

PAVVA



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی نساجی

مدلسازی راندمان رنگی در رنگرزی کالای پلی استر با رنگینه های دیسپرس  
با استفاده از رگرسیون فازی

۱۳۸۲ / ۷ / ۲۰

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی نساجی و علوم الیاف

مریم نصیری

استاد راهنما

دکتر حسین توانایی و دکتر سید محمود ظاهری

۱۳۸۱

۴۸۷۸۸

کتابخانه اطلاعات مدرک علمی ایران  
تهران - خیابان ولیعصر - پلاک ۱۳۸



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی نساجی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی نساجی و علوم الیاف

تحت عنوان:

**مدلسازی راندمان رنگی در رنگرزی کالای پلی استر با رنگینه های دیسپرس  
با استفاده از رگسیون فازی**

در تاریخ ۸۲/۱۲/۲۰ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت:

۱-استاد راهنمای پایان نامه

۲-استاد راهنمای پایان نامه

۳-استاد مشاور پایان نامه

۴-استاد داور

۵-استاد داور

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

دکتر حسین توانایی

دکتر سید محمود طاهری

مهندس مصطفی یوسفی

دکتر ماشا... ماشین چی

دکتر محمود فیض

دکتر علی اکبر قره آغاچی

تذکره  
از طرف  
دکتر  
محمود فیض  
سرپرست تحصیلات تکمیلی

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات ،  
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع  
این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی  
اصفهان است.

## تقدیر و تشکر

از پدر و مادر عزیزم که همواره مشوق من در انجام این پایان نامه بودند و از آقای دکتر توانایی و آقای دکتر طاهری برای کمکها و راهنماییهای بسیارشان صادقانه سپاسگزاری می کنم.  
همچنین از آقای مهندس یوسفی استاد مشاور پروژه و همه اساتید و دوستانی که به نحوی در انجام این پایان نامه مرا یاری کردند، قدردانی می نمایم.

تقدیم به

پدر و مادر مهربانم

## فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
هشت	فهرست مطالب.....
۱	چکیده.....
۲	فصل اول: مقدمه.....
۲	۱-۱- الیاف پلی استر.....
۲	۱-۱-۱- تاریخچه تولید لیف پلی استر.....
۳	۱-۱-۲- روش تولید الیاف پلی استر.....
۴	۱-۱-۳- ساختار فیزیکی و شیمیایی لیف پلی استر.....
۶	۱-۲- ساختار الیاف پلی استر در رابطه با رنگری آنها.....
۶	۱-۲-۱- اثر ساختار فیزیکی الیاف پلی استر بر رنگری آن.....
۷	۱-۲-۲- ساختار شیمیایی پلی استر در رابطه با رنگری آن.....
۷	۱-۲-۳- تاثیر مراحل مختلف قبل از رنگری بر جذب رنگ توسط لیف.....
۸	۱-۲-۴- دمای تبدیل شیشه ای، Tg و اثر آن بر جذب رنگ.....
۸	۱-۲-۵- اصلاح ساختار پلی استر در رابطه با رنگری آن.....
۹	۱-۳- رنگینه های مناسب برای رنگری الیاف پلی استر.....
۹	۱-۳-۱- تاریخچه رنگینه های دیسپرس.....
۱۱	۱-۳-۲- ساختار شیمیایی رنگینه های دیسپرس.....
۱۲	۱-۳-۳- خواص فیزیکی رنگینه های دیسپرس.....
۱۳	۱-۴- مکانیزم جذب رنگینه های دیسپرس بر روی الیاف پلی استر.....
۱۴	۱-۵- ایزو ترم جذب رنگ.....
۱۴	۱-۵-۱- انواع ایزو ترم جذب رنگ.....
۱۷	۱-۵-۲- ایزو ترم جذب رنگینه دیسپرس بر روی پلی استر.....
۱۷	۱-۵-۳- اثر دما بر میزان جذب رنگینه.....
۱۹	۱-۵-۴- سرعت رنگری الیاف پلی استر با رنگینه های دیسپرس.....
۲۰	۱-۶- رنگری الیاف پلی استر.....
۲۰	۱-۶-۱- رنگری پلی استر با کاربرد.....
۲۱	۱-۶-۲- رنگری پلی استر در دمای بالا (HT).....
۲۱	۱-۶-۳- روش پد ترموفیکس.....
۲۲	۱-۶-۴- شستشوی احیایی.....
۲۲	۱-۷- سنجش رنگ منسوج رنگری شده.....
۲۲	۱-۷-۱- تابع $K/S$ .....

