

تأثیر اشعه ماوراء بنفش بر ترمودینامیک، سینتیک و ایزوترم جذب رنگزای مستقیم

روی الیاف سلولز استات

علی اکبر ذوالریاستین*، مرجان غزال نیا

گروه مهندسی نساجی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

zolriasatein@iausr.ac.ir

چکیده

الیاف استات سلولز به صورت ذاتی تمایلی نسبت به رنگزاهای مستقیم ندارند. یکی از روش های ایجاد تمایل نسبت به این نوع رنگزا، صابونی کردن الیاف استات سلولز است که باعث می شود برخی از گروههای استات به گروه های هیدروکسیل تبدیل شوند. اما این روش همراه با تولید پساب غلیظ قلیایی می باشد. بنابراین روشهای دیگری برای ایجاد گروههای آبدوست در سطح این الیاف مورد مطالعه قرار گرفته است. در این تحقیق ابتدا الیاف تحت تابش اشعه ماوراء بنفش قرار گرفته و سپس خصوصیات شیمیایی و رنگزایی مورد بررسی قرار گرفته است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح لیف نشان می دهد که در اثر تابش اشعه ماوراء بنفش بر روی سطح لیف خلل و فرج ایجاد شده است. ضمناً نتایج طیف مادون قرمز نشان داد که در اثر تابش اشعه ماوراء بنفش گروه های استیل کاهش یافته است. نتایج نشان داد با افزایش زمان تابش نور ماوراء بنفش میزان جذب رنگزا افزایش یافته و خصوصیات ثباتی بهبود یافت. نتایج حاصل از بررسی های ترمودینامیکی نشان داد افینیتی الیاف تحت تابش قرار گرفته در مقایسه با الیاف خام بهبود نسبی یافته اند. مدل ایزوترم جذب رنگزای مستقیم در پارچه های خام و تحت تابش قرار گرفته هر دو فرندلیچ بوده لیکن ضرایب این مدل از قبیل شدت و ظرفیت جذب پس از تابش تغییر یافت.

کلمات کلیدی: ایزوترم های جذب، مدل لانگمویر، مدل فرندلیچ، الیاف استات سلولز، مدل های سینتیکی

Effect of Ultraviolet Irradiation on Thermodynamic, Kinetic and Adsorption Isotherm of Direct dye on Cellulose Acetate Fibers

Ali Akbar Zolriyastin*, Marjan Ghazal Nia

Department of Textile Engineering, College of Technical and Engineering, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre-rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
zolriasatein@iausr.ac.ir**Abstract:**

Cellulose acetate fibers do not have an inherently affinity to direct dyes. One of the methods to create affinity for this type of dye is saponification of cellulose acetate fibers, which converts some acetate groups to hydroxyl groups. However, the alkaline wastewater from saponification is a *high concentration alkaline wastewater*. Therefore, other techniques should be investigated to create hydrophilic groups on the surface of these fibers. In this research, cellulose acetate fibers were first exposed to ultraviolet radiation and then chemical and dyeing properties were investigated. SEM micrographs showed that UV pretreatment makes fiber surface rough and porous. Moreover, FT-IR results showed that acetyl groups decreased after UV treatment. Meanwhile, increasing irradiation time led to an increase in color strength and fastness properties. Thermodynamic parameters showed that UV treated fabric had higher affinity for direct dye in comparison to untreated fabric. Freundlich isotherm was found the best model to describe the adsorption of direct dye onto both untreated and UV treated cellulose acetate fabrics. However, UV treated fabric showed higher adsorption capacity in comparison to untreated fabric.

Keywords: Adsorption isotherms, Freundlich model, Langmuir model, cellulose acetate fibers, Kinetic models

۱-مقدمه

اشعه ماوراءبنفش (UV) انرژی الکترومغناطیسی است که طول موج کوتاه و انرژی زیادی دارد و به همین دلیل قدرت نفوذپذیری بیشتری نسبت به نور مرئی دارد و در طیف الکترومغناطیسی، بین اشعه ایکس و نور مرئی قرار می گیرد. اشعه فرابنفش را بر اساس فرکانس و طول موج به سه محدوده UVA، UVB و UVC تقسیم بندی می کنند.

در این تقسیم بندی انرژی UVA از همه کمتر و انرژی UVC از همه بیشتر است [۱]. امروزه، استفاده از اشعه ماوراء بنفش یکی از رایج ترین تکنیک های عملیاتی غیر تماسی در اصلاح سطحی پلیمرها از لحاظ فیزیکی و شیمیایی می باشد [۲-۳]. این روش سازگار با محیط زیست بوده و هیچ گونه مواد شیمیایی در آن مورد استفاده قرار نمی گیرد [۴]. در اثر تابش اشعه ماوراءبنفش تغییرات هم از لحاظ فیزیکی و هم از لحاظ شیمیایی در سطح لیف صورت می پذیرد که این امر می تواند قابلیت رنگرزی را تحت تاثیر قرار دهد. تابش اشعه ماوراء بنفش به سطح الیاف می تواند باعث بوجود آمدن ساختار ناهموار و افزایش مساحت سطحی لیف شود [۵]. از طرفی مورفولوژی سطحی الیاف بسیار مهم است زیرا خواصی چون تر شوندگی و چسبندگی به شدت وابسته به آن می باشد [۶-۷].

علاوه بر این تابش اشعه ماوراء بنفش در هوا می تواند باعث شکسته شدن اکسیژن مولکولی به رادیکال آزاد اکسیژن شود. همزمان نیز اشعه ماوراء بنفش سبب پاره شدن زنجیر

های پلیمری و به وجود آمدن رادیکال آزاد در سطح لیف گردد. رادیکال آزاد بوجود آمده در سطح لیف سپس با اکسیژن رادیکال بوجود آمده در محیط اطراف ترکیب شده و ایجاد گروههای فعالی از قبیل هیدروکسیل، آلدئید یا کربوکسیلیک اسید می گردد [۸]. از این طریق قطبیت و واکنش پذیری لیف افزایش می یابد.

در تحقیقات قبلی، به منظور افزایش جذب رنگینه به الیاف پلی آمید از لیزر اگزایمر (Excimer laser) که گونه ای لیزر فرابنفش می باشد استفاده شده است [۹]. اما تحقیقات صورت گرفته بر روی خصوصیات مکانیکی نشان داد که لیزر فرابنفش باعث کاهش استحکام و خصوصیات فیزیکی می گردد [۱۰]، لذا نوع لامپ ماوراءبنفش و زمان تابش باید طوری انتخاب شود که حداقل تاثیر بر خواصی نظیر استحکام و نرمی الیاف را داشته باشد.

ایزوترم جذب رابطه ای ریاضی است که در شرایط تعادل ترمودینامیکی، مقدار ماده جذب شده بصورت شیمیایی یا فیزیکی بر روی سطح یک جامد را در دمای ثابت بیان می کند. از روی مدل ایزوترم، اطلاعات ارزشمندی از مکانیزم جذب (هترورژن یا همورژن بودن سطح، جذب تک یا چند لایه ای، ظرفیت و شدت جذب،...) بدست می آید [۱۱]. برخی از متداول ترین مدل های ایزوترم جذب رنگینه به صورت تک لایه ای مدل های نرنست، لانگمویر و تمکین می باشند. ایزوترم جذب BET نیز معمولاً برای توجیه جذب چند لایه ای بکار گرفته می شوند [۱۲].

