سینتیکی و مشخصه‌ای از جذب و دفع می‌باشد.

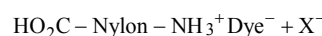
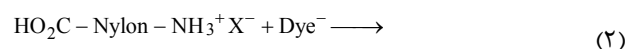
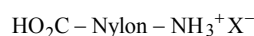
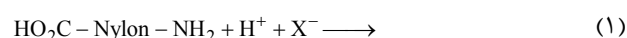
علت وقوع این نتیجه به عدم دسترسی کامل رنگزا به همه مکان‌های جذب (ممانعت فضایی^۲) و حضور مواد رنگزایی با ساختاری حاوی بیش از یک بار منفی ارتباط داده شده است. اما در pH های به اندازه کافی پایین (در حدود ۲-۳)، احتمال برابری مقدار واقعی و محاسبه شده با هم وجود دارد [۶]. در تحقیقی که هامادا و همکارانش انجام داده‌اند مشاهده شده است که در رنگرزی الیاف نایلون در pH اسیدی متوسط برابر ۳-۴، امکان اشباع همه مکان‌های جذب موجود در لیف (یون‌های آمونیوم) با یون‌های منفی ماده رنگزا وجود دارد [۷]. علاوه بر آن، با کمک معادله جذب لانگمیر توجیه پدیده‌هایی از جمله فوق رنگرزی^۴ یا ممانعت^۵ رنگزاها وجود ندارد. بنابراین برای بررسی رفتار رنگرزی الیاف نایلون با مواد رنگزای آنیونیکی در تعادل و تعیین ساز و کار جذب سامانه فوق، مدل دومی (مانند هم‌دما نرنست - شکل ۱ نمودار a) در ادغام با مدل مرسوم (هم‌دما لانگمیر) را مناسب تشخیص داده‌اند. چنین مدل‌هایی به مدل‌های جذب چندگانه^۶ شناخته می‌شوند [۸، ۹]. در چنین مواردی مشاهده شده است افزایش در غلظت ماده رنگزای روی لیف با افزایش غلظت ماده رنگزا در حمام در تعادل، ادامه می‌یابد و مقدار حدی برای آن مشاهده نمی‌گردد (شکل ۱ نمودار c).

دو ویژگی مشخص برای ساختار الیاف نایلون ۶ معرفی شده است که عبارتند از [۱۰، ۱۱]:

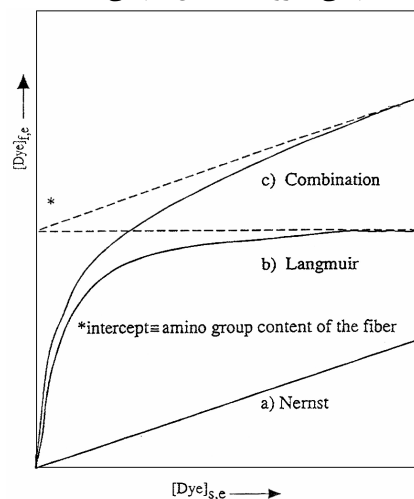
- آبدوستی لیف بواسطه حضور مکان‌های جاذب و
- آبریزی لیف بواسطه اینکه یک لیف مصنوعی است.

عواملی بر تغییر ماهیت لیف از حالت آبدوستی به آبریزی (هیدروفوبیک) و برعکس اثر می‌گذارند که این خود منجر به پیدایش رفتار جذب متفاوت می‌شود. در این میان، برهم‌کنش‌های آبریزی بین مولکول‌های رنگزا- رنگزا و رنگزا- لیف مورد توجه می‌باشد. الیاف

برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی (یونی) و ساز و کار مبادله یون^۱ را عامل اصلی در رنگرزی الیاف نایلون با مواد رنگزای آنیونیکی فرض نموده‌اند [۱، ۲]. تحت شرایط pH اسیدی یون‌های هیدروژن از حمام رنگرزی به گروه‌های آمین در لیف متورم شده، جذب می‌گردند و موجب تشکیل گروه‌های آمونیوم مثبت ($-NH_3^+$) می‌شوند. با توجه به اصل خنثی بودن الکتریکی محلول‌ها و تمایل یون‌های منفی ماده رنگزای موجود در حمام به لیف، بار مثبت موجود از طریق جذب آنها خنثی می‌گردد (رابطه‌های ۱ و ۲).



با توجه به روابط فوق و در بررسی رنگرزی نایلون با مواد رنگزای آنیونیکی، شرایط جذب لانگمیر را ساز و کار حاکم می‌دانند (شکل ۱ نمودار b) [۴، ۳]. با افزایش غلظت ماده رنگزا در حمام، مقدار ماده رنگزای جذب شده روی لیف به یک حد اشباع می‌رسد که با غلظت گروه‌های آمین در لیف برابر است. فرضیه فوق یک نظریه بسیار ساده می‌باشد [۴]. طبق برخی یافته‌ها، محققین مدعی هستند که جذب مواد رنگزای آنیونیکی توسط لیف نایلون صرفاً به برهم‌کنش‌های یونی محدود نمی‌شود و با تکیه بر مدل جذب لانگمیر به تنهایی، نتایج رضایت بخشی حاصل نمی‌گردد. یکی از دلایل چنین ادعایی، عدم تطابق حد اشباع محاسبه شده از مدل با مقدار واقعی یا همان غلظت گروه‌های جاذب انتهایی (گروه‌های آمین انتهایی) است.



شکل ۱: ساز و کارهای متفاوت جذب پیشنهاد شده برای رنگرزی الیاف نایلون با مواد رنگزای آنیونیکی [۴]. (محور عمودی غلظت رنگزا در فاز لیف و محور افقی غلظت رنگزا در فاز محلول را نشان می‌دهد).

