

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

Samera Salimpour Abkenar^{*1}, Reza Mohammad Ali Malek², Negar Daei Chini²

1- Research Group of Traditional Arts, Research Institute of Cultural Heritage and Tourism (RICHT), P. O. Box: 1343711167, Tehran, Iran.

2- Department of Textile Engineering, Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 158754413, Tehran, Iran.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 10-01-2024

Accepted: 06-03-2024

Available online: 06-05-2024

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.18.1.4.6

Keywords:

β -Cyclodextrin nanostructure

Silk

Inclusion complex

Acid dyes

ABSTRACT

This research modified the degummed silk yarn 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 rub) of the modified silk samples, so the color fastness of most samples remained unchanged or did not show a noticeable decrease.

*Corresponding author: * s.salimpour@richt.ir





سازوکار جذب رنگزاهای اسیدی بر روی نخ ابریشمی اصلاح شده با نانوساختار بتاسایکلودکسترین

سامرا سلیم پور آبکنار^{۱*}، رضا محمدعلی مالک^۲، نگار دائی چینی^۲

۱- استادیار، گروه پژوهشی هنرهای سنتی، پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری، تهران، ایران. صندوق پستی: ۱۱۱۶۷-۱۳۴۳۷

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران. صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۳- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران. صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

چکیده

در این پژوهش، نخ ابریشمی صمغ‌گیری شده با نانوساختار بتاسایکلودکسترین (β -CD) توسط اتصال دهنده دو عامله سوکسینیک‌اسید (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) رنگریزی شدند. برای ارزیابی فرایند اصلاح سطح و تشکیل کمپلکس در هم جای از آنالیزهای شناخته شده فرورسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، بازتاب کلی ضعیف شده- فرورسرخ تبدیل فوریه (ATR-FTIR)، میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی مرئی فرابنفش (UV-Visible) استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد که حضور بتاسایکلودکسترین به بهبود جذب رنگزاهای کمک قابل توجهی نموده است و نقش اسید نیز بر سازوکار جذب ماده رنگزا بسیار موثر است. بهبود جذب رنگزا می‌تواند مربوط به اتصالات شیمیایی (یونی و هیدروژنی) و فیزیکی (تشکیل کمپلکس در هم جای و حبس فیزیکی در شبکه پلیمری سه‌بعدی) باشد. به علاوه، حضور بتاسایکلودکسترین نیز بر روی ثبات‌های عمومی رنگی (شستشویی، نوری و سایشی) تاثیر منفی نداشته است، بنابراین، ثبات‌های رنگی اغلب نمونه‌ها بدون تغییر باقی‌مانده و یا کاهش را نشان نمی‌دهند.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۲۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۲/۱۶

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۳/۲/۱۷

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.18.1.4.6

واژه‌های کلیدی:

نانوساختار بتاسایکلودکسترین

ابریشم

کمپلکس در هم جای

رنگزاهای اسیدی



۱- مقدمه

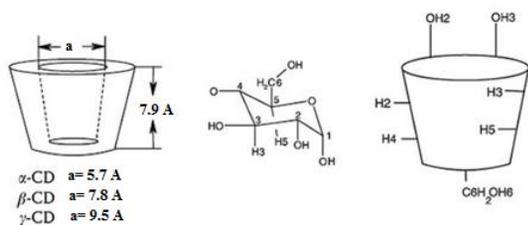
ابریشم^۱ به دلیل درخشندگی ذاتی، زبردست نرم، پوشش راحت، آویزش مطلوب، رطوبت بازیافتی مناسب، استحکام بالا و زیست‌سازگاری به «ملکه الیاف»^۲ مشهور است. ساختار ابریشم از دو بخش پروتئینی با نام‌های سرپسین^۳ و فیبروئین^۴ تشکیل شده است. این پروتئین‌ها نیز حاوی آمینواسیدهایی با گروه‌های عاملی نظیر: کربوکسیل، هیدروکسیل و آمین‌ها هستند که توانایی واکنش با گروه‌های شیمیایی مختلف را از طریق یونیزه شدن در محیط‌هایی با pH مشخص دارند (۲، ۱). از سویی دیگر، به دلیل طبیعت آبدوست، ماهیت آمفوتریک^۵ و امکان بالا در برقراری پیوندهای هیدروژنی و الکتروستاتیکی، امکان رنگ‌پذیری این لیف با دسته‌های رنگی مختلفی همچون اسیدی، متال کمپلکس، بازیگ و راکتیو وجود دارد. با این وجود، نکته مهم در فرایند رنگرزی الیاف نساجی، کسب دوام و ثبات رنگی مطلوب در برابر عوامل خارجی همانند شستشو، نور، سایش، تعریق و همچنین کمترین میزان آلاینده‌گی محیط‌زیست است (۴، ۳). به دلیل وجود ساختار منظم و آرایش یافته در بخش فیبروئین ابریشم، هنگام رنگرزی این لیف با رنگزاهای اسیدی استفاده از کاهش‌دهنده‌های سرعت جذب رنگزا برای دستیابی به یک رنگرزی یکنواخت ضروری است. اگر چه سرعت جذب رنگزاهای اسیدی بر روی ابریشم بالاست؛ با این وجود، ثبات رنگزاهای اسیدی بر روی ابریشم نسبت به پشم کمتر است که عموماً این ضعف را از طریق عمل کردن کالای ابریشمی رنگرزی شده با مواد تثبیت‌کننده کاتیونی برطرف می‌کنند (۵).

