

مقاله پذیرفته شده

عنوان مقاله: مکانیسم جذب رنگزاهای اسیدی بر روی نخ ابریشمی اصلاح شده با نانوساختار بتاسایکلودکسترین

نویسندگان: سامرا سلیم پور آبکنار، رضا محمد علی مالک، نگار دائی چینی

JCST-2401-1219	شماره مقاله:
14.1-11.	تاريخ دريافت:
14.2-12-10	تاريخ اصلاح:
14.17-18	تاريخ پذيرش:

این فایل pdf مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. ماکت مقاله توسط دفتر نشریه علوم و فناوری رنگ تهیه شده و قبل از چاپ برای ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال میشود.

Accepted Manuscript

Title: Mechanism of Acid Dyes Adsorption on Silk Yarn Modified with β -Cyclodextrin Nanostructure

Authors: Samera Salimpour Abkenar, Reza Mohammad Ali Malek, Negar Daei Chini

To appear in: Journal of Color Science and Technology

Receives date:	10-01-2024
Revises date:	05-03-2024
Accepted date:	06-03-2024

Please cite this article as:

Salimpour Abkenar S, Malek RMA, Daei Chini N. Mechanism of Acid Dyes Adsorption on Silk Yarn Modified with β -Cyclodextrin Nanostructure. J Color Sci Tech. (2024): JCST-2401-1219.

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form.







مکانیسم جذب رنگزاهای اسیدی بر روی نخ ابریشمی اصلاح شده با نانوساختار

بتاسايكلودكسترين

سامرا سلیمپور آبکنار^۱^۹، رضا محمد علی مالک^۲، نگار دائیچینی^۳ ۱-استادیار، گروه پژوهشی هنرهای سنّتی، پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری، تهران، ایران. صندوق پستی: ۱۱۱۶۷-۱۳۴۳۷ E-mail: <u>s.salimpour@richt.ir</u> ۲-دانشیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران. صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵. ۳-کارشناسی ارشد مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران. صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵.

چکیدہ

در این پژوهش، نخ ابریشمی صمغگیری شده با نانوساختار بتاسایکلودکسترین (β-CD) توسط اتصال دهنده دو عامله سوکسینیک اسید (SUA) اصلاح شد. سپس، نمونههای ابریشمی اصلاح شده با سه رنگزای اسیدی با وزن و ساختارهای شیمیایی متفاوت به روشهای متداول (در حضور اسید) و غیرمتداول (بدون حضور اسید) رنگرزی شدند. برای ارزیابی فرآیند اصلاح سطح و تشکیل کمپلکس در هم جای از آنالیزهای شناخته شده مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، بازتاب کلی ضعیف شده- مادون قرمز تبدیل فوریه (ATR-FTIR)، میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD) و طیفسنجی مرئی فرابنفش (UV-Visible) استفاده شده است. دادههای حاصل از اسپکتروفتومتر انعکاسی نشان میدهند که حضور بتاسایکلودکسترین به بهبود جذب رنگزاها کمک قابل توجهی نموده است و نقش اسید نیز بر مکانیزم جذب ماده رنگزا بسیار موثر است. علاوه بر این، ارزیابیها نشان میدهند کم بتاسایکلودکسترین از طریق اتصالات شیمیایی (یونی و هیدروژنی) و فیزیکی (تشکیل کمپلکس در هم جای و حبس فیزیکی در شبکه پلیمری سه بعدی) به بهبود جذب رنگزاهای اسیدی کمک میکند. حضور بتاسایکلودکسترین نیز بر روی ثباتهای عمومی رنگی(شستشویی، نوری و سایشی) تاثیر منفی نداشته است؛ بدین مفهوم که ثباتهای اغلب نمونهها بدون تغییر باقیمانده و یا کاهشی را نشان نمیدهند.

ر سان سی سی است. **واژههای کلیدی**: نانوساختار بتاسایکلودکسترین، ابریشم، کمپلکس در هم جای، رنگزاهای اسیدی.

Mechanism of Acid Dyes Adsorption on Silk Yarn Modified with β-Cyclodextrin Nanostructure

Samera Salimpour Abkenar*, Reza Mohammad Ali Malek, Negar Daei Chini

Abstract

In this research, the degummed silk yarn was modified with β -cyclodextrin (β -CD) *using* Succinic acid (SUA). Then, the modified silk yarn was dyed with three different acid dyes *through* usual (with acid) and unusual (without acid) methods. The surface modification and inclusion complex were characterized *by* well-known analyses *such as* Fourier transform infrared (FTIR), attenuated total reflectance-FTIR (ATR-FTIR), Scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), and UV-visible. Results show that the presence of the β -CD has markedly enhanced the dye adsorption and also the acid has an effective role in the dye adsorption mechanism. The improvement of dye adsorption can be related to chemical (H-bonding and ionic) and physical (inclusion complex and encapsulation into tridimensional polymeric network) interactions. In addition, the β -CD had no negative effect on the color fastness (wash, light, and rubber) of the modified silk samples, so the color fastness of most samples remained unchanged or did not show a noticeable decrease.

Keywords: β-Cyclodextrin nanostructure, Silk, Inclusion complex, Acid dyes.



۱– مقدمه

ابریشم^۱ به دلیل درخشندگی ذاتی، زیردست نرم، پوشش راحت، آویزش مطلوب، رطوبت بازیافتی مناسب، استحکام بالا و زیست سازگاری به «ملکه الیاف»^۲ مشهور است. ساختار ابریشم از دو بخش پروتئینی با نامهای سریسین^۳ و فیبروئین^۴ تشکیل شده است. این پروتئینها نیز حاوی آمینواسیدهایی با گروههای عاملی نظیر: کربوکسیل، هیدروکسیل و آمینها هستند که توانایی واکنش با گروههای شیمیایی مختلف را از طریق یونیزه شدن در محیطهایی با PH مشخص دارند (۲۰۱). از سویی دیگر، به دلیل طبیعت آبدوست، ماهیت آمفوتریک^۵ و امکان بالا در برقراری پیوندهای هیدروژنی و الکتروستاتیکی، امکان رنگپذیری این لیف با کلاسهای رنگی مختلفی همچون اسیدی، متال کمپلکس، بازیک و راکتیو وجود دارد. با این وجود، نکته مهم در فرآیند رنگرزی الیاف نساجی، کسب دوام و ثبات رنگی مطلوب در برابر عوامل خارجی همانند شستشو، نور، سایش، تعریق و همچنین کمترین میزان آلایندگی محیط زیست است (۳۰۳). به دلیل وجود ساختار منظم و آرایش یافته در بخش فیبروئین ابریشم، هنگام رنگرزی این لیف با رنگزاهای اسیدی استفاده از کاهش دهدههای سرعت ِ جذب رنگ برای دستیابی به یک رنگرزی یکنواخت ضروری است. اگر چه سرعت جذب رنگزاهای اسیدی بر روی ابریشم بالاست؛ با این وجود، ثبت رنگرزی یکنواخت ضروری این لیف با رنگزاهای محیط زیست است (۴۰۳). به دلیل وجود ساختار منظم و آرایش یافته در بخش فیبروئین ابریشم، هنگام رنگرزی این لیف با رنگزاهای محیط زیست است (۴۰۵). دو ایل وجود ساختار منظم و آرایش یافته در بخش فیبروئین ابریشم، میار میگرزی این لیف با رنگزاهای محیط زیست است (۴۰۵). دو این و وجود ثبات رنگزاهای اسیدی بر روی ابریشم نسبت به پشم کمتر است که عموماً این موف را از طریق عمل کردن کالای ابریشمی رنگرزی شده با مواد تثبیت کننده کاتیونی برطرف می کندند (۵).

با پیشرفت علم و ورود نانوفنآوری به رشتههای مختلف من جمله صنعت نساجی، تکنیک استفاده از نانوساختارها برای بهبود جذب رنگزا و ثباتهای عمومی رنگی کالای رنگرزی شده، مورد توجه قرار گرفت. برای دستیابی به این مطلوب، محققین عموماً شیوه «اصلاح سطح»^۶ کالا به روشهای مختلفی نظیر: پلاسما^۲، گرافت کردن^۸، عاملدار کردن^۹ و اتصال نانو مواد^{۱۰} (کیتوسان^{۱۱}، درخت-سانها^{۱۲}، دندریمرها^{۱۳}، نانورس، نانو ذرات فلزی، سایکلودکسترینها^{۱۴} و غیره) را پیشنهاد کردند (۸–۶). در این بین، بر شیوه اصلاح سطح کالا با استفاده از نانو مواد برای افزایش راندمان و کسب ویژگیهای چندکاره^{۱۵} تمرکز بیشتری شده است (۱۰،۹).