۲۴.....	۲-۷-۱- تابع $F_k$
۲۵.....	۸-۱- آنالیز رگرسیون.....
۲۶.....	۱-۸-۱- موارد استفاده از رگرسیون.....
۲۷.....	۲-۸-۱- فرض های اولیه مورد استفاده در آنالیز رگرسیون.....
۲۷.....	۳-۸-۱- برآورد پارامترهای $\beta_0$ و $\beta_1$ .....
۲۸.....	۴-۸-۱- آزمون فرض.....
۲۹.....	۵-۸-۱- ضریب تعیین $(R^2)$ .....
۳۰.....	۶-۸-۱- رسم نمودار های مانده ها.....
۳۱.....	۷-۸-۱- رگرسیون چند متغیره.....
۳۳.....	۹-۱- منطق فازی.....
۳۴.....	۱-۹-۱- تعاریف و مفاهیم مقدماتی.....
۳۵.....	۲-۹-۱- نمایش مجموعه های فازی.....
۳۷.....	۳-۹-۱- عملگرهای مجموعه ای برای مجموعه های فازی.....
۳۸.....	۴-۹-۱- $\alpha$ برشها.....
۳۹.....	۱۰-۱- اصل گسترش.....
۴۰.....	۱-۱۰-۱- حاصلضرب دکارتی مجموعه های فازی.....
۴۰.....	۲-۱۰-۱- عمل یک تابع بر مجموعه فازی.....
۴۰.....	۱۱-۱- اعداد فازی.....
۴۱.....	۱۲-۱- اعداد فازی $LR$ .....
۴۲.....	۱-۱۲-۱- اعداد فازی مثلثی.....
۴۴.....	۱۳-۱- عملگرهای جبری بر اعداد فازی $LR$ .....
۴۴.....	۱۴-۱- غیر فازی سازی.....
۴۵.....	۱-۱۴-۱- روش متوسط ماکزیمم (MOM).....
۴۵.....	۲-۱۴-۱- روش گرانیگاه (COG).....
۴۷.....	۱۵-۱- مقدمه ای بر رگرسیون فازی و تاریخچه آن.....
۴۸.....	۱۶-۱- انواع رگرسیون فازی.....
۴۹.....	۱۷-۱- رگرسیون فازی با ضرایب فازی و متغیرهای مستقل و وابسته به صورت اعداد حقیقی.....
۴۹.....	۱-۱۷-۱- تشریح محاسبات مربوط به مدل رگرسیون فازی.....
۵۰.....	۲-۱۷-۱- یافتن ضرایب فازی مدل.....
۵۳.....	۱۸-۱- ارزیابی مدل های رگرسیون فازی.....
۵۳.....	۱۹-۱- نرم افزار های مورد استفاده.....
۵۴.....	۲۰-۱- پیشینه تحقیقاتی.....
۵۵.....	۲۱-۱- اهداف پایان نامه.....
۵۶.....	فصل دوم: آزمایشها.....



۵۶	۱-۲- مواد و وسایل مورد استفاده .....
۵۶	۱-۱-۲- مواد مورد استفاده .....
۵۷	۲-۱-۲- وسایل مورد استفاده .....
۵۷	۲-۲- روشهای مورد استفاده .....
۵۸	۱-۲-۲- رنگرزی و شستشوی احیایی نمونه ها .....
۵۸	۲-۲-۲- اندازه گیری میزان انعکاس نمونه ها .....
۵۹	۲-۲-۳- تعیین میزان $K/S$ و $F_K$ برای هر نمونه .....
۵۹	فصل سوم: نتایج و بحث .....
۵۹	۱-۳- بررسی تغییرات تابع $K/S$ نمونه های رنگرزی شده در اثر تغییر دما، زمان و غلظت رنگینه .....
۶۰	۱-۱-۳- رنگینه های دیسپرس منو آزو .....
۶۰	۲-۱-۳- رنگینه های دیسپرس دی آزو .....
۶۱	۳-۱-۳- رنگینه های دیسپرس آنتراکینون .....
۶۲	۴-۱-۳- رنگینه دیسپرس Yohao Disperse Red Violet PR .....
	۲-۳- استفاده از رگرسیون غیر فازی برای مدلسازی $K/S$ و $F_K$ به صورت تابعی از سه متغیر دما، زمان و غلظت رنگینه .....
۸۴	.....
۸۵	۱-۲-۳- بکارگیری روش حداقل مربعات خطا .....
۸۶	۲-۲-۳- سنجش میزان اعتبار مدل های رگرسیون پیشنهادی .....
	۳-۳- استفاده از رگرسیون فازی برای مدلسازی تغییرات $K/S$ و $F_K$ به صورت تابعی از سه متغیر دما، زمان و غلظت رنگینه .....
۹۵	.....
۹۷	۱-۳-۳- ایجاد مدل با ضرایب متقارن .....
۹۸	۲-۳-۳- ایجاد مدل با ضرایب نامتقارن .....
۱۰۰	۴-۳- اصلاح مدل های رگرسیون فازی .....
۱۰۱	۱-۴-۳- حالت متقارن .....
۱۰۴	۲-۴-۳- حالت نامتقارن .....
۱۰۹	۵-۳- استفاده از روش گام به گام برای تعیین ترتیب اثر گذاری هر یک از متغیرها .....
۱۱۰	فصل چهارم: نتیجه گیری کلی و پیشنهادات .....
۱۱۰	نتیجه گیری کلی .....
۱۱۲	پیشنهادات .....
۱۱۳	پیوست ها .....
۱۳۰	مراجع .....

