



بهبود رنگ پذیری خامه پشمی مصرفی در فرش دستباف با مشتق زیست‌سازگار کیتوسان: مطالعه خواص رنگرزی و ثبات رنگی با ماده رنگزای طبیعی اسپرک

لیلا مهرپرور^۱، سیامک صفاپور^{۲*}، موسی صادقی کیاخانی^۳، کمال‌الدین قرنچجگ^۴
۱- کارشناس ارشد فرش، دانشکده فرش، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۸۵-۴۵۶۷
۲- استادیار، دانشکده فرش، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۸۵-۴۵۶۷
۳- استادیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
۴- استاد، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
۵- قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
تاریخ دریافت: ۹۴/۵/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۰/۱۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۵/۶/۲۰

چکیده

در این مطالعه، خامه پشمی مصرفی در فرش دستباف با مشتق زیست‌سازگار کیتوسان، یعنی ترکیب کیتوسان-دندریمر پلی پروپیلن ایمین (CS-PPI) نسل دوم اصلاح شد و ویژگی‌های رنگرزی و ثبات رنگی آن با ماده رنگزای طبیعی اسپرک بررسی شد. اثر مقدار ترکیب CS-PPI، pH رنگرزی و غلظت ماده رنگزا بر روی قابلیت رنگرزی پشم مطالعه شد. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار ترکیب CS-PPI، قابلیت رنگرزی، غلظت اشباع ماده رنگزا و عمق رنگی بهبود یافت. مقدار رمق‌کنشی پشم اصلاح شده در pH خنثی نسبت به شرایط اسیدی به میزان قابل توجهی بهبود یافت، در حالی که تغییر محسوس در قابلیت رنگرزی پشم خام با تغییر در pH مشاهده نشد. قدرت رنگی (K/S) الباف رنگرزی شده به ترتیب: پشم اصلاح شده با CS-PPI > پشم دندانه شده با آلومینیم > پشم اصلاح نشده (خام) بود. اصلاح پشم تاثیر منفی بر ثبات‌های رنگی نداشت و حتی در برخی موارد باعث بهبود جزئی ثبات‌ها نیز گردید. به‌طور کلی نتایج نشان داد که می‌توان توسط اصلاح پشم با ترکیب زیست‌سازگار CS-PPI، دندانه و اسید را از فرآیند رنگرزی طبیعی اسپرک حذف نمود که از نظر زیست‌محیطی اهمیت زیادی دارد. واژه‌های کلیدی: خامه پشمی، فرش دستباف، ترکیب کیتوسان-دندریمر، رنگرزی، رنگزای طبیعی، اسپرک.

Improvement of Dyeability of Woolen Pile Used in hand-knotted Carpet Through Biocompatible Chitosan Derivative: Study on Dyeing and Fastness Properties using Weld natural dye

L. Mehrparvar¹, S. Safapour^{*1}, M. Sadeghi-Kiakhani², K. Gharanjig^{2,3}

¹ Faculty of Carpet, Tabriz Islamic Art University, P.O. Box: 51385-4567, Tabriz, Iran

² Department of Organic Colorants, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

³ Center of excellence for color science and technology, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

Received: 19-08-2015

Accepted: 04-01-2016

Available online: 10-09-2016

Abstract

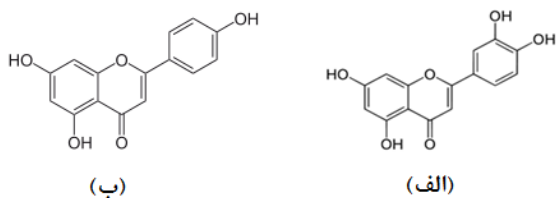
In this study, woolen pile used in hand-knotted carpet was modified through biocompatible chitosan derivative, namely, chitosan- polypropylene imine dendrimer (CS-PPI) hybrid, and then its dyeability and color fastness using weld natural dye were investigated. The impact of CS-PPI, dyeing pH and dye concentration on the dyeability of the substrates were then studied. According to the results, as the CS-PPI amount increased, the dyeability and color depth was considerably enhanced. In the case of modified wool, the amount of dye exhausted at pH 7 was markedly higher than that at pH 4 while no appreciable difference was observed for pristine wool dyeability with pH changes. Color strength (K/S) data were in the following order of the CS-PPI modified wool > Aluminium-mordanted wool > pristine wool. Modification of wool had no adverse impact on color fastness and even in some cases resulted in minor improvement in fastness properties. Overall, it was concluded that mordant and acid could be eliminated from natural dyeing through wool modification with biocompatible CS-PPI that is of great importance from ecological point of view. J. Color Sci. Tech. 10(2016), 89-96©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Woolen pile, Hand-knotted carpet, Chitosan-dendrimer hybrid, Dyeing, Natural dye, Weld.

۱- مقدمه

دانش فنی در روش‌های استخراج و رنگرزی، گران‌تر بودن رنگرزی طبیعی نسبت به رنگرزی شیمیایی، مشکلات قابل توجه زیست‌محیطی و تصفیه پساب ناشی از مصرف دندان‌های فلزی در رنگرزی، رمق‌کشی تعادلی و میزان جذب رنگ کم و نیاز به استفاده از مقادیر بسیار زیاد از ماده رنگزا اشاره کرد. به هر حال، با توجه به نیازهای موجود و لزوم جایگزینی مواد رنگزای طبیعی، دست کم در مواردی که نیاز مبرم به آنها احساس می‌شود، در سال‌های اخیر تحقیقات فراوانی در این زمینه به عمل آمده است [۴، ۱]. بیشتر تحقیقات مهم انجام شده در خصوص اصلاح ویژگی‌های الیاف با روش‌های مختلف با هدف افزایش قابلیت رنگرزی و جذب رنگ تعادلی و در نتیجه کاهش میزان مصرف ماده رنگزای طبیعی با روش‌های دوست‌دار محیط‌زیست از یک سو و از سوی دیگر امکان کاهش مصرف و یا حذف دندان‌های فلزی از فرآیند رنگرزی و جایگزینی آنها با مواد و روش‌های جدید می‌باشد [۲].

