

# مکانیزم رنگریزی و بهینه‌سازی پلی‌آمید ۶,۶ عامل‌دار شده با پلاسمای تخلیه‌ی سد دی‌الکتریک (DBD) در هوا

مسعود هاشمی

چکیده

بهبودهای فیزیکی-شیمیایی ایجاد شده توسط تخلیه‌ی پلازما DBD، در فرایند رنگریزی الیاف پلی‌آمید ۶,۶ (PA66) مورد بررسی قرار گرفت. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپی فلورسانسی، اسپکتروسکوپی UV-vis، انرژی سطحی، FTIR، XPS و PH عصاره استخراجی، عامل‌دار شدن الیاف PA66 را با قطعیت بالا، به دلیل مشارکت پلاسمای اتم‌های اکسیژن از اتمسفر هوا تأیید کردند. گونه‌های فعال تولید شده توسط پلاسمای DBD، بطور انتخابی فقط پیوندهای C-N را می‌شکنند، و زنجیر آلیفاتیک C-C الیاف PA66 را بدون تغییر رها می‌کنند. تشکیل مولکول‌های اسیدی با وزن مولکولی کم که به عنوان حامل یا کریر رنگ عمل می‌کنند و ایجاد میکروکانال‌ها روی سطح الیاف PA66، به نظر می‌رسد که به نفوذ رنگ به درون هسته‌ی لیف کمک می‌کنند. عملیات پلازما امکان نفوذ و تثبیت سطح بالای رنگ مستقیم را در الیاف PA66، در دماهای پایین و زمان‌های رنگریزی کوتاه‌تر از روش‌های رنگریزی معمول، فراهم می‌کند.

مقدمه

در سال‌های اخیر، صنعت نساجی در کشورهای توسعه‌یافته به دلیل تغییر شرایط بازار جهانی، دچار یک رقابت سراسری شده است. این وضع کشورهای غربی را مجبور کرده است که از مهارت‌های تکنیکی بالا در توسعه‌ی مواد نساجی برای کیفیت و کارایی‌های فنی بالا، استفاده کنند. علاوه بر این، افزایش نگرانی‌های زیست‌محیطی و سلامت به دلیل مقادیر زیاد آب و مواد شیمیایی خطرناک مورد استفاده در تکنیک‌های تکمیل نساجی معمول، سبب گسترش تکنولوژی‌های جدید شده است.

در دهه‌های اخیر، از میان همه‌ی فرایندهای اصلاح سطحی در دسترس، تکنولوژی پلازما از اهمیت بالایی برخوردار شده است. این فرایند، یک روش خشک، دوست‌دار محیط‌زیست و کارگر برای دستیابی به تغییر یا اصلاح سطح بدون تغییر خواص حجمی ماده می‌باشد. به خصوص، به دلیل اینکه اکثر مواد نساجی پلیمرهای حساس به حرارت هستند، پلاسمای سرد بطور ویژه‌ای مناسب می‌باشند. از میان تکنولوژی‌های پلازما، پلاسمای اتمسفری یک روش جایگزین و ارزان برای عملیات شیمیایی مرطوب می‌باشد و بنابراین از استفاده‌ی تجهیزات خلاء با هزینه‌ی بالا جلوگیری می‌شود و امکان فرآوری یکنواخت و مداوم سطوح الیاف فراهم می‌شود. تکنولوژی تخلیه‌ی سد دی‌الکتریک (DBD) در هوا، یکی از مؤثرترین منابع پلاسمای اتمسفری بدون حرارت یا سرد می‌باشد و برای کاربردهای صنعتی نساجی توجه‌ی فزاینده‌ای را به خود جلب کرده است. به طور کلی، فرایندهای رنگریزی معمول دارای بازده کم می‌باشند و درصد هدررفتگی رنگ

در پساب‌ها می‌تواند به ۵۰ درصد برسد. گذشته از مشکل آشکار زیبایی، فاضلاب‌های رنگی بدون عملیات مناسب می‌توانند برای دوره‌های زمانی طولانی در محیط‌زیست باقی بمانند و نه تنها برای فرایندهای فتوسنتز گیاهان آبی، بلکه از آنجایی که تجزیه‌ی آنها می‌تواند باعث ایجاد مواد سرطان‌زا شود، برای همه‌ی موجودات زنده خطرناک باشد. در این زمینه، تکنولوژی پلازما به منظور تقویت سرعت رنگریزی پلیمرهای نساجی، بهبود نفوذ مولکول رنگ به داخل لیف، بالا بردن ثبات رنگ و مقاوت شستشوی پارچه‌ها، افزایش چسبندگی روکش‌ها و اصلاح رطوبت‌پذیری الیاف و پارچه‌های مختلف از قبیل پنبه، ابریشم، و پشم، ثابت شده می‌باشد. رمق‌کشی بالاتر رنگ فراهم‌شده توسط کاربرد پلازما، میزان مواد رنگی و آب مورد نیاز را برای شید مطلوب کاهش می‌دهد. امکان استفاده‌ی مجدد آب پساب، به کاهش ظرفیت پساب در جهت کاهش قابل توجه در هزینه‌ها و اثرات محیط‌زیستی کمک می‌کند.

هدف اصلی این مطالعه، بررسی اثرات و پارامترهای کلیدی تخلیه‌ی پلاسمای DBD روی الیاف پلی‌آمید ۶,۶ (PA66) و درک طبیعت و مکانیزم فرایند جذب رنگ ترفیع‌یافته توسط پلاسمای DBD می‌باشد. بررسی‌های قبلی روی رنگریزی الیاف پلی‌آمید، خواص گوناگونی از قبیل جذب، سینتیک، نفوذ، اتصال و اشباع را مورد مطالعه قرار داده بودند. اما، بررسی پیشنهادی مکانیزم رنگریزی، که می‌تواند بهبودهای فیزیکی-شیمیایی ایجاد شده توسط تخلیه‌ی پلاسمای DBD در فرایند رنگریزی را شرح دهد، تا کنون انجام نشده بود. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، اندازه‌گیری‌های زاویه‌ی تماس ساکن و متحرک،



اسپکتروسکوپی فتوالکترون پرتوی ایکس (XPS)، اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپی فلورسانسی، اسپکتروسکوپی UV-vis، انرژی آزاد، رسانایی الکتریکی و pH پساب به منظور مطالعه تغییرات مورفولوژی سطحی، رطوبت‌پذیری و ترکیب شیمیایی پارچه‌های پلی‌آمید عمل شده با پلازما، مورد استفاده قرار گرفتند.

#### مواد و روش‌ها

##### مواد

پارچه پلی‌آمید ۶۶ (PA66) تجاری با تراکم تار ۴۲ نخ بر سانتیمتر و تراکم پود ۳۰ نخ بر سانتیمتر و دانسیته سطحی  $95 \text{ g/m}^2$  در این مطالعه استفاده شد. نمونه‌ها قبل از عملیات پلاسمای تخلیه سد دی‌الکتریک، به منظور به حداقل رساندن آلودگی‌ها با ۱ گرم بر لیتر محلول دترجنت غیر یونی در ۳۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه شستشوی اولیه شدند و سپس با آب به مدت ۱۵ دقیقه دیگر آبکشی شدند. رنگزای مستقیم (Direct Orange 57) توسط شرکت Dystar Textile farben، فرانکفورت، آلمان تأمین شد. همه مواد شیمیایی دیگر با خلوص آزمایشگاهی از Sigma-Aldrich آمریکا تهیه شدند و بدون هیچگونه خالص‌سازی استفاده شدند.

##### عملیات پلازما

عملیات پلاسمای DBD در ماشین نمونه اولیه نیمه‌صنعتی (Softal Electronics GmbH/University of Minho) کارکننده در دمای اتاق و فشار اتمسفری، با استفاده از سیستم الکتروود فلزی روکش شده با سرامیک و الکتروود متقابل روکش شده با سیلیکون با عرض مؤثر ۵۰ سانتی‌متر، فاصله دهنه ثابت شده در ۳ میلی‌متر و تولید تخلیه الکتریکی در ولتاژ بالای ۱۰ کیلوولت و فرکانس کم ۴۰ کیلوهرتز، انجام شد. توان تخلیه تأمین شده توسط الکتروودها و سرعت ممکن است تغییر کند. ماشین در پارامترهای بهینه: توان ۱ کیلووات، سرعت ۴ متر بر دقیقه، ۵ تزریق مطابق با مقدار دوز پلاسمای  $2/5 \text{ kW min/m}^2$ ، طبق گزارشات قبلی راه‌اندازی شد. مقدار دوز پلازما توسط رابطه ۱ محاسبه شد:

$$\text{Dosage} = \frac{N.P}{v.I} \quad (1)$$

بطوری که N، تعداد تزریق‌ها؛ P، توان (وات)؛ v سرعت (متر بر دقیقه)؛ و I، عرض عملیات (۰/۵ متر) می‌باشند.

##### میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تجزیه و تحلیل‌های مورفولوژیکی نمونه‌های پلی‌آمید میکروسکوپ الکترونی روبشی باتفنگ الکترونی گسیل میدانی باتفکیک فوق‌زباد (FEG-SEM)، NOVA 200 Nano SEM از کمپانی FEI انجام شدند. عکس‌های الکترونی ثانویه با ولتاژ شتاب‌دهنده ۵ و ۱۰ کیلوولت گرفته شدند. عکس‌های الکترونی برگشتی با ولتاژ شتاب‌دهنده ۱۵ کیلوولت گرفته شدند. نمونه‌ها با فیلم طلا-پالادیم (۸۰-۲۰ درصد وزنی) در روکش‌دهنده 208Hr Cressing-ton company، متصل به کنترل‌کننده ضخامت MTM-20 Cressington با دقت بالا، پوشش داده شدند.

#### اندازه‌گیری زاویه تماس و انرژی آزاد

رطوبت‌پذیری آب و انرژی آزاد پارچه‌های PA66 عمل شده و عمل نشده با پلازما، با تجهیزات Dataphysics با استفاده از نرم‌افزار OCA20 به همراه سیستم ویدئو برای گرفتن عکس در حالت‌های ساکن و پویا، بررسی شدند. اجزای قطبی (YD) و اجزای پراکندگی یا غیرقطبی (YP) انرژی سطحی (Y) با استفاده از روش Wu (میانگین توافقی)، طبق گزارشات قبلی، محاسبه شدند. از آنجایی که حداقل دو مایع برای محاسبه انرژی سطحی مورد نیاز است، ۳ مایع با انرژی سطحی و اجزای انرژی سطحی معلوم با نام‌های: آب مقطر ( $Y=72/8$ ;  $YD=29/1$ ;  $YP=43/7$ )، پلی‌اتیلن گلایکول ۲۰۰ ( $Y=43/5$ ;  $YD=29/9$ ;  $YP=13/6$ )، و گلیسیرویل ( $Y=63/4$ ;  $YD=37/4$ ;  $YP=26$ ) استفاده شدند.

#### اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

طیف‌های با بازتابش کلی کاهش یافته (ATR-FTIR) نمونه‌های پلی‌آمید (با و بدون عملیات پلازما) بعد و قبل از فرایند رنگرزی شاهد در طیف‌سنج Nicolet Avatar FTIR 360 ثبت شدند. طیف‌ها در ناحیه  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$  و در قدرت تفکیک  $16 \text{ cm}^{-1}$  جمع‌آوری شدند. برای نمونه‌های بدست آمده بعد از استخراج آبی، اندازه‌گیری FTIR در قرص‌های برمید پتاسیم (KBr) انجام شد. ۲ میلی‌گرم از عصاره یا استخراج آبی لیپوفیز شده، با ۱۰۰ میلی‌گرم KBr خشک، آسیاب شد و درون قالب در دستگاه پرس هیدرولیک تک‌محوری تحت فشار ۹/۰ مگاپاسکال برای دستیابی به قرص‌های مادون قرمز-شفاف، فشرده شدند.

طیف‌های مادون قرمز با سیستم FTIR 2000 (Perkin Elmer, USA) در حالت عبوری یا transmittance، در ناحیه  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$  و قدرت تفکیک  $4 \text{ cm}^{-1}$  ثبت شدند.

#### طیف‌سنجی فتوالکترون پرتوی ایکس

اندازه‌گیری‌های XPS روی دستگاه aVg Scientific ESCALAB 200A با نرم‌افزار PISCES به منظور آنالیز و اکتساب داده‌ها، انجام شدند. برای آنالیز، یک منبع پرتوی ایکس بی‌رنگ (Al K $\alpha$ ) راه‌اندازی شده در ۱۵ کیلوولت (۳۰۰ وات) استفاده شد و طیف‌سنج که با ارجاع به  $Ag3d5/2$  ( $237/36 \text{ eV}$  الکترون‌ولت) کالیبره شده بود، در حالت CAE با ۲۰ الکترون‌ولت انرژی عبوری راه‌اندازی شد. اکتساب داده‌ها با فشار کمتر از ۶ پاسکال صورت گرفت. روش Deconvolution در پیک‌های فرعی توسط نرم‌افزار آنالیز پیک حداقل مربعات، XPS-PEAK version 4.1، با استفاده از تابع مجموع Gaussian/Lorentzian و کاهش پس‌زمینه Shirley-type (یا ملاحظه خطی داده‌ها) انجام شد.

#### روش رنگرزی

روش رنگرزی، با غلظت رنگ ۲۵/۰، ۵۰/۵، ۷۵/۰ گرم بر لیتر در آب مقطر بدون هیچگونه مواد کمکی، در ماشین آزمایشگاهی Ibelus مجهز به حرارت‌دهی مادون قرمز با نسبت محلول ۴۰:۱ و pH حدود ۴/۵، با استفاده از ظرف‌های رنگرزی فولاد ضدزنگ با حجم  $200 \text{ cm}^3$ ، انجام شد. برنامه در ۲۰ درجه سانتیگراد آغاز شد و با سرعت ۲ سانتیگراد بر دقیقه تا ۹۸ درجه سانتیگراد بالا برده شد، و در این دما به مدت ۶۰ دقیقه نگاه داشته شد. اندازه‌گیری‌های جذب برای محاسبه فرایند رقیق‌کننده حمام رنگ با رنگزای مستقیم، در



اسپکترومتر Unicam UV/vis UV2 بدست آمدند.

ثبات نوری در دستگاه آزمایش شرایط جوی شتاب یافته Spray LU-0819 (QUV) از کمپانی Q-PANEL مجهز به لامپ UVA 340، در ۷۰ درجه سانتیگراد و تابش یا پرتو دهی در  $77 \text{ W/m}^2$  برای ثبات نوری، انجام شد. مخزن آزمایش QUV، شرایط جوی را شبیه سازی می کند. چرخه های نوردهی ۲، ۴، ۸، ۱۲، ۲۴ و ۴۸ ساعت روی نمونه ها بکار رفت تا اینکه تجزیه رنگ قابل توجه مشاهده شود.

#### میکروسکوپی فلورسانس

میزان نفوذ رنگ به درون الیاف در طی فرایند رنگرزی، توسط میکروسکوپی فلورسانسی روی سطح مقطع پلی آمید، به تصویر کشیده شد. الیاف درون یک رزین اپوکسی جاسازی شدند و برشهای عرضی از الیاف به اندازه ۱۵ میلی متر با استفاده از میکروتوم یا ریزر تهیه شدند. سطح مقطع های لیف توسط میکروسکوپ فلورسانس LEICA DM 5000B در بزرگنمایی  $40\times$  آنالیز شدند.

#### نتایج و بحث

##### آنالیز مورفولوژیکی SEM

برای بهبود برهم کنش بین حمام رنگرزی (۰/۲۵، ۰/۵، یا ۰/۷۵ گرم بر لیتر C.I Direct Orange 57 در آب مقطر در ۹۸ درجه سانتیگراد تحت pH ۴/۵، بدون هیچگونه مواد کمکی و نسبت حمام رنگ ۱:۴۰) و الیاف PA66 آبریز، سطح پارچه توسط پلاسمای DBD اصلاح شده بود.

مقدار استعمال یا دوز بهینه در مقدار  $2/5 \text{ kW min/m}^2$  تنظیم شده بود. عملیات پلاسمای می تواند تغییرات مورفولوژیکی قابل توجهی را روی سطح الیاف القاء کند و به خصوص باعث افزایش زبری و در نتیجه افزایش انرژی سطحی، رطوبت پذیری و چسبندگی شود. عکس های SEM الیاف PA66 عمل نشده و عمل شده با پلاسمای DBD، نشان داد که توپوگرافی لیف، بعد از عملیات پلاسمای بطور یکنواختی تغییر کرد و ساختارهای موجمانندی در اندازه چند میکرون توسط خوردگی پلاسمای، روی سطح القا شده بودند (شکل ۱).

#### رسانایی و pH استخراج یا عصاره آبی

نمونه های پارچه پلی آمید عمل نشده و عمل شده با پلاسمای با مقدار دوز  $2/5 \text{ kW min/m}^2$  در آب مقطر (نسبت محلول ۱:۴۰) غوطه ور شدند و به فرایند رنگرزی (۹۸ درجه سانتیگراد در طول ۶۰ دقیقه) واگذار شدند. pH و رسانایی (میلی ولت) با WTW pH meter 538 از کشور آلمان اندازه گیری شدند.