## چکیده

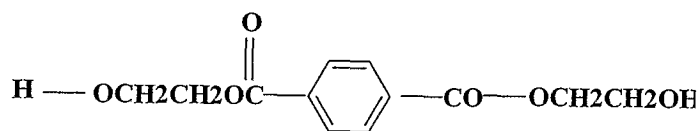
هدف از انجام این تحقیق ارایه مدل برای راندمان رنگی پارچه پلی استر رنگرزی شده با رنگینه های دیسپرس به روش دمای بالا H.T، به صورت تابعی از سه متغیر مستقل غلظت، دما و زمان می باشد. به این منظور از هر دو روش رگرسیون معمولی و رگرسیون فازی استفاده شد. در این رابطه به دلیل عدم برقراری شرایط مورد نیاز برای استفاده از رگرسیون معمولی، مدل های رگرسیون فازی به عنوان مدل های اصلی مورد توجه قرار گرفتند. سپس با انجام اصلاحاتی بر روی این مدلها میزان خطای آنها کاهش داده شد، و سرانجام مدل های با کمترین خطا به عنوان مدل های نهایی انتخاب شدند. نتایج حاصل نشان می دهند که ضرایب ارایه شده برای توابع  $K/S$  و  $F_K$  در مورد متغیرهای دما و زمان نسبت به غلظت رنگینه از تطابق بیشتری با نتایج تجربی برخوردارند. در بخش دیگری از این تحقیق درجه تاثیر سه متغیر مستقل ذکر شده بر توابع  $K/S$  و  $F_K$  به کمک نرم افزار SAS بررسی شده و ترتیب اثر گذاری آنها مشخص گردید.

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱- الیاف پلی استر

پلی استر بعد از پنبه بیشترین میزان تولید را در سطح جهان به خود اختصاص می دهد. حتی در سال ۲۰۰۲ تولید آن اندکی بیشتر از پنبه بوده است. پلی استر به پلیمرهایی گفته می شود که دارای گروه استر- $CO-O-$  در زنجیره اصلی خود باشند. این گروه استری حاصل واکنش بین الکل‌های دو ظرفیتی و کربوکسیلیک اسیدهای دو ظرفیتی می باشد. در صنعت نساجی معمولاً منظور از الیاف پلی استر، الیاف تهیه شده از پلی اتیلن ترفتالات (PET) است که متداولترین نوع بوده و فرمول آن به صورت زیر است:



#### ۱-۱-۱- استاریخچه تولید لیف پلی استر

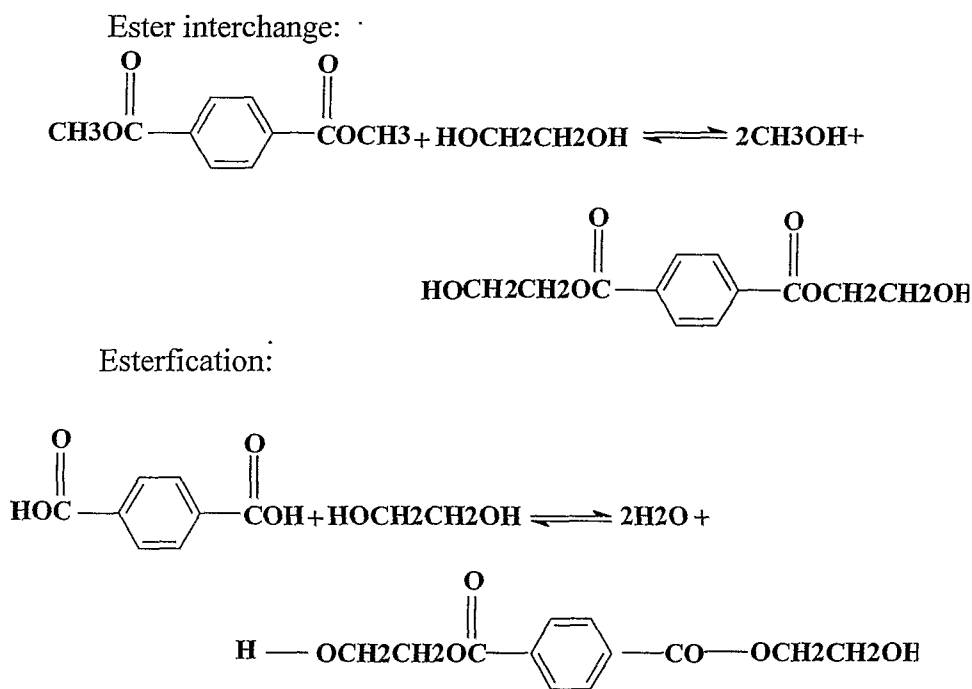
اولین بار در سال ۱۹۲۷ کاروترز پلی استر را از گلیکول‌ها و اسیدهای آلی دو ظرفیتی تهیه نمود. این پلیمرها دارای نقطه ذوب پایینی بودند و به راحتی هیدرولیز می شدند. در سال ۱۹۳۹ وینفیلد خواص الیاف پلی استر حاصل از پلیمریزاسیون فتالیک اسید (۱و۲ بنزن دی کربوکسیلیک اسید)، ایزوفتالیک (۱و۳ بنزن دی کربوکسیلیک اسید) و ترفتالیک (۱و۴ بنزن دی کربوکسیلیک اسید) را با اتیلن گلیکول مورد

مطالعه قرار داد. نتایج بدست آمده نشان دادند که پلیمر حاصل از فتالیک اسید دارای دمای ذوب بسیار پایین بوده و عملاً قابلیت ریسیده شدن را ندارد. پلیمر حاصل از ایزوفتالیک اسید خواص بهتری را از خود نشان می دهد. این پلیمر دارای دمای ذوب در حدود ۱۱۰ درجه سانتیگراد بوده و ریسنده گی اولیه آن امکان پذیر است. در مقابل، پلیمر تهیه شده از ترفتالیک اسید از دمای ذوب بالای ۲۶۰ درجه سانتیگراد و قابلیت تبلور برخوردار می باشد. این پلی استر که تریلن نام گرفت و امروزه یکی از مهمترین الیاف مصنوعی را تشکیل می دهد، برای اولین بار در سال ۱۹۴۱ توسط وینفیلد و دستیار وی نیکسون با استفاده از ترفتالیک اسید و اتیلن گلیکول در آزمایشگاه تهیه گردید و در سال ۱۹۵۳ شرکت دو پونت آن را به تولید انبوه رساند [۱ و ۲]. تحقیقات نشان دادند که وجود حلقه آروماتیک در پلی استر با وزن مولکولی بالا، باعث افزایش دمای ذوب، پایداری، استحکام و سختی آن می گردد [۱].

#### ۱-۱-۲ روش تولید الیاف پلی استر

تولید پلی استر در دو مرحله صورت می گیرد. مرحله اول را تولید منومر تشکیل می دهد که ممکن است از طریق تبادل استر دی متیل ترفتالات با اتیلن گلیکول و یا از طریق استره کردن ترفتالات اسید با اتیلن گلیکول به صورت زیر انجام شود:

مرحله ۱:



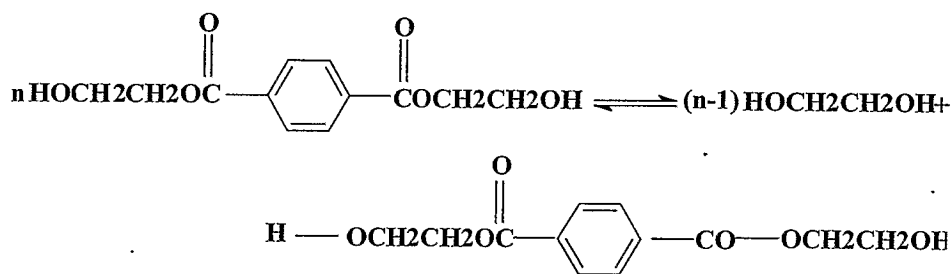
پس از شکل گرفتن منومر، اتیلن گلیکول اضافه دور می گردد. تشکیل منومر در مرحله اول توسط واکنش کاتالیستی تبادل استر بین دی متیل ترفتالات مذاب و اتیلن گلیکول در ۲۰۰ درجه سانتیگراد صورت