سایکلودکسترینها، یکی از نانوساختارهای متداول در فرآیند اصلاح سطح کالاهای نساجی بهویژه الیاف طبیعی پروتئینی هستند. آنها ساختارهای مخروطی شکل ناقص، غیر سمی و زیست تخریب پذیرند که دارای یک حفره درونی آبگریز و غیرقطبی، گروههای هیدروکسیل نوع اول در وجه باریکتر و هیدروکسیلهای نوع دوم در وجه پهنتر هستند. علاوه بر این، سایکلودکسترینها الیگوساکاریدهای حلقوی^۹ متشکل از ۶، ۷ و ۸ واحد گلوکزی با پیوندهای Ω-۱ و ۴- گلوکوپیرانوزی^{۱۷} هستند که به ترتیب آلفا سایکلودکسترین (CD- ۵)، بتا سایکلودکسترین (CD- β) و گاما سایکلودکسترین (CD- γ) نامیده می شوند (شکل ۱). از ویژگیهای بارز سایکلودکسترینها می توان به قابلیت ایجاد کمپلکس دَر هَم جای^۸ اشاره نمود؛ بدین مفهوم که ترکیبات آلی یا معدنی غیرقطبی

- ¹ Silk
- ² Queen of textile fibers
- ³ Sericin
- ⁴ Fibroin
- ⁵ Amphoteric
- ⁶ Surface modification
- ⁷ Plasma treatment
- ⁸ Grafting
- ⁹ functionalization
- ¹⁰ Nano materials
- 11 Chitosan
- ¹² Hyper branches
- ¹³ Dendrimers
- 14 Cyclodextrins
- 15 Multifunctional
- ¹⁶ cyclic oligosaccharides
- ¹⁷ Glucopyranose
- ¹⁸ Inclusion complex



امکان حبس در حفره درون مولکولی سایکلودکسترینها را در قالب مولکول میهمان^{۱۹} دارند. فاکتور اساسی برای اینکه یک مولکول میهمان (نظیر: داروها، رنگزاها، اسانسها، روغنهای گیاهی و غیره) بتواند با سایکلودکسترین (بهعنوان مولکول میزبان) کمپلکس در هم جای تشکیل دهد آن است که ابعاد ساختار مولکول میهمان متناسب با حفره باشد. بنابراین، انتخاب مناسب نوع سایکلودکسترین برای امکان تشکیل کمپلکس در هم جای از اهمیت ویژهای برخوردار است (۱۰–۱۱).



Figure 1: Schematic of the cyclodextrins structure [14].

بتاسایکلودکسترینها، علی رغم حلالیت کمتر نسبت به دو ساختار دیگر به دلیل عواملی همچون فرآیند تولید آسان، در دسترس بودن، ایجاد حساسیت کمتر و قیمت مناسب بیشترین کاربرد را دارند. آنها می توانند در فرآیندهای رنگرزی (به منظور بهبود جذب رنگزا و افزایش قدرت رنگی)، اصلاح سطح، شستشو، فیلتراسیون، ریسندگی الیاف و تکمیل ضدمیکروبی مورد استفاده قرار گیرند. محققان گزارش دادند (۱۴) که بتاسایکلودکسترینها را میتوان از طریق اتصالات کووالانسی به الیاف طبیعی (پنبه، پشم و ابریشم) متصل نمود و بدین ترتیب کارآراییهای جدیدی را به آنها بخشید. این اتصالات کووالانسی به الیاف طبیعی (پنبه، پشم و ابریشم) پلی کربوکسیلیک اسیدها^{۲۱} از طریق یک واکنش استریفیکاسیون^{۲۲} مابین الیاف طبیعی و بتاسایکلودکسترین برقرار میشود. سیتریک استد^{۳۲} بهعنوان یک ترکیب غیرسمی و دوستدار محیط زیست در اغلب پژوهشها برای واکنش استریفیکاسیون مذکور پیشنهاد شده است. با این وجود، نتایج نشان میدهند که پارامترهای شاخص سفیدی، استحکام و ازدیاد طول الیاف طبیعی همچون ابریشم در فرآیند اصلاح سطح با سیتریک اسید به طور محسوسی کاهش مییابند. این در حالی است که استشمام بوی نامطبوعی بر روی کالا نیز گزارش شده است (۱۶ می دلیل محملی و محسوسی کاهش مییابند. این در حالی است که استشمام بوی نامطبوعی بر روی کالا

بر اساس دلایل ذکر شده، استفاده از کربوکسیلیک اسیدهای دو عامله (نظیر: سوکسینیک اسید^{۲۰}، گلوتاریک اسید^{۲۵}، مالئیک اسید^{۲۶} و غیره) به عنوان اتصال دهنده در فر آیند اصلاح سطح میتواند مورد توجه قرار گیرد. در میان کربوکسیلیک اسیدهای دو عامله، سوکسینیک اسید (SUA) هنگامی که به الیاف طبیعی متصل میشود از فعالیت و مقاومت بالایی در برابر هیدرولیز شدن برخوردار است. علاوه بر این، الیاف عمل شده با این اتصال دهنده دارای مقاومتی بالا در برابر نیروی پارگی، بدون ایجاد بوی نامطبوع و زردشدگی

- ¹⁹ Guest molecules
- ²⁰ Crosslinking agents
- ²¹ Polycarboxylic acids
- ²² Esterification
- ²³ Citric acid
- ²⁴ Succinic acid
- ²⁵ Glutaric acid
- ²⁶ Maleic acid



هستند (۱۷).

مطالعات (۱۴) نشان میدهند که به کارگیری نانوساختار بتاسایکلودکسترین در یک فرآیند رنگرزی میتواند سه هدف را در پی داشته باشد: (۱) کاربرد به عنوان یک ماده کمکی، (۲) تشکیل کمپلکس در هم جای با ماده رنگزا و (۳) اصلاح شیمیایی بستر کالایی که قرار است رنگرزی شود. با جستجو در پایگاههای علمی، پژوهشهای اندکی پیرامون اصلاح شیمیایی یک بستر طبیعی که قرار است رنگرزی شود به چشم میخورد که از میان آنها میتوان به پژوهشهای ذیل اشاره نمود:

در پژوهش منتشر شده توسط سلیمپور و مالک (۱۸) پس از اصلاح سطح ابریشم با نانوساختار بتاسایکلودکسترین، بر روی پارامتر جذب رنگزاهای طبیعی ابریشم مذکور مطالعه شده است. آنها دریافتند که جذب رنگ ابریشم اصلاح شده با بتاسایکلودکسترین نسبت به ابریشم دندانهدار شده با تانیک اسید و نمک فلزی افزایش یافته است. علاوه بر این، ثباتهای عمومی رنگی ابریشم اصلاح شده بهبود چشمگیری یافته است و معایب مربوط به حضور دندانههای فلزی و تانیک اسید نیز مشاهده نمیشود.

در مطالعهای دیگر که مجدداً توسط محققین نامبرده شده منتشر شده (۱۹) پارامترهای کمپلکس در هم جای، سرعت و مکانیسم جذب رنگزا توسط بستر ابریشمی اصلاح شده با نانوساختار بتاسایکلودکسترین از پسآب رنگی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن است که pH محیط و اندازه مولکول رنگزا بر روی پارامتر جذب بسیار موثر است؛ به نحوی که، در pH اسیدی رنگزاهای دیسپرس و اسیدی و در pH قلیایی رنگزای بازیک بیشترین قابلیت جذب از پسآب رنگی توسط بستر ابریشمی اصلاح شده را دارا است.

در پژوهشی که از سوی ریحان^{۲۷} و همکارانش در سال ۲۰۲۰ میلادی منتشر شده است (۲۰) ابتدا پارچه پنبهای با نانوساختار بتاسایکودکسترین در حضور سیتریک اسید اصلاح شده است. در گام بعدی، بر اثر فرآیند نفتلهکردن، کمپلکس در هم جای مابین مولکولهای نفتل (بهعنوان میهمان) و حفره درون مولکولی بتاسایکلودکسترین (بهعنوان میزبان) شکل میگیرد. سپس، کالای پنبهای در حمام حاوی نمک دیآزونیوم تحت فرآیند رنگرزی اسیدی قرار میگیرد. نتایج این پژوهش نشان میدهند که ثباتهای عمومی رنگی نمونهها بسیار رضایت بخش هستند.