الکترونیکی سنجش ثبات سایشی رنگ (ساخت شرکت سیما نساج یزد) استفاده شده که بعد از اتمام سایش با استفاده از معیار خاکستری AATCC میزان ثبات سایشی رنگینه را برای هر دو نمونه (خام و تحت تابش قرار گرفته) تعیین شد.

در مورد استحکام، استحکام اندازه گیری شده از نوع کششی^۲ بوده از روش نرخ ثابت ازدیاد طول^۳ استفاده شده است. برای این منظور از یک دستگاه استحکام سنج ساخت شرکت Testometric انگلستان مدل M500-25CT برای اندازه گیری استحکام استفاده گردید. اندازه گیری ها بر اساس استاندارد ASTM D 5035 انجام گرفت [۱۶]. این آزمایش در دمای محیط آزمایشگاه حدود ۲۰ تا ۲۵ درجه سانتیگراد انجام شد و تعداد نمونه ها در هر جهت تار و پود هر کدام ۳ نمونه پارچه بوده است.

دستگاه طیف سنج مادون قرمز ساخت شرکت Bruker کشور آلمان مدل Tensor 27 در این تحقیق به کار گرفته شد و به علت استفاده از پارچه به عنوان نمونه، از روش ATR-FTIR در آزمایشات استفاده شد. ضمناً در این تحقیق از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ ساخت شرکت KYKY کشور چین مدل EM3200 در بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر مورد استفاده قرار گرفت.

آنتالپی مقدار گرمای سیستم در فشار ثابت است. مقدار آن از لحاظ عددی (منفی یا مثبت) گرمازا بودن یا گرما گیر بودن سیستم را مشخص می کند. آنتروپی کمیتی ترمودینامیکی است که مقیاسی برای درجه بی نظمی در هر سیستم است. توجه به این نکته ضروری است که آنتروپی یک تابع حالت بوده و مستقل از مسیر است. هر چه درجه بی نظمی بالاتر باشد، آنتروپی بیشتر است. آفینیتی رنگینه نسبت به جاذب تابعی از آنتالپی و آنتروپی می باشد [۱۵-۱۳].

در این تحقیق با به کارگیری اشعه ماوراء بنفش روی الیاف استات تغییرات آنتروپی، آنتالپی و آفینیتی برای جذب رنگینه و همچنین خصوصیات شیمیایی الیاف استات در اثر تابش مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- آزمایشات:

۱-۲- وسایل و مواد:

رنگینه مستقیم کلاس A که دارای مشخصات C.I. Direct Blue 15 بوده در این تحقیق به کار گرفته شده است. پارچه استات سلولز به کار رفته در این تحقیق تراکم تار ۸۱ و تراکم پودی ۲۷ در هر سانتی متر داشته و وزن سطحی آن ۷۸ گرم بر متر مربع بوده، نوع بافت تافته ساخت کشور چین^۱ می باشد. در این تحقیق جهت اشعه ماوراء بنفش از لامپ ماوراء بنفش جیوه ای با مشخصات MEC T5-4W و دارای طول موج ۲۵۴ nm ساخت کشور چین استفاده شد. برای اندازه گیری ثبات سایشی رنگینه از یک دستگاه

² Tensile

³ Constant rate of elongation (CRE)

⁴ Scanning electron microscope (SEM)

¹ Shanghai Jstyle New Material Technology Co. Ltd

۲-۲- روش ها:

ابتدا پارچه استات با ۱٪ دترجنت غیر یونی^۱ (از شرکت پلی اکتیو ایران) در دمای °C ۷۰ به مدت ۱۵ دقیقه شستشو داده و سپس نمونه ها را در ابعاد ۲۰×۲۰ برش زده و به مدت ۳ تا ۶ ساعت تحت تابش اشعه ماوراء بنفش (UV) در طول موج ۲۵۴ nm قرار گرفت. سپس پارچه ای که تحت تابش بوده را به همراه پارچه ای که تحت تابش نبوده با رنگینه مستقیم ۱٪، نمک کلرید سدیم ۱٪ در L:R برابر ۱:۴۰ در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد به مدت ۵۰ دقیقه در یک حمام رنگرزی شدند [۱۷].

برای محاسبات مربوط به ایزوترم جذب رنگینه، حمام هایی را با غلظت های مختلف (۲۴ mg/Lit و ۲۱، ۱۸، ۱۵، ۱۲، ۹، ۶، ۳) از محلول رنگینه مستقیم تهیه کرده و در هر حمام ۴، ۲، ۰ پارچه استات سلولز در L:R برابر ۱:۵۰۰ به مدت ۴ ساعت داخل دستگاه نمونه رنگ کنی با سرعت چرخش ۴۰ RPM قرار داده تا به تعادل برسند. سپس با استفاده از اسپکتروفتومتر جذبی با کمک قانون بیر لامبرت و منحنی معیار سنجی، مقدار رنگینه باقیمانده در محلول محاسبه شد. مقدار رنگینه جذب شده روی کالا از رابطه ۱ بدست می آید:

$$q_e = (C_1 - C_e) / C \quad (1)$$

در این فرمول q_e مقدار رنگینه موجود بر روی جاذب در شرایط تعادل بر حسب C_1 mg/g غلظت اولیه رنگینه بر

حسب C_e mg/lit غلظت نهایی رنگینه در حمام در شرایط تعادل بر حسب mg/lit (که از معادله معیار سنجی بدست می آید) و C غلظت جاذب در حمام بر حسب gr/lit می باشد. برای محاسبات سینتیکی ابتدا غلظت های مختلف از رنگینه مستقیم را تهیه کرده و در داخل کپسول های نمونه رنگ کنی ریخته، سپس در هر کپسول ۰،۲ گرم پارچه استات قرار داده (L:R برابر ۲:۱۰۰) سپس کپسول ها را در داخل دستگاه نمونه رنگ کنی با درجه حرارت °C ۶۰ قرار داده و در هر ۱۵ دقیقه یک کپسول را خارج نموده و توسط اسپکتروفتومتر جذبی میزان جذب رنگینه اندازه گیری شد.

برای بدست آوردن آفینیتیه باید نوع ایزوترم جذب رنگینه را بر روی لیف مشخص کرد. مقدار آفینیتیه از رابطه ۲ بدست می آید:

$$\Delta G = -RT \ln(K) \quad (2)$$

در اینجا R ثابت گازها، T دما بر حسب کلونین، K ضریب تفکیک و برابر نسبت q_e/C_e است.

۳- نتایج و بحث

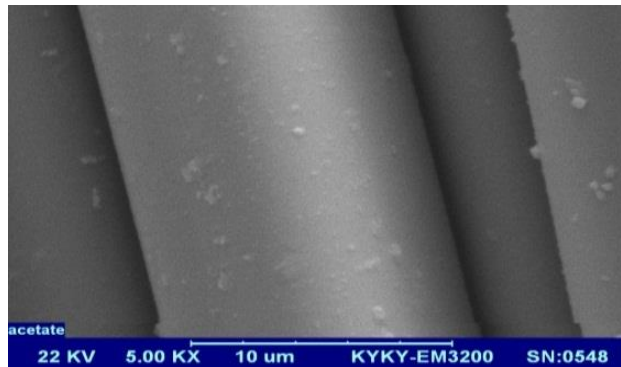
۳-۱- مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی:

شکل ۱ تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از الیاف سلولز استات قبل و بعد از تابش نور ماوراء بنفش را نشان می دهد. در شکل ۱ قسمت (الف) مربوط به سطح سلولز استات تحت تابش قرار نگرفته است که دارای سطحی صاف می باشد. در شکل ۱ قسمت (ب) الیافی را نشان می دهد که تحت تابش نور ماوراء بنفش به مدت ۶

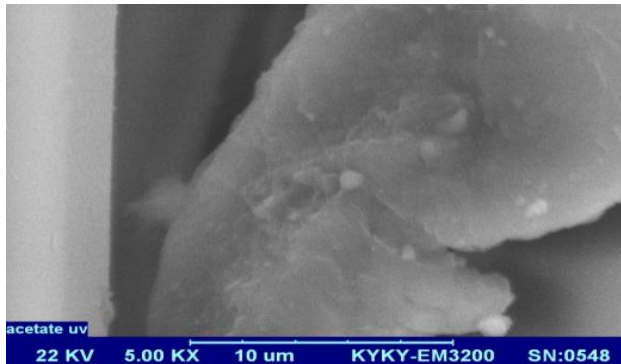
¹ Nnylphenol Ethoxylate

شامل نمی گردد. بنابراین عملیات با تابش نور ماوراء بنفش ایجاد زبری خاصی بر سطح لیف می کند و در نتیجه مساحت سطحی افزایش یافته و جلاء کاهش می یابد [۲۵-۲۴].