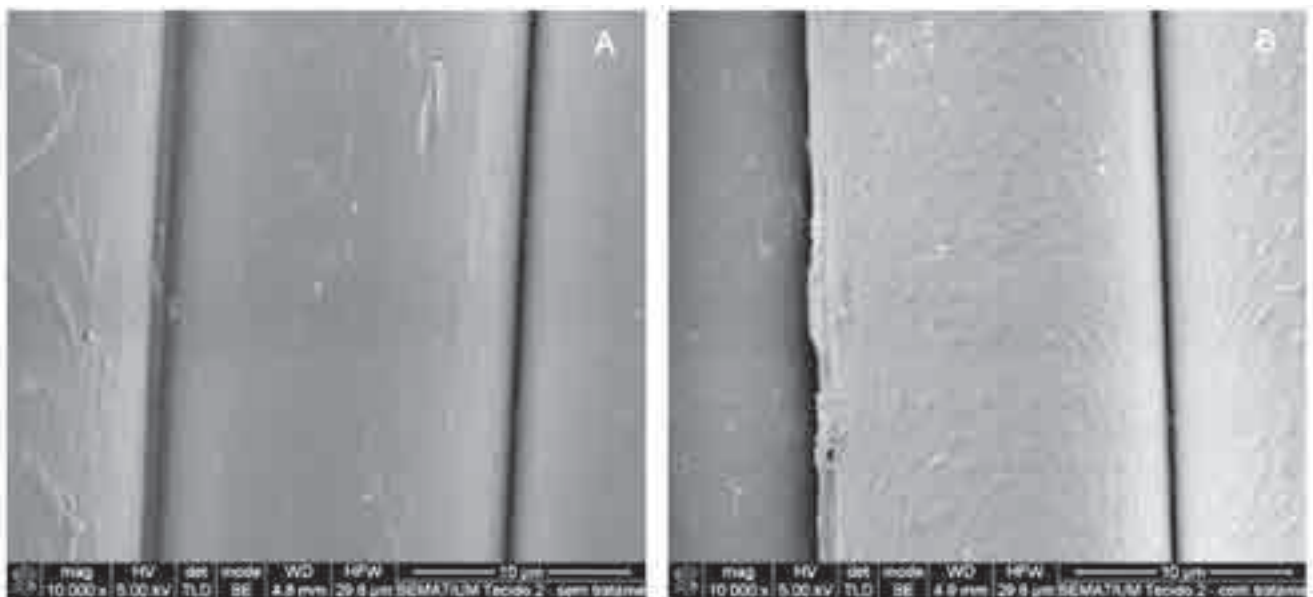
#### سفیدی و قدرت رنگی (K/S)

سفیدی (فرمول های برگر) پارچه های پلی آمید بعد از عملیات DBD و شدت رنگ پارچه های رنگرزی شده، با استفاده از اسپکترومتر انعکاسی Datacolor Spectraflash SF 600 Plus CT با منبع نوری D65، بر روی محدوده ۳۹۰-۷۰۰ نانومتر اندازه گیری شدند.

میانگین ۳ اندازه گیری انعکاس، گرفته شده در موقعیت های مختلف روی پارچه رنگ شده، اتخاذ شده بود. قدرت رنگی نسبی (مقادیر K/S)، سپس در منبع نوری استاندارد D65 ( $L^*/a^*/b^*$ )، طبق رابطه کیوبلکا-مانک محقق شد، که K برابر با جذب نور و L برابر با انتشار نور می باشد. تغییر مکان یا جابه جایی مختصات رنگی در فضای رنگ استوانه ای، بر اساس این تئوری که رنگ توسط احساس های سیاه-سفید ( $L^*$ ، روشنایی)، قرمز-سبز ( $a^*$ )، و زرد-آبی ( $b^*$ ) درک می شود، توسط مقدار اختلاف رنگ کلی ( $E\Delta^*$ ) خلاصه شد. مقدار  $E\Delta^*$  اختلاف رنگ کلی بین نمونه و استاندارد را بیان می کند.

#### ثبات شستشویی، نوری و سایشی

ثبات شستشویی مطابق با استاندارد ISO 105 C06، روش A1S، در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد، ارزیابی شد. ثبات سایشی مطابق با استاندارد ISO 105 X12:2001 ارزیابی شد.



شکل ۱- عکس SEM الیاف PA66 (A) عمل نشده و (B) عمل شده با پلاسمای با دوز  $2/5 \text{ kW min/m}^2$  با بزرگنمایی  $1000\times$ .



همانطور که قبلاً اظهار شد، گونه‌های پلاسما بسیار فعال و پرنرزی، توسط عملیات پلاسما فشار اتمسفری DBD، خوردگی یا فرسایش لیف مصنوعی را افزایش می‌دهند و باعث افزایش زبری سطح و خواص آبدوستی لیف می‌شوند. مکانیزم‌های گوناگونی که برهم کنش بین پلاسما و پلیمرها را از طریق خوردگی نشان می‌دهند، ارائه شده بود. گذشته از فرایند خوردگی، الکترون‌های پرنرزی ایجادشده روی سطح ماده در طی تخلیه پلاسمایی می‌توانند سبب قیچی شدن زنجیرهای مولکولی پلیمر شوند. این اثر منجر به تشکیل رادیکال‌های آزادی می‌شود که با دیگر گونه‌های فعال تشکیل شده توسط پلاسما که اساساً مرتبط با مولکول‌های اکسیژن و نیتروژن ( $N_2^+$ ,  $N_4^+$ ,  $N^+$ ,  $O_2^+$ ,  $H_2O^+$ ,  $O_2^-$ ,  $O^-$ ) هستند، واکنش می‌دهند و تولید گروه‌های عاملی روی سطح پلیمرها می‌کنند. به دلیل تحریک رادیکال‌های آزاد، تشخیص بین حذف ماده و اصلاح شیمیایی سطح بسیار مشکل می‌باشد، بدلیل اینکه این دو فرایند همزمان و مشترکاً رخ می‌دهند و مکانیزم برهم کنش مورد بحث (پلاسما/ماده زمینه) را پیچیده‌تر می‌کند.

#### اندازه‌گیری‌های زاویه تماس و انرژی آزاد سطح

خواص سطحی پارچه‌های پلی‌آمید عمل‌نشده و عمل‌شده با پلاسما، توسط اندازه‌گیری‌های زاویه تماس ساکن و پویا، تجزیه و تحلیل شدند (جدول ۱). در مقدار استعمال انرژی انتخابی، زاویه تماس ساکن از ۱۳۳ درجه به ۲۴ درجه کاهش یافت. مقادیر استعمالی بیشتر انرژی پلاسما منجر به اختلافات قابل توجه در آبدوستی نشد. همه نمونه‌های عمل‌شده با پلاسما همچنین کاهش چشمگیری در زاویه تماس پویا در کمتر از ۱ ثانیه از خود نشان دادند، درحالی‌که نمونه‌های عمل‌نشده زوایای تماس آبریز خود را حفظ کردند. با استفاده از آب، پلی‌اتیلن گلاکول و گلیسیرول، مقادیر زاویه تماس ساکن، انرژی سطحی کل ( $\gamma$ )، جزء پراکندگی یا غیرقطبی ( $\gamma_D$ ) و جزء قطبی ( $\gamma_P$ ) پارچه پلی‌آمید توسط روش Wu محاسبه شدند. همانطور که انتظار می‌رفت، انرژی سطحی کل بعد از عملیات پلاسما DBD، بطور قابل توجهی افزایش یافت. در ابتدا، اجزای غیرقطبی و قطبی پارچه پلی‌آمید بدون عملیات به ترتیب برابر ۱۰/۶ و ۱/۳  $mJ/m^2$  بودند.

برای مقدار استعمال یا دوز  $2500 \text{ W min/m}^2$ ، جزء غیرقطبی تا  $7 \text{ mJ/m}^2$  کاهش یافت و جز قطبی افزایش زیادی تا  $73/1 \text{ mJ/m}^2$  داشت. عوامل فیزیکی-شیمیایی مختلفی می‌تواند زاویه تماس را کنترل کند. نیروهای بین مولکولی عمل‌کننده در سطح مشترک، تا حدی نتیجه نیروهای غیرقطبی لندن (London) هستند و سهم آنها از انرژی سطحی توسط  $\gamma_D$  بیان می‌شود، درحالی‌که برهم کنش‌های دوقطبی-دوقطبی و نیروهای پیوند هیدروژنی می‌توانند از طریق  $\gamma_P$  بیان شوند. این امر روشن است که ورود

جدول ۱- زوایای تماس ساکن و انرژی‌های سطحی پارچه‌های PA66 عمل‌نشده و عمل‌شده با پلاسما DBD در روزهای ۱، ۷ و ۳۰.