با توجه به تحقیقات انجام شده تاکنون پژوهشی پیرامون ارزیابی مکانیسم جذب رنگزای اسیدی توسط بتاسایکلودکسترین و نحوه تشکیل کمپلکس در هم جای منتشر نشده است. بر این اساس، هدف پژوهش پیش رو مطالعه مکانیسم جذب این رنگزاها بر روی ابریشم اصلاح شده با نانوساختار بتاسایکلودکسترین است. بدین منظور، ابتدا بتاسایکلودکسترین بر روی نخ ابریشمی به کمک سوکسینیک اسید اتصال مییابد. سپس، نمونههای اصلاح شده با رنگزاهای اسیدی دارای ساختار شیمیایی و وزن مولکولی متفاوت به شیوههای متداول (با حضور اسید) و غیرمتداول (بدون حضور اسید) رنگرزی می شوند. نهایتاً، مکانیسم جذب رنگزاهای اسیدی، میزان جذب، فاکتورهای رنگی و ثباتهای عمومی (شستشویی، نوری و سایشی) توسط آنالیزهای شناخته شده و معتبر مورد مطالعه و ارزیابی قرار می گیرند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و روشها

نخ ابریشم دولا با نمره ۶۳ دنیر از کارخانه ابریشم گیلان تهیه شده است. بتاسایکلودکسترین (C42H70O35)، سوکسینیک اسید (H2SO4) از شرکت سیکما آلدریچ^{۲۸} و سدیم هیپوفسفیت (NaOO2H2)، سدیم هیدروکسید (NaOH) و اسید سولفوریک (H2SO4) (H2SO4) از شرکت سیکما آلدریچ^{۲۸} و سدیم هیپوفسفیت (NaPO2H2)، سدیم هیدروکسید (NaOH) و اسید سولفوریک (AY36: Monoazo, Mw: 377.39)، قرمز ۵۲ (A**K52**: Xanten, از شرکت مرک^{۲۹} آلمان خریداری شدهاند. رنگزاهای اسیدی زرد ۳۶ (AY36: Monoazo, Mw: 377.39)، قرمز ۵۲ (AK36: Monoazo, Mw: 377.39)، قرمز ۳۵ (AK36: Monoazo, Mw: 377.39)، قرمز ۳۵ (AK36: Disazo, Mw: 580.65) و آبی ۲۶ (Mw: 580.65)، نیز توسط شرکت الوان ثابت اهدا شدهاند. ابعاد طولی ^{۳۰} و عرضی^{۳۱} ساختار

²⁷ Rehan

²⁸ Sigma Aldrich

²⁹ Merck

³⁰ Longitudinal

³¹ Transversal



رنگزاهای مذکور (شکل ۲) برای ارزیابی برهمکنشهای احتمالی توسط نرم افزار آووگادرو^{۳۲} محاسبه شدهاند.

۲-۲- صمغ گیری ابریشم
صمغ گیری ابریشم در حمامی حاوی شوینده نانیونیک (۱۰ گرم بر لیتر) با pH ۸-۹ و به مدت ۳۰ تا ۳۵ دقیقه در دمای جوش انجام شسد. نسببت حجم محلول به وزن کالا ۵۰ به ۱ بود. پس از اتمام فرآیند صمغ گیری، نمونههای ابریشمی با آب مقطر آبکشی شدند (۲۱).

۲-۳- فرآیند اتصال بتاسایکلودکسترین بر روی ابریشم فرآیند اصلاح سطح نخ ابریشم مطابق روش پیشنهادی سلیمپور و مالک (۱۸) انجام شده است. این فرآیند با استفاده از اتصال دهنده سوکسینیک اسید (SUA) و در حضور کاتالیزور سدیم هیپوفسفیت (HP) انجام شد. ابتدا نخ ابریشمی (۵ گرمی) در حمامی حاوی بتاسایکلودکسترین (۵ گرم بر لیتر)، سوکسینیک اسید (۷/۵ گرم بر لیتر) و کاتالیزور سدیم هیپوفسفیت (نسبت اسید به کاتالیزور ۲ به ۱) به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق قرار گرفت. سپس، نمونهها با برداشت ۲±۱۰۰ درصد پد شدند. فرآیند خشک شدن نمونهها در دستگاه آون با دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۵ دقیقه انجام شد. پس از آن، عملیات پخت در دمای ۱۹۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۳ دقیقه صورت گرفت. نهایتاً نمونهها با آب مقطر ۵۰ درجه سانتیگراد آبکشی شدند.

^{rr} Avogadro software





شکل ۲: ساختار شیمیایی و ابعاد تخمین زده شده رنگزاهای اسیدی مورد استفاده. Figure 2: Chemical structure and calculated dimensions of the used acid dyes.

۲-۴- آنالیزهای مورد استفاده برای ارزیابی فرآیند اتصال

برای ارزیابی فرآیند اتصال بتاسایکلودکسترین بر روی نخ ابریشم و شناسایی گروههای عاملی شکل گرفته از آنالیزهای ذیل در این مطالعه استفاده شده است:

۲-۴-۲– طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه با بازتاب کلی تضعیف شده ^{۳۳} (ATR-FTIR) و مادون قرمز تبدیل فوریه ^{۳۴} (FTIR) طیفهای مربوطه با استفاده از دستگاههای Bomem MB 100 و Thermo Nicolet (Model IS10) در محدوده عدد موجی ۴۰۰۰-

۴۰۰ بر سانتیمتر با قدرت وضوح^{۳۵} ۴ بر سانتیمتر و متوسط پویش ۳۲ بدست آمدند.

۲-۴-۲ آنالیز پراش اشعه ایکس^{۳۶} (XRD) الگوهای پراش اشعه ایکس توسط دستگاه Inel- Equinox 300 در محدوده اندازه گیری (2G) ۴۵-۵ با نرخ پویش ۲ درجه بر دقیقه

^{rr} Attenuated total reflectance- Fourier transform infrared spectroscopy

³⁴ Fourier transform infrared spectroscopy

³⁵ Resolution

³⁶ X-ray diffraction



، گام پویش ۰/۰۳ درجه و گام زمانی ۲ ثانیه بدست آمدند. شدت جریان مورد استفاده نیز ۳۰ میلیآمپر، ولتاژ ۴۰ کیلو ولت، و طول موج ۱/۵۴۱۸ آنگسترم و صفحه هدف از نوع مسی^{۳۷} بود.

SEM) ^{۳۸} میکروسکوپ الکترون روبشی^{۳۸} (SEM)

تصاویر مربوط به مورفولوژی^{۳۹} یا ریختشناسی نمونهها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی Seron AIS-2100 پس از پوششدهی با طلا بدست آمدند. برای این کار از پرتویی با ولتاژ ۲۰ کیلو ولت و بزرگنماییهای مختلف استفاده شده است.

۲-۵- رنگرزی ابریشم با رنگزاهای اسیدی

رنگرزی نمونههای ابریشـمی با رنگزاهای اسـیدی نامبرده شـده به شـیوه رمقکشی و در حمامهای مجزا انجام شده است (شکل ۳). پس از اتمام فرآیند رنگرزی، نمونهها با آب مقطر آبکشی شدند تا رنگزاهای واکنش داده نشده از سطح نمونهها خارج شوند (۲۲). 45 min, 85°C



شکل ۳: نمودار و حمامهای رنگرزی. Figure 3: The dyeing graph and baths.

۲-۶- آنالیزهای مورد استفاده برای ارزیابی کمپلکس در هم جای

برای ارزیابی تشکیل کمپلکس در هم جای از آنالیزهای معتبر و توصیه شده (۲۳) طیفسنجی مادون قرمز (FTIR)، پراش اشعه ایکس (XRD) و طیفسنجی مرئی- فرابنفش (UV-Visible) استفاده شده است. نمودارهای حاصل از طیفسنجی مرئی- فرابنفش در محدوده ۳۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر و به کمک دستگاه UV-Vis spectrophotometer Jenway 6105 بدست آمدند.

۲-۷- ارزیابی ثباتهای رنگی

در این مطالعه، تغییر رنگ ^{۴۰} نمونهها بر اثر شـسـتشـو مطابق اسـتاندارد 2019 :ISO IO5-A02 و میزان لکهگذاری^{۴۱} بر روی کالای همراه پنبهای مطابق اسـتاندارد 2019 :ISO-A03 بدست آمد. ثبات نوری نمونههای ابریشمی رنگرزی شده نیز مطابق استاندارد 2014 – ISO IO5 با قرار گرفتن در معرض لامپ زنون به مدت ۷۲ ساعت ارزیابی شد. همچنین، آزمون ثبات سایشی نمونهها در حالت تر و خشـک بر روی کالای همراه پنبهای مطابق استاندارد 2016 :X12 - 105 ISO انجام شده است. برای ارزیابی ثباتهای

³⁷ Copper target

³⁸ Scanning electron microscopy

^{۳۹} Morphology

⁴⁰ Color change

⁴¹ Staining



شستشویی (لکه گذاری و تغییر رنگ) و سایشی (تر و خشک) از معیار خاکستری^{۴۲} و برای ارزیابی ثبات نوری از معیار آبی^{۴۳} استفاده شده است.

۲-۸- تعیین فاکتورهای رنگی نمونههای ابریشمی رنگرزی شده ارزیابی فاکتورهای رنگی نمونههای ابریشمی رنگرزی شده نظیر: قرمزیت- سبزیت، زردیت- آبیت، میزان روشنایی، کروما (معادله ۱) و زاویه رنه⁴⁴ (معادله ۲) به کمک آنالیز استپکتروفتومتر انعکاستی⁴⁴ و با دستتگاه Gretag Macbeth- Color-Eye 7000A انجام شد. علاوه بر این، برای تعیین فاکتور عمق رنگی⁴⁴ (یا قدرت رنگی) از معادله شناخته شده کیوبلکامانک⁴⁴ (معادله ۳) و برنامه متلب استفاده شده است.