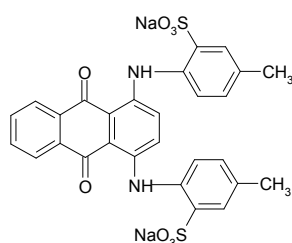
1- Ion exchange

- 2- Isotherm
- 3- Steric hindrance
- 4- Over-dyeing
- 5- Blocking
- 6- Multimodal sorption models

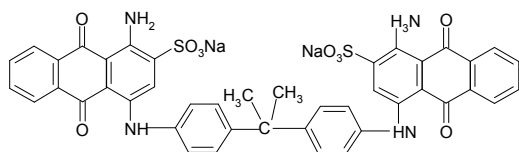
جنس نایلون ۶ شامل نخ فیلامنتی با نمره ۲۰۰ دنیر مرکب از ۶۸ تک فیلامنت با سطح مقطع گرد (محصول شرکت الیاف، تهران) و بافته شده با ماشین گردباف، مورد استفاده قرار گرفت. ماده شوینده استفاده شده یک سطح فعال بی‌بار به نام ساندوزین NIA محصول شرکت ساندوز بود. سایر مواد شیمیایی مورد مصرف از جمله استات سدیم و اسید استیک با درجه خلوص آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفتند.

جدول ۱: مشخصات مواد رنگزای اسیدی به کار رفته.

Erionyl Green 3B	Nylosan Blue F-GBL	نام تجاری
۶۱۵۷۰	۶۱۱۲۵	شماره ساختار شیمیایی
اسیدی سبز ۲۵	اسیدی آبی ۱۲۷	نام عمومی
۶۲۲,۵۹	۸۷۲	وزن مولکولی (g/mol)
۶۴۰	۶۲۰	λ_{max} (nm)



اسیدی سبز ۲۵



اسیدی آبی ۱۲۷

شکل ۲: ساختار شیمیایی مواد رنگزای اسیدی به کار رفته.

۲-۲- روش کار

قبل از عملیات رنگرزی نمونه‌های پارچه با وزن ۲,۵ گرم تهیه، شستشو و تثبیت ابعادی شدند. اطلاعات مربوط به فرآیند شستشو در جدول ۲ گزارش شده است [۱۳].

جدول ۲: اطلاعات مربوط به فرآیند شستشو.

۲	ماده شوینده (گرم بر لیتر)
۱	کربنات سدیم (گرم بر لیتر)
۳۰	زمان (دقیقه)
۶۰	دما (سانتی‌گراد)
۲۰:۱	نسبت حجم حمام به وزن کالا (L:G)

نایلون بخاطر دارا بودن زنجیرهای هیدروکربنی $-(CH_2)_n-$ ، خاصیت آبگریزی مشخصی از خود نشان می‌دهند. برهمکنش‌های آبگریزی تمایلی است که گروه‌های آبگریز برای تماس و تجمع با یکدیگر و فرار از محیط‌های آبی از خود نشان می‌دهند. نواحی هیدروکربنی موجود در مواد رنگزا و لیف، به کمک نیروهای واندروالس منجر به نزدیکی و مجاورت مولکول‌های رنگزا- رنگزا و رنگزا- لیف می‌شوند. ماهیت اتصالات از رنگزایی به رنگزای دیگر و از موقعیتی به موقعیت دیگر متفاوت است [۳،۴،۱۲]. علاوه بر آن، می‌توان به عامل pH و خاصیت آبدوستی یا آبگریزی رنگزا اشاره کرد. افزایش pH منجر به کاهش مقدار آمینو گروه‌های انتهایی با بار مثبت شده و در نتیجه ظرفیت مکان‌های جاذب برای رنگزاهای یونی با ساز و کار لانگمیور کاهش می‌یابد. از طرفی کاهش گروه‌های اسید سولفونیک موجود در ساختار رنگزا خاصیت آبگریزی آن و در نهایت ساز و کار جذب محلول جامد (نرنست) را افزایش می‌دهد. عواملی این چنینی تصمیم‌گیری در مورد یک ساز و کار عمومی و واحد را تا اندازه‌ای مشکل ساخته است. با توجه به وابستگی نوع ساز و کار جذب به برهم‌کنش‌های موجود بین اجزاء، در رنگرزی الیاف نایلون با مواد رنگزای یونی سه برهم‌کنش زیر شناسایی و معرفی شده است [۱۲]:

- نیروهای یونی (الکتروستاتیکی)
- برهم‌کنش‌های آبگریزی (هیدروفوبی)
- برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$

ادعا بر این است که معادلات جذب حاکم به تنهایی قادر به تفسیر نتایج تجربی نیستند، لذا به کارگیری مدل‌های جذب مرکب پیشنهاد شده است [۱۰].

هدف اصلی این تحقیق، بررسی کارایی معادله جذب مرکب معروف به دو حالت در تفسیر رفتار رنگرزی الیاف نایلون ۶ با مواد رنگزای اسیدی (از دسته مواد رنگزای آنیونیک) و تأثیر عامل دما بر آن و حد اشباع لیف در شرایط تعادل می‌باشد. نتایج حاصل از بررسی مکانیزم فوق با معادله کلاسیک جذب لانگمیور مقایسه شده است. در تعیین پارامترهای معادلات جذب فوق، روش برازش غیرخطی بکار رفته است. در بررسی ارزش آماری معادلات جذب مذکور از آماره‌های مربع ضریب همبستگی^۱ (R^2) و درصد ضریب تغییرات^۲ (Error %) استفاده شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در تحقیق حاضر از دو ماده رنگزای اسیدی با مشخصات گزارش شده در جدول ۱ و شکل ۲ استفاده شد. در استفاده از مواد رنگزای فوق هیچگونه خالص‌سازی بر روی آنها انجام نشد. نمونه‌های پارچه از