یکی از مواد رنگزای طبیعی که از حدود ۵۰۰۰ هزار سال پیش توسط رنگران مورد استفاده قرار گرفته است، ماده رنگزای اسپرک است که از گیاه *Reseda luteola L.* به دست می‌آید. این گیاه به دلیل فراوانی و توزیع گسترده جغرافیایی در سراسر جهان اعم از آمریکا، اروپا و آسیا بسیار شناخته شده می‌باشد و اهمیت زیادی دارد. این گیاه بومی ایران بوده و هر ساله می‌توان دو بار آن را کاشت و برداشت نمود [۵]. رنگ این گیاه سبز مایل به زرد بوده، دارای شاخه‌هایی باریک و بلند می‌باشد و بلندی گیاه به ۱ تا ۲ متر می‌رسد. شماره مرجع ماده رنگزای^۱ اسپرک (C.I. Natural yellow 2, C.I. 75580) می‌باشد [۵]. مهم‌ترین مواد رنگزای شناخته شده اسپرک، لوتولین^۲ و آپیزنین^۳ می‌باشد که ساختار شیمیایی آنها در شکل ۱ نشان داده شده است [۶]. تمامی قسمت‌های گیاه حاوی مواد رنگزا بوده و برای رنگرزی از کل گیاه استفاده می‌شود. همچنین مقدار مواد رنگزا در قسمت گل گیاه بسیار بیشتر از سایر قسمت‌ها می‌باشد [۱].



شکل ۱: ساختار شیمیایی الف (لوتولین و ب) آپیزنین [۶].

از مواد رنگزای طبیعی اسپرک در رنگرزی طبیعی به تنهایی و یا در ترکیب با مواد رنگزای شیمیایی و طبیعی دیگر به وفور استفاده می‌شود [۵]. با این وجود و به طور کلی رمق‌کشی و جذب رنگزای

پشم لیف پرمصرف و با اهمیت در صنعت فرش دستباف است که قابلیت رنگرزی با گروه‌های مختلف مواد رنگزای شیمیایی و طبیعی را دارد. در سال‌های اخیر در بسیاری از کشورها و صنایع مختلف، استفاده از مواد رنگزای شیمیایی به دلیل آگاهی از میزان آلاینده‌گی و تخریب محیط‌زیست، آزادسازی مواد سرطان‌زا و ایجاد آلرژی‌های پوستی و تنفسی محدود و یا ممنوع شده و مقرر شده است. مواد رنگزای طبیعی به سبب سازگاری با محیط‌زیست، زیست‌تخریب‌پذیر بودن، تجدیدپذیری، عدم ایجاد حساسیت در مصارف پوششی و تماس با بدن انسان به عنوان مناسب‌ترین جایگزین برای مواد رنگزای شیمیایی می‌باشند. استفاده از مواد رنگزای طبیعی در رنگرزی الیاف پشمی مصرفی در فرش دستباف قدمت طولانی دارد. رنگرزی پشم با مواد رنگزای طبیعی علاوه بر ایجاد جلوه‌های چشمی منحصر به فرد، ویژگی‌های مزاد دیگری نظیر خواص ضدباکتری، ضدبید و ضدبو بخشیده و امکان ایجاد شیده‌های مختلف رنگی با تغییر در شرایط رنگرزی وجود دارد [۴-۱].

معمولاً مواد رنگزای طبیعی، فاقد تمایل ذاتی^۱ برای جذب شدن بر روی الیاف هستند و در بیشتر موارد باید به همراه مواد کمکی تحت عنوان دندان‌های فلزی در رنگرزی استفاده شوند [۱]. مواد رنگزای طبیعی به دلیل تنوع گروه‌های عاملی موجود در ساختار مولکولی ماده رنگزا، قابلیت تشکیل کمپلکس با یون‌های فلزی نظیر آلومینیم، مس، آهن، کرم و قلع از طریق اتصال کوئوردینانس را دارند. این فلزات قابلیت اتصال با زنجیره پروتئین پشم را نیز دارند که موجب افزایش ثبات‌های رنگی می‌شوند. علاوه بر آن، اتصال یون‌های فلزی با مواد رنگزای طبیعی موجب تغییر فام در آنها می‌گردد [۲]. امروزه، افزایش دانش بشری در خصوص مزایا و همچنین تمایل به خرید منسوجات طبیعی و ایمن، سبب افزایش کاربرد این قبیل مواد رنگزا شده است [۳].

امروزه بازار جهانی فرش دستباف نیز علاقه‌مند به استفاده بیش از پیش مواد رنگزای گیاهی است که از جمله دلایل آن می‌توان جاذبه مواد رنگزای طبیعی به علت طبیعی بودن آنها در برابر مواد رنگزای مصنوعی، سالم و ایمن بودن مواد رنگزای طبیعی در زمان مصرف، استقبال بیشتر از محصولات مواد رنگزای طبیعی در بازار عرضه و تقاضا و جنبه اجتماعی و فرهنگی و ایجاد اشتغال در داخل کشور با مصرف مواد رنگزای طبیعی اشاره کرد.

مواد رنگزای طبیعی محدودیت‌هایی نیز دارند که برای نمونه می‌توان به مشکل بودن رنگ همانندی و دوباره تولید رنگ با این مواد رنگزا، عدم وجود روش استاندارد در رنگرزی طبیعی، فقدان

2- Color Index

3- Luteolin

4- Apigenin

1- Affinity

استفاده شد. برای این منظور، اثر عوامل تأثیرگذار نظیر مقدار ترکیب CS-PPI، pH حمام رنگرزی و غلظت ماده رنگزای اسپرک بر روی خصوصیات رنگرزی مورد بررسی قرار گرفت. قابلیت رنگرزی نمونه‌های رنگرزی شده در حضور دندان آلومینیم نیز با نمونه‌های اصلاح‌شده، مقایسه شد. به علاوه، خصوصیات ثبات رنگی نمونه‌های اصلاح‌شده با مقادیر مختلف ترکیب CS-PPI، مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

دندریمر پلی‌پروپیلن ایمین (PPI) نسل ۲ حاوی ۸ گروه آمین (وزن مولکولی ۷۷۰ گرم بر مول) از شرکت SYMO-Chem BV تهیه شد. کیتوسان (CS) (استخراج شده از پوسته خرچنگ، درجه استیل‌زدایی ۹۸.۵٪ و وزن مولکولی ۲۰۰ KDa) از شرکت کیتوتک خریداری شد. اسپرک (گل گیاه) از کارگاه‌های رنگرزی سنتی محلی تهیه، آسیاب و پودر گردید و مستقیماً برای رنگرزی استفاده شد. از نخ پشمی ۴ لای مصرفی در نخ پرز (خامه) فرش دستباف با نمره ۲۰۰ تکس استفاده شد. سایر مواد مورد استفاده از نوع آزمایشگاهی و با درجه خلوص بالا بودند. همچنین برای تهیه تمامی محلول‌ها و رنگرزی از آب مقطر استفاده گردید.