 $C = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$ (1 (1) $h^\circ = Arc \tan (b^*/a^*)$ (1) $K/S = (1 - R)^2/2R$ (1)(7)(2)

۳-نتايج و بحث

-۱-۳ مکانیزم اتصال بتاسایکلودکسترین بر روی ابریشم

مکانیزم اتصال مابین کالای ابریشمی و نانوساختار بتاسایکلودکسترین در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که از شکل پیداست در گام اول، سوکسینیک اسید بهعنوان یک عامل اتصال دهنده اسیدی قادر است تحت یک واکنش تراکمی^{۴۸} به کمک گرما و کاتالیزور سدیم هیپوفسفیت (SHP) یک حلقه انیدریدی^{۴۹} تشکیل دهد. سرس با باز شدن این حلقه امکان واکنش استریفیکاسیون^{۵۰} با گروههای هیدروکسیل ابریشم و یا گروههای هیدروکسیل بتاسایکلودکسترین فراهم خواهد شد. از آنجایی که تعداد گروههای هیدروکسیل بتاسایکلودکسترین در مقایسه با گروههای هیدروکسیل بتاسایکلودکسترین فراهم خواهد شد. از آنجایی که شبکه پلیمری^{۵۱} با نام سوکسینیک اسید- بتاسایکلودکسترین (Poly SUA-BCD) نیز بسیار محتمل است، امکان شکل گیری یک توسط محققان دیگری نیز تایید شده است (۲۸–۲۴، ۱۸،۱۵). شبکه پلیمری مذکور قادر است به فرم فیزیکی (و نه کووالانسی) بر روی کالای ابریشمی لنگر انداخته و نقش موثری بر جذب مولکول های میهمان ایفا نماید. لازم به ذکر است که این شبکه پلیمری در اثر شستشوهای معمولی به راحتی از سطح کالا خارج نمیشود (۲۵).

- ⁴⁶ Color strength
- ⁴⁷ Kubelka-Munk equation

- ⁵⁰ Esterification reaction
- ⁵¹ Polymer network

⁴² Gray scale

⁴³ Blue scale

⁴⁴ Hue angle

⁴⁵ Reflectance spectroscopy

⁴⁸ Condensation reaction

⁴⁹ Anhydride cycle





شکل * – مکانیزم احتمالی اتصال بتاسایکلودکسترین بر روی نخ ابریشمی. Figure 4: Possible grafting mechanism of the silk yarn with the β -CD.

از سویی دیگر، از نظر تئوری احتمال واکنش مابین گروههای کربوکسیل سوکسینیک اسید با گروههای هیدروکسیل ابریشم به تنهایی وجود دارد، اما در عمل احتمال رخ دادن چنین مکانیسمی بسیار ناچیز است، زیرا تعداد گروههای هیدروکسیل ابریشم در مقایسه با بتاسایکلودکسترین بسیار کمتر است و دسترسی به گروههای فراوان تر هیدروکسیل در ساختار بتاسایکلودکسترین منطقی تر و محتمل تر به نظر میرسد.

شره





شکل ۵– طیفهای ATR-FTIR و FTIR: الف) نمونههای ابریشمی، ب) بتاسایکلودکسترین. **Figure 5:** ATR-FTIR and FTIR spectra: **a**) the silk samples, **b**) β-CD.

پیکهای FTIR شناسایی شده (شکل ۵) در نواحی ^۱-۱۹۲۱ می ۱۵۱۸ و ۱۲۲۳ به ترتیب به کشش کربونیل گروههای آمیدی نوع اول، نوع دوم و نوع سوم فیبروئین ابریشم نسبت داده می سوند. علاوه بر این، پیکهایی که در نواحی ^۱-۱۰۳۰ (ارتعاشات کششی C-C)، ^۱-۱۰۷۲ (ارتعاشات کششی C-O)، ^۱-۱۱۵۸ cm⁻¹ (ارتعاشات کششی O-C) و ^۱-۲۹۲۲ (ارتعاشات کششی H-C) طیف مربوط به ابریشم اصلاح شده مشاهده می شوند، در طیف بتاسایکلودکسترین نیز وجود دارند و این مُهر تاییدی بر حضور نانوساختار بتاسایکلودکسترین بر روی ابریشم اصلاح شده است. همچنین، پیک ATR-FTIR ظاهر شده در ناحیه ^{۱۰}-۱۰۳۳ مربوط به گروه کربونیل (C=C) اتصالات استری تشکیل شده ما بین هیدروکسیل ابریشم و گروههای کربوکسیل سوکسینیک اسید است که برقراری پیوند استری را تایید می نماید (۲۶).



SEM ارزیابی تصاویر -۲-۳

تصویر مربوط به ریختشناسی (شکل ۶ الف) نانوساختار بتاسایکلودکسترین نشان میدهد که دارای ساختاری چندوجهی^{۴۵} با ابعادی بسیار کمتر از ۱۰۰ میکرومتر است که در تحقیقات پیشین نیز تایید شده است [۵۰]. علاوه بر این، تصاویر نشان میدهند که بافت سطح الیاف ابریشم پس از فرآیند اصلاح سطح به فرم یک سطح برآمده^{۵۳} تغییر یافته است که نشاندهنده حضور بتاسایکلودکسترین است (شکل ۶ ج و د).

همچنین، مطابق تصاویر بدست آمده به نظر می رسد که یک لایه با انباشت پراکندهای از نانوساختار بتاسایکلودکسترین بر روی سطح الیاف ابریشم اصلاح شده به وجود آمده است که در تصویر مربوط به ابریشم اصلاح نشده (شکل ۶۰) مشاهده نمی شود. لازم به ذکر است که تجمع ناچیزی از نانو ذرات بتاسایکلودکسترین در این تصاویر رویت شده که پیش از این توسط بونینی و همکارانش نیز گزارش شده بود (۲۷). آنها در پژوهش خود شرح دادند که خود تجمعی^{۹۴} بتاسایکلودکسترینها کاملاً به غلظت شان وابسته است؛ به نحوی که، این تجمعات سطحی^{۵۵} در غلظتهای بالاتر افزایش می یابند.



شکل \mathcal{P} - تصاویر SEM: الف) بتاسایکلودکسترین، ب) ابریشم اصلاح نشده، ج و د) ابریشم اصلاح شده. Figure 6: SEM images of a) the β -CD, b) Untreated silk, and c, d) Silk grafted with the β -CD.

٣-٣- الگوی پراش اشعه ایکس (XRD)
الت بلوری⁴⁶ نانوساختار بتاسایکلودکسترین را تایید میکند، زیرا

- 55 Planar aggregates
- ⁵⁶ Crystalline state

⁵² Polyhedral shape

⁵³ Bulging surface

⁵⁴ Self-aggregate



پیکهایی تیز و قوی⁴⁴ در نواحی^۵ ۹/۱۹، ۱۲/۴۶[°] ۲۲/۶۱، ۲۲/۶[°] ۲۴/۲۱[°] ۲۲/۶۲ و[°]۲۷/۰۳ مشاهده می شوند که با گزار شات پیشین همخوانی دارند (۲۸). همچنین، پیکهای نواحی[°] ۲۰/۷[°] ۲۰/۷[°] و[°]۲۴/۵ بیان کننده یک ساختار بتا بسیار منظم^{۸۸} برای ابریشم است که در مطالعات قبلی نیز گزارش شدهاند (۳۰، ۲۹). این پیکهای مشخصه^{۵۹} در الگوی پراش ابریشم اصلاح شده با بتاسایکلودکسترین (شکل ۷–ب) نیز مشاهده می شوند که بیان کننده عدم تاثیر فرآیند اصلاح سطح بر ماهیت ساختار ابریشم است.



همچنین، درجه بلورینگی^{.۶} به عنوان شاخصی از نظم^{۹۱} (یا آرایش یافتگی) برای نمونه ابریشمی اصلاح شده (۰/۷۱۲) تغییر محسوسی نسبت به ابریشم اصلاح نشده (۰/۷۱۰) نداشته است. نتایج محاسبات اندازه بلورها^{۶۲} بر اساس معادله شرر^{۶۳} برای ابریشم اصلاح شده (۰/۳۶۶ آنگستروم) در مقایسه با ابریشم اصلاح نشده (۰/۳۹۱ آنگستروم) نیز تغییرات بسیار جزئی را نشان میدهد. این نتیجه حاکی از آن است که فرآیند اصلاح سطح با نانوساختار بتاسایکلودکسترین بر ناحیه بلوری (یا منظم) ابریشم مورد استفاده بی تاثیر بوده و می توان این گونه تصور نمود که نانوساختار بتاسایکلودکسترین در نواحی آمورف اتصال یافته است.