ساعت قرار گرفته است. مشاهده می شود که پس از تابش، لیف دارای سطحی ناهموار (خلل و فرج) می گردد. این ساختار ناهموار که از تابش نور ماوراء بنفش ناشی شده است، بیشتر در سطح لیف بوده و قسمتهای مرکزی لیف را



الف) نمونه قبل از تابش نور ماوراء بنفش



ب) نمونه پس از تابش نور ماوراء بنفش

شکل ۱. ویژگی مورفولوژیکی الیاف استات سلولز خام و الیاف استات سلولز تحت تابش نور ماوراء بنفش قرار گرفته

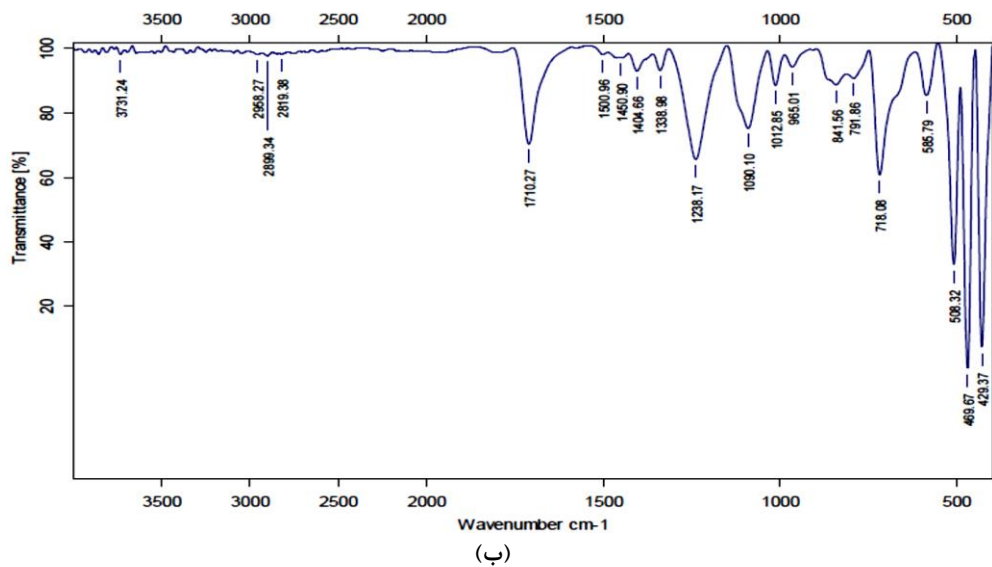
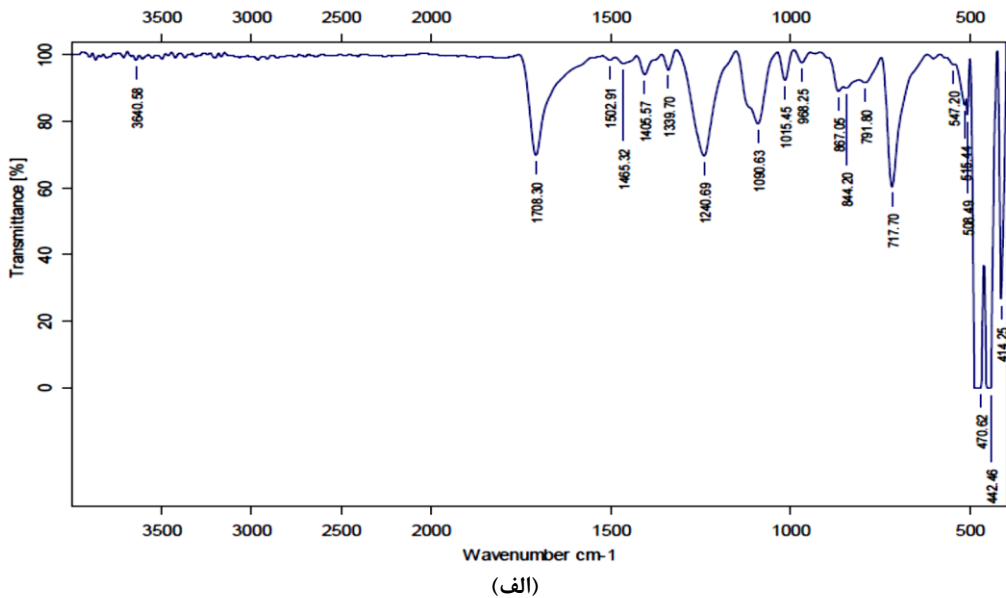
1238 cm^{-1} جایجا شده است. نکته قابل توجه در شکل ۲

(ب) این است که یک سری پیک در محدوده 2800 cm^{-1} ظاهر شده است. طبق مطالعات صورت گرفته محدوده 2800 cm^{-1} مربوط به ایجاد گروه آلدئیدی بر روی سطح الیاف است [۱۹-۲۰]. چنین می توان نتیجه گرفت که بعد از تابش نور ماوراء بنفش از میزان گروه های غیر قطبی (استری

۳-۲- آنالیز طیف مادون قرمز:

گروه های فعال روی سطح استات سلولز توسط طیف سنجی مادون قرمز مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲). همان طور که مشاهده می شود پیک مربوط به گروههای استری در سلولز استات خام [۱۸] در محدوده 1240 cm^{-1} پس از تابش نور ماوراء بنفش اندکی تغییر یافته و به عدد موجی پائین تر

يا استيل) كاسته شده و به ميزان گروه هاى قطبى (نظير
 آلـدئـيدى و اسـيدى) افزوده شده است. بنـابـراين در اثر تابش
 ديگر ترى استات سلولز به سمت دى استات سلولز پيش مى
 رود.
 نور ماوراء بنفش درجه استات كاهش مى يابد يا به عبارت