1- Square correlation coefficient

2- Variation coefficient

با توجه به اینکه مقدار جذب مواد رنگزای اسیدی توسط نایلون بشدت تابع pH محیط رنگزای است، برای کنترل و تثبیت مقدار pH ضروری بود تا از محیط بافری استفاده گردد. نکته مهم در استفاده از سامانه‌های بافری، توجه به انتخاب نوع بافر، قدرت یونی آن و اثر انتقال باتوکرومیک^۱ احتمالی ایجاد شده در نتیجه نقل و انتقالات الکترونی بین رنگزا و بافر می‌باشد. در مورد رنگزای نایلون با رنگزاهای اسیدی استفاده از بافرهای اسیدی بخصوص بافر استات توصیه شده است [۸، ۱۵، ۱۶]. لذا کلیه رنگزای‌ها در محلول بافر استات متشکل از ۲،۵ گرم بر لیتر استات سدیم که توسط اسید استیک به مقدار pH مناسب تنظیم شد، انجام گرفتند [۹]. مقدار رنگزای موجود در منسوج (C_f) از طریق تفاضل مقدار رنگزای باقیمانده در حمام رنگزای (C_b) از مقدار رنگزای اولیه (C₀) مطابق رابطه ۴ محاسبه شد [۱۷، ۱۸].

$$C_f = C_0 - C_b \quad (4)$$

در رابطه ۴، C₀ و C_b با تعیین مقدار جذب هر محلول و با استفاده از مدل بیر-لامبرت تخمین زده شدند. برای اجتناب از حضور رنگزاهای سطحی بر روی منسوج و بروز خطا در اندازه‌گیری مقادیر انعکاس، نمونه‌ها مکرر در آب مقطر سرد شسته شدند تا اینکه پس‌اب بی‌رنگی حاصل گردید. در پایان نمونه‌ها در فضای آزمایشگاه و در مجاورت هوا خشک شدند [۸، ۹].

برای تعیین گروه‌های آمین انتهایی لیف مورد استفاده، مقدار ۰،۵ گرم از نمونه پس از توزین در داخل ارلن ریخته شد. مقدار ۳۰ ml حلال متاکروزول و ۱۰ ml حلال متانول به ارلن اضافه گردید. سپس ارلن به یک برج تقطیر متصل و بر روی گرم‌کن داغ قرار داده شد. پس از یک ساعت گرم‌کن را خاموش کرده و تا رسیدن دمای محلول به دمای اتاق زمان داده شد. سپس ۲ ml محلول ۰،۰۱ مول بر لیتر کلرید سدیم به آن اضافه و محلول با اسید کلریدریک ۰،۰۲ مول بر لیتر تیترو گردید. نهایتاً مقدار گروه‌های آمین انتهایی مطابق رابطه ۵ محاسبه شد [۱۹].

$$-\text{NH}_2 \left(\frac{\text{mmol}}{\text{kg}} \right) = \frac{V_{\text{acid}} \cdot F_{\text{HCl}} \cdot 20}{W_f} \quad (5)$$

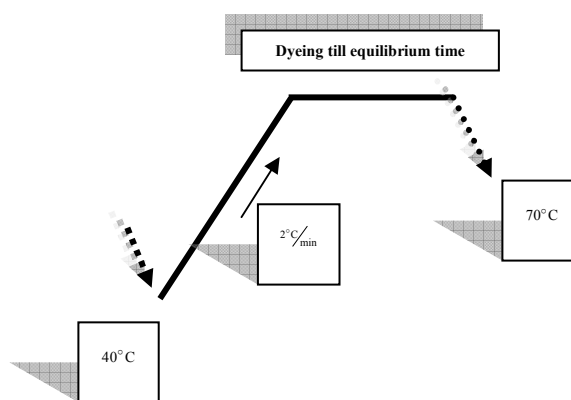
در رابطه فوق W_f وزن نمونه، V_{acid} حجم اسید مصرفی و F_{HCl} ظرفیت اسید می‌باشد.

در این پژوهش برای رنگزای نمونه‌ها از یک دستگاه رنگزای آزمایشگاهی (Linitest) قابل کنترل استفاده شد. برای اندازه‌گیری مقادیر انتقال و انعکاس طیفی به ترتیب از دستگاه اسپکتروفوتومتر انتقالی UV-Visible مدل Cary 100 Scan محصول Varian و دستگاه اسپکتروفوتومتر انعکاسی مدل Color-Eye 7000A محصول GretagMacbeth استفاده شد. کار با اسپکتروفوتومتر انعکاسی در

نمونه‌ها بعد از شستشو جهت خنثی سازی بقایای احتمالی قلیا، با محلول رقیق اسید استیک ۱ درصد به مدت چند دقیقه عمل شدند. سپس با قرار دادن نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در آب مقطر جوشان، عملیات تثبیت ابعادی دنبال شد. در هر مرحله، خشک شدن نمونه‌ها در محیط آزمایشگاه انجام می‌گرفت [۹، ۱۴]. در این تحقیق ابتدا یک سری رنگزای در تعادل انجام شد. ناحیه غلظتی انتخاب شده متشکل از ۱۲ مقدار غلظت (بر حسب owf یا نسبت به وزن کالا) شامل ۰،۰۵، ۰،۰۳، ۰،۰۱، ۰،۰۶، ۰،۱، ۰،۵، ۱، ۲، ۴، ۶ و ۱۰ درصد بود. مناسب‌ترین شرایط دمایی برای رنگزای و به دنبال آن بررسی هم‌دمای جذب الیاف نایلون ۶ دماهای زیر ۱۰۰°C در محدوده بین دماهای ۹۸-۹۰°C تشخیص داده شده است که جذب مناسبی در این محدوده صورت می‌گیرد. زیر دمای ۸۰°C برای نایلون جذب مناسبی پیش بینی نمی‌شود [۱]. بنابراین دو دمای ۹۰ و ۹۸ درجه سانتی‌گراد برای بررسی رفتار جذب الیاف نایلون ۶ با مواد رنگزای اسیدی انتخاب شدند. در جدول ۳ شرایط به کار رفته در فرآیند رنگزای درج شده است. شکل ۳ مراحل و منحنی عملیات رنگزای را نشان می‌دهد. نحوه تعیین زمان تعادل در بخش بعد بررسی شده است.