Polyamide 6,6	Contact angle ( $^\circ$ )			Surface energy ( $mJ \cdot m^{-2}$ )		
	$\theta_{water}$	$\theta_{PEG}$	$\theta_{glycerol}$	$\gamma$	$\gamma_D$	$\gamma_P$
Untreated	132.6 ± 3.8	44.6 ± 2.1	131.7 ± 3.3	11.98	10.63	1.35
Plasma (day1)	23.3 ± 3.2	22.9 ± 2.4	75.1 ± 4.1	80.19	7.04	73.15
Plasma (day7)	42.3 ± 3.7	38.4 ± 2.1	84.0 ± 4.6	63.46	5.63	57.83
Plasma (day30)	80.4 ± 2.0	44.4 ± 1.5	93.9 ± 2.1	26.90	14.01	12.89

جزء پراکندگی یا غیرقطبی ( $\gamma_D$ ) و جزء قطبی ( $\gamma_P$ )





سبب تشکیل گونه‌های فعال مثل  $O_3$ ،  $OH^\cdot$ ،  $O_2^\cdot$ ،  $N^\cdot$ ،  $O^\cdot$  و  $N^\cdot$  است و بنابراین منجر به کاهش مقدار کربن و افزایش اتمهای اکسیژن و نیتروژن شود. اما، به دلیل انرژی‌های کم مداخله‌کننده در این عملیات مخصوص، اختلاف در مقدار نیتروژن می‌تواند اثر تمیزی سطح باشد که اجازه میدهد اثر انگشت توده ماده روی طیف‌ها نمایان شود. این امر مشخص است که عملیات پلاسما قادر است که غلظت گروه‌های قطبی نزدیک به سطح پارچه را توسط مشارکت اتمهای اکسیژن از اتمسفر هوا افزایش دهد، که بطور قابل توجهی باعث افزایش رطوبت‌پذیری می‌شود. دکانولوشن تراز هسته  $C1s$  پارچه PA66 عمل‌آوری نشده، انحراف قابل توجهی از نسبت‌های استکیومتری اجزای کربن منفرد، نشان نداد (شکل ۳.۳). پیک موجود در  $285$  الکترون-ولت مربوط به اتمهای کربن آلیفاتیک ساختار نایلون  $(-CH_2-CH_2-)$  می‌باشد. پیک موجود در  $286$  الکترون-ولت، اتمهای کربن مجاور نیتروژن آمید  $(-NH-CH_2-)$  را نمایندگی می‌کند و پیک موجود در  $287/8$  الکترون-ولت مربوط به گروه کربونیل آمید  $(-O=C-NH-)$  می‌باشد.

این دو پیک همانطور که انتظار می‌رفت، مساحت یکسانی داشتند. بعد از عملیات پلاسما، پیک جدیدی مربوط به گروه اسید کربوکسیلیک در  $288/8$  الکترون-ولت ( $9/1$  درصد) مشاهده شد. افزایش قابل توجهی در پیک  $O=C-NH$  در  $287/8$  الکترون-ولت نیز، به دلیل مشارکت اتمهای اکسیژن از اتمسفر هوا مشاهده شد. این نتایج نشان دادند که گروه‌های عاملی قطبی بیشتری در سطح الیاف PA66 ایجاد شده‌اند. پیک منسوب به اتمهای کربن مجاور نیتروژن آمید در  $286$  الکترون-ولت، به دلیل این امر که پیک گروه‌های آمین اولیه  $C-NH_2$  ایجاد شده توسط قیچی شدن زنجیر در پیوند  $C-N$  (همانطور که قبلاً در آنالیز FTIR اظهار شد) دارای محدوده انرژی پیوندی یکسان با  $C-NH$  می‌باشد، انحراف قابل توجهی از خود نشان نداد. از طرف دیگر، رشد اندک (از  $15/2$  به  $15/7$  درصد) موجود در این پیک می‌تواند نشان دهد که همه کربنها در سطح نایلون نمی‌توانند توسط فرایند تخلیه سد دی‌الکترونیک در اتمسفر هوا (DBD) با پیوند دوگانه به اکسیژن متصل شوند. پیک مربوط به کربن‌های آلیفاتیک، کاهش قابل توجهی (از  $69/6$  به  $56/4$  درصد) را نشان داد. این داده‌ها، به علاوه آنالیز FTIR، نشان دادند که گسستگی مستقیم زنجیر آلیفاتیک  $C-C$ ، به فرایند DBD سطوح پلیمر کمکی نمی‌کند و اینکه مکانهای اکسایش مقدم، کربن‌های متیلن مجاور کربونیل‌های آمید هستند. بنابراین، این امر روشن است که تشکیل مولکول‌های با وزن مولکولی کم می‌تواند رخ دهد، و همانطور که قبلاً توسط آنالیز FTIR، رسانایی الکتریکی و pH عصاره‌های آبی تأیید شد، از طریق اکسایش، این مولکول‌ها تمایل به تشکیل گونه‌های اسیدی و تا اندازه‌ای محلول دارند.

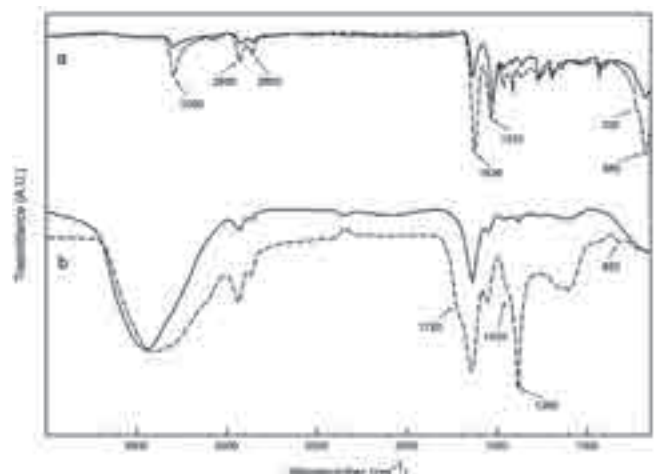
طیف دکانولوشن شده  $O1s$  نمونه عمل‌نشده شامل ۲ پیک بود (شکل ۳.۳). از لحاظ تئوری، پیک اصلی در  $531/4$  الکترون-ولت مربوط به اکسیژن کربونیل آمید، بایستی تنها گونه اکسیژن موجود روی بستر عمل‌نشده باشد. هرچند، به دلیل حضور کربن‌های مرکزی فتواکسیده با سطح کم روی سطح PA66 (برای پلیمرهای تجاری عادی است)، پیک دومی در  $533/2$  الکترون-ولت، متعلق به اتم‌های اکسیژن پیوند یگانه داده با اتمهای کربن مشاهده شد.

طیف‌های دکانولوشن شده  $O1s$  نمونه PA66 عمل‌شده با پلاسما (شکل ۳.۳) نیز ۲ پیک را نشان داد، هرچند، پیک‌های سابقاً مربوط به اکسیژن پیوند یگانه داده، یک جابه‌جایی در انرژی پیوندی (از  $533/2$  به  $532/7$  الکترون-ولت) مربوط به حضور گروه اسید کربوکسیل از خود نشان دادند. این نتایج نشان دادند که در فاز ابتدایی، اساساً توسط