- ⁵⁷ Intense and sharp peaks
- ⁵⁸ A highly ordered β-structure
- ⁵⁹ Characteristic peaks
- ⁶⁰ Degree of crystallinity
- ⁶¹ Order faction
- ⁶² Crystallite sizes
- ⁶³ Scherrer equation



۳-۴- ارزیابی کمپلکس در هم جای ۳-۴-۱- الگوی پراش اشعه ایکس

آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) یکی از معتبرترین روشهای ارزیابی تشکیل کمپلکس در هم جای در مطالعات مربوط به برهمکنش-های مابین نانوساختار بتاسایکلودکسترین و مولکولهای میهمان محسوب میشود (۱۴). شکل ۷-ج نشان میدهد که پیکهای شاخص نواحی [°]۹/۶ و [°]۲۰/۴ در الگوی پراش نمونههای رنگرزی شده با رنگزاهای اسیدی در مقایسه با الگوی ابریشم اصلاح شده با نانوساختار بتاسایکلودکسترین همچنان به چشم میخورند. با این وجود، تغییر اساسی مربوط به پیک شاخص ناحیه [°]۲۰/۹ است که در الگوهای پراش نمونههای رنگرزی شده مشاهده نمی *گر*دد و ناپدید شده است. این نتیجه تشکیل کمپلکس در هم جای مابین حفره بتاسایکلودکسترین و مولکولهای رنگرزاهای اسیدی مورد استفاده در این پژوهش را تایید میکند، چیزی که پیش از این توسط آبارکا و همکارانش (۳۱) نیز گزارش شده بود. آنها توضیح دادند زمانی که کمپلکس در هم جای مابین حفره بتاسایکلودکسترین و یک مولکول میهمان شکل می گیرد، احتمال رخ دادن سه نوع تغییر در الگوی پراش اشعه ایکس وجود دارد: (۱) ادغام و یا منفک شدن پیکهای شاخص، (۲) ناپدید شدن پیکهای شاخص و (۳) ظهور پیکهای جدید. بر اساس این نظریه، ناپدید شدن پیک شاخص در ناحیه نامبرده شده شکل گیری کمپلکس در هم جای مابین حفره بتاسایکلودکسترین و رنگزاهای اسیدی را تایید میکند.

FTIR طيفهای -۲-۴-۳

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۸ میتوان دریافت که طیفهای نمونههای ابریشمی اصلاح و رنگرزی شده با رنگزاهای اسیدی به طیف حاصل از ابریشم اصلاح شده با بتاسایکلودکسترین شباهت بیشتری دارند. علاوه بر این، پیکهای شاخص شناسایی شده در طیف ابریشم اصلاح شده پس از فرآیند رنگرزی نیز بدون تغییر باقی ماندهاند. با این وجود، برخی تغییرات در مساحت زیر سطح (یا شدت) پیکها و همچنین پدیدار یا ناپدید شدن آنها میتواند مُهر تاییدی بر تشکیل کمپلکس در هم جای مابین حفره بتاسایکلودکسترین و مولکولهای میهمان است (۳۲). تغییرات شدت پیکها (δΔ) در طیف بزرگنمایی شده (شکل ۸–ب) با علامت * نشانهگذاری و جزئیات نیز در جدول ۱ گزارش شده است. مطابق نتایج این جدول، افزایش (یا مثبت شدن) تغییرات حاکی از ورود حلقه بنزنی رنگزا به درون حفره غنی از الکترون نانوساختار بتاسایکلودکسترین است که باعث افزایش دانسیته ابر الکترونی شده و افزایش فرکانس را نیز به دنبال خواهد داشت. در مقابل، کاهش تغییرات فرکانس (یا منفی شدن) میتواند ناشی از تغییرات ریزمحیطی⁷⁷ است. تغییراتی که منجر به شکل گیری اتصالات هیدروژنی، نمکی و یا تحت تاثیر نیروهای واندروالس در برهمکنشهای میهمان – میزبان رخ میدهند (۳۳،۳۴). بر اساس نتایج ارائه شده در جدول ۱ میتوان دریافت که مکانیزم جذب رنگزاهای اسیدی بر ریزمحیطی¹⁴ است. تغییراتی که منجر به شکل گیری اتصالات هیدروژنی، نمکی و یا تحت تاثیر نیروهای واندروالس در برهمکنشهای میهمان – میزبان رخ میدهند (۳۳،۳۴). بر اساس نتایج ارائه شده در جدول ۱ میتوان دریافت که مکانیزم جذب رنگزاهای اسیدی بر روی ابریشم اصلاح شده به هر دو شیوه شیمیایی (هیدروژنی و نمکی) و فیزیکی (کمپلکس در هم جای و حبس فیزیکی) رخ داده

⁶⁴ Microenvironment





شکل ۸- طیفهای FTIR و پیکهای نشانه گذاری شده (۲۶): الف) نمونههای ابریشمی اصلاح و رنگرزی شده، ب) بزر گنمایی شده در محدوده عدد موج ۸۰۰ تا ۱۸۰۰(بر سانتیمتر) و ج) رنگزاهای مورد استفاده. (۲ می از از می از می استان می استان استان استان از ۲۰ (۱۸۰۰ (بر سانتیمتر) و ج) رنگزاهای مورد استفاده.

Figure 8: FTIR spectra and peak assignments of [26] **a**) The modified silk samples dyed with acid dyes, **b**) Magnified spectra of the dyed silk samples over the range of 800-1800 cm⁻¹, and **c**) the used dyes.



جدول ۱: تغییرات شدت فرکانس مابین: الف) ابریشم اصلاح شده و ب) رنگزاهای اسیدی، با کمپلکس در هم جای. Table 1: The intensity of frequency variations between: a) the modified silk and b) the acid dyes, with the inclusion complex.

а					
Functional group) cm ⁻¹ (Wavenumber			($\Delta \delta$) Changes	
runchonai group	Modified silk				
		AB26	3271.20	2.04+	
_{Str.}]OHv [3269.16	AR52	3267.13	2.03-	
		AY36	3267.13	2.03-	
		AB26	2955.1	26.5-	
]CH ₂ v [2981.6	AR52	2953.06	28.5-	
		AY36	2967.2	20.4-	
	1156.34	AB26	1160.42	4.08+	
]C-Cv [AR52	1160.42	4.08+	
		AY36	1162.46	6.12+	
	1033.98	AY36	1038.06	4.08+	
bend.]OHV [AB26	1033.98	0	
		AR52	1036.02	2.04+	
				b	
Functional group)cm ⁻¹ (Wavenumber			
I unevional group	Ac	id dyes:	Inclusion complex	()	
	AB26	1625.5 & 1529.63	1627.44 & 1509.16	1.99 +& 20.63-	
in aromatic ring.]C=Cv [AR52	1596.93 & 1478.64	1621.33 & 1509.16	24.4 +& 30.52+	
0	AY36	1595.9 & 1511.23	1625.41 & 1511.12	30.51 +& 0.11-	
	AB26	2926.7	3012.2	85.5+	
in aromatic ring.]=C-Hv	AR52	2975.64	3028.52	52.9+	

۳-۴-۳- طیفهای جذبی UV-Visible

4.55-

30.5 +

1.95 +

18.46-

3028.2

1625.41

1627.44

1062.53

برای اطمینان از شکل گیری کمپلکس در هم جای مابین مولکول رنگزای اسیدی و حفره بتاسایکلودکسترین ارزیابی با آنالیز طیف-سنجی مرئی- فرابنفش در محیط مایی امری ضروری است. این آنالیز برخلاف دو مورد پیشین به مطالعه نحوه شکل گیری کمپلکس مذکور مابین نانوساختار بتاسایکلودکسترین و مولکول رنگزا در یک محیط مایی میپردازد. بر این اساس، طیفهای جذبی محلول

3032.75

1594.9

1625.49

1080.99

AY36

AY36

AB26

AR52

 $N=N\nu$

]N=Cv[



رنگزا با غلظتی مشخص (M^{-۳} ۱۰× ۵) در حضور و عدم حضور بتاسایکلودکسترین مورد ارزیابی قرار می گیرند. بر اساس مطالعات محققین (۳۵) زمانی که تغییرات طول موج ماکزیمم ($\Delta \lambda_{max}$) بیش از ۱ نانومتر و یا تغییرات جذب (ΔA) بیش از ۱۰ درصد است، کمپلکس در هم جای مابین مولکول میهمان و حفره بتاسایکلودکسترین رخ داده است. هنگامی که مولکول رنگزا وارد این حفره می شود، توزیع الکترونی به واسطه برهمکنش های میهمان – میزبان تغییر خواهد کرد. به بیانی دیگر، هنگام ورود مولکول رنگزا به درون حفره بتاسایکلودکسترین، دانسیته الکترونی بالای درون حفره می تواند بر تحرک سیستم الکترونی ساختار رنگزا تاثیر گذار است. بدین ترتیب، پارامترهای حاصل از طیف مرئی رنگزا ($\Delta \lambda_{max}$) دستخوش تغییر می شوند.