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

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



شکل ۳: منحنی مورد استفاده در رنگزای.

1- Bathochromic shift

در رابطه ۶، $\bar{X}_{Calculated}$ ، مقدار میانگین برای یکسری غلظت‌های محاسبه شده (تخمین زده شده)، $X_{Measured}$ مقدار غلظت اندازه گیری شده (واقعی)، $X_{Calculated}$ مقدار غلظت تخمین زده شده و n تعداد نقاط اندازه‌گیری است. برای یک تطابق کامل مقدار هر دو آماره برابر صفر می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

در بررسی هم‌دما جذب یک ماده رنگزا بر روی یک منسوج، بایستی تعادل واقعی و زمان دقیق رسیدن به آن تعیین گردد. بررسی شرایط تعادل برای اطمینان از نفوذ کامل ماده رنگزا در لیف و همچنین جلوگیری از حصول رنگریزی سطحی احتمالی است. عدم دستیابی به شرایط تعادل واقعی منجر به کسب نتایج اشتباه در ارزیابی خواهد شد. برای بررسی زمان تعادل در این تحقیق، تغییرات مقدار ماده رنگزای موجود روی لیف در زمان‌های ۲، ۴، ۸ و ۱۲ ساعت در دمای کاربردی پایین‌تر ($90^{\circ}C$) و در بیشترین غلظت استفاده شده یعنی ۱۰ درصد، بررسی شد. نتایج حاصل از تعیین زمان تعادل توسط روش جذب سنجی محلول برای ماده رنگزای اسیدی آبی ۱۲۷ در جدول ۴ در غلظتی 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 در روشنایی ΔE_{ab}^* بین دو نمونه رنگریزی شده در زمان‌های متوالی محاسبه گردید. نتایج در جدول ۵ گزارش شده است.

محدوده کاری ۷۰۰-۴۰۰ نانومتر با فواصل ۱۰ نانومتری انجام گرفت. کمیت‌های رنگی در فضا رنگ $CIE L^* a^* b^*$ تحت منبع نوری استاندارد D65 و مشاهده کننده ۱۹۶۴ (2°) محاسبه شدند.

۳-۲ شاخص‌های آماری تطبیق معادلات در تحلیل خطا- روش‌های ارزیابی اختلاف

در این تحقیق، ضریب‌های معادلات جذب با استفاده از روش برازش حداقل مربعات غیرخطی تعیین گردید. نرم افزار 8.2 Datafit به عنوان یک جعبه ابزار نیرومند با دارا بودن الگوریتم‌هایی در بهینه‌سازی، با استفاده از یک روش حدس و خطا و مبتنی بر روش برازش غیرخطی در تعیین پارامترهای معادلات جذب مورد استفاده قرار گرفت. برای تحلیل خطا و انتخاب هم‌دما جذب بهینه، روش‌ها و شاخص‌های آماری متفاوتی معرفی شده است. انتخاب یک روش مناسب با توجه به حساسیت و نوع موضوع صورت می‌پذیرد. متداول‌ترین شاخص، آماره مربع ضریب همبستگی (R^2) در برازش خطی است. مقدار ۱ برای R^2 گویای یک برازش و تطبیق کامل خطی و مقدار صفر نشانگر عدم وجود یک ارتباط خطی است. علی‌رغم کاربرد گسترده این آماره برای بررسی نیکویی برازش نمودارهای خطی، از ارزش کمی در بررسی خمیدگی برخوردار است چراکه خطوط با خمیدگی آشکار باز هم ممکن است مقادیر R^2 نزدیک به ۱ را نشان دهند [۲۰]. بنابراین از شاخص آماری درصد ضریب تغییرات (Error %) [۲۱] در تحلیل خطا استفاده شد (رابطه ۶).

$$Error\% = \left[\frac{\left[\sum (X_{Calculated} - X_{Measured})^2 / n \right]^{0.5}}{\bar{X}_{Calculated}} \right] * 100 \quad (6)$$

جدول ۴: تغییرات غلظت روی لیف با زمان برای رنگزای اسیدی آبی ۱۲۷.

نمونه	زمان (دقیقه)	غلظت اولیه C_0 (g/l)	غلظت محلول پس‌آب C_b (g/l)	غلظت روی لیف C_f (mg/g)	درصد رنگزا روی لیف $\left(\frac{C_f}{C_0} \right) * 100$
۱	۱۲۰	۲,۵۰	۱,۷۵	۳۳,۲۰	۳۰
۲	۲۴۰	۲,۵۰	۱,۷۳	۳۴,۰۰	۳۰,۸
۳	۴۸۰	۲,۵۰	۱,۷۳	۳۴,۰۰	۳۰,۸
۴	۷۲۰	۲,۵۰	۱,۷۲	۳۴,۲۰	۳۱,۲

جدول ۵: اختلاف رنگ محاسبه شده بین دو زمان متوالی برای ماده رنگزای اسیدی آبی ۱۲۷.