با استفاده از هوای اتمسفری می‌تواند سبب شکست پیوندهای با انرژی کمتر از  $10$  الکترون-ولت در لایه‌های خارجی پلیمر PA66، به خصوص پیوندهای  $C-N$  شوند، که ضعیف‌ترین پیوند در زنجیر پلیمری می‌باشند. این زنجیرهای شکسته، در تماس با گونه‌های فعال ایجاد شده توسط پلاسما، می‌تواند مولکول‌های با وزن مولکولی کم حاوی گروه‌های کربوکسیل و آمین تولید کنند، که بطور جزئی توسط استخراج آبی حذف می‌شوند و می‌توانند در باقیمانده پساب شناسایی شوند. آنالیز FTIR عبوری پسماند استخراجی یا عصاره آبی بعد از فرایند رنگرزی شاهد (بدون رنگ)، اختلافات قابل توجهی بین پارچه‌های عمل‌نشده و عمل‌شده با پلاسما نشان داد (شکل ۲.۲). پیک شانه‌مانند جدید در  $1720$   $cm^{-1}$  در مجاورت باند افزایش یافته  $C=O$  آمید در  $1630$   $cm^{-1}$ ، نتیجه همکاری افزایشی گروه‌های کربونیل تشکیل شده توسط عملیات پلاسمای DBD هوا می‌باشد. دو پیک مشخصه IR برای  $CH_3$  (پیک قوی در  $1380$   $cm^{-1}$ ) و برای  $CH_2$  (پیک شانه‌مانند در  $1450$   $cm^{-1}$ ) نشان می‌دهند که از پارچه پلی‌آمید عمل‌شده با پلاسما، قطعه‌های هیدروکربنی در واسطه آبی آزاد شده‌اند. اما پیک قوی در  $1380$   $cm^{-1}$  و همچنین پیک‌های پهن بین  $1000$   $cm^{-1}$  و  $1200$   $cm^{-1}$  می‌تواند مربوط به کشش  $C-O$  گروه‌های  $C-OH$  آزاد و متراکم باشند. این فرض آخر توسط اختلافات قابل توجه در رسانایی و pH عصاره‌های آبی PA66 قبل و بعد از عملیات پلاسما تأیید شد. مقادیر رسانایی الکتریکی که از  $57$  به  $211$  میلی‌ولت و مقادیر pH که از  $5/5$  به  $3/1$  کاهش یافت، وجود غلظت قابل توجهی از گونه‌های اسیدی را در پساب تأیید کردند. به عقیده ماتوس و همکارانش، ظهور پیک در  $825$   $cm^{-1}$  می‌تواند مربوط به گروه  $NO_3^-$  باشد.

#### آنالیز XPS

آنالیز XPS به منظور دستیابی به فهم عمیق‌تری از درجه اصلاح شیمیایی، روی سطح الیاف PA66 انجام شد. افزایش نسبت اتمی O/C بعد از عملیات پلاسمای DBD، دلالت بر ایجاد اتم‌های اکسیژن روی سطح پارچه دارد (جدول ۲). نسبت N/C، افزایش اندکی را نشان داد. خوردگی پلاسما می‌تواند باعث ایجاد قیچی شدن زنجیر در گروه‌های  $C-H$ ،  $C-O$ ،  $C-N$ ،  $N-H$  موجود در الیاف PA66 شود و



شکل ۲- طیف‌های: (a) ATR-FTIR پارچه PA66 و (b) حالت عبوری طیف‌های FTIR عصاره یا استخراج آبی باقیمانده پس از فرایند رنگرزی شاهد. با عملیات پلاسما (خط‌های نقطه چین و بدون عملیات پلاسما (خط‌های پر))



جدول ۲- ساختار شیمیایی و ترکیب شیمیایی نسبی و نسبت اتمی تعیین شده توسط آنالیز XPS پارچه‌های عمل‌نشده و عمل‌شده با پلاسمای DBD.

Polyamide-66	[—CO—CH <sub>2</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —CH <sub>2</sub> —CO—NH—CH <sub>2</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> —NH—] <sub>n</sub>	
	Untreated	Plasma treated
Carbon (C) at [%]	74.3	60.5
Oxygen (O) at [%]	16.3	28.5
Nitrogen (N) at [%]	9.4	11.0
Ratio O/C	0.22	0.47
Ratio N/C	0.13	0.18

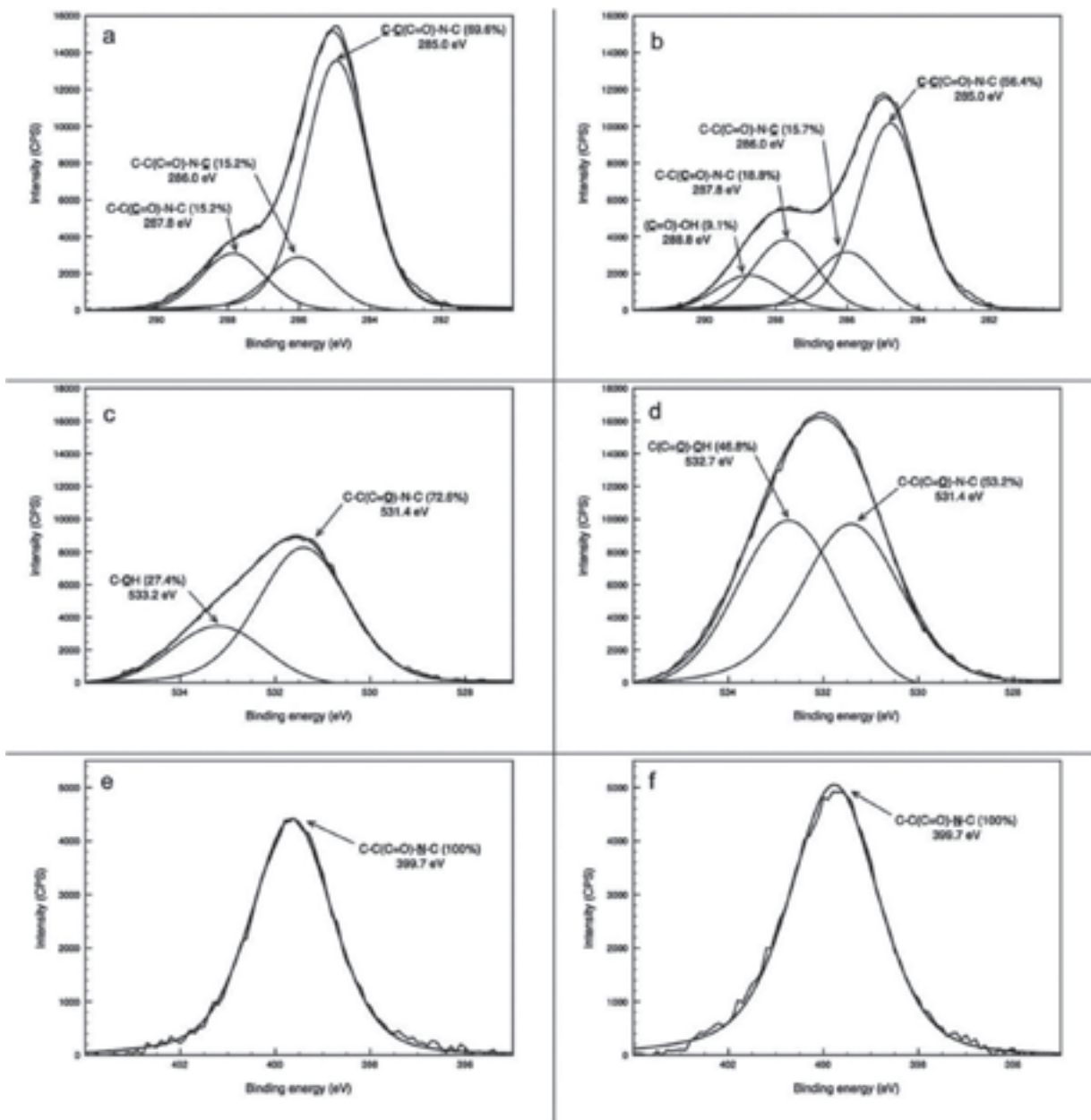
درصد پشم)، محدود به رنگزاهای می‌شود که دارای فقط یک گروه آنیونی هستند. علاوه بر این، رنگزاهای اسیدی معیابی از قبیل خواص یکنواختی و ثبات شستشویی

تشکیل پیوند C—O، اکسایش سطح رخ داده است، که همانطور که قبلاً اظهار شد، در مراحل نخستین عملیات پلاسمای حاکم می‌باشد.

طیف‌های تراز هسته N1s نمونه PA66 عمل‌نشده و عمل‌شده با پلاسمای (شکل ۳-۳-۳ f-e)، همانطور که انتظار می‌رفت، یک پیک تنها و پهن در ۳۹۹/۷ منعلق به نیتروژن پیوند O=C—N نشان دادند.

### بهبودسازی رنگریزی

رنگزاهای اسیدی مرسوم‌ترین رنگزای مورد استفاده برای الیاف پلی‌آمید هستند. هرچند، استفاده آنها، به دلیل غلظت کمتر گروه‌های آمونیوم کاتیونی روی سطح پلی‌آمید (۱۰



شکل ۳- طیف‌های با تفکیک بالایی دکاتولوشن شده با مساحت‌های نسبی ناحیه انرژی پیوندی: O1s (a,b), C1s (c,d) و N1s (e,f) سطح الیاف PA66 به ترتیب قبل و بعد از عملیات پلاسمای.