مطابق نتایج ارائه شده در شکل ۹ می توان دریافت که امکان تشکیل کمپلکس در هم جای مابین نانوساختار بتاسایکلودکسترین و هر سه رنگزای اسیدی وجود دارد، زیرا تغییرات جذب (۵۸۵) در طول موج ماکزیمم برای هر سه رنگزا در حضور بتاسایکلودکسترین بیش از ۴۰ درصد بوده است. این در حالی است که تغییرات طول موج ماکزیمم (۵۸_{max}) در طیف مربوط به رنگزای اسیدی قرمز نیز بیش از ۱ نانومتر است.

-۵- ارزیابی مکانیزم جذب رنگزا بر اساس پارامترهای رنگی

۳-۵-۱-۵ مکانیزم جذب رنگزای اسیدی زرد ۳۶

شکل ۱۰ نمونههای ابریشمی رنگرزی شده با رنگزای اسیدی زرد در شرایط مختلف را نشان میدهد. روند جذب این رنگزا توسط نمونههای ابریشمی از حمام رنگرزی مطابق الگوی نشان داده شده است.

Osling dig

اح نشده و ر اسید	جذب رنگ ابریشم اصلا رنگرزی شده در حضو	جذب رنگ ابریشم اصلاح و رنگرزی شده در حضور اسید	جذب رنگ ابریشم اصلاح و رنگرزی شده بدون حضور اسید
L*	70.9	66.7	79.7
С	72.8	81.9	74.9
h	75.34	77.32	80.57
K/S	13.27	15.40	6.09

شکل ۱۰- پسابها و نمونههای ابریشمی رنگرزی شده با رنگزای اسیدی زرد ۳۶. Figure 10: Wastewaters and the silk samples dyed with Acid Yellow 36.

با توجه به شکل، پارامترهای عمق رنگی (K/S) و خلوص (C) ابریشم اصلاح و رنگرزی شده در حضور اسید نسبت به دو نمونه دیگر بیشترین مقدار، و میزان روشنایی (^{*}L) از کمترین مقدار برخوردار است. همچنین، به نظر میرسد ابریشم اصلاح و رنگرزی شده در محیط بدون اسید نسبت به دو نمونه دیگر جذب رنگ کمتری داشته است.

با نگاهی به ابعاد ساختار رنگزای اسیدی زرد ۳۶ در شکل ۲ و نتایج مربوط به ارزیابیهای کمپلکس در هم جای که پیش ازین شرح داده شد نیز می توان احتمال داد که این رنگزا با وزن مولکولی پایین (۳۷۷~) و فرم خطی بدون گروههای جانبی متعدد قادر است با طول بیشتری از سمت حلقه بنزنی غیرقطبی ساختار خود به درون حفره غیرقطبی بتاسایکلودسترین ورود نماید و بدین ترتیب، بخش عمدهای از ساختار رنگزا توسط این حفره پوشش داده می شود. همچنین، بر اساس نتایج مربوط به پارامتر عمق رنگی می توان دریافت که حضور اسید در جذب رنگزای اسیدی زرد نقش بسیار موثری داشته است که این نقش می تواند به تقابل مابین ساختار شیمیایی ماده رنگزا و گروههای عاملی موجود بر روی ابریشم اصلاح شده باز گردد. مکانیزمهای احتمالی جذب رنگزای اسیدی زرد بر روی نخ ابریشمی اصلاح شده با نانوساختار بتاسایکلودکسترین در شکل ۱۱ نشان داده شده است. مطابق این شکل، جذب رنگزای اسیدی زرد که دارای ماهیت شیمیایی منو آزو (N=N) به همراه یک گروه سدیم سولفونات (*No-S) است، می تواند تحت تاثیر گروههای -SO₃ Na⁺ این مایز این می می از این می می تواند تحت را ترا گروههای -SO₃ Na⁺ این ماهیت شیمیایی منو آزو (N=N) به همراه یک گروه سدیم سولفونات (*No-SO) است، می تواند تحت تاثیر اسیدی زرد که دارای ماهیت شیمیایی منو آزو (N=N) به همراه یک گروه سدیم سولفونات (*No-SO) است، می تواند تحت تاثیر مروههای -SO⁺ رنگزا و ⁺ -ND ابریشم افزایش می یابد (۳۶). علاوه بر این، امکان جذب مولکول ها از طریق اتصالات یونی (یا نمکی) مابین راتصال مابین عنصر هیدروژن و عناصر اکسیژن و نیتروژن) به دلیل وجود گروههای هیدروکسیل، کربوکسیل و آمین در هر دو ساختار ایریشم و مولکول رنگزا نیز وجود دارد. از سویی دیگر، امکان حبس فیزیکی مولکول رنگزا توسط شبکه سه بعدی پلیمری سوکسینیک اسید- بتاسایکلودکسترین (PIDy SUA-BCD) که بر روی کالای ابریشمی لنگر انداخته دور از ذهن نیست؛ چیزی که، پیش از این توسط سایر محققین نیز تایید شده است (Ca)، (۱۸ یا





شکل ۱۱– مکانیزم احتمالی جذب رنگزای اسیدی زرد بر روی ابریشم اصلاح شده با نانوساختار بتاسایکلودکسترین. Figure 11: Possible the adsorption mechanism of Acid Yellow 36 on silk modified with β-CD nanostructure.

۳–۵–۲– مکانیزم جذب رنگزای اسیدی قرمز ۵۲ تما در شکل ۱۲ نشان داده شده است. به نظر می سد که نمونههای ابریشمی تصاویر نمونههای ابریشمی رنگرزی شده در شرایط مختلف در شکل ۱۲ نشان داده شده است. به نظر می سد که نمونههای ابریشمی اصلاح (شده و نشده) و رنگرزی شده در حضور اسید جذب رنگ بیشتری از پسآب رنگرزی داشته اند. با نگاهی به دادههای حاصل از طیف سنجی می توان دریافت که پارامترهای خلوص و عمق رنگی نمونه ابریشمی اصلاح و رنگرزی شده در حضور اسید نسبت به دو معی می نمونه ابریشمی اصلاح و رنگرزی داشته در حضور اسید نسبت به دو می سنجی می توان دریافت که پارامترهای خلوص و عمق رنگی نمونه به دلیل میزان جذب رنگزای بیشتر کمترین مقدار را نشان نمونه به دلیل میزان جذب رنگزای بیشتر کمترین مقدار را نشان می دهد. اختلاف در مقدار عمق رنگی مابین ابریشم اصلاح و رنگرزی شده در حضور اسید با بریشم اصلاح و می دمود و معن را نشان می دمود اسید با بریشم اصلاح و رنگرزی شده به دایل میزان جذب رنگزای بیشتر کمترین مقدار را نشان می دهد. اختلاف در مقدار عمق رنگی مابین ابریشم اصلاح و رنگرزی شده در حضور اسید با ابریشم اصلاح و رنگرزی شده، به می دور موثر بتاسایکاودکسترین بر روی ابریشم اصلاح شده باز می گرد که توانسته به شیوههای فیزیکی (کمپلکس در هم جای و حضور موثر بعش مولکولی) و شیمیایی (می و نمکی) به جذب بیشتر مولکولهای رنگزای قرمز کمک کند. از سویی دیگر، اختلاف در مقدار عمق رنگی مابین ابریشم اصلاح و رنگرزی شده در حضور و بدون حضور اسید به نقش بسیار موثر اسید در جذب مولکولهای رنگزای قرمز کمک کند. از سویی دیگر، اختلاف در مقدار عمق رنگی مابین ابریشم اصلاح و رنگرزی شده در حضور و بدون حضور اسید به نقش بسیار موثر اسید در جذب مولکولهای رنگزا اشاره دارد.



		200 ml 200 ml 200 ml 200 ml	
ہم اصلاح ون حضور	جذب رنگ ایریش و رنگرزی شده بدر اسید	جذب رنگ ابریشم اصلاح نشده و رنگرزی شده در حضور اسید	جذب رنگ ایریشم اصلاح و رنگرزی شده در حضور اسید
L*	63.0	55.9	53.1
С	57.5	68.9	69.5
h	-23.87	-25.7	-24.5
K/S	5.8	11.7	16.1

شکل ۱۲ – پسابها و نمونههای ابریشمی رنگرزی شده با رنگزای اسیدی قرمز ۵۲. Figure 12: Wastewaters and the silk samples dyed with Acid Red 52.

بر این اساس، مکانیزم احتمالی جذب رنگزای اسیدی قرمز بر روی نخ ابریشمی اصلاح شده با نانوساختار بتاسایکلودکسترین میتواند مطابق شکل ۱۳ باشد. همانطور که پیداست، امکان جذب رنگزای اسیدی قرمز با ماهیت شیمیایی زانتن به همراه دو گروه سدیم سولفونات (+SO₃-Na-) همانند رنگزای اسیدی زرد به شیوههای شیمیایی و فیزیکی امکانپذیر است. زمانی که PH محیط رنگرزی اسیدی میشود، جذب مولکولهای رنگزای قرمز از طریق اتصالات یونی (یا نمکی) مابین گروههای ⁻⁻OOD ابریشم و ایر (C2H₅)2 ابریشم و



شکل ۱۳ – مکانیزم احتمالی جذب رنگزای اسیدی قرمز بر روی ابریشم اصلاح شده با نانوساختار بتاسایکلودکسترین. **Figure 13:** Possible the adsorption mechanism of Acid Red 52 on silk modified with β-CD nanostructure.