می پذیرد. تولید این مرحله شامل مخلوطی از منومر و پلیمرهای با وزن مولکولی بسیار کم و تولید جانبی متانول می باشد. متانول در ۱۵۰ درجه سانتیگراد تبخیر می گردد. کاتالیست این واکنش، نمکهای دو ظرفیتی منگنز، کبالت، منیزیم، روی و کلسیم می باشند. استر کردن ترفتالیک اسید با اتیلن گلیکول به عنوان روش دوم تولید منومر، بدون احتیاج به کاتالیست انجام می شود. در این روش به کمک افزایش دما و فشار، به واکنش سرعت بخشیده می شود. منومرهای تولید شده توسط دو روش به استثنای گروههای انتهایی مشابه می باشند [۱].

در مرحله دوم پلیمریزاسیون منومر تولید شده به صورت زیر انجام می گردد:

مرحله ۲:

Polycondensation:



پلیمریزاسیون معمولاً در حضور کاتالیست آنتیمون صورت می گیرد. در این مرحله مواد افزودنی مثل تیتانیم دی اکسید به محفظه پلیمریزاسیون اضافه، می گردد. افزایش درجه پلیمریزاسیون و به عبارت دیگر طول زنجیره مولکولی به کمک دور نمودن اتیلن گلیکول اضافه از توده مذاب بسیار غلیظ در حدود ۲۸۰ درجه سانتیگراد، به هم زدن دقیق و کنترل شده و کاهش تدریجی فشار به ۱/۵ میلیمتر جیوه انجام می شود. گرما دهی در دمای ۲۸۰ درجه سانتیگراد تا کسب درجه پلیمریزاسیون مطلوب ادامه می یابد. در ریسندگی اولیه لیف پلی استر که به صورت ذوب ریسی انجام می شود، پلیمر به صورت مذاب از روزنه های رشته ساز بیرون رانده شده و در تماس با هوا جامد می گردد. برای کسب خواص مکانیکی مناسب، الیاف تولیدی با توجه به سرعت تولید تا چند برابر طول اولیه خود کشیده می شوند. با توجه به درجه کششی که به لیف پلی استر وارد می شود، خواص مکانیکی آن تغییر می کند. در تولید پلی استر با توجه به شرایط واکنش، تولیدات جانبی مثل دی اتیلن گلیکول و اولیگومر حلقوی (تریمر-تترامر) تشکیل می گردند. وجود دی اتیلن گلیکول پیوند خورده به ماکرومولکول پلی استر، کاهش درجه نرم شدن پلیمر را به همراه دارد [۱].

### ۱-۱-۳ ساختار فیزیکی و شیمیایی لیف پلی استر

همان طور که در شکل (۱-۱) نشان داده شده است زنجیرهای مولکولی الیاف پلی استر ساختاری مسطح و متقارن دارند. در نتیجه هنگامی که این زنجیرها در مجاورت یکدیگر قرار می گیرند، فرصت

مناسبی برای تشکیل پیوندهای بین مولکولی واندروالس و در نتیجه ایجاد ساختاری فشرده برای لیف پلی استر به وجود می آید [۳].



شکل (۱-۱): زنجیر مولکولی لیف پلی استر [۳].

### ۱-۱-۳ الف - کریستالینیتی و آرایش یافتگی:

در صورتی که عمل سرد کردن پلیمر در هنگام تولید الیاف پلی استر به آهستگی صورت گیرد، الیاف ایجاد شده دارای ساختمانی متبلور خواهند بود. روشهای مختلفی چون استفاده از اشعه X و اندازه گیری دانسیته برای تعیین میزان کریستالینیتی الیاف پلی استر بکار می روند. الیاف پلی استر مورد استفاده در نساجی معمولاً دارای درجه کریستالینیتی بالایی هستند. آرایش یافتگی کریستالها و ماکرو ملکولها در جهت محور لیف را نیز شرایط ریسندگی اولیه به ویژه سرعت ریسندگی تعیین می کند. با افزایش سرعت ریسندگی اولیه، آرایش یافتگی لیف تولیدی بیشتر می گردد. کشش بعد از ریسندگی اولیه نیز با توجه به دمای مورد استفاده، مرفولوژی لیف را تحت تاثیر قرار می دهد [۴].