که توسط مولکول دیگری پر شده را اشغال کند، امکان محاسبه تمایل رنگ به لیف را فراهم می‌کند. عملیات پلاسما سبب کاهش تمایل رنگ برای لیف PA66 می‌شود. این نتایج از دیدگاه ورود رنگ به درون لیف، به دلیل اینکه تمایل رنگ به لیف نسبت معکوس با ضریب نفوذ دارد، جالب هستند. پیوند رنگ/بستر می‌تواند به صورت کووالانسی، یونی، هیدروژنی، یا دیگر پیوندهای ضعیف‌تر رخ دهد. در بسیاری از این سیستم‌ها ممکن است تداخل در بیشتر از یک نوع از این پیوندهای شیمیایی وجود داشته باشد. بنابراین، با افزایش شیب، سرعت نفوذ نیز بایستی افزایش یابد. هرچند به دلیل اینکه مولکول‌های رنگ با تمایل بالا دارای مشکلاتی در جذب به درون لیاف به علت نگهداری واسطه قوی هستند، کاهش در ضریب نفوذ مشاهده شد. کاهش در تمایل Direct Orange 57 به لیاف PA66 بعد از عملیات پلاسما می‌تواند یکی از دلایل موجود برای نفوذ افزایشی رنگ به درون لیاف باشد. علاوه بر این، وجود گونه‌های اسیدی ایجاد شده توسط پلاسما در محلول نیز، می‌تواند مسئول پروتونه کردن گروه‌های NH<sub>2</sub> بیشتری باشد، که جذب و نفوذ رنگ‌های مستقیم را به درون لیف افزایش می‌دهد.

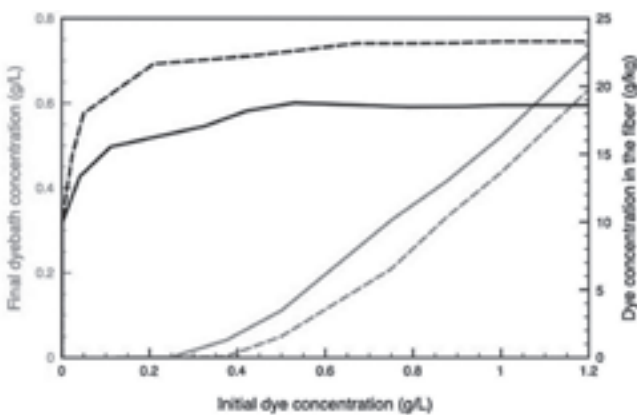
سطح نفوذ رنگ به درون لیاف PA66 در طی فرایند رنگ‌رزی، توسط میکروسکوپی فلورسانس به تصویر کشیده شد. عکس‌های سطح مقطع لیاف عمل شده با پلاسما رنگ‌رزی شده در شکل ۶b، نفوذ گسترده رنگ را به درون لیاف PA66، تنها بعد از ۴۰ دقیقه نشان می‌دهد. از طرف دیگر، نمونه‌های عمل نشده اثر حلقه‌ای با رنگ‌رزی سطحی را با غلظت سطحی بالا و نفوذ رنگ کم از خود نشان دادند. این حلقه رنگ انباشته شده روی سطح لیف سبب اثر بلوک شدن می‌شود که نفوذ رنگ را کاهش می‌دهد. بعد از عملیات پلاسما به دلیل ایجاد هم‌اصلاحات شیمیایی، که باعث گسستگی زنجیرهای پلی‌امید می‌شود و هم میکروکانال‌هایی که به نفوذ رنگ به درون لیاف کمک می‌کند، این اثر کاهش می‌یابد. نفوذ مؤثر مولکول‌های رنگ به درون لیاف نساجی، برای بهینه کردن قدرت رنگی در شرایط مرطوب و خشک و برای کاهش زمان و دمای فرایند رنگ‌رزی، ضروری است. جدول ۳ نتایج به دست آمده توسط ثبات شستشویی، نوری و سایشی نمونه‌های پلی‌امیدی را با و بدون عملیات پلاسما ارائه می‌کند. با وجود نفوذ سریع رنگ، نتایج ثبات شستشویی برای رنگ مستقیم Orange 57 در پارچه‌های PA66 با ۳ غلظت مختلف بسیار خوب هستند، که تثبیت رنگ با سطح بالا را تأیید می‌کنند. نتایج ثبات شستشویی مرطوب و خشک در پارچه‌های رنگ‌رزی شده عمل شده

ضعیف و گاهی اوقات pH حمام رنگ‌رزی فوق‌العاده کم از خود ارائه می‌دهند. رنگ‌های مستقیم می‌توانند روی نایلون با رفتاری بسیار مشابه به رنگ‌های اسیدی، به همراه بعضی از مشکلات آنها مثل حساسیت به تغییرات ساختاری نایلون، بکار روند. هرچند رنگ‌های مستقیم از لحاظ اقتصادی جذابیت بیشتری برای تولید برخی قرمزهای درخشان، اسکارلت (قرمز مایل به زرد)، قهوه‌ای تیره، سبز و سیاه دارند. در این زمینه پیش‌عملیات پلاسما امکان رنگ‌رزی نایلون با رنگ‌های مستقیم را بدون مواد کمکی در دما و غلظت پایین‌تر رنگ فراهم می‌سازد. تست رمق‌کشی نشان داد که سینتیک رنگ‌رزی به مقدار زیادی تحت تأثیر عملیات پلاسما بود. برداشت رنگ هم توسط اندازه‌گیری مقادیر K/S پارچه‌های رنگ‌شده و هم غلظت‌های حمام رنگ قبل و بعد از عملیات پلاسما بررسی شد.

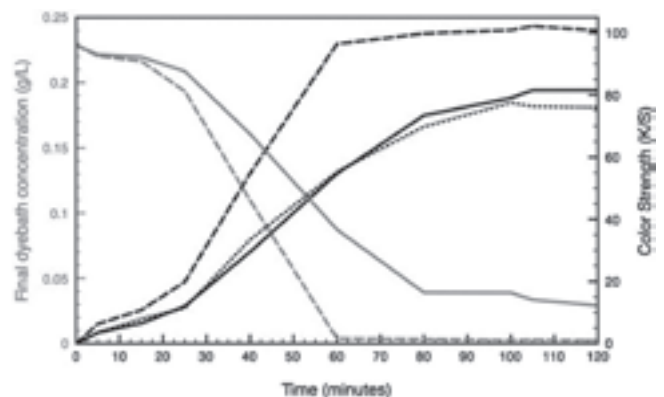
همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، مقادیر K/S بدست آمده در نمونه عمل شده با پلاسما در مقایسه با نمونه عمل نشده بطور قابل توجهی بالاتر بودند. از این گذشته، بعد از ۶۰ دقیقه، غلظت حمام رنگ بطور کامل در نمونه عمل شده با پلاسما رمق‌کشی شد؛ از اینرو این امر در نمونه عمل نشده رخ نداد. تست رنگ‌رزی اضافی که روی نمونه PA66 عمل شده با پلاسما در ۸۰ درجه سانتیگراد انجام شد، مقادیر K/S یکسانی با نمونه‌ای که بدون عملیات پلاسما در ۹۸ درجه سانتیگراد رنگ‌رزی شده بود، نشان داد. این نتایج آشکار کردند که عملیات پلاسما می‌تواند نقطه اشباع پلی‌امید را بهبود بخشد.

با وجود این حقیقت که سیستم‌های رنگ/آب در فرایند رنگ‌رزی نسبت به جذب گاز پیچیده‌تر هستند، در این مورد رابطه لانگمیر می‌تواند در مرتبط کردن غلظت رنگ در محلول با غلظت رنگ روی لیف بکار رود. شکل ۵ اثر برداشت رنگ لیف را بعد از ۱۶ ساعت در نمونه PA66 عمل نشده و عمل شده با پلاسما DBD در غلظت‌های اولیه رنگ مختلف نشان می‌دهد. عملیات پلاسما امکان دستیابی به رنگ‌های عمیق‌تر را در غلظت‌های رنگ و پساب رنگ‌رزی کمتر فراهم می‌کند. برداشت رنگ در لیاف ویژگی گرافیکی ایزوترمال را نمایش می‌دهد.

مطابق آن، رنگ‌رزی لیاف پلی‌امید با Direct Orange 57 (وزن مولکولی نسبی بالا و تمایل بالا به سطح لیف) توسط ایزوترم لانگمیر حکمرانی می‌شود. این ایزوترم، با فرض اینکه رنگ در مکان‌های مخصوص لیف جذب شده و نمی‌تواند مکان یکسانی



شکل ۵- مقادیر غلظت رنگ در لیاف (خطوط سیاه) و رمق‌کشی رنگ (خطوط خاکستری) پارچه‌های PA66 عمل نشده (خطوط پر) و عمل شده با پلاسما (خطوط تیره) رنگ‌رزی شده به مدت ۱۶ ساعت با C.I Direct Orange 57 در تابع غلظت‌های اولیه رنگ مختلف.