علاوه بر این، اتصالات هیدروژنی نیز بهواسطه وجود گروههای هیدروکسیل، کربوکسیل و آمین در هر دو ساختار ابریشم و مولکول رنگزا به فرآیند جذب کمک میکنند. در کنار اتصالات شیمیایی، امکان کپسولهشدن مولکول رنگزای اسیدی قرمز از سمت حلقه بنزنی حاوی گروه دی اتیل آمین (2(C2H5) N-) غیرقطبی توسط حفره غیرقطبی بتاسایکلودکسترین نیز وجود دارد؛ چیزی که در بخش پیشین توسط آنالیزهای معتبر تایید شد. لازم به ذکر است امکان جذب فیزیکی رنگزای اسیدی قرمز با وزن مولکولی متوسط (۵۸۱~) توسط شبکه سه بُعدی پلیمری سوکسینیک اسید- بتاسایکلودکسترین را نباید نادیده گرفت.

۳-۵-۳- مکانیزم جذب رنگزای اسیدی آبی ۲۶

روند جذب رنگزای آبی توسط نمونههای ابریشمی مطابق الگوی نشان داده شده در شکل ۱۴ است. به نظر میرسد نمونههای ابریشمی اصلاح (شده و نشده) و رنگرزی شده در حضور اسید، جذب رنگزای بیشتری از پساب رنگرزی داشتهاند.

	V 00 ml 20	40	100 ml 40
م اصلاح ن حضور	جذب رنگ ایریشم و رنگرزی شده بدور	جذب رنگ ایریشم اصلاح	جذب رنگ ایریشم اصلاح
	اسيد	حضور اسيد	اسيد
L*	50.1	45.7	42.4
С	42.9	47.7	48.7
h	277.22	-88.87	270.54
K/S	6.7	10.1	12.3

شکل ۱۴– پسابها و نمونههای ابریشمی رنگرزی شده با رنگزای اسیدی آبی ۲۶. Figure 14: Wastewaters and the silk samples dyed with Acid Blue 26.

دادههای حاصل از طیفسنجی نشان میدهند که پارامترهای خلوص و عمق رنگی و نمونه اصلاح و رنگرزی شده در حضور اسید نسبت به دو نمونه دیگر بیشترین مقدار را دارا است. در مقابل، پارامتر روشنایی این نمونه به دلیل میزان جذب رنگزای بیشتر کمترین مقدار را نشان میدهد. علاوه بر این، اختلاف عمق رنگی مابین ابریشم اصلاح و رنگرزی شده در حضور اسید و ابریشم اصلاح نشده و رنگرزی شده به حضور موثر بتاسایکلودکسترین بر روی ابریشم اصلاح شده باز می گردد که توانسته به شیوههای فیزیکی و شیمیایی به جذب بیشتر مولکول رنگزای آبی کمک کند. همچنین، اختلاف در مقدار عمق رنگی مابین ابریشم اصلاح و رنگرزی شده در و بدون حضور اسید) به نقش بسیار موثر اسید در جذب مولکولهای رنگزای آبی اشاره دارد.





شکل ۱۵ – مکانیزم احتمالی جذب رنگزای اسیدی آبی بر روی ابریشم اصلاح شده با نانوساختار بتاسایکلودکسترین. **Figure 15:** Possible the adsorption mechanism of Acid Blue 26 on silk modified with β-CD nanostructure.

مطابق شکل ۱۵، امکان جذب رنگزای اسیدی آبی با ماهیت شیمیایی دی آزو به همراه دو گروه سدیم سولفونات (+SO، Na اسیدی از همانند رنگزاهای اسیدی زرد و قرمز به شیوههای شیمیایی و فیزیکی است. امکان جذب مولکولهای رنگزای آبی در PH اسیدی از طریق اتصالات یونی (یا نمکی) مابین گروههای ⁻SO3– رنگزا و ⁺NH– ابریشم فراهم می گردد (۳۶). علاوه بر این، اتصالات هیدروژنی به واسطه وجود گروههای هیدروکسیل، کربوکسیل و آمین در هر دو ساختار ابریشم و مولکول رنگزا نقش بسزایی دارند. از سویی دیگر، بر اساس نتایج حاصل از آنالیزهای کمپلکس در هم جای، مولکول رنگزای اسیدی آبی از سمت حلقه بنزنی خود میتواند وارد حفره غیرقطبی بتاسایکلودکسترین شود. با این حال، امکان جذب به شیوه فیزیکی توسط شبکه سه بُعدی پلیمری سوکسینیک اسید-بتاسایکلودکسترین برای رنگزای آبی نیز همچون دو رنگزای دیگر وجود دارد.

۳-۶- ثباتهای عمومی رنگی

نتایج مربوط به ثباتهای عمومی رنگی نمونههای ابریشمی در جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن است که حضور بتاسایکلودکسترین بر جذب رنگزا از طریق ایجاد کمپلکس در هم جای، اتصالات هیدروژنی و همچنین حبس فیزیکی در شبکه سه بعدی پلیمر سوکسینیک اسید- بتاسایکلودکسترین (Poly SUA-BCD) به حفظ و پایداری مولکولهای رنگزاهای اسیدی به کار گرفته شده در برابر فرآیندهای شستشو و سایش کمک محسوسی نموده است. از سویی دیگر، در معرض نور قرار گرفتن یک کالای نساجی رنگی با خطر تخریب مولکول رنگزا و نهایتاً رنگ پریدگی کالا توسط نور به ویژه در ناحیه فرابنفش همراه است که امر مطلوبی محسوب

نمی گردد. مقاومت ماده رنگزا در برابر نور تحت تاثیر پارامترهای مختلفی نظیر: دما، رطوبت و میزان اکسیژن محیط است؛ چرا که اکسیژن تحت تاثیر نور به اکسیژن رادیکالی تبدیل شده و روند تخریب ماده رنگزا را تسریع میبخشد (۳۷). نتایج ثبات نوری نمونههای ابریشمی مذکور نشان میدهند که فرآیند اصلاح سطح با بتاسایکلودکسترین سبب بهبود چشمگیری در مقاومت نوری ابریشم رنگرزی



شده نشده است. با این حال، به نظر میرسد برای دستیابی به نتایج قابل اطمینان نیازمند به آزمایشات بیشتری است.

Samulas	Acid dyes	Light fastness	Wash fastness		Rubber fastness	
Samples			Staining	Color change	Dry	Wet
Untreated silk	Yellow 36	6	3-4	3	5	3
	Red 52	5	2-3	4	5	3-4
	Blue 26	5	4-5	5	5	4
Modified and dyed silk (with acid)	Yellow 36	5-6	3-4	4	5	3-4
	Red 52	5	2-3	4	5	4
	Blue 26	5	4-5	5	5	4
Modified and dyed silk (without acid)	Yellow 36	5	4	3	5	3-4
	Red 52	3	3-4	5	5	4-5
	Blue 26	3-4	4-5	5	5	4-5

جدول ۲: ثبات رنگی نمونههای ابریشمی. Table 2: The color fastness properties of the silk samples.

۴- نتیجهگیری

در این پژوهش، مکانیسم جذب رنگزای اسیدی بر روی ابریشم اصلاح شده با نانوساختار بتاسایکلودکسترین مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان می دهد که حضور نانوساختار بتاسایکلودکسترین به جذب رنگزای بیشتر از حمام رنگرزی در شرایط اسیدی کمک می کند بدون آنکه تاثیر منفی بر ثباتهای عمومی رنگی (شستشویی، نوری و سایشی) داشته باشد. نتایج آنالیزهای معتبر FTIR MRD و UV-visible امکان تشکیل کمپلکس در هم جای مابین ماده رنگزا و حفره غیرقطبی بتاسایکلودکسترین را تایید می کند. علاوه بر این، نوع ساختار ماده رنگزا شامل: وزن مولکولی، ابعاد طولی و عرضی، شکل هندسه فضایی و گروههای جانبی بر نحوه شکل گیری این کمپلکس بسیار موثرند. ارزیابیها نشان می دهند که مکانیسم جذب رنگزاهای اسیدی (با ساختارها و وزنهای مولکولی متفاوت) بر روی ابریشم اصلاح شده به هر دو شیوه فیزیکی (کمپلکس در هم جای و حبس فیزیکی در شبکه پلیمری سه بعدی) و شیمیایی (هیدروژنی و نمکی) امکانپذیر است. این در حالی است که حضور اسید در حمام رنگرزی نقش مهمی در جذب رنگزاهای

تعارض منافع هیچگونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است. **تشکر و قدردانی** نویسندگان از حمایتهای مادی و معنوی دانشگاه صنعتی امیرکبیر برای انجام این پژوهش تشکر و قدردانی مینمایند.