برای اندازه‌گیری مقادیر جذب محلول‌های رنگی از دستگاه طیف‌سنج عبوری CECIL 9200 دو پرتوی و بررسی خصوصیات رنگی کالاهای رنگرزی شده از دستگاه طیف‌سنج انعکاسی Color-Eye 7000A ساخت شرکت Gretage Macbeth استفاده شد.

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- سنتز ترکیب کیتوسان-دندریمر

۵ گرم کیتوسان (۱، شکل ۲) در محلول شامل ۸۰ میلی‌لیتر آب:متانل ۱:۱ (حجمی:حجمی) و ۱.۵ میلی‌لیتر اسید استیک حل شد و سپس ۰.۵ میلی‌لیتر اتیل اکریلات به محلول مذکور اضافه گردید. محلول به دست آمده در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ شبانه روز هم زده شد و سپس در ۸۰ میلی‌لیتر محلول استن اشباع شده با بی‌کربنات سدیم رسوب داده شد. سپس، رسوب به دست آمده صاف و جدا گردید. سپس در ۲۰ میلی‌لیتر آب اشباع شده با بی‌کربنات سدیم پراکنده گردید. مخلوط به دست آمده در مقابل ۴ لیتر آب دیالیز^۱ و سپس لیوفیلیز^۲ گردید تا N-کربوکسی اتیل کیتوسان اتیل استر (۲، شکل ۲) به دست آید. ترکیب به دست آمده به ۵۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکسید سدیم (۰.۲ مولار) اضافه شد، محلول به مدت دو ساعت هم زده شد و سپس به صورت فوق

اسپرک روی الیاف پشم نسبتاً کم بوده و بخش اعظمی (نصف تا دو سوم) از ماده رنگزا در رنگرزی توسط الیاف جذب نشده و به هدر می‌رود. در نتیجه در صورت نیاز برای دستیابی به عمق‌های رنگی سنگین، باید مقدار بسیار بیشتری از ماده رنگزا مصرف نمود که این خود باعث افزایش هزینه تمام شده رنگرزی می‌گردد.

تغییرات شیمیایی پشم اصلاحاتی را در رنگرزی به وجود آورده و تئوری‌های جدیدی در رنگرزی پشم مطرح نموده است [۷]. آمین‌دار کردن پشم، میزان جذب مواد رنگزای اسیدی، متال کمپلکس و راکتیو را افزایش می‌دهد. معمولاً هدف عمده در اصلاح شیمیایی الیاف، حفظ ساختار شیمیایی اصلی و خواص مربوط به آن است [۸]. امروزه از پلیمرهای طبیعی مانند کیتوسان، دندریمرها، مواد آمین‌دار و همچنین آنزیم‌ها برای اصلاح الیاف استفاده می‌شود. اصلاحات اخیر شیمیایی بر روی الیاف این امکان را بوجود می‌آورد تا با مقدار کمتر مواد شیمیایی و هدر رفتن کمتر رنگ و انرژی فرآیند رنگرزی انجام شود [۹]. یکی از بهترین راه‌کارها برای بهبود تمایل ذاتی کم اغلب مواد رنگزای طبیعی به الیاف پشم، اصلاح شیمیایی پشم به منظور افزایش برهم‌کنش ماده رنگزا-الیف می‌باشد. مواد شیمیایی مختلفی وجود دارند که می‌توان از آنها برای ایجاد بار مثبت در سطح الیاف پشم استفاده کرد. انتظار می‌رود افزایش بار مثبت موجب افزایش تمایل ذاتی مواد رنگزای طبیعی به الیاف گردد [۱۰]. از این رو معرفی مواد سازگار با محیط‌زیست برای کاهش مضرات و عوارض جانبی مواد شیمیایی مورد استفاده در رنگرزی از مواردی است که امروزه مورد توجه قرار گرفته و تحقیقات متعددی در این خصوص در حال انجام است. یکی از راهکارهای مناسب، اصلاح خواص الیاف با مواد طبیعی تجدیدپذیر و سازگار با محیط‌زیست می‌باشد [۱۱].

کیتوسان و مشتقات آن از مهم‌ترین ترکیبات زیست‌سازگار هستند که در سال‌های اخیر تحقیقات فراوانی در زمینه توسعه کاربردهای آنها در زمینه اصلاح و بهبود ویژگی‌های منسوجات مختلف گزارش شده است. اخیراً، ترکیب کیتوسان-دندریمر به عنوان یک پلیمر زیستی مطرح شده است و کاربردهای متنوعی در صنایع مختلف از جمله دارویی، پزشکی و تصفیه آب و پساب به عنوان جاذب دارد [۱۴-۱۲]. همچنین، این ترکیب به دلیل ساختار خاص آن دارای خواص ویژه‌ای است که سبب توسعه کاربرد آن برای افزایش خاصیت جذب رنگ الیاف کاهش میزان نمدی‌شدن پشم، ایجاد خاصیت ضد میکروبی در الیاف مختلف و بسیاری موارد دیگر شده است [۱۷-۱۴، ۱۲]. افزایش مکان‌های جذبی بر روی الیاف از طریق واکنش بین پلیمر طبیعی کیتوسان، دندریمر و یا ترکیب کیتوسان-دندریمر که دارای گروه‌های فعال فراوانی هستند، امکان‌پذیر است.