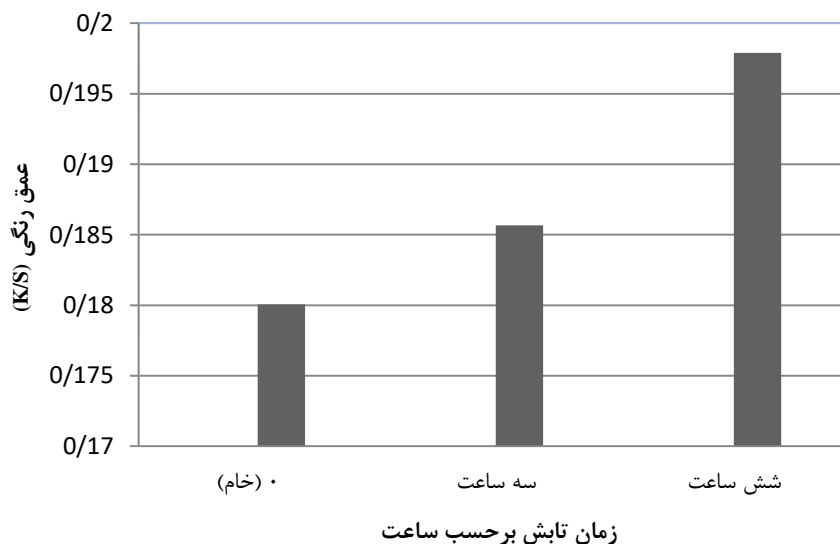


شکل ۲. طيف مادون قرمز پارچه استات سلولز خام (الف) و پارچه استات سلولز تحت نور ماوراءبنفش قرار گرفته (ب)

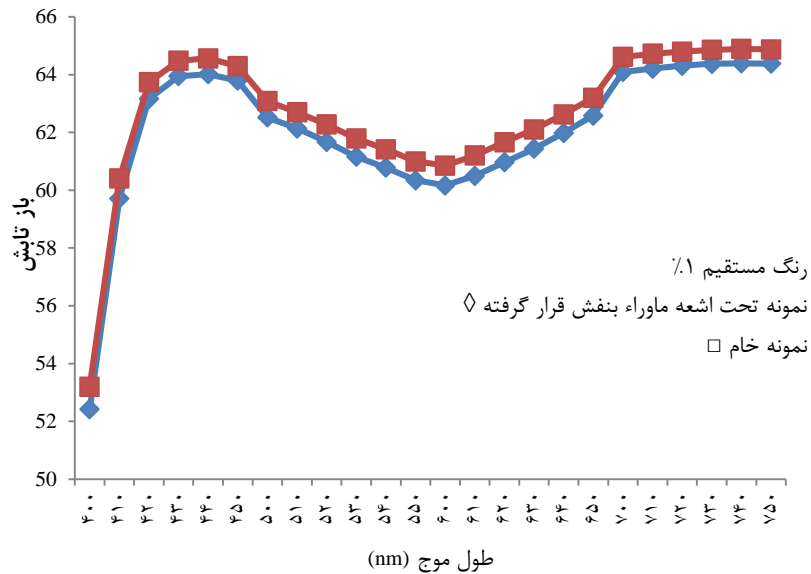
۳-۳- بررسی میزان عمق رنگی (K/S):

شکل ۳ نشان می دهد نمونه های که تحت عملیات با نور ماوراءبنفش قرار گرفته اند عمق رنگی (K/S) بیشتری نسبت به پارچه عمل نشده دارد. به منظور بررسی عمق رنگ نمونه های رنگریزی شده می توان از طیف بازتابش نیز استفاده نمود. شکل ۴ بازتاب طیفی نمونه های رنگ شده را نشان می دهد. همانطور که در شکل مشخص است نمونه هایی که تحت عملیات با نور ماوراء بنفش قرار گرفته اند انعکاس طیفی کمتری دارند که این امر دلالت بر رنگریزی عمیق تر است. علاوه بر اصلاح شیمیایی که تحت عملیات با نور ماوراء

بنفش اتفاق می افتد، عامل اصلی که بهبود قابلیت رنگریزی پارچه سلولز استات را توضیح می دهد، افزایش مساحت سطحی است که به طور کلی به عنوان یک نتیجه از تغییر مورفولوژیکی ناشی از تابش نور ماوراء بنفش می باشد. بنابراین انتظار می رود که رنگینه بیشتری بر روی سطح ناصاف ناشی از تابش نور ماوراء بنفش قرار گیرد. با توجه به نتایج انتظار می رود چنانچه از اشعه ماوراءبنفش با فرکانس بالاتر و طول موج کمتر استفاده گردد نتایج بهتری حاصل گردد.



شکل ۳. میزان عمق رنگ (K/S) رنگینه مستقیم بر روی الیاف سلولز استات تحت تابش ماوراءبنفش بر حسب زمان



شکل ۴. بازتاب انعکاسی پارچه استات سلولز خام و پارچه استات سلولز تحت نور ماوراء بنفش قرار گرفته

۳-۴- اثر زمان تابش بر میزان جذب رنگینه:

حالی که برای نمونه خام ۴-۵ بوده است. در واقع تابش اشعه ماوراء بنفش در سطح لیف ایجاد خلل و فرج نموده و در نتیجه درگیری و چسبندگی رنگینه در پارچه بیشتر شده است. بنابراین ثبات سایشی رنگینه در نمونه هایی که از قبل تحت تابش قرار گرفته اند افزایش یافته است. دلیل دیگر افزایش ثبات سایشی رنگینه را می توان به افزایش قطبیت پارچه پس از عملیات با نور ماوراء بنفش نسبت داد.

همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است جذب رنگینه مستقیم بر روی الیاف استات با زمان تابش افزایش می یابد. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با افزایش زمان تابش، مساحت سطحی و تخلخل افزایش یافته و نفوذ رنگینه به داخل الیاف بهبود می یابد. از طرفی با توجه به نتایج بدست آمده از طیف سنجی مادون قرمز با افزایش زمان تابش، گروههای استری کاهش یافته و مقدار گروههای فعال افزایش خواهد یافت. لذا قطبیت سطح لیف افزایش یافته و امکان برقراری پیوند هیدروژنی بین مولکول های رنگینه و سطح لیف افزایش می یابد.

۳-۶- بررسی نوع مدل ایزوترم جذب رنگینه مستقیم:

نوع ایزوترم جذب رنگینه مستقیم در دمای ۳۰، ۴۵ و ۶۰ درجه سانتیگراد برای نمونه خام و نمونه تحت اشعه ماوراء بنفش قرار گرفته مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده در جدول ۱ خلاصه شده است. از روی این جدول با توجه به ضریب همبستگی (R^2) نوع ایزوترم را می توان تشخیص داد. ضریب همبستگی می بایست به عدد یک

۳-۵- ثبات سایشی رنگینه بر روی پارچه:

نمونه تحت نور ماوراء بنفش قرار گرفته ثبات رنگی سایشی بهتری را نسبت به پارچه تحت تابش قرار نگرفته نشان داد. معیار خاکستری برای نمونه تحت تابش قرار گرفته ۵ در

با توجه به مقایسه ضرایب همبستگی (R^2) نتیجه گیری می شود که ایزوترم جذب از مدل تمکین تبعیت نمی کند (جدول ۱) بنابراین سطح جاذب احتمالاً هموزن نبوده و رنگینه مستقیم با لیف پیوند شیمیایی (کووالانسی و یونی) بر قرار نمی کند.

مدل ایزوترم B.E.T برای جذب چند لایه ای رنگینه به کار می رود. فرم خطی شده مدل B.E.T به شرح زیر است:

$$1/q_e[(C_0/C_e)-1] = [(B-1/q_m B)(C_0/C_e)] + 1/q_m \quad (۶)$$

چون بر اساس ضرایب همبستگی (R^2)، مدل ایزوترم جذب مدل B.E.T نشده پس می توان نتیجه گرفت جذب رنگینه به صورت چند لایه ای نمی باشد.