مراجع

- 1. Cooper EK. Silk worms and science: The story of silk. 1st. ed. New York: Harcourt, Brace & World; 1961.
- 2. Sadov FI, Korchagin MV, Matetsky A. Chemical technology of fibrous materials. Moscow: Mir; 1978.
- 3. Tomlinson FS. The dyeing of natural silk and R. J. Soc. Dye. Color. 1936; 52(10): 373-378. https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1936.tb01895.x.
- 4. Thomson A. The dyeing of natural silk. J. Soc. Dye. Color. 1928; 44 (7): 202-205. https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1928.tb01504.x.
- 5. Keyworth CM. Silk dyeing. J. Soc. Dye. Color. 1933; 49 (8): 245-250. https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1933.tb01765.x.
- 6. Shahidi SH, Wiener J, Ghoranneviss M. Surface modification methods for improving the dye ability of textile



fabrics. In: Gunay M. (Ed.) Eco-friendly textile dyeing and finishing. Rijeka: IntechOpen; 2013.

7. Bendak W, Raslan M. Pretreatment of Protein and Synthetic Fibers Prior to Dyeing. In: Hauser P. (Ed.) Textile dyeing. Rijeka: IntechOpen; 2013.

8. Salimpour Abkenar S, Malek RMA, Mazahgeri F. Salt-free dyeing isotherms of cotton fabric grafted with PPI dendrimers. Cellulose, 2015; 22 (1): 897-910. https://doi.org/10.1007/s10570-014-0534-6.

9. Liu L, Zhang S, Huang JY. Progress in modification of silk fibroin Fiber. Sci. China: Technol. Sci. 2019; 62 (6), 919-930. https://doi.org/ 10.1007/s11431-018-9508-3.

10. El Sayed SS, El Naggar AA, Ibrahim SM. Gamma irradiation induced surface modification of silk fabrics for antibacterial application. J. Part. Sci. Technol. 2017; 3 (2), 71-77. https://doi.org/10.22104/JPST.2017.2090.1074.

11. Szejtli J. Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry. Chem. Rev. 1998; 98 (5):1743–1753. https://doi.org/10.1021/cr970022c.

12. Vonica B. Vivod V. Cyclodextrins in textile finishing. In: Gunay M. (Ed.) Eco-friendly textile dyeing and finishing. Rijeka: IntechOpen; 2013.

13. Zare A. β -Cyclodextrin as dispersing agent in the dyeing of polyester-viscose fabrics. J. Color Sci. Technol. 2023; 16 (4): 281-292. https://dor.org/ 20.1001.1.17358779.1401.16.4.1.9.

14. Bezerra FM, Lis MJ, Firmino HB, Dias da Silva JG, Valle RCSC, Valle JAB, et al. The role of β -Cyclodextrin in the textile industry-Review. Molecules, 2020; 25 (16): 3624-3652. https://doi.org/ 10.3390/molecules25163624.

15. Martel B. Weltrowski M. Ruffin D. Morcellet M. Polycarboxylic acids as crosslinking agents for grafting cyclodextrins onto cotton and wool fabrics: Study of the process parameters. J. Appl. Poly. Sci. 2001; 83 (7): 1449–1456. https://doi.org/10.1002/app.2306.

16. Vonica B, Le Marechal A.M. Grafting of cotton with β-cyclodextrin via poly (carboxylic acid). J. Appl. Polym Sci. 2005; 96 (4):1323-1328. https://doi.org/10.1002/app.21442.

17. Yang CQ, Wang X. Infrared spectroscopy studies of the cyclic anhydride as the intermediate for the ester crosslinking of cotton cellulose by polycarboxylic acids. II. Comparison of different polycarboxylic acids. J. Polym. Sci. 1996; 34(8): 1573-1580. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518 (199606) 34:8<1573::AID-POLA22>3.0.CO;2-4.

18. Salimpour Abkenar S, Malek RMA. Modification of silk yarn with β -Cyclodextrin nanoparticles: Preparation, characterization, and natural dyeing properties. Starch, 2021; 73 (7-8): 200209 (1-15). https://doi.org/10.1002/star.202000209.

19. Salimpour Abkenar S, Malek RMA. A study on dye inclusion complex, adsorption, and kinetic of silk floss sheet modified with β -Cyclodextrin as a biodegradable adsorbent. Starch, 2022; 74 (9-10): 2200059 (1-12). https://doi.org/10.1002/star.202200059.

20. Rehan M. Mahmoud S. Mashaly H, Youssef B. β -Cyclodextrin assisted simultaneous preparation and dyeing acid dyes onto cotton fabric. React. Funct. Polym. 2020; 151 (104573): 1–28. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104573.

21. Feiz M, Salimpour Abkenar S. Improvement in wash fastness of dyed silk by after treatment with commercial syntan/metal salts. Prog. Color Color. Coat. 2008; 1 (1): 27-36. https://doi.org/10.30509/PCCC.2008.75705.

22. Teli MD. Advances in the dyeing and printing of silk. Sawston: Institute of Chemical Technology (ICT); 2015.

23. Dodziuk H. Cyclodextrins and their complexes: Chemistry, analytical methods, applications, 1th ed. Weinheim: Wiley-VCH Publishing; 2006.

24. Martel B, Morcellet M, Ruffin D, Ducoroy L, Weltrowski M. Finishing of polyester fabrics with cyclodextrins and polycarboxylic acids as crosslinking agents. J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2002; 44 (2): 443-446. https://doi.org/10.1023/A:1023080221850.

25. El Ghoul Y, Martel B, El Achari A, Campagne C, Razafimahefa L. Vroman I. Improved dye ability of polypropylene fabrics finished with β -cyclodextrin–citric acid polymer. Polym. J. 2010; 42 (10): 804-811. https://doi.org/10.1038/pj.2010.80.

26. Pavia GS, Lampman, DL, Kriz GM. Introduction to spectroscopy: A guide for students of organic chemistry (Saunders golden sunburst series). 2 nd. ed. Philadelphia: W.B. Saunders Company; 1987.

27. Bonini M, Rossi S. Karlsson G, Almgren M, Nostro P, Baglioni P. Self-assembly of β-cyclodextrin in water. Part 1: Cryo-TEM and dynamic and static light scattering. Langmuir, 2006; 22 (4): 1478- 1484. https://doi.org/10.1021/la052878f.

28. Rotich MK, Brown ME, Glass BD. Thermal studies on mixtures of amino salicylic acids with cyclodextrins. J. Therm. Anal. Calorim. 2003, 73 (2), 687-706. https://doi.org/ 10.1023/A: 1025454818939.

29. Bhat NV, Nadiger GS, Paralikar KM, Betrabet SM. Electron diffraction studies on Indian silk. J. Appl. Polym. 1980; 25 (4): 635-640. https://doi.org/10.1002/app.1980.070250410.

30. Bhat NV, Nadiger GS. Crystallinity in silk fibers: Partial acid hydrolysis and related studies. J. Appl. Polym. 1980;



Sci. 25 (5): 921-932. https://doi.org/10.1002/app.1980.070250518.

31. Abarca RL, Rodriguez FJ, Guarda A, Galotto MJ, Bruna JE. Characterization of beta-cyclodextrin inclusion complexes containing an essential oil component. Food Chem. 2016; 196 (1): 968-975. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.10.023.

32. Kelemen H, Hancu G, Gaz Florea SA, Nemes Nagi E, Papp LA. Characteriation of inclusion complexes between miconazole and different cyclodextrin derivatives. Acta Med. Marisiensis, 2018; 64 (2): 70-76. https://doi.org/10.2478/amma-2018-0012.

33. Sambasevam KP, Mohamad SH, Sarih NM, Smail NA. Synthesis and characterization of the inclusion complex of β -cyclodextrin and azomethine. Int. J. Mol. Sci. 2013; 14 (2): 3671-3682. https://doi.org/10.3390/ijms14023671.

34. Bezerra FM, Corte DSC, Plath A, Firmino HB, Lima MA, Lis M, et al. β-Cyclodextrin: Disperse yellow 211 complexes improve coloristic intensity of polyamide dyed knits. Tex. Res. J. 2022; 92 (13-14): 2194-2204. https://doi.org/10.1177/00405175211022624.

35. Shao Y, Martel B, Morcellet M, Weltrowski M. Interaction between beta-cyclodextrin water-soluble dyes. Can. Tex. J. 1996; 97: 53-58.

36. Kan CW. Influence of water hardness on acid dyeing with silk. Fibers Polym. 2008; 9 (3), 317-322. https://doi.org/10.1007/s12221-008-0051-z.

37. Ershov YA, Kirchevskii GE. Light stability of dyed fibers. Tex. Res. J. 1975; 45 (3); 187-199. https://doi.org/10.1177/004051757504500301.

ذ ونه مند