در این مطالعه، برای اولین بار از ترکیب کیتوسان-دندریمر پلی‌پروپیلن ایمین (CS-PPI) به منظور بهبود قابلیت رنگرزی ماده رنگزای طبیعی اسپرک بر روی نخ پشمی مصرفی در فرش دستباف

1- Dialyzed
2- Lyophilized

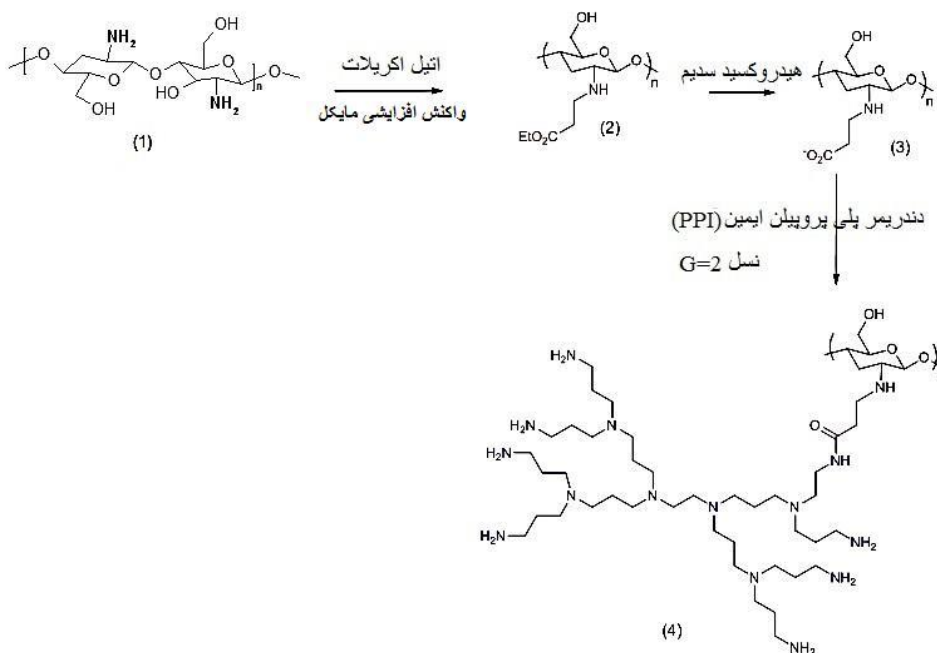
۳-۲-۲-۳- دندانه‌دادن نخ پشمی

از روش دندانه‌دهی پیش از رنگ‌رزی برای دندانه‌دهی نخ پشمی استفاده شد. ۱۰ درصد سولفات آلومینیم (نسبت به وزن پشم) به حمام دندانه‌دهی با L.R. ۱:۱۰۰ افزوده شد. دمای حمام طی ۳۰ دقیقه به جوش رسانده شد و به مدت ۶۰ دقیقه ادامه یافت. سپس، نخ پشمی آبکشی و در دمای محیط خشک شد و برای آزمون‌های رنگ‌رزی استفاده شد.

۴-۲-۲-۴- اصلاح الیاف پشم با ترکیب کیتوسان-دندریمر

غلظت‌های مختلف از ترکیب کیتوسان-دندریمر (۱-۱۳ درصد نسبت به وزن پشم) در محلول حاوی اسید استیک (۰.۴٪) تهیه شد. سپس دمای محلول همراه با هم‌زدن با دور ملایم تا 70°C افزایش یافت تا ترکیب کیتوسان-دندریمر به خوبی حل شود. سپس، اسید سیتریک (۰.۱ گرم) و سدیم هیپو فسفیت (۰.۱ گرم) به حمام‌ها افزوده شد، کالای پشمی (۲ گرم) داخل حمام‌ها قرار گرفت و به مدت ۶ ساعت، زمان داده شد تا فرآیند اتصال یا پیوند CS-PPI به پشم انجام شود.

1- Graft



شکل ۲: روش تهیه ترکیب کیتوسان-دندریمر [۱۲].

دیالیز و لیوفیلیز گردید و در نهایت پودر N-کربوکسی اتیل کیتوسان (۳، شکل ۲) با بازده کمی ۹۵ درصد به دست آمد. سپس N-کربوکسی اتیل کیتوسان (۱۰۰ میلی‌گرم) در ۴۰ میلی‌لیتر متانل پراکنده شد. به سوسپانسیون تهیه شده (۰.۵۴ میلی‌مول، ۰.۴۲ میلی‌لیتر) دندریمر پلی‌پروپیلن‌ایمین (PPI) نسل ۲ (دارای ۸ گروه آمین فعال) اضافه شد. مخلوط حاصل در دمای اتاق به مدت ۳ روز هم زده شد. مخلوط به دست آمده صاف شد و تحت خلأ در دمای محیط خشک گردید. محصول به دست آمده در سود ۰.۲ مولار در دمای محیط به مدت ۲ ساعت پراکنده شد، به مدت ۲ روز دیالیز شد و سپس لیوفیلیز گردید تا محصول دندریمر-کیتوسان (CS-PPI) با بازده حدود ۹۷٪ به دست آید (شکل ۲). برای اطلاعات بیشتر در خصوص نحوه تهیه ترکیب کیتوسان-دندریمر به مرجع [۱۲] مراجعه شود.

۲-۲-۲-۲- شستشوی الیاف پشمی

برای از بین بردن ناخالصی‌های موجود در پشم و در نهایت رسیدن به یک رنگ‌رزی یکنواخت، قبل از فرآیند رنگ‌رزی الیاف مورد شستشو قرار می‌گیرند. برای این منظور، ابتدا نخ پشمی در حمامی حاوی آلتران جی پی و هیدروکسید آمونیم (pH=۸-۹) به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 60°C شسته شد، سپس آبکشی و برای آزمون‌های اصلاح و رنگ‌رزی استفاده شد.