با پیشرفت علم و ورود نانوفناوری به رشته‌های مختلف از جمله صنعت نساجی، روش 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^۷، گرافت کردن^۸، عامل‌دار کردن^۹ و اتصال نانو مواد^{۱۰} (کیتوسان^{۱۱}، درخت‌سان‌ها^{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 بازده و کسب ویژگی‌های چندکاره^{۱۵} تمرکز بیشتری شده است (۹، ۱۰).

سایکلودکسترین‌ها، یکی از نانوساختارهای متداول در فرایند اصلاح سطح کالاهای نساجی به‌ویژه الیاف طبیعی پروتئینی هستند. آنها ساختارهای مخروطی شکل ناقص، غیرسمی و زیست‌تخریب‌پذیرند 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^{۱۶} متشکل از ۶، ۷ و ۸ واحد گلوکوزی با پیوندهای α -۱ و β -۴-گلوکوپیرانوزی^{۱۷} هستند که به ترتیب آلفا سایکلودکسترین (α -CD)، بتا سایکلودکسترین (β -CD) و گاما سایکلودکسترین (γ -CD) نامیده می‌شوند (شکل ۱). از ویژگی‌های بارز سایکلودکسترین‌ها می‌توان به قابلیت ایجاد کمپلکس در هم جای^{۱۸} اشاره نمود؛ بدین مفهوم که ترکیبات آلی یا معدنی غیرقطبی امکان حبس در حفره درون مولکولی سایکلودکسترین‌ها را در قالب مولکول میهمان^{۱۹} دارند. فاکتور اساسی برای اینکه یک مولکول میهمان (نظیر: داروها، رنگزاهای، 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 (۱۳-۱۱).

بتاسایکلودکسترین‌ها، علی‌رغم حلالیت کمتر نسبت به دو ساختار دیگر به دلیل عواملی همچون فرایند تولید آسان، در دسترس بودن، ایجاد حساسیت کمتر و قیمت مناسب بیشترین کاربرد را دارند. آنها می‌توانند در فرایندهای رنگرزی (به منظور بهبود جذب رنگزا و افزایش قدرت رنگی)، اصلاح سطح، شستشو، صاف کردن، رسیدگی الیاف و تکمیل ضد میکروبی مورد استفاده قرار گیرند.



شکل ۱: طرح‌واره ساختار سایکلودکسترین‌ها (۱۴).

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

- 15- Multifunctional
- 16- Cyclic oligosaccharides
- 17- Glucopyranose
- 18- Inclusion complex
- 19- Guest molecules

- 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

یافته است و معایب مربوط به حضور دندانه‌های فلزی و تانیک‌اسید نیز مشاهده نمی‌شود.

در مطالعه‌ای دیگر که مجدداً توسط محققین نامبرده شده منتشر شده (۱۹) عوامل کمپلکس در هم جای، سرعت و سازوکار 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 جذب بسیار موثر است؛ به نحوی که، در pH اسیدی رنگزاهای دیسپرس و اسیدی و در pH قلیایی رنگزای بازیگ بیشترین قابلیت جذب از پس‌آب رنگی توسط بستر ابریشمی اصلاح شده را دارا است.

در پژوهشی که از سوی ریحان^۸ و همکارانش در سال ۲۰۲۰ میلادی منتشر شده است (۲۰) ابتدا پارچه پنبه‌ای با نانوساختار بتاسایکلودکسترین در حضور سیتریک اسید اصلاح شده است. در گام بعدی، بر اثر فرایند نفلت‌دار کردن، کمپلکس در هم جای مابین مولکول‌های نفلت (به‌عنوان میهمان) و حفره درون مولکولی بتاسایکلودکسترین (به‌عنوان میزبان) شکل می‌گیرد. سپس، کالای پنبه‌ای در حمام حاوی نمک دی‌آزونیوم تحت فرایند رنگرزی اسیدی قرار می‌گیرد. نتایج این پژوهش نشان می‌دهند که ثبات‌های عمومی رنگی نمونه‌ها بسیار رضایت‌بخش هستند.