مطابق با تئوری فرندلیچ جذب روی سطوح هتروژن صورت می پذیرد. معادله زیر فرم خطی شده ایزوترم فرندلیچ را نشان می دهد (رابطه ۷).

$$\ln(q_e) = \ln(k_f) + 1/n(\ln(C_e)) \quad (۷)$$

مطابق جدول ۱ چون ضرایب همبستگی برای ایزوترم جذب فرندلیچ به عدد یک نزدیک تر است پس در هر دو نمونه خام و تحت تابش قرار گرفته، ایزوترم جذب برای رنگینه مستقیم، از مدل ایزوترم فرندلیچ تبعیت می کند. براساس تئوری فرندلیچ K_F و $1/n$ به ترتیب ظرفیت جذب و شدت جذب می باشند. چنانچه نمودار q_e را برحسب C_e رسم کنیم نتیجه خط صافی خواهد بود که ضریب زاویه آن $1/n$ و عرض از مبدا آن K_F خواهد بود.

نزدیک باشد تا امکان تطبیق داده های آزمایش با مدل ایزوترم جذب وجود داشته باشد.

مدل لانگمویر [۲۶] مبتنی بر این اصل می باشد که جذب از طریق گروههای عاملی در سطح لیف صورت می گردد. فرم خطی شده مدل لانگمویر به شرح رابطه ۳ می باشد:

$$1/q_e = (1/K_L q_m C_e) + (1/q_m) \quad (۳)$$

ضرایب همبستگی (R^2) در جدول ۱ نشان می دهد که ایزوترم جذب از مدل لانگمویر تبعیت نمی کند پس فرضیه لانگمویر مبنی بر سطح جاذب هموزن برای این نوع جذب (جذب رنگینه مستقیم بر الیاف استات سلولز) صدق نمی کند.

مدل نرنست مبتنی بر این فرضیه می باشد که رنگ در داخل لیف (ماده آلی) حل می گردد. مدل خطی شده ایزوترم نرنست به شرح رابطه ۴ می باشد:

$$q_e = K_d C_e \quad (۴)$$

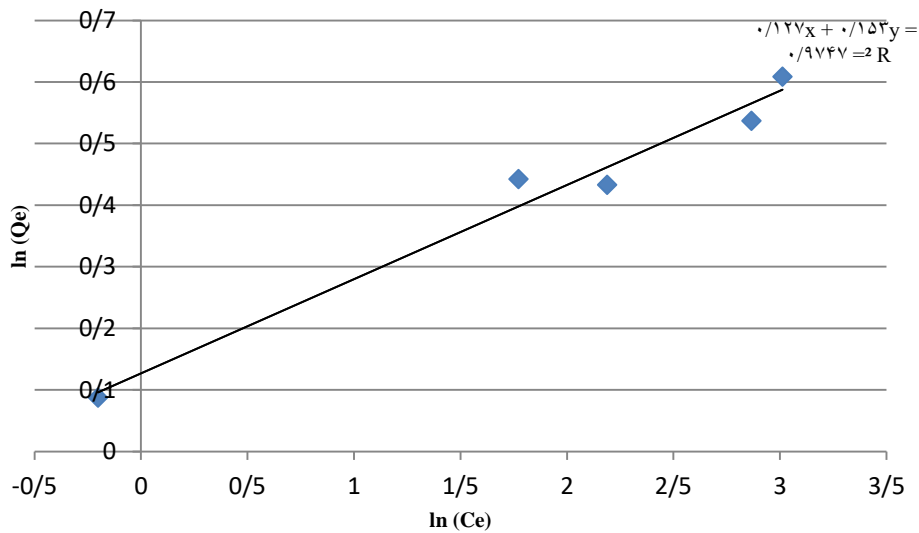
ضرایب همبستگی (R^2) در جدول ۱ نشان می دهد که جذب رنگینه از ایزوترم نرنست تبعیت نمی کند. پس این تئوری که رنگ در لیف حل می شود منتفی است.

مدل ایزوترم تمکین بر این فرضیه تعریف شده است که جذب به صورت پیوند های شیمیایی (کووالانسی و یونی) صورت می پذیرد و جاذب سطحی هموزن دارد. مدل خطی شده ایزوترم تمکین به شرح زیر است [۲۱].

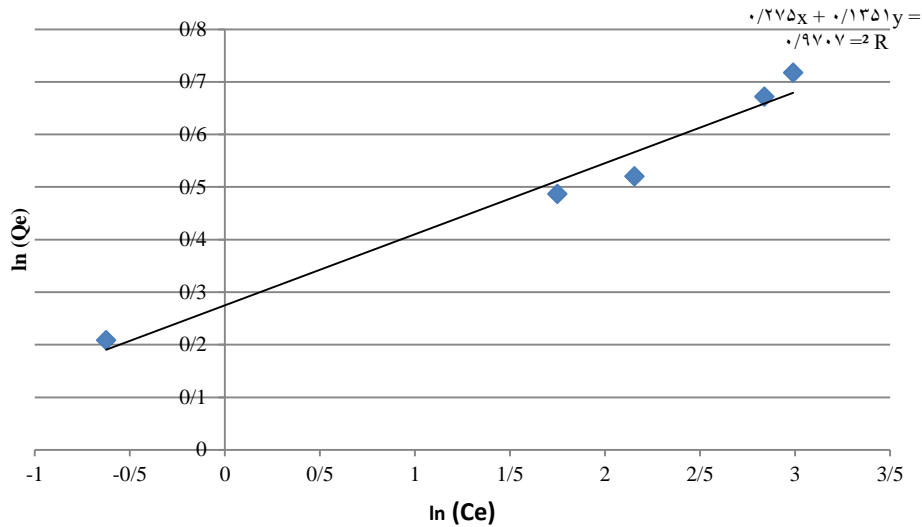
$$q_e = B_1 \ln(K_f) + B_1 \ln(C_e) \quad (۵)$$

جدول ۱- نتایج ایزوترم های جذب برای رنگینه مستقیم

| مدل ایزوترم های جذب رنگینه مستقیم | ضریب همبستگی (R^2) | | | | | |
|--------------------------------------|------------------------|--|-----------|--|-----------|--|
| | 30 °C | | 45 °C | | 60 °C | |
| | نمونه خام | نمونه تحت نور ماوراءبنفش قرار گرفته | نمونه خام | نمونه تحت نور ماوراءبنفش قرار گرفته | نمونه خام | نمونه تحت نور ماوراءبنفش قرار گرفته |
| ایزوترم جذب نرنست | 0.8954 | 0.8311 | 0.9016 | 0.8777 | 0.9486 | 0.8365 |
| ایزوترم جذب لانگمیر | 0.8738 | 0.9446 | 0.8779 | 0.8705 | 0.8670 | 0.9507 |
| ایزوترم جذب فرنلچ | 0.9415 | 0.9521 | 0.9503 | 0.9299 | 0.9707 | 0.9747 |
| ایزوترم جذب تمکین | 0.9045 | 0.9383 | 0.9144 | 0.8871 | 0.9295 | 0.9678 |
| ایزوترم جذب B.E.T | 0.6165 | 0.4849 | 0.5152 | 0.4420 | 0.3403 | 0.4251 |