داده‌های رنگی ($D65 \ 10^\circ$) و ارزیابی نتایج در سیستم $CIE L^* a^* b^*$ بود. اختلاف رنگی نمونه‌ها (ΔE) با استفاده از رابطه ۲ محاسبه گردید. مقدار قدرت رنگی $(K/S)^\lambda$ هر نمونه رنگ‌گری شده نشان دهنده قابلیت رنگ‌گری آن نمونه می‌باشد. قدرت رنگی با استفاده از رابطه کیوبلکا-مانک (رابطه ۳) در بیشترین طول موج جذب ماده رنگزا (کمترین مقدار انعکاس) در محدوده طول موج مرئی ۷۰۰-۴۰۰ نانومتر محاسبه شد که در این رابطه K ضریب جذب، S ضریب انتشار هر نمونه می‌باشد.

$$\Delta E = (\Delta L^*2 + \Delta a^*2 + \Delta b^*2)^{1/2} \quad (2)$$

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3)$$

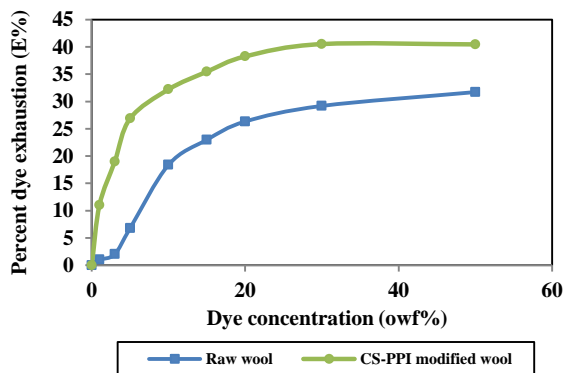
۲-۲-۸- اندازه‌گیری ثبات‌ها

ثبات شستشویی به روش استاندارد ISO 105 C06 C2S:1994 (E) اندازه‌گیری شد و با استفاده از معیار خاکستری (۵-۱، ۱-۵) بدترین و بهترین ثبات نوری (بهترین ثبات شستشویی) ارزیابی گردید. اندازه‌گیری ثبات نوری مطابق با استاندارد ISO 105 B02:1988 (E) با استفاده از لامپ زنون انجام شد و معیار آبی (۸-۱، ۱-۸) بدترین و بهترین ثبات نوری برای ارزیابی نمونه‌ها به کار رفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین غلظت اشباع مواد رنگزا بر روی الیاف

برای تعیین غلظت اشباع ماده رنگزای به کار رفته بر روی الیاف پشم، رنگ‌گری با غلظت‌های مختلف ماده رنگزا انجام شد که نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت ماده رنگزا، مقدار رمق‌کشی الیاف پشم خام و اصلاح‌شده افزایش می‌یابد که این افزایش برای پشم اصلاح‌شده به مقدار قابل ملاحظه‌ای بیشتر از پشم خام می‌باشد.



شکل ۳: منحنی غلظت اشباع رنگزای به کار رفته بر روی الیاف پشم (pH ۷).

نمونه‌های اصلاح شده پس از خارج شدن از محلول در داخل گرم‌خانه در دمای $70^\circ C$ به مدت ۵ دقیقه خشک شد و به مدت سه دقیقه در دمای $110^\circ C$ پخت شدند. سپس جهت زدودن مواد سطحی از روی کالا، نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه درون آب مقطر در دمای $50^\circ C$ قرار گرفتند و بعد از آن در دمای محیط خشک شدند. در نهایت نمونه‌های اصلاح شده برای آزمایشات رنگ‌گری استفاده شدند. لازم به ذکر است که پس از فرآیند مذکور ترکیب CS-PPI از طریق پیوند شیمیایی (کووالانسی) به زنجیرهای پلیمری لیف پشم پیوند خورده و اتصال می‌یابد که با آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوری^۱ به اثبات رسیده و حضور ذرات CS-PPI در سطح الیاف پشم اصلاح شده با آزمون SEM در مطالعات قبلی تایید شده است [۱۶].

۲-۲-۵- رنگ‌گری

نخ‌های پشمی (خام، دندانه داده شده و اصلاح‌شده) با ماده رنگزای طبیعی اسپرک رنگ‌گری شدند. رنگ‌گری در دو pH خنثی (۷) و اسیدی (۴) با ۴۰:۱ L.R انجام شد. بدین ترتیب که پودر ماده رنگزا با درصد‌های مختلف نسبت به وزن پشم به حمام رنگ‌گری اضافه شد. ماده رنگزا به مدت ۲۰ دقیقه در دمای $60-50^\circ C$ خیسانده شد. سپس نمونه‌های پشمی وارد حمام رنگ‌گری شد و در مدت ۲۵ دقیقه دما به نزدیک جوش ($90^\circ C$) رسانده شد و رنگ‌گری به مدت ۶۰ دقیقه در این دما ادامه یافت. سپس نمونه‌ها تخلیه، آبکشی و در دمای محیط خشک شدند.

۲-۲-۶- اندازه‌گیری جذب و محاسبه رمق‌کشی ماده رنگزا

برای محاسبه میزان رمق‌کشی (E%)، جذب محلول ماده رنگزا (قبل و بعد از رنگ‌گری) در بیشترین طول موج جذب ماده رنگزا (۳۹۰ nm) با استفاده از طیف‌سنج عبوری اندازه‌گیری شد. میزان رمق‌کشی با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد.

$$E\% = \frac{(A_0 - A_1)}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

که A_0 و A_1 به ترتیب مقادیر جذب محلول قبل و بعد از رنگ‌گری می‌باشند.

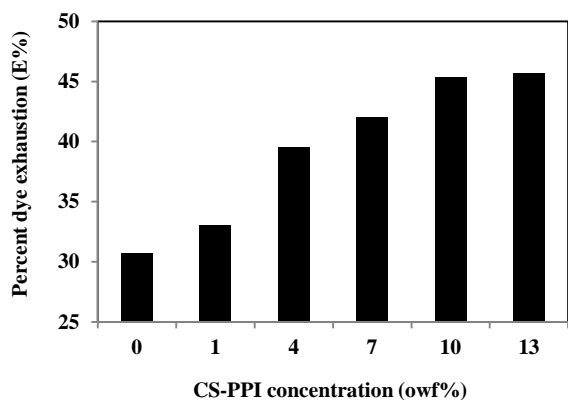
۲-۲-۷- اندازه‌گیری ویژگی‌های انعکاسی و رنگی