نمونه	زمان (دقیقه)	b*	a*	L*	اختلاف رنگ (ΔE_{ab}^*)
۱	۱۲۰	-۳۷,۵۵	۱,۰۷	۲۸,۰۱	۰
۲	۲۴۰	-۳۷,۳۰	۱,۷۰	۲۷,۱۸	۱,۰۷
۳	۴۸۰	-۳۶,۶۲	۱,۷۷	۲۶,۵۰	۰,۹۶
۴	۷۲۰	-۳۷,۲۰	۱,۷۲	۲۶,۱۰	۰,۵۹

تبادل اول بین رنگزای حل شده در فاز محلول (حمام رنگرزی) و فاز بی‌شکل برقرار می‌گردد که از یک هم‌دما خطی (نرنست) پیروی می‌کند. تعادل دوم بین رنگزای موجود در لیف، مکان‌های جذب در فاز بی‌شکل و ترکیبات مولکولی حاصل از رنگزای جذب شده توسط لیف می‌باشد. تعادل دوم می‌تواند توسط هم‌دما لانگمیر توجیه شود. ترکیب دو هم‌دما فوق برای تفسیر رفتار رنگرزی الیاف نایلون ۶ با مواد رنگزای اسیدی در شکل معادله دوحالته طبق رابطه ۸ بیان می‌شود.

$$C_{\text{fibre}} = C_{\text{langmuir}} + C_{\text{nernst}} = K_N \cdot C_s + \frac{S \cdot K_L \cdot C_s}{1 + K_L \cdot C_s} \quad (۸)$$

در رابطه ۸، K_N ثابت رابطه نرنست، C_{fibre} ، C_{nernst} و C_{langmuir} به ترتیب کل غلظت ماده رنگزای روی لیف، در فاز بی‌شکل و جذب شده در مکان‌های مشخص در لیف می‌باشند.

جدول‌های ۶ و ۷ نتایج حاصل از برازش معادلات جذب لانگمیر و دو حالت را با استفاده از روش برازش غیرخطی برای اطلاعات حاصل از رنگرزی الیاف نایلون ۶ با هر دو ماده رنگزای اسیدی استفاده شده در دو دمای ۹۰ و ۹۸ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهند. با توجه به عدم تطبیق کامل فرضیات موجود در تئوری‌های 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 و هم‌دما جذب بهینه اظهار نظر نمود.

نتایج به دست آمده در محاسبه اختلاف رنگ در جدول ۵ نشان می‌دهند که اختلاف بین زمان ۲۴۰ و ۴۸۰ دقیقه ($\Delta E_{ab}^* = ۰,۹۶$) 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 رنگرزی لیف نایلون با مواد رنگزای اسیدی توصیه شده است [۸,۹]. با توجه به اینکه در مواردی از جمله مواد رنگزای اسیدی با افزایش دما مقدار جذب در تعادل کاهش می‌یابد، نتایج حاصل شده در زمان تعادل مناسب در دمای پایین‌تر قابل تعمیم و کاربرد در دماهای بالاتر یعنی ۹۸°C خواهد بود.

مدل جذب دوگانه‌ای که برای تفسیر رفتار رنگرزی الیاف نایلون پیشنهاد شده است به دو حالت معروف بوده و به صورت رابطه ۷ بیان می‌شود [۲۲]:

$$C_f = \int_{j=1}^n \frac{S_j \cdot k_{Lj} \cdot C_s}{1 + k_{Lj} \cdot C_s} \quad (۷)$$

که در این رابطه، C_f غلظت رنگزای روی پلیمر لیفی در تعادل، C_s غلظت رنگزا در محلول (آب) در تعادل، K_L ثابت افینیته لانگمیر و S ثابت ظرفیت لانگمیر می‌باشد. n به ساختار رنگزا، پلیمر لیفی و دما بستگی دارد و بطور طبیعی مقادیری بین ۳-۱ برای آن اختصاص داده شده است. مقدار n نشان دهنده تعداد معادلاتی است که ترکیب آنها با یکدیگر می‌تواند رفتار کلی جذب یک ماده رنگزا بر روی یک جاذب مانند منسوج را بهتر تفسیر نماید. با توجه به اینکه معادله جذب نرنست، حالت خاصی از معادله جذب لانگمیر است فرم کلی رابطه ۷ به شکل لانگمیر گزارش شده است. ز فاکتوری است که به نوع جذب لانگمیر اشاره دارد. در حالت خاص برای سامانه رنگزا-لیف مورد بحث در این تحقیق، دو نوع تعادل به موازات هم پیشنهاد شده است.

جدول ۶: نتایج حاصل از برازش معادلات جذب لانگمیر و دوحالته با استفاده از روش برازش غیرخطی برای جذب دو رنگزای اسیدی استفاده شده بر روی لیف نایلون ۶ در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد.

دوحالته					لانگمیر				نام رنگزا
S (mmol/g)	K_L (l/mmol)	K_N (l/g)	Error %	R^2	S (mmol/g)	K_L (l/mmol)	Error %	R^2	
۰,۰۴۸۶	۴۲,۲۴۰۰	۰,۰۰۶۱	۰,۸۷	۰,۹۹۰۴	۰,۰۵۴۶	۳۲,۷۱۵۰	۷,۳۶	۰,۹۷۸۲	اسیدی آبی ۱۲۷
۰,۰۳۷۷	۲۶۷,۳۱۱۰	۰,۰۰۶۷	۱,۶۸	۰,۹۹۲۶	۰,۰۴۶۲	۱۰۲۷,۸۳۰۹	۱۴,۵۴	۰,۴۵۴۹	اسیدی سبز ۲۵

جدول ۷: نتایج حاصل از برازش معادلات جذب لانگمیور و دو حالته با استفاده از روش برازش غیرخطی برای جذب دو رنگزای اسیدی استفاده شده بر روی لیف نایلون ۶ در دمای ۹۸ درجه سانتی‌گراد.