الف) فرم خطی ایزوترم جذب فرنلچ برای پارچه خام

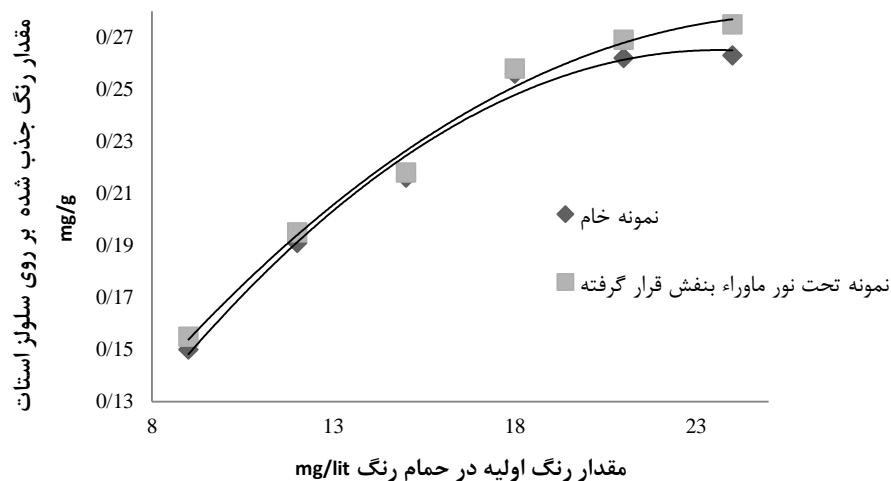


ب) فرم خطی ایزوترم جذب فرندلیچ برای پارچه ای که از قبل تحت تابش نور ماوراء بنفش قرار گرفته

شکل ۵- نمودار خطی ایزوترم فرندلیچ در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد

نمونه هایی که از قبل تحت تابش اشعه ماوراء بنفش قرار گرفته اند، ظرفیت جذب افزایش یافته اما شدت جذب کاهش یافته است.

شکل ۵ نمودار ایزوترم جذب رنگینه برای مدل فرندلیچ در دمای ۶۰°C را نشان می دهد. همانطور که از مقادیر بدست آمده برای ضریب زاویه و عرض از مبدأ مشخص است برای



شکل ۶- فرم غیر خطی ایزوترم جذب رنگینه مستقیم بر روی پارچه استات سلولز خام و پارچه استات سلولز تحت عملیات با نور ماوراء بنفش قرار گرفته

K_F بدست آمده از معادله خطی ایزوترم فرندلیچ، می توان آفینیته را در هر دما برای نمونه خام و نمونه تحت نور ماوراءبنفش قرار گرفته از طریق فرمول زیر محاسبه نمود:

$$\Delta G^0 = -RT \ln (K_f) \quad (8)$$

در اینجا R ثابت گازها، T دما بر حسب کلوین و K_F ثابت معادله فرندلیچ است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش دما مقدار آفینیتی مثبت تر شده که نشان دهنده این موضوع است، که مقدار آفینیتی در شرایط تعادل، در دماهای بالاتر کاهش یافته است. بر عکس هر چه دما کمتر می گردد، مقدار عددی آفینیتی به سمت اعداد منفی پیش رفته و نشان می دهد که در دماهای پایین تر آفینیتی رنگ نسبت به لیف بیشتر می شود [۱۲]. چون مقدار آفینیتی در دماهای مورد مطالعه کمتر از 20 KJ/mol شده است (جدول ۲) بنابراین می توان نتیجه گرفت که پیوند های بین رنگینه و لیف از نوع شیمیایی نبوده و از نوع جذب فیزیکی است [۱۴].

فرم غیر خطی ایزوترم فرندلیچ در شکل ۶ نشان می دهد که هر چه غلظت اولیه رنگینه افزایش می یابد رنگینه جذب شده روی لیف نیز افزایش می یابد، لیکن این افزایش با یک شیب ثابت پیش نمی رود. به خاطر اینکه با افزایش غلظت اولیه رنگینه در حمام، الیاف از رنگینه اشباع شده و شیب جذب رنگینه بتدریج کاهش می یابد. ضمناً در شکل ۵ مشخص است که نمونه ای که از قبل تحت نور ماوراء بنفش قرار گرفته جذب رنگینه بالاتری نسبت به نمونه خام از خود نشان می دهد.

۳-۷- آفینیته رنگینه مستقیم:

مقدار آفینیته رنگینه به جاذب را می توان از رابطه ۲ محاسبه نمود لیکن با توجه به اینکه مدل جذب بصورت فرندلیچ شده است می توان در رابطه ۲ ضریب تفکیک را با ثابت فرندلیچ جایگزین نمود. در واقع با استفاده از مقادیر

جدول ۲- نتایج آفینیتی برای جذب رنگینه مستقیم

| دما | ΔG^0 آفینیته رنگینه مستقیم (KJ/mol) | |
|-------|---|-------------------------------------|
| | نمونه خام | نمونه تحت نور ماوراءبنفش قرار گرفته |
| 30 °C | 4.9655 | 4.2630 |
| 45 °C | 5.2227 | 5.1291 |
| 60 °C | 5.5419 | 5.1974 |

بین آنها سرعت جذب را در غلظت های مختلف مورد بررسی

۳-۸- سینتیک:

قرار گرفته و نتایج در جدول ۴ خلاصه شده است.

مدل های سینتیکی به کار گرفته شده در جدول ۳ خلاصه شده است [۲۲-۲۳]. با توجه به این مدل ها و روابط ریاضی

جدول ۳- خلاصه مدل های سینتیکی به کار گرفته شده

| پارامترها | نمودار | فرم خطی | مدل سینتیکی |
|--------------------|-------------------------|--|------------------------------|
| q_e و k_1 | t بر حسب $\ln(q_e - q)$ | $\ln(q_e - q) = \ln(q_e) - k_1 t$ | مدل سینتیکی شبه درجه اول |
| q_e و k_2 | t بر حسب t/q | $t/q = (1/k_2 q_e^2) + (t/q_e)$ | مدل سینتیکی شبه درجه دوم |
| C و k_i | $t^{1/2}$ بر حسب q_t | $q_t = k_i t^{1/2} + C$ | مدل سینتیکی نفوذ درون ذره ای |
| α و β | $\ln(t)$ بر حسب qt | $q_t = (1/\beta)(\ln(\alpha\beta)) + (1/\beta)(\ln t)$ | مدل سینتیکی ایلویچ |

جدول ۴- نتایج حاصل از مدل های سینتیکی جذب رنگینه مستقیم در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد

| مدل سینتیکی | غلظت | نمونه خام | نمونه تحت نور ماوراءبنفش قرار گرفته |
|------------------------------|-----------|-----------|-------------------------------------|
| | | R^2 | R^2 |
| مدل سینتیکی شبه درجه اول | 15 mg/Lit | 0.95 | 0.97 |
| | 18 mg/Lit | 0.98 | 0.97 |
| مدل سینتیکی شبه درجه دوم | 15 mg/Lit | 0.99 | 0.99 |
| | 18 mg/Lit | 0.99 | 0.99 |
| مدل سینتیکی نفوذ درون ذره ای | 15 mg/Lit | 0.91 | 0.92 |
| | 18 mg/Lit | 0.92 | 0.86 |
| مدل سینتیکی ایلویچ | 15 mg/Lit | 0.95 | 0.97 |
| | 18 mg/Lit | 0.97 | 0.93 |

رابطه ریاضی زیر مدل خطی شده مدل سینتیکی شبه درجه دوم می باشد.