### ۱-۱-۳ ب: خواص حرارتی:

در مقایسه با دیگر الیاف مصنوعی لیف پلی استر بهترین مقاومت حرارتی را داراست و دارای نقطه ذوب ۲۶۰-۲۵۵ درجه سانتیگراد و نقطه نرم شدن ۲۴۰-۲۳۰ درجه سانتیگراد می باشد [۴].

### ۱-۱-۳ پ: جذب آب:

میزان جذب آب الیاف پلی استر در شرایط استاندارد به ۰/۴ در صد می رسد [۵].

### ۱-۱-۳ ت: مقاومت شیمیایی:

لیف پلی استر در مقایسه با دیگر الیاف مصنوعی از مقاومت شیمیایی خوبی برخوردار است [۴]. پلی استر در مقابل بیشتر اسیدهای معدنی مقاوم می باشد ولی در سولفوریک اسید غلیظ حل می گردد. هیدرولیز پلی استر به مقدار زیاد به دما وابسته است. قلیاهای قوی مثل سود سوزآور روی پلی استر خوردگی ایجاد کرده و باعث تضعیف آن می گردد. آمونیاک و بازهای آلی دیگر مثل متیل آمین ابتدا در بخش بدون نظم پلی استر نفوذ نموده و با تضعیف پیوند استری تضعیف خصوصیات فیزیکی آن را باعث می گردند [۱].

### ۱-۳-۱-۱: مقاومت در برابر حلالهای آلی:

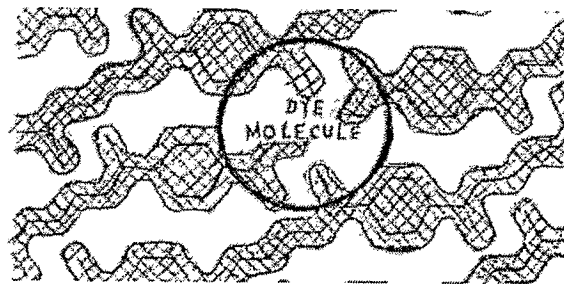
پلی استر در مقابل بیشتر حلالهای آلی مقاومت خوبی از خود نشان می دهد و بسیاری از حلالهای آلی مثل استن، بنزن، کلروفرم، تولوئن، تتراکلرید کربن اثر بسیار کمی بر روی الیاف پلی استر دارند. تعداد کمی از مواد شیمیایی قادر به حل کردن پلی استر هستند. یکی از این مواد فتل ها هستند که تاثیر آنها بر روی الیاف پلی استر بستگی به دما و غلظت مورد استفاده دارد [۲]. الیاف پلی استر همچنین مقاومت خوبی را در مقابل نور خورشید، مالش، گذشت زمان، مواد سفید کننده، دترجنت و مواد مورد استفاده در خشک شویی نشان می دهند [۱].

### ۱-۲-۱-۲: ساختار الیاف پلی استر در رابطه با رنگری آنها

ساختار هر لیف در میزان و نوع جذب رنگ توسط آن موثر است. در این رابطه می توان خصوصیات الیاف پلی استر را در هنگام رنگری از زوایای مختلف بررسی نمود.

#### ۱-۲-۱-۱: اثر ساختار فیزیکی الیاف پلی استر بر رنگری آن

در الیاف پلی استر زنجیرهای مولکولی به صورت کاملاً فشرده در کنار یکدیگر قرار گرفته اند. در شکل (۲-۱) زنجیرهای مولکولی الیاف پلی استر نشان داده شده است که ۱۰۰ میلیون بار بزرگتر شده اند. در همان مقیاس یک مولکول رنگ هم بزرگ شده است. همان طور که در شکل مشخص است، زنجیرها به صورت زیگ زاگ قرار گرفته و تمایل به حفظ آرایش خود را دارند. در نتیجه فضای باز مناسبی برای قرارگیری مولکول رنگ در میان آنها وجود ندارد. بنابراین در شرایط معمولی نفوذ مولکول رنگ به درون لیف پلی استر به راحتی صورت نمی گیرد [۶].



شکل (۲-۱): اندازه یک مولکول رنگ در مقایسه با اندازه زنجیرهای مولکولی [۶].