دو حالته					لانگمیور				
S (mmol/g)	K _L (l/mmol)	K _N (l/g)	Error %	R ²	S (mmol/g)	K _L (l/mmol)	Error %	R ²	نام رنگزا
۰,۰۵۰۴	۴۳,۱۸۵۰	۰,۰۰۳۰	۳,۲۶	۰,۹۹۵۵	۰,۰۵۳۳	۳۸,۳۸۱۳	۴,۳۹	۰,۹۹۱۸	اسیدی آبی ۱۲۷
۰,۰۳۸۸	۴۵۴۱,۳۲۵۸	۰,۰۰۶۶	۲,۱۹	۰,۹۸۶۲	۰,۰۴۶۳	۲۱۰۱,۸۱۵۴	۱۳,۳۶	۰,۴۹۳۵	اسیدی سبز ۲۵

جدول ۸: مقدار ماده رنگزای جذب شده بر مبنای مقدار موجود روی لیف (C_f(mmol/kg)) در شرایط متفاوت.

رنگزا	دما (سانتی‌گراد)	
	۹۸	۹۰
اسیدی آبی ۱۲۷	۵۳,۸	۵۶,۲
اسیدی سبز ۲۵	۵۵,۷	۵۷

به تنهایی میسر نخواهد بود. بنابراین با توجه به معادلات موجود و تحقیقات انجام شده قبلی می‌توان اینگونه نتیجه گرفت که یک معادله جذب مرکب مانند دو حالته یک معادله قابل کاربرد برای توجیه چنین رفتاری باشد. در شکل ۴، منحنی هم‌دما جذب برای دو ماده رنگزای اسیدی استفاده شده در دمای ۹۰ و ۹۸ درجه سانتی‌گراد رسم شده است. روند تغییرات جذب ماده رنگزا توسط لیف (C_f) برای هر دو ماده رنگزا در هر دو دما از شکل جذب هم‌دما دو حالته پیروی می‌کند. به عبارتی مشاهده می‌شود که نواحی ابتدایی منحنی روندی مشابه با لانگمیور و نواحی بالایی تغییراتی خطی مانند هم‌دما نرنست دارد.

همچنین در بررسی اثر دما بر روی ساز و کار و نوع معادله حاکم بر رفتار جذب، از نتایج جدول ۸ مشاهده می‌گردد که با افزایش دما، مقدار جذب برای هر دو ماده رنگزا در نقطه تعادل کاهش یافته است. برای بررسی بیشتر اثر فوق در معادله جذب دو حالته، نسبت ثوابت نرنست (K_N) به لانگمیور (K_L) مطابق جداول ۹ در دو دمای ۹۰ و ۹۸ درجه سانتی‌گراد برای هر دو ماده رنگزا محاسبه شد.

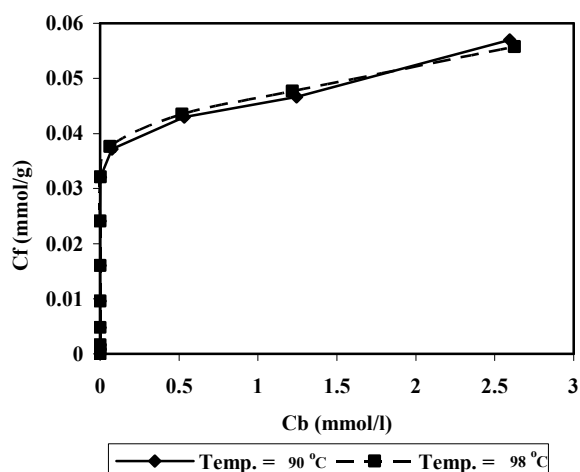
کاهش نسبت K_N/K_L در جدول ۹ با افزایش دما نشان می‌دهد درصد سهم ساز و کار انحلال (نرنست) از کل کاهش یافته است. با توجه نتایج جدول ۸ و کاهش مقدار جذب با افزایش حرارت حمام رنگرزی، بنظر می‌رسد پیوندهای تشکیل شده به غیر از اتصالات اصلی در دماهای بالا از پایداری کمتری برخوردار می‌باشند بنحویکه احتمالاً افزایش بیشتر در دما، می‌تواند ساز و کار را به سمت تبعیت از هم‌دما لانگمیور سوق دهد.

با توجه به نتایج بدست 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 هر دو ماده رنگزای اسیدی بر روی الیاف نایلون ۶ از ساز و کار دو حالته 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 شده در جداول فوق، صحت به کارگیری هم‌دماهای جذب لانگمیور را تأیید نمی‌کنند. برای بررسی بیشتر ساز و کار جذب مواد رنگزای اسیدی استفاده شده و بحث بر روی دو معادله لانگمیور و دو حالته، مقدار ظرفیت اشباع واقعی لیف نایلون با تعیین غلظت گروه‌های آمین انتهایی آن محاسبه شد. بدیهی است در صورتی که ساز و کار جذب اینگونه رنگزاها بر روی لیفی مانند نایلون از هم‌دما لانگمیور تبعیت کند می‌بایستی حداکثر مقدار ماده رنگزای جذب شده یا ظرفیت جذب اشباع محاسبه شده از معادله لانگمیور (S_{calculated}) در شرایط تعادل از مقدار ظرفیت جذب اشباع واقعی (یا همان غلظت گروه‌های آمین انتهایی - S_{real}) کمتر باشد (شرایط واقعی در تعادل برای جذب طی ساز و کار لانگمیور - رابطه ۹).