با توجه به تحقیقات انجام شده تاکنون پژوهشی پیرامون ارزیابی سازوکار جذب رنگزای اسیدی توسط بتاسایکلودکسترین و نحوه تشکیل کمپلکس در هم جای منتشر نشده است. بر این اساس، هدف پژوهش پیش رو مطالعه سازوکار جذب این رنگزاهای بر روی ابریشم اصلاح شده با نانوساختار بتاسایکلودکسترین است. بدین منظور، ابتدا بتاسایکلودکسترین بر روی نخ ابریشمی به کمک سوکسینیک‌اسید 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 می‌شوند. نهایتاً، سازوکار جذب رنگزاهای اسیدی، میزان جذب، مشخصه‌های رنگی و ثبات‌های عمومی (شستشویی، نوری و سایشی) توسط آنالیزهای شناخته شده و معتبر مورد مطالعه و ارزیابی قرار می‌گیرند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و روش‌ها

نخ ابریشم دولا با نمه ۶۳ دنیر از کارخانه ابریشم گیلان تهیه شده است. بتاسایکلودکسترین (C₄₂H₇₀O₃₅)، سوکسینیک‌اسید (C₄H₆O₄) از شرکت سیکما آلدریج^۱ و سدیم هیپوفسفات (NaPO₂H₂)، سدیم هیدروکسید (NaOH) و سولفوریک‌اسید (H₂SO₄) از شرکت مرک^۲ آلمان خریداری شده‌اند. رنگزاهای اسیدی زرد ۳۶ (AY36)

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 با استفاده از ترکیبات اتصال‌دهنده عرضی^۱ همانند پلی‌کربوکسیلیک اسیدها^۲ از طریق یک واکنش استری شدن^۳ مابین الیاف طبیعی و بتاسایکلودکسترین برقرار می‌شود. سیتریک اسید^۴ به‌عنوان یک ترکیب غیرسمی و دوست‌دار محیط‌زیست در اغلب پژوهش‌ها برای واکنش استری شدن مذکور پیشنهاد شده است. با این وجود، نتایج نشان می‌دهند که پارامترهای شاخص سفیدی، استحکام و ازدیاد طول الیاف طبیعی همچون ابریشم در فرایند اصلاح سطح با سیتریک‌اسید به طور محسوسی کاهش می‌یابند. این در حالی است که استشمام بوی نامطبوعی بر روی کالا نیز گزارش شده است (۱۶، ۱۵).

براساس دلایل ذکر شده، استفاده از کربوکسیلیک اسیدهای دوعامله (نظیر: سوکسینیک‌اسید^۵، گلوٹاریک‌اسید^۶، مالئیک‌اسید^۷ و غیره) به عنوان اتصال‌دهنده در فرایند اصلاح سطح می‌تواند مورد توجه قرار گیرد. در میان کربوکسیلیک اسیدهای دو عامله، سوکسینیک‌اسید (SUA) هنگامی که به الیاف طبیعی متصل می‌شود از فعالیت و مقاومت بالایی در برابر آبکافت شدن برخوردار است. علاوه بر این، الیاف عمل شده با این اتصال‌دهنده دارای مقاومتی بالا در برابر نیروی پارگی، بدون ایجاد بوی نامطبوع و زردشدگی هستند (۱۷).

مطالعات (۱۴) نشان می‌دهند که به کارگیری نانوساختار بتاسایکلودکسترین در یک فرایند 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 زیر اشاره نمود:

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

- 1- Crosslinking agents
- 2- Polycarboxylic acids
- 3- Esterification
- 4- Citric acid
- 5- Succinic acid
- 6- Glutaric acid
- 7- Maleic acid

سوکسینیک‌اسید (SUA) و در حضور کاتالیزور سدیم هیپوفسفیت (SHP) انجام شد. ابتدا نخ ابریشمی (۵ گرمی) در حمامی حاوی بتاسایکلودکسترین (۵ گرم بر لیتر)، سوکسینیک‌اسید (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 100 ± 2 درصد پد شدند. فرایند 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.