مشخصه‌های رنگی ($L^*, a^*, b^*, C^*, h^\circ$) و انعکاس (R) نمونه‌های رنگی توسط دستگاه طیف‌سنج انعکاسی در محدوده طول موج ۷۰۰-۴۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. شرایط مشاهده جهت محاسبه

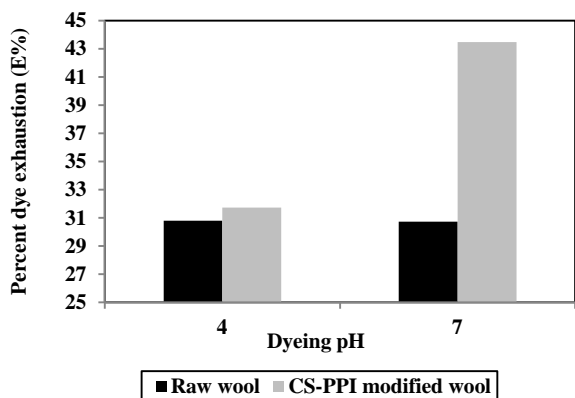
پیوند هیدروژنی در سطح پشم موجب می‌شود مقدار رمق‌کشی و ظرفیت جذب ماده رنگزا افزایش یافته و اسید متداول مصرفی از فرآیند رنگرزی حذف گردد و رنگرزی به صورت مطلوب در شرایط خنثی انجام شود که این یافته از نقطه نظر زیست‌محیطی بسیار حایز اهمیت می‌باشد.

۳-۴- ویژگی‌های رنگی الیاف رنگرزی شده

داده‌های رنگی برای نمونه‌های مختلف پشم در سیستم $L^*a^*b^*$ CIE گزارش شده است. L^* معرف روشنایی (در محدوده صفر تا صد به ترتیب معرف سیاه تا سفید) a^* در محدوده منفی به مثبت به ترتیب بیانگر تغییر رنگ از فام سبز به قرمز و b^* در محدوده منفی به مثبت به ترتیب معرف تغییر رنگ از فام آبی به زرد است. داده‌های رنگی برای پشم خام و اصلاح‌شده رنگرزی شده با ماده رنگزای اسپرک در جدول ۱ آورده شده است. مشاهده می‌شود که مقدار روشنایی پشم اصلاح‌شده به مقدار کمی نسبت به پشم خام کاهش یافته است که علت آن را می‌توان به قابلیت رنگرزی و جذب بیشتر ماده رنگزا توسط پشم اصلاح‌شده نسبت داد که از مقادیر قابلیت رنگرزی (K/S) نمونه‌ها مشهود است.



شکل ۴: تاثیر غلظت ترکیب کیتوسان- دندریمر بر مقدار رمق‌کشی ماده رنگزای اسپرک بر روی پشم (۳۰ درصد ماده رنگزا، pH = ۷).



شکل ۵: تاثیر pH بر روی رمق‌کشی پشم خام و اصلاح‌شده با CS-PPI (۱۰ درصد نسبت به وزن پشم) رنگرزی شده با ماده رنگزای اسپرک (۳۰ درصد ماده رنگزا نسبت به وزن پشم).

همچنین نتایج نشان می‌دهد که پشم اصلاح‌شده در مقایسه با پشم خام در غلظت‌های کمتری از ماده رنگزا به اشباع می‌رسد. افزایش در قابلیت رنگرزی و کمتر شدن غلظت اشباع رنگ بر روی پشم اصلاح‌شده را می‌توان به افزایش برهم‌کنش مولکول‌های ماده رنگزا با گروه‌های آمین فراوان که در اثر اتصال ترکیب کیتوسان-دندریمر بر روی پشم ایجاد شده است، نسبت داد [۱۴، ۱۵].

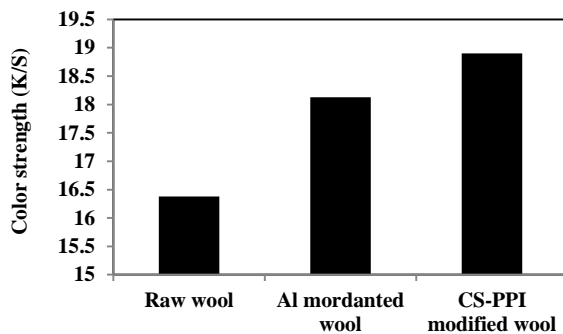
۳-۲- اثر غلظت کیتوسان- دندریمر

در شکل ۴ مقدار رمق‌کشی ماده رنگزای اسپرک بر حسب غلظت CS-PPI نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت کیتوسان-دندریمر بر روی پشم، مقدار رمق‌کشی در مقایسه با پشم خام افزایش پیدا می‌کند و بیشترین مقدار رمق‌کشی با غلظت ۱۰٪ ترکیب کیتوسان-دندریمر حاصل می‌شود. افزایش در مقدار رمق‌کشی کالاهای اصلاح شده را می‌توان به حضور گروه‌های آمین بیشتر به واسطه حضور ترکیب کیتوسان-دندریمر بر روی پشم نسبت داد که سبب افزایش برهم‌کنش با مولکول‌های ماده رنگزا و جذب آن در مقایسه با پشم خام شده است [۱۴، ۱۵].