شکل ۴- مقادیر قدرت رنگی (خطوط مشکی) و رمق‌کشی رنگ (خطوط خاکستری) پارچه‌های عمل نشده (خطوط کامل) و عمل شده با پلاسما و رنگ‌رزی شده در ۹۸ درجه سانتیگراد (خط تیره) با ۲۵/۰ گرم بر لیتر C.I Direct Orange 57 در تابع زمان و دما. خط نقطه چین پارچه‌های PA66 عمل شده با پلاسما رنگ‌رزی شده در ۸۰ درجه سانتیگراد را ارائه می‌دهد.



دلیل گونه‌های ایجاد شده توسط پلاسما بر روی PA66 (مقادیر pH از ۵/۵ به ۳/۱ کاهش یافت)، به نظر می‌رسد که تشکیل گروه‌های  $\text{NH}_3^+$  اضافی را روی سطح پلی‌امید ترقی دهد و همچنین می‌تواند تمایل بیشتر رنگ این الیاف را توصیف کند. این فرضیه توسط بازده رنگی بالای ۸۰ درصد بر حسب مقادیر K/S و همچنین توسط عکسهای میکروسکوپ فلورسانس سطح مقطع‌های نمونه PA66 عمل شده با پلاسما رنگ‌رزی شده، تأیید شد. هرچند، تغییرات ساختاری و شیمیایی دیگر مثل ایجاد میکروکانال‌ها، زبری بهبودیافته در مقیاس میکرو و کاهش دمای انتقال شیشه‌ای بر پذیرایی رنگ توسط لیف تأثیر می‌گذارد. این مولکول‌های ایجاد شده توسط پلاسما با وزن مولکولی کم، می‌توانند همچنین به عنوان کریر یا حامل‌های رنگ در نظر گرفته شوند، که به نفوذ رنگ به داخل الیاف از طریق میکروکانال‌های ایجاد شده توسط پلاسما کمک می‌کنند و مسیرها را باز می‌کنند. آنالیز XPS تأیید کرد که گسستگی زنجیر PA66 در C—N نیز، تشکیل گونه‌های فعال را بهبود می‌بخشد، که این امر باعث افزایش غلظت گروه‌های قطبی اساساً توسط مشارکت اتم‌های اکسیژن نزدیک سطح پارچه می‌شود. علاوه بر این، همانطور که توسط آنالیز FTIR تأیید شد، خصلت اسیدی این مولکول‌های کوچک می‌تواند در ایجاد گروه‌های آمینوی بیشتر در دسترس داخل ساختار مولکولی PA66 اثر مستقیم بگذارد. بنابراین هنگامی که کانالی در زنجیر PA66 ایجاد می‌شود، گونه‌های نفوذکننده اجازه پیدا می‌کنند که با پیوندهای جدید در زنجیرهای گسسته شده و همچنین با زنجیر PA66 در دسترس زیرین واکنش دهند.

#### نتیجه‌گیری

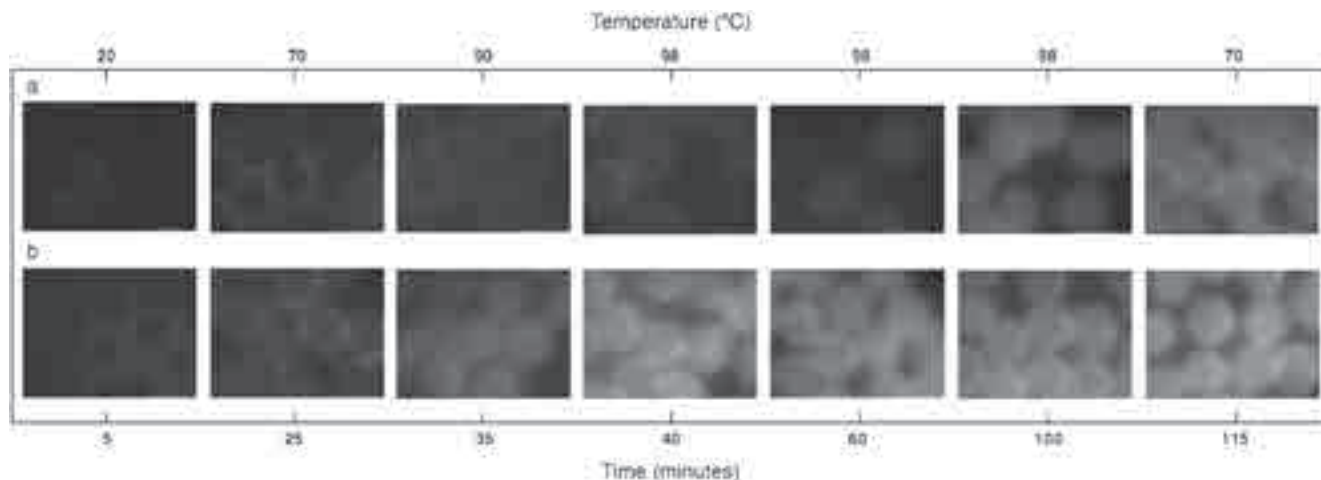
این مطالعه نشان داد که مقدار استعمال یا دوز پلاسمای DBD نسبتاً کم، حدود  $2.5 \text{ kW min/m}^2$ ، می‌تواند تغییرات فیزیکی-شیمیایی قابل توجهی را روی سطح الیاف PA66 ایجاد کند و رطوبت‌پذیری، انرژی سطحی و چسبندگی آنها را افزایش دهد. عکس‌های SEM نشان دادند که توپوگرافی الیاف PA66 بعد از عملیات پلاسما بطور یکنواختی تغییر کرد و زبری سطح افزایش پیدا کرد. ورود گروه‌های قطبی، اساساً اکسیژن، از اتمسفر هوا، مسئول رطوبت‌پذیری بهبود یافته الیاف PA66 اصلاح شده با پلاسما بود. این حقیقت به روشنی توسط افزایش قابل توجه در انرژی

با پلاسما نیز بسیار خوب هستند. مقدار ۵ در مقیاس خاکستری برای همه نمونه‌ها بدست آمد. ثبات نوری پارچه‌های PA66 از ۲ تا ۴۸ ساعت ارزیابی شدند. حتی بعد از دوره‌های کوتاه پرتودهی نور (۲ ساعت)، تخریب رنگ در نمونه‌های عمل شده با پلاسمای DBD کمتر بود. بعد از ۴۸ ساعت پرتودهی، نمونه‌های عمل شده با پلاسمای DBD در مقایسه با نمونه‌های کنترل، مخصوصاً در غلظت‌های پایین و بالا (۰/۲۵ و ۰/۷۵ گرم بر لیتر)، تخریب رنگ کمتری نشان دادند. اصلاح سطحی پارچه PA66 بعد از عملیات پلاسمای DBD، امکان دستیابی به رنگ‌های تیره‌تر، با یکنواختی بهتر در مقایسه با نمونه عمل نشده، فراهم می‌شود.

#### مکانیزم رنگ‌رزی

PA66، کوپلیمرهای تراکمی ترموپلاستیک نیمه کریستالی تشکیل شده توسط واکنش قطعه‌های مساوی دو مونومر (هگزان، ۶-دی‌آمین و اسید هگزان دی‌آمین) هستند، که هر کدام ۶ اتم کربن دارند. هرچند، هنگامی که به شکل الیاف نایلون کشیده می‌شوند، تقریباً بطور کامل کریستالی می‌شوند. زنجیر مولکولی طولی آن، نتیجه مکان‌های زیاد برای پیوندهای هیدروژنی بین اکسیژن‌های کربونیل و هیدروژن‌های امید می‌باشد، که ایجاد ساختار متراکم شیمیایی با منافذ کوچک فاصله‌دار مساوی می‌کند. این دلیل این امر است که چرا رنگ‌رزی الیاف PA66 معمولاً سخت می‌باشد. از طرف دیگر، هنگامی که نایلون رنگ‌رزی شود، دارای ثبات رنگ ممتاز می‌باشد و کمتر نسبت به رنگ‌پردگی در برابر نور خورشید و آژن و در برابر زردی به دلیل منوکسید نیتروژن در خطر می‌باشد. نتایج فیزیکی-شیمیایی، مورفولوژیکی و خواص رنگ‌رزی، مکانیزم رنگ‌رزی ممکن پارچه PA66 عمل شده با پلاسما را نشان دادند، که بطور مصور در شکل ۷ نشان داده شده است. به دلیل سد کاهش یافته سطحی در الیاف پلی‌امید عمل شده با پلاسما، مقدار بیشتری از رنگ قادر به نفوذ سریع از طریق لایه بالایی می‌باشد و در مقایسه با نمونه عمل نشده، افزایش حدود ۲۵ درصد در برداشت رنگ از خود نشان می‌دهد. از آنجایی که خواص حجمی پارچه PA66 بعد از عملیات پلاسما تغییری نمی‌کند، به نظر می‌رسد که افزایش گروه‌های قطبی روی سطح الیاف مسئول بهبود نفوذ رنگ‌رزی مستقیم بر رو و درون الیاف باشد. علاوه بر این، اسیدی کردن قابل توجه محیط یا واسطه، به

شکل ۶- عکس‌های میکروسکوپ فلورسانسی سطح مقطع الیاف PA66 (a) عمل نشده و (b) عمل شده با پلاسما، گرفته شده در طی فرایند رنگ‌رزی با C.I Direct Orange 57 (بزرگنمایی اصلی  $\times 40$ ).