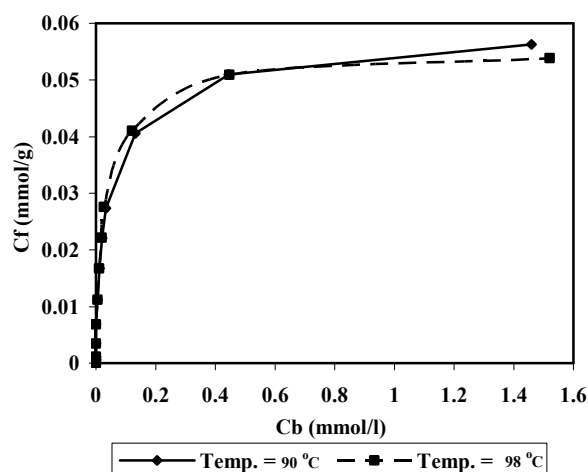
$$C_{\text{fibre}} = C_{\text{langmuir}} + C_{\text{nernst}} = K_N \cdot C_s + \frac{S \cdot K_L \cdot C_s}{1 + K_L \cdot C_s} \quad (9)$$

غلظت گروه‌های آمین انتهایی برای لیف مورد بحث برابر S_{real} = ۵۳,۵۹ (mmol/kg) تعیین شد. همچنین حداکثر مقدار ماده رنگزای جذب شده در شرایط تعادلی متفاوت برای هر دو ماده رنگزا در جدول ۸ محاسبه شده است.

مقدار C_f محاسبه شده در جدول ۸ در کلیه حالت‌ها از ظرفیت اشباع واقعی تعیین شده (یعنی مقدار (mmol/kg) ۵۳,۵۹) بیشتر است. این نکته نشان می‌دهد که جذب مواد رنگزا علاوه بر مکان‌های آمین انتهایی، در مناطق و مکان‌های قابل جذب دیگری نیز اتفاق افتاده است به طوری که مقدار جذب کلی از غلظت این گروه‌ها بیشتر می‌باشد. لذا توجیه ساز و کار جذب صرفاً با تکیه بر معادله جذب لانگمیور



(ب)



(الف)

شکل ۴: منحنی هم دما جذب مواد رنگزای اسیدی استفاده شده در شرایط تعادل بر روی لیف نایلون ۶. الف- رنگزای اسیدی آبی ۱۲۷، ب- رنگزای اسیدی سبز ۲۵.

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

دما (سانتی‌گراد)				ماده رنگزای اسیدی
۹۸	۹۰	۹۸	۹۰	
سبز ۲۵		آبی ۱۲۷		
۰,۰۰۶۶۵۵	۰,۰۰۶۷۴	۰,۰۰۳	۰,۰۰۶۱۲۹	ثابت ترنست (K_N)
۴۵۴۱,۳۲۵۸	۲۶۷۰,۳۱۱۰	۴۳,۱۸۵	۴۲,۲۴	ثابت لانگمیر (K_L)
۰,۰۰۰۰۰۱۴	۰,۰۰۰۰۰۲۵	۰,۰۰۰۰۰۰۷	۰,۰۰۰۱۴۵	نسبت ثابت ترنست به لانگمیر ($\frac{K_N}{K_L}$)

گردید. بررسی مقالات گزارش شده به همراه نتایج به دست آمده در این تحقیق نشان می‌دهد که معادله جذب دو حالت در مقایسه با لانگمیر، رفتار رنگزای مواد رنگزای اسیدی بر روی لیف نایلون را بهتر توجیه می‌نماید. این در صورتی است که ماهیت اتصالات بین رنگزا و لیف، به دلیل حضور گروه‌هایی از جمله گروه‌های قطبی مثل NH_2 - و OH - چه در لیف و چه در ماده رنگزا، که برقراری اتصالات بیشتر و متنوع‌تری را موجب می‌شوند، غیر از اتصالات اصلی باشد. از جمله این اتصالات می‌توان به پیوندهای هیدروژنی اشاره نمود. مکان‌های جذبی خاص وقتی که شرایط به حالت فوق رنگزای برسد در برقراری اتصال سهیم خواهند بود. از جمله عواملی که به بروز این پدیده منجر می‌شود، افزایش غلظت است.

در یک جمع‌بندی کلی از نتایج ارائه شده می‌توان اینگونه برداشت نمود که هم‌دما کلاسیک و متداول برای مواد رنگزای اسیدی بر روی

بررسی رفتار یک ماده رنگزا بر روی یک منسوج و تعیین نوع ساز و کار آن تابع عوامل بیشماری است بطوریکه در یک دسته رنگی مانند مواد رنگزای اسیدی بر روی لیف نایلون، احتمال دستیابی به ساز و کارهای مختلف بدلیل تاثیر این عوامل وجود دارد. برای تحلیل نتایج ضروری است کلیه عوامل تاثیرگذار بر روی فرآیند جذب بنحوی مناسب مطالعه و کنترل گردند تا امکان پیش‌بینی ساز و کار رنگزای میسر گردد. تغییر در هر یک از عوامل مورد بحث، تغییر ساز و کار جذب را برای یک سامانه رنگزا و لیف به همراه خواهد داشت. بدیهی است که انتخاب نهایی معادله جذب از روی نتایج تجربی منوط به تطبیق آن با ساز و کار پیش‌بینی شده می‌باشد. مطمئناً نوع مکانیزم جذب به شدت هم تابع ماهیت برهم‌کنش‌های موجود در سامانه رنگزا-لیف می‌باشد و با توجه به تنوع در ساختار مواد رنگزا و وقوع برهم‌کنش‌های متعدد، امکان ظهور مکانیزم‌های متفاوتی فراهم خواهد