۳-۳- اثر pH

در رنگرزی pH یکی از عوامل موثر در تعیین برهم‌کنش بین رنگزا و الیاف و مقدار جذب ماده رنگزا می‌باشد. از یک سو بر نقطه ایزوالکتریک و تعادل بارهای مثبت و منفی زنجیر پروتئینی پشم تاثیر گذاشته و از سوی دیگر باعث تغییر در بار مولکولی ماده رنگزا و انحلال‌پذیری آن می‌گردد [۱]. در رنگرزی الیاف پروتئینی نظیر پشم و ابریشم با مواد رنگزای طبیعی برای افزایش رمق‌کشی و جذب ماده رنگزا معمولاً از محیط اسیدی ضعیف (اسید استیک یا فرمیک) استفاده می‌شود. در شکل ۵، مقدار رمق‌کشی در حالت تعادل برای پشم خام و اصلاح‌شده در دو pH خنثی (۷) و اسیدی (۴) نشان داده شده است. مطابق نتایج، تغییر چندانی در مقدار رمق‌کشی پشم خام در شرایط خنثی و اسیدی مشاهده نمی‌شود، در حالی که رمق‌کشی پشم اصلاح شده در شرایط خنثی نسبت به اسیدی به میزان محسوسی بیشتر می‌باشد. به بیان دیگر می‌توان فرآیند رنگرزی را بدون حضور اسید در pH خنثی با قابلیت رنگرزی بهتری انجام داد. دلیل این امر را می‌توان به برهم‌کنش بیشتر ماده رنگزا به واسطه حضور گروه‌های آمین فعال بر روی پشم اصلاح‌شده نسبت داد [۱۴، ۱۵]. به نظر می‌رسد برهم‌کنش بین مولکول‌های ماده رنگزا و پشم اصلاح شده بیشتر به واسطه امکان تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های آمین با ساختار مولکولی ماده رنگزا می‌باشد تا نیروهای یونی، چرا که با کاهش pH و یونیزه شدن گروه‌های آمین و کاهش امکان تشکیل پیوند هیدروژنی این گروه‌ها با مولکول ماده رنگزا، مقدار رمق‌کشی نیز کاهش می‌یابد. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که افزایش تعداد گروه‌های عاملی (آمین) با قابلیت تشکیل

و در برخی موارد حتی ثبات‌ها به میزان جزئی بهبود می‌یابند که دلیل آن را می‌توان به افزایش برهم‌کنش و تقویت پیوندهای تشکیل شده بین گروه‌های آمین فعال موجود در زنجیر پروتئینی پشم و ماده رنگزا نسبت داد. به طور کلی، ثبات‌های رنگی یک کالای رنگرزی شده به کالا، ماده رنگزا و شرایط محیطی بستگی دارد. اصلاح پشم با ترکیب زیست‌سازگار کیتوسان-دندریمر، علاوه بر تغییر در خصوصیات فیزیکی پشم [۱۶، ۱۴] موجب می‌گردد در رنگرزی با ماده رنگزای اسپرک به عمق‌های رنگی بالاتری رسید و در عین حال ویژگی‌های ثباتی ماده رنگزا را حفظ نمود.



شکل ۶: قابلیت رنگرزی پشم خام، دندانه‌شده با آلومینیم (۱۰٪ نسبت به وزن پشم) و اصلاح‌شده با CS-PPI (۱۰ درصد نسبت به وزن پشم) رنگرزی شده با ماده رنگزای اسپرک (۳۰ درصد ماده رنگزا نسبت به وزن پشم، pH=۷).

همچنین اصلاح پشم با ترکیب کیتوسان دندریمر موجب افزایش جزئی درجه قرمزی (افزایش a^*) و کاهش جزئی درجه زردی (کاهش b^*) پشم رنگرزی شده می‌شود که این تغییرات جزئی بسته غلظت ترکیب کیتوسان-دندریمر متفاوت می‌باشد. تفاوت جزئی در مقادیر رنگی پشم اصلاح‌شده در مقایسه با پشم خام بیان می‌کند که با اصلاح پشم با ترکیب کیتوسان-دندریمر تغییر قابل توجهی در رنگ به دست آمده حاصل نمی‌شود و فام حاصله زرد می‌باشد. مقادیر قابلیت رنگرزی (K/S) پشم خام، اصلاح شده و دندانه داده شده رنگرزی شده با ماده رنگزای اسپرک در شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهند که نمونه‌های اصلاح شده و دندانه‌دار شده مقدار K/S بالاتری در مقایسه با نمونه خام دارند. به علاوه، قابلیت رنگرزی پشم اصلاح‌شده نسبت به پشم دندانه‌دار شده با آلومینیم به مقدار کمی بیشتر است. نتایج نشان می‌دهد که در رنگرزی پشم با ماده رنگزای اسپرک، می‌توان دندانه آلومینیم و اسید را از رنگرزی حذف نمود و با اصلاح پشم با ترکیب کیتوسان-دندریمر به قابلیت رنگرزی قابل قبولی دست یافت.

۳-۵- خصوصیات ثباتی کالاهای رنگرزی شده

مقادیر ثبات رنگی کالاهای رنگرزی شده در جدول ۲ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که اصلاح پشم با غلظت‌های مختلف کیتوسان-دندریمر تاثیر منفی بر ثبات‌های شستشویی و نوری نداشته

جدول ۱: داده‌های رنگی پشم خام و اصلاح شده رنگرزی شده با ماده رنگزای طبیعی اسپرک (۳۰ درصد نسبت به وزن کالا).

K/S	ΔE	h°	C^*	b^*	a^*	L^*	CS-PPI%	
							کالا	(نسبت به وزن پشم)
۱۶,۳۸	-	۹۵,۲۰	۳۸,۰۸	۳۷,۹۰	-۳,۴۵	۷۴,۳۰	-	پشم خام
۱۶,۶۸	۶,۲۶	۹۰,۳۴	۳۲,۷۹	۳۲,۷۹	-۰,۲۰	۷۲,۷۳	۱	
۱۷,۳۳	۵,۹۳	۹۰,۵۳	۳۲,۹۷	۳۲,۹۷	-۰,۳۰	۷۳,۳۲	۴	
۱۷,۵۳	۵,۷۲	۹۱,۵۳	۳۳,۲۰	۳۳,۱۰	-۰,۸۹	۷۲,۵۴	۷	پشم اصلاح‌شده
۱۸,۹۰	۴,۱۶	۹۲,۷۲	۳۵,۳۸	۳۵,۳۰	-۱,۶۸	۷۱,۵۸	۱۰	
۱۸,۷۹	۶,۲۵	۹۱,۳۵	۳۲,۶۳	۳۲,۶۲	-۰,۷۷	۷۲,۲۹	۱۳	

جدول ۲: ثبات شستشویی و نوری رنگزای اسپرک روی نمونه های پشمی.