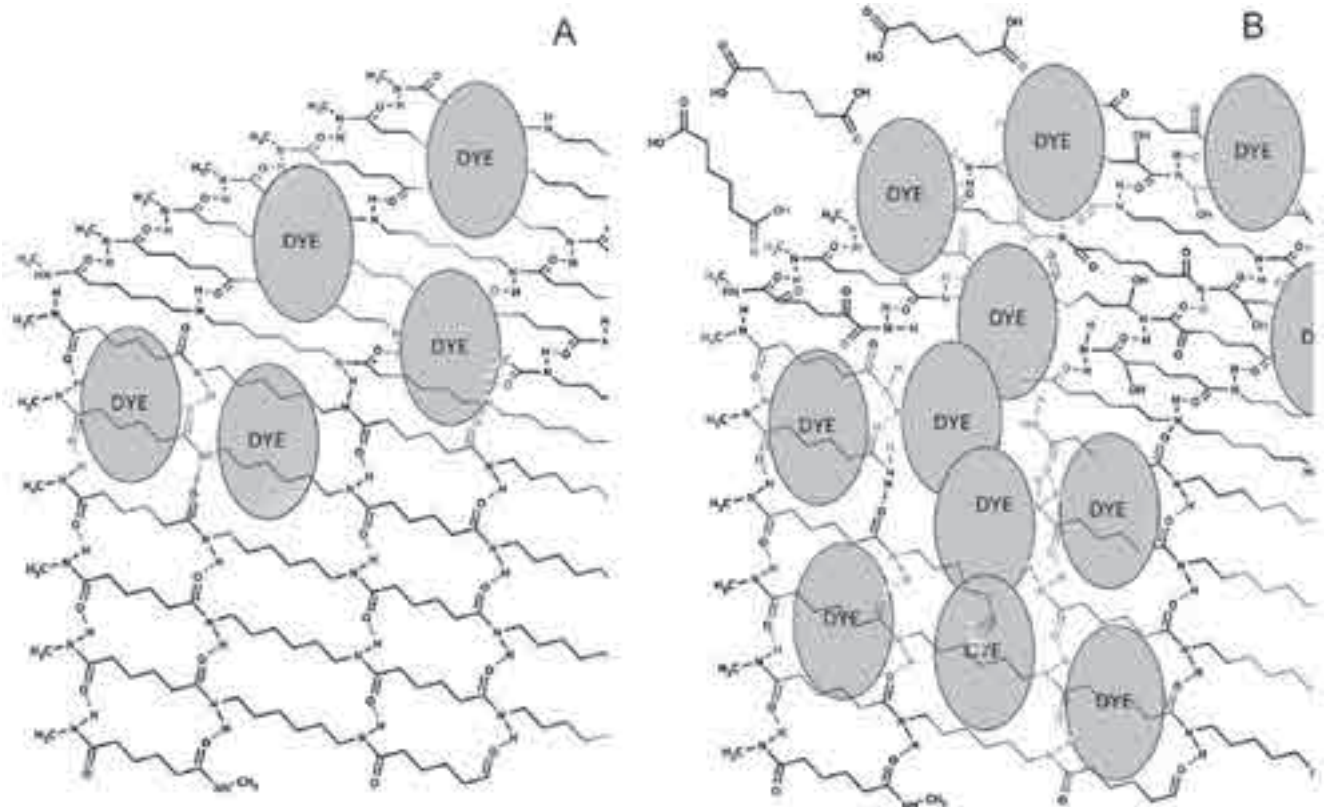


جدول ۳- خواص ثباتی نمونه‌های PA66 رنگ‌زنی شده با ۰/۲۵، ۰/۵، و ۰/۷۵ گرم بر لیتر C.I. Direct Orange 57، با و بدون عملیات DBD.

	Untreated 0.25, 0.5, 0.75 g L <sup>-1</sup>	Plasma treated 0.25, 0.5, 0.75 g L <sup>-1</sup>
Rubbing fastness (gray scale)	5, 5, 5	5, 5, 5
Washing fastness - Color change (gray scale)	5, 4-5, 4-5	4-5, 4-5, 5
Washing fastness - Cotton staining (gray scale)	4-5, 4, 3-4	5, 4, 4-5
Light fastness ( $\Delta E^*$ after 2 h)	3.1, 3.0, 3.7	1.1, 1.4, 2.4
Light fastness ( $\Delta E^*$ after 12 h)	5.8, 4.8, 6.6	5.1, 4.4, 3.7
Light fastness ( $\Delta E^*$ after 24 h)	6.7, 5.4, 7.5	5.3, 4.9, 4.6
Light fastness ( $\Delta E^*$ after 48 h)	7.5, 5.8, 8.2	5.9, 5.1, 5.3

باعث ایجاد میکروکانال‌ها و باز شدن مسیری می‌شود که به نفوذ رنگ به درون ساختار لیف کمک می‌کند. ضمناً زنجیرهای آلیفاتیک با وزن مولکولی کم ایجاد شده توسط پلاسما، توسط اکسایش، تمایل به تشکیل گونه‌های اسیدی و تا اندازه‌ای محلول دارند که به عنوان کریر یا حامل‌های رنگ به درون لیاف عمل می‌کنند. همانطور که در میکروسکوپی فلورسانس عکسهای سطح مقطع‌ها مشاهده شد، کاربرد رنگ‌زنی مستقیم در PA66 عملش شده با پلاسما DBD، باعث بهبود گسترده رفق‌کشی و نفوذ رنگ به عمق درونی لیاف می‌شود. با اینکه سینتیک رنگ‌زنی سریع‌تر است ولی کیفیت ثبات شستشویی و سایشی بالا بود. این امتیاز بزرگی برای همه رنگ‌زنی‌های آنیونی است، چون که شیدهای تیره‌تری با استفاده از مقادیر کمتر ماده رنگزا در دما و زمان رنگ‌زنی پایین‌تر قابل دستیابی خواهد بود.

سطحی جزء قطبی و توسط افزایش در شدت و پهن شدن باند کششی C=O و همچنین باند خمشی گروه‌های O=C—N در نمونه‌ها، بعد از رنگ‌زنی کور (بدون رنگ)، ثابت شد. از طرف دیگر، شدت‌های افزایش یافته باند ارتعاشی کششی N—H و باندهای ارتعاشی کششی نامتقارن و متقارن C—H و همچنین کاهش pH در عصاره آبی، آزادسازی گونه‌های با وزن مولکولی کم اسیدی را ثابت کرد. آنالیز دکانونولشن پیک‌های XPS، C1s، O1s و N1s نمونه PA66 عمل شده با پلاسما، کاهش در گروه‌های عاملی آلیفاتیک و افزایش قابل توجه اتم‌های اکسیژن پیوند داده با کربن را تأیید کرد. نتایج FTIR و XPS به نظر می‌رسید که اشاره بر این داشتند که مکان گسستگی زنجیر مقدم، پیوند C—N می‌باشد. نتایج فیزیکی-شیمیایی، مورفولوژیکی، و رنگ‌زنی باعث فهم جدیدی از مکانیزم رنگ‌زنی پلی‌آمید ۶۶ عمل شده با پلاسما شدند. شکستگی DBD زنجیرهای پلی‌آمید،



شکل ۷- مکانیزم رنگ‌زنی لیف نایلون ۶۶ (A) قبل و (B) بعد از عملیات پلاسما. بعد از تخلیه الکتریکی پلاسما، نایلون ۶۶ مقدار قابل توجهی از اکسیژن بطور کووالانسی پیوند داده با روی سطح خود نشان داد و حضور میکروکانالها که نفوذ عمیق‌تر رنگ به درون لیاف را بهبود می‌بخشد. گونه‌های تقریباً حلال و اسیدی نیز در حمام رنگ‌زنی آزاد شدند.