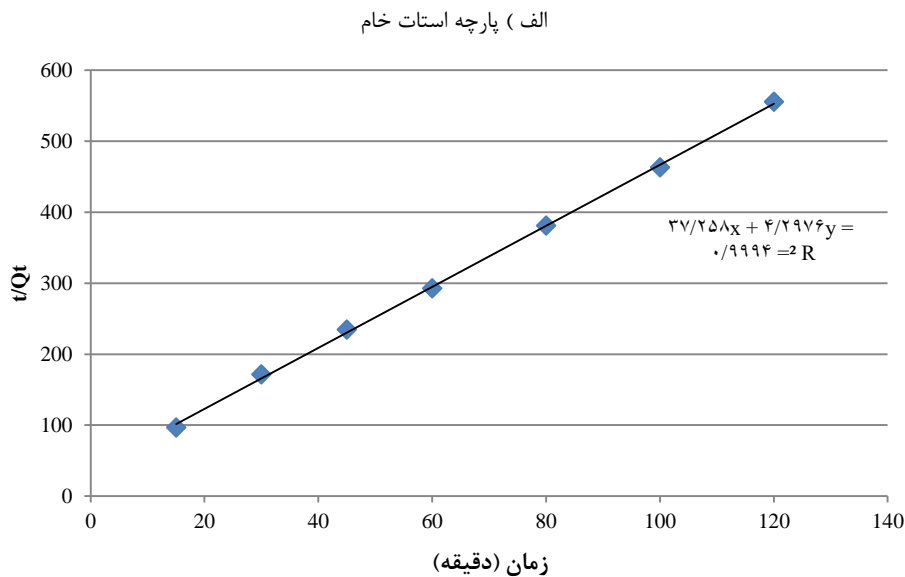
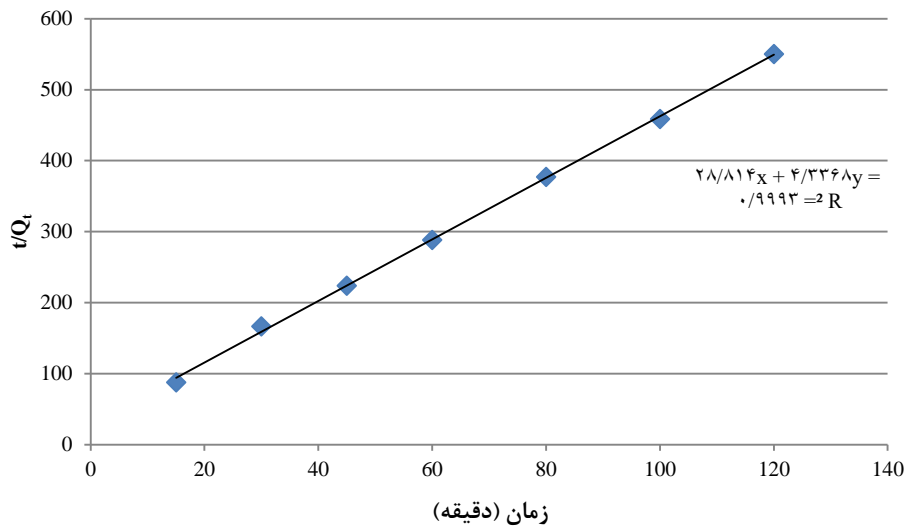
$$t/q_t = 1/kq_e^2 + (1/q_e)t \quad (9)$$

در این رابطه q_t مقدار جذب رنگینه در زمان t است و q_e مقدار جذب در شرایط تعادل می باشد. با توجه به اینکه ضریب زاویه نمودار t/q_t بر حسب t نسبت معکوس با q_e دارد از نمودارهای شکل ۵ چنین نتیجه گیری می شود که جذب رنگینه در اثر عملیات مقدماتی با نور ماوراء بنفش افزایش می یابد.

با در نظر گرفتن ضریب همبستگی (R^2) بهترین مدل، جهت تطبیق داده های آزمایش با فرمول های تئوری، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم^۱ است (جدول ۴). بر اساس تئوری مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم، جذب به تغییرات غلظت وابسته است و غلظت اولیه رنگینه بسیار مهم است یعنی با افزایش غلظت احتمال برخورد مولکول های رنگینه به سطح لیف زیاد شده و سرعت جذب افزایش می یابد.

شکل ۷ نمودار خطی شده مدل سینتیکی شبه درجه دوم در غلظت ۱۵ mg/lit را نشان می دهد.

¹ Pseudo-second order



شکل ۷ - مدل شبه مرتبه دوم برای سینتیک جذب رنگینه بر روی نمونه تحت تابش اشعه ماوراء بنفش قرار گرفته و نمونه خام

۳-۹- بررسی استحکام:

۳۸,۵۴۵ بوده ولی برای نمونه تحت نور ماوراء بنفش قرار

گرفته، اندکی کاهش و دارای متوسط ۳۷,۹۶۳ kgf است

(جدول ۵). به همین صورت استحکام در جهت تار برای

نمونه خام دارای میانگین ۹۷,۶۴۷ kgf بوده ولی برای نمونه

جدول ۵ استحکام پارچه های استات سلولز خام و تحت نور

ماوراء بنفش قرار گرفته را در جهت تار و پود نشان می دهد.

استحکام در جهت پود برای نمونه خام دارای متوسط kgf

بود کاهش یافته است که این امر می تواند ناشی از شکسته شدن زنجیره های پلیمری در اثر تابش نور ماوراء بنفش باشد.

تحت نور ماوراءبنفش قرار گرفته دارای میانگین kgf ۹۴,۱۱۰ است. این مقادیر نشان داد که در اثر تابش اشعه ماوراء بنفش میزان استحکام هم در جهت تار و هم در جهت

جدول ۵- تغییرات خصوصیات مکانیکی پارچه استات سلولز پس از ۳ ساعت تابش اشعه ماوراء بنفش

| ردیف | نوع نمونه | نیرو تا حد گسیختگی (kgf) | انحراف استاندارد | CV% | ازدیاد طول تا حد گسیختگی (%) | انحراف استاندارد | CV% | انرژی تا حد گسیختگی (kgf.m) | انحراف استاندارد | CV% |
|------|---|--------------------------|------------------|-------|------------------------------|------------------|-------|-----------------------------|------------------|-------|
| ۱ | پارچه استات خام | 38.545 | 0.318 | 0.826 | 49.500 | 1.085 | 2.192 | 0.860 | 0.019 | 2.185 |
| | پارچه استات که در معرض نور ماوراء بنفش قرار گرفته | 37.963 | 0.653 | 1.719 | 46.845 | 0.630 | 1.345 | 0.773 | 0.003 | 0.396 |
| ۲ | پارچه استات خام | 97.647 | 1.440 | 1.475 | 38.508 | 1.329 | 3.453 | 1.904 | 0.107 | 5.062 |
| | پارچه استات که در معرض نور ماوراء بنفش قرار گرفته | 94.110 | 3.052 | 3.243 | 39.174 | 1.741 | 4.443 | 1.883 | 0.164 | 8.726 |

۴- نتیجه گیری:

زنجیره های پلیمری در اثر تابش نور ماوراء بنفش مرتبط است. چون در اثر تابش اشعه ماوراء بنفش سطح الیاف دارای خلل و فرج می شود، در نتیجه ثبات سایشی رنگینه در مقایسه با نمونه خام افزایش یافت. مدل ایزوترم جذب رنگینه مستقیم بر روی پارچه استات سلولز با مدل فرندلیچ منطبق گردید بنابراین نتیجه گیری می شود که سطح جاذب همگن نمی باشد. از مقادیر ضرایب فرندلیچ نتیجه گرفته می شود که ظرفیت جذب در اثر عملیات با نور ماوراء بنفش افزایش می یابد.

مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که در اثر تابش اشعه ماوراء بنفش، بر روی سطح لیف خلل و فرج ایجاد شده است. نتایج اسپکتروسکوپی مادون قرمز ثابت کرد که در اثر تابش اشعه نور ماوراء بنفش گروه استیل کاهش یافته و گروه های فعال (قطبی) یافت. در نتیجه جذب رنگینه از طریق ایجاد پیوند های هیدروژنی با سطح لیف افزایش یافت. استحکام پارچه پس از تابش اشعه ماوراء بنفش به میزان کمی کاهش یافت و این امر با گسیخته شدن برخی

۵- منابع:

- [1] Gabrijelčič, H., Urbas, R., Sluga, F., Dimitrovski, K., Influence of fabric constructional parameters and thread colour on UV radiation protection, *Fibers & Textiles in Eastern Europe*, 17 (72), 46-54, 2009.
- [2] Zolriasatein, AA., Yazdanshenas, ME. Khajavi, R. Rashidi, A., Effects of alkali and ultraviolet treatment on colour strength and mechanical properties of jute yarn, 128 (5), 395-402, 2012.

- [3] Migliavacca, G., Ferrero, F., Periolatto, M., Differential dyeing of wool fabric with metal-complex dyes after ultraviolet irradiation, *Coloration Technology*, 130 (5), 327-333, 2014.
- [4] Wilson, W., Chan, K., Yuen, KW., Tsang, YM., Lau, KS., Surface structuring of poly(ethylene terephthalate) fibres with a UV excimer laser and low temperature plasma, *Journal of Materials Processing Technology*, 103 (2), 225-229, 2000.

- [5] Yaman, N., Özdoğan, E., Seventekin, N., Ayhan, H., Applied Surface Science, Plasma treatment of polypropylene fabric for improved dyeability with soluble textile dyestuff, Applied Surface Scienc, 255 (15), 6764-6770, 2009.
- [6]. Gassan, J., Gutowski, VS., Effects of corona discharge and UV treatment on the properties of jute-fibre epoxy composites, Composites Science and Technology, 60(15), 2857-2863, 2000.
- [7] Balart, J., Fombuena, V., España, J.M., Sánchez-Nácher, L., Balart, R., Improvement of adhesion properties of polypropylene substrates by methyl methacrylate UV photografting surface treatment, Materials & Design, 33, 1-10, 2012.
- [8] Zolriasatein, AA., Effects of Ultraviolet Pretreatment on Pigment Printing of Cotton/Polyester Blend Fabric, Current Materials Science: Formerly: Recent Patents on Materials Science, 12 (2), 161-169, 2019.
- [9] Yip, J., Chan, K., Sin, K., Lau, K., UV Excimer laser modification on polyamide materials: effect on the dyeing properties. Materials Research Innovations, 6, 73-78, 2002.
- [10] Kamel, MM., Raslan, WM., Helmy, HM., Al-Ashkar, E., Improving Properties of Polyester and Cellulose Acetate Fabrics using Laser Irradiation, Textile Science & Engineering, 2 (5), 1-6, 2012.
- [11] Tehrani-Bagha, AR., Nikkar, H., Mahmoodi, NM., The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies, Desalination and Water Treatment, 266, 274-280, 2011.
- [12] Zolriasatein, AA., Sorption Isotherms and Thermodynamics of Direct Dye onto the Nano Poly (amidoamine) Dendrimer Treated Jute Yarn, Nanoscience & Nanotechnology-Asia, 10 (5), 673-681, 2020.
- [13] Almeida, CAP., Debacher, NA., Downs, A.J., Cottet, L., Mello, CAD., Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay, Journal of Colloid and Interface Science, 332, 46-53, 2009.
- [14] Zolriasatein, AA., Thermodynamics, Kinetics and Isotherms Studies for Sorption of Direct Dye onto the Pectinase Pre-treated Jute Yarn, Recent Innovations in Chemical Engineering (Formerly Recent Patents on Chemical Engineering), 12 (2), 160-171, 2019.
- [15] Seki, Y., Yurdakoç, K., Paraquat adsorption onto clays and organoclays from aqueous solution, Journal of Colloid and Interface Science, 287 (1), 1-5, 2005.
- [16] Zolriasatein, AA., Effect of Lipase Treatment on Physical and Dyeing Properties of Cellulose Acetate Fabric, Recent Innovations in Chemical Engineering (Formerly Recent Patents on Chemical Engineering), 13 (5), 344-352, 2020.
- [17] Zolriasatein, AA., Yazdanshenas, ME., Changes in composition, appearance, physical, and dyeing properties of jute yarn after bio-pretreatment with laccase, xylanase, cellulase and pectinase enzymes, The Journal of The Textile Institute, 105 (6), 609-619, 2014.
- [18] Wang, J., Song, H., Ren, L., Talukder, M.E., Chen, S.; Shao, J. Study on the Preparation of Cellulose Acetate Separation Membrane and New Adjusting Method of Pore Size. Membranes, 12, 9, 2022.
- [19] Gupta, A., Dhakate, S.R. Cellulose Acetate-Based Nanofibers: Synthesis, Manufacturing, and Applications. In: Patel, J.K., Pathak, Y.V. (eds) Emerging Technologies for Nanoparticle Manufacturing. Springer, Cham. 2021.
- [20] Cruz-Medina, R.; Ayala-Hernández, D.A.; Vega-Rios, A.; López-Martínez, E.I.; Mendoza-Duarte, M.E.; Estrada-Monje, A.; Zaragoza-Contreras, E.A. Curing of Cellulose Hydrogels by UV Radiation for Mechanical Reinforcement. Polymers, 13, 2342, 2021.
- [21] Namjoufar, M., Farzi, A., Karimi, A., Removal of Acid Brown 354 from wastewater by aminized cellulose acetate nanofibers: experimental and theoretical study of the effect of different parameters on adsorption efficiency, Water Sci Technol, 83(7), 1649-1661, 2021.
- [22] Ramírez-Colón, J.L., Santiago-Maldonado, X., Laboy-López, S., Méndez Fernández, P.O., Torres-Díaz, M., Lasalde-Ramírez, J.A., Díaz-Vázquez, L.M., Nicolau E., Porous Cellulose Acetate/Block Copolymer Membranes for the Recovery of Polyphenolic Compounds from Aquatic Environments, ACS Omega, 7 (3), 2774-2785, 2022.
- [23] Asif, I., Rafique, U., Cellulose acetate based hybrids: fascinating material as a potential adsorbent for Congo red removal, Desalination and Water Treatment, 244, 302-324, 2021.

- [۲۴] الهام سادات جمدی؛ اکبر خدای؛ زهرا صدرارحامی. "اصلاح سطح الیاف پلی پروپیلن با استفاده از تابش پرتوهای ریزموج و فرابنفش". علوم و فناوری نساجی و پوشاک، دوره ۲، شماره ۴، صفحه ۲۲۲-۲۱۷، ۱۳۹۱.
- [۲۵] الناز دوشنبه پور؛ محمد میرجلیلی؛ علی نظری؛ حمید اکبرپور. "بهینه‌سازی خواص رنگپذیری پارچه پلی‌استر/ویسکوز با استفاده از پیش عملیات کرونا و قلیایی با روش آماری طرح مرکب مرکزی". (CCD). علوم و فناوری نساجی و پوشاک، دوره ۹، شماره ۲، صفحه ۵۹-۴۹، ۱۳۹۹.
- [۲۶] مرجان ولی زاده؛ پیمان ولی پور؛ رامین خواجوی؛ حمید اکبرپور. "بررسی مقایسه‌ای ایزوترم جذب رنگزای راکتیو یک عاملی و دو عاملی روی پارچه سلولزی با استفاده از مواد تعاونی اوره، دیسپرس کننده و نفوذ دهنده". علوم و فناوری نساجی و پوشاک، دوره ۱۰، شماره ۳، صفحه ۱۹-۱، ۱۴۰۰.