ثبات نوری	ثبات شستشویی			CS-PPI% (نسبت به وزن پشم)	کالا
	لکه‌گذاری روی پنبه	لکه‌گذاری روی پشم	تغییر رنگ		
۵-۶	۴-۵	۳-۴	۴-۵	-	پشم خام
۶	۴-۵	۴	۴-۵	۱	
۶	۴	۴	۴-۵	۴	
۷	۴	۴-۵	۴-۵	۷	پشم اصلاح‌شده
۷	۴	۴-۵	۴-۵	۱۰	
۷	۴	۴-۵	۴-۵	۱۳	

استفاده کرد، به طوری که با انجام این اصلاح سازگار با محیط زیست می توان مصرف دندان فلزی و اسید متداول در رنگرزی طبیعی را از فرآیند رنگرزی پشم حذف کرد و همچنین مقدار ماده رنگرزی مصرفی و ماده رنگرزی جذب نشده و باقی مانده در پساب را کاهش داد که از نظر زیست محیطی بسیار حائز اهمیت می باشد.

تشکر و قدردانی

این مقاله مستخرج از پایان نامه کارشناسی ارشد فرش (گرایش مواد اولیه و رنگرزی) در دانشگاه هنر اسلامی تبریز می باشد. بدین وسیله، از تمامی حمایت های مادی و معنوی دانشگاه هنر اسلامی تبریز و موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش تهران در طول انجام این پژوهش صمیمانه تشکر و قدردانی می گردد.

۴- نتیجه گیری

پلیمر طبیعی و سازگار با محیط زیست کیتوسان-دندریمر برای اصلاح و بهبود قابلیت رنگرزی الیاف پشم با ماده رنگرزی طبیعی اسپرک استفاده شد. نتایج این تحقیق نشان داد که با اصلاح پشم با ترکیب کیتوسان-دندریمر قابلیت رنگرزی پشم با ماده رنگرزی طبیعی اسپرک به مقدار قابل قبولی بهبود می یابد و رنگ حاصله تقریباً بدون تغییر باقی می ماند. نتایج به دست آمده از خصوصیات ثبات های رنگی کالای رنگرزی شده نشان داد که پشم اصلاح شده با ترکیب کیتوسان-دندریمر علاوه بر داشتن قابلیت رنگرزی بیشتر، ثبات های قابل قبولی در مقایسه با پشم خام دارد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان می دهد که می توان از ترکیب کیتوسان-دندریمر به عنوان عامل زیست تخریب پذیر، زیست سازگار و بهبود دهنده قابلیت رنگرزی پشم

۵- مراجع

1. S. Eshaghloo-Galougahi, S. Safapour, M. Sadeghi-Kiakhani, S. H. Seyed-Saadati, Optimization of ultrasonic-assisted extraction process of hawthorn fruit natural dye *J. Color Sci. Tech.* 9(2016), 313-320.
2. M. B. Kasiri, S. Safapour, Natural dyes and antimicrobials for textiles, in: E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, D. Robert, (Eds.), Green materials for energy, products and depollution, 6th Chapter, Springer Science+Business Media, Dordrecht, 2013.
3. M. B. Kasiri, S. Safapour, Exploring and exploiting plants extracts as the natural dyes/antimicrobials in textiles processing. *Prog. Color, Colorants Coat.* 8(2015), 87-114.
4. A. R. Fakhari, S. Baghipour, Extraction of a food colorant from red beet and evaluation of its stability. *J. Color Sci. Tech.* 3(2010), 243-250.
5. M. Mirjalili, K. Nazarpour, L. Karimi, Eco-friendly dyeing of wool using natural dye from weld as co-partner with synthetic dye. *J. Cleaner Prod.* 19(9-10)(2011), 1045-1051.
6. D. Cristea, I. Bareau, G. Vilarem, Identification and quantitative HPLC analysis of the main flavonoids present in weld (*Reseda luteola* L.). *Dyes Pigm.* 57 (2003), 267-272.
7. H. F. Mansour, Environment and energy efficient dyeing of woollen fabric with sticta coronate. *Clean Technol. Environ. Policy*, 12 (2010), 571-578.
8. N. Arivithamani, S. A. Mary, M. S. Kumar, V. R. Giri Dev, Keratin hydrolysate as an exhausting agent in textile reactive dyeing process. *Clean Technol. Environ. Policy.* 16(2014), 1207-1215.
9. D. Jovic, S. Vilchez, T. Topalovic, A. Navarro, P. Jovancic, M. Rosa Julia, P. Erra, Chitosan/acid dye interactions in wool dyeing system. *Carbohydr. Polym.* 60(2005), 51-59.
10. V. R. Giri Dev, J. Venugopal, S. Sudha, G. Deepik, S. Ramakrishna, Dyeing and antimicrobial characteristics of chitosan treated wool fabrics with henna dye. *Carbohydr. Polym.* 75 (2009), 646-650.
11. M. B. Kasiri, S. Safapour, Natural dyes and antimicrobials for green treatments of textiles. *Environ. Chem. Lett.* 12 (2014), 1-13.
12. M. Sadeghi-Kiakhani, M. Arami, K. Gharanjig, Dye removal from colored textile wastewater using chitosan-PPI dendrimer composite as a biopolymer: optimization, kinetic and isotherm studies. *J. Appl. Polym. Sci.* 127 (2013) 2607-2619.
13. H. Sashiwa, S. Aiba, Chemically modified chitin and chitosan as biomaterials. *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004), 887-908.
14. M. Sadeghi-Kiakhani, S. Safapour, Eco-friendly dyeing of treated wool fabrics with reactive dyes using chitosanpoly (propylene imine) dendrimer hybrid. *Clean Technol. Environ. Policy*, 17(2015), 1019-1027.
15. M. Sadeghi-Kiakhani, K. Gharanjig, M. Arami, Grafting of prepared chitosan-poly(propylene) imines dendrimer hybrid as a biopolymer onto cotton and its antimicrobial property. *J. Ind. Eng. Chem.* 28(2015), 78-85.
16. M. Sadeghi-Kiakhani, M. Arami, K. Gharanjig, Application of a biopolymer chitosan-poly (propylene) imines dendrimer hybrid as an antimicrobial agent on the wool. *Iran. Polym. J.* 22 (2013), 931-940.
17. M. Sadeghi-Kiakhani, S. Safapour, Salt-free reactive dyeing of the cotton fabric modified with chitosan-poly(propylene imine) dendrimer hybrid. *Fibers Polym.* 16(5)(2015), 1078-1081.