بر مکان‌های آمین انتهایی، در مناطق و مکان‌های قابل جذب دیگری نیز اتفاق افتاده است به صورتی که مقدار جذب کلی از غلظت گروه‌های آمین انتهایی بیشتر می‌باشد. لذا توجیه ساز و کار جذب صرفاً با تکیه بر معادله جذب لانگمیور به تنهایی میسر نخواهد بود. در بررسی اثر دما بر روی ساز و کار جذب پیشنهاد شده، مشاهده شد که مقدار جذب برای هر دو ماده رنگزا در نقطه تعادل کاهش می‌یابد. از نتایج حاصل شده استنباط گردید که با افزایش دما درصد سهم ساز و کار انحلال (نرنست) از کل کاهش یافته است. بنظر می‌رسد پیوندهای تشکیل شده به غیر از اتصالات اصلی در دماهای بالا از پایداری کمتری برخوردار می‌باشند بنحویکه احتمالاً افزایش بیشتر در دما، می‌تواند ساز و کار را به سمت تبعیت از هم‌دما لانگمیور سوق دهد. علی‌رغم تغییرات مشاهده شده در مقدار و ساز و کار جذب، هم‌دما جذب دوحالته برای تفسیر اطلاعات حاصل از رفتار رنگرزی الیاف نایلون ۶ با مواد رنگرزی اسیدی در شرایط استفاده شده در این تحقیق بعنوان یک هم‌دما بهینه پیشنهاد شد.

لیف نایلون، لانگمیور می‌باشند. حال در صورتی که ماهیت رنگرزی مورد استفاده و شرایط رنگرزی بکار گرفته شده قابلیت جذب بیشتری را از طریق تشکیل اتصالات ثانویه از جمله آبگریزی یا انحلال 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 دوحالته منجر به کسب کمترین مقدار خطا بین نتایج تجربی و تئوری می‌گردد [۱،۴].

۴- نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که ساز و کار جذب دو حالته که مرکب از دو مکانیزم جذب در مکان‌های مشخص و انحلال می‌باشد در توجیه رفتار رنگرزی الیاف نایلون ۶ با مواد رنگرزی اسیدی در شرایط تعادل دمایی در مقایسه با ساز و کار لانگمیور، از کارایی بالاتری برخوردار است. مقایسه مقادیر محاسبه شده برای ظرفیت اشباع واقعی لیف نایلون با تعیین غلظت گروه‌های آمین انتهایی و مقدار محاسبه شده برای آن از هم‌دما جذب لانگمیور نشان داد که جذب مواد رنگزا علاوه

۵- مراجع

- J. Cegarra, P. Puente, J. Valldeperas, The dyeing of textile materials-the scientific bases and the techniques of application. G. B. Paravia & C. Torino, Italy, 1992.
- A. Johnson, The theory of coloration of textiles. S.D.C., Bradford, 2nd, 1989.
- 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.
- J. R. Aspland, Textile dyeing and coloration, part III: The Application of Ionic Dyes to Ionic Fibers: Dyeing Nylon, Silk and Wool and Their Sorption of Anions. chapter 16-20, AATCC, Triangle Park. 1997.
- R. I. Masel, principles of adsorption & reaction on solid surfaces, Wiley, New York. 1996.
- M. H. V. Baouab, H. Zghida, R. Gauthier, H. Gauthier, Cationized nylon as adsorbent for anionic residual dyes. *J. Appl. Polym. Sci.* 91(2004), 2513-2522.
- K. Hamada, H. Haizuka, A. Yamazaki, Effects of a bolaform electrolyte on the sorption of acid dyes by a nylon 6 film. *J. Appl. Polym. Sci.* 69(1998), 2247-2254.
- P. Viallier, C. Jordan, Nylon 6.6 dyeing behaviour for fibres of different levels of fineness. *Color. Technol.* 117(2001), 30-34.
- L. Razafimahefa, I. Vorman, P. Viallier, Mechanisms of fixation of dyestuffs in polyamide 6.6 fibres. *Color. Technol.* 119(2003), 10-13.
- 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.
- M. H. V. Baouab, H. Zghida, R. Gauthier, H. Gauthier, Cationized nylon as adsorbent for anionic residual dyes. *J. Appl. Polym. Sci.* 91(2004), 2513-2522.
- D. M. Lewis, Dyestuff-fibre interactions. *Rev. Prog. Color.* 28(1998), 12-17.
- E. R. Trotman, Textile scouring and bleaching, Charles Griffin and company LTD, London, 1968.
- A. D. Broadbent, Basic principles of textile coloration. *Color. Technol.* Bradford. 2001, 269.
- V. B. Gupta, R. B. Chavan, M. Kulkarni, K. M. Natarajan, Dye-uptake behaviour of nylon-6 filaments and its structural dependence. *J.S.D.C.* 116(2000), 385-392.
- J. Park, J. Shore, Estimation of dyes in solution by transmission measurement. *J.S.D.C.* 102(1986), 329-334.
- K. Venkataraman, The analytical chemistry of synthetic dyes, John Wiley & Sons, New York, 1977.
- 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.
- V. B. Gupta, V. K. Kothari, Manufactured fibre technology, Chapman & Hall, London, 1977.
- J. C. Miller, J. N. Miller, Statistics for analytical chemistry, Trnaslated by M. Golabi, Tabriz. 1373.
- J. J. Porter, Understanding the sorption of direct dyes on cellulose substrates. *AATCC.* 3(2003), 20-24.
- T. Shibusawa, Sorption of azo disperse dyes by nylon 6 from water. *Text. Res. J.* 66(1996), 37-44.