- 1- Sigma Aldrich
- 2- Merck
- 3- Longitudinal
- 4- Transversal
- 5- Avogadro software

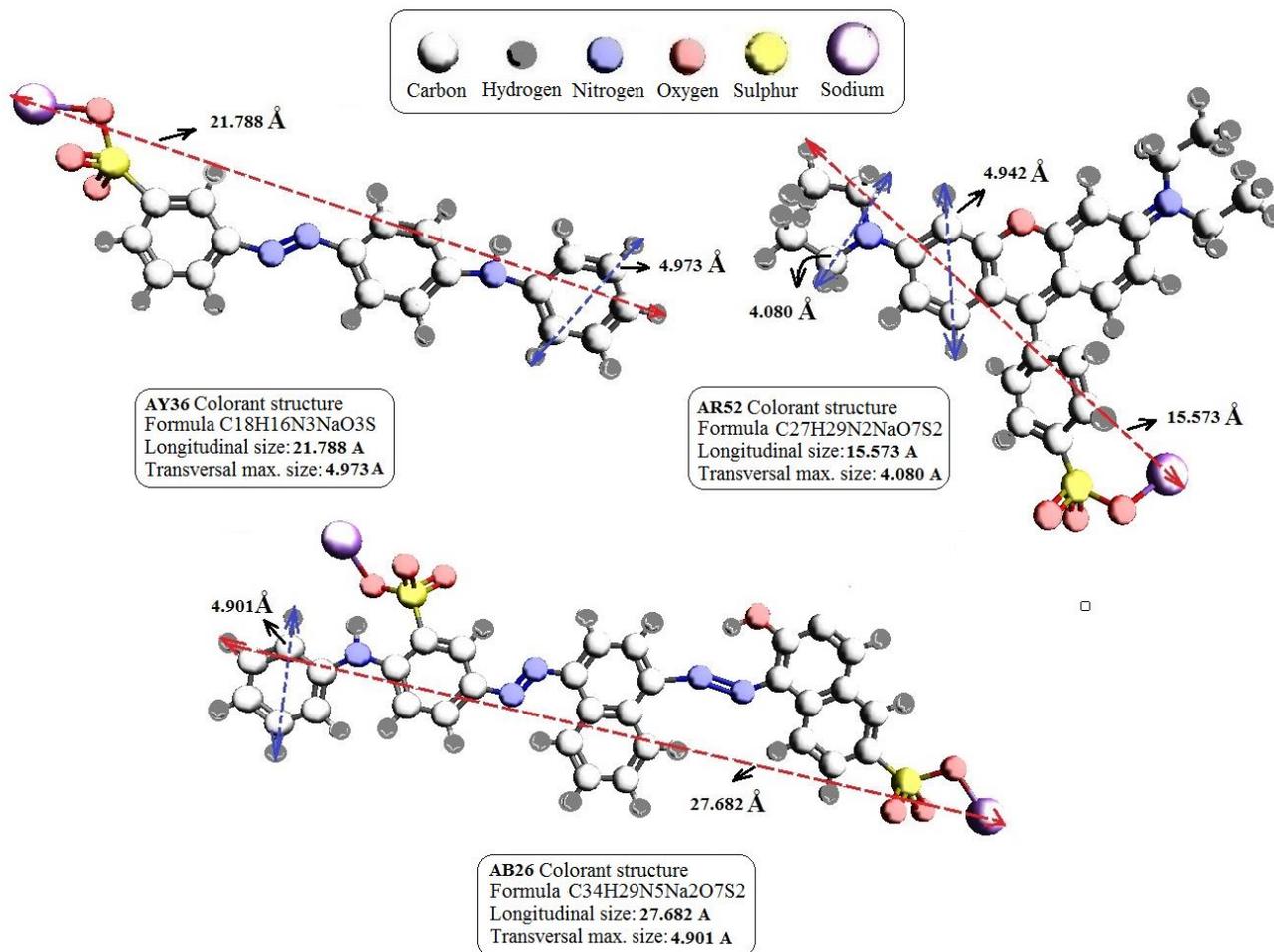
(Monoazo, M_w : 377.39)، قرمز ۵۲ (AR52: Xanten, M_w : 580.65) و آبی ۲۶ (AB26: Disazo, M_w : 729.13) نیز توسط شرکت الوان ثابت اهدا شده‌اند. ابعاد طولی^۲ و عرضی^۴ ساختار رنگزاهای مذکور (شکل ۲) برای ارزیابی برهم‌کنش‌های احتمالی توسط نرم‌افزار آووگادرو^۵ محاسبه شده‌اند.

۲-۲- صمغ‌گیری ابریشم

صمغ‌گیری ابریشم در حمامی حاوی شوینده غیر یونی (۱۰ گرم بر لیتر) با pH ۸-۹ و به مدت ۳۰ تا ۳۵ دقیقه در دمای جوش انجام شد. نسبت حجم محلول به وزن کالا ۵۰ به ۱ بود. پس از اتمام فرایند صمغ‌گیری، نمونه‌های ابریشمی با آب مقطر آبکشی شدند (۲۱).

۲-۳- فرایند اتصال بتاسایکلودکسترین بر روی ابریشم

فرایند اصلاح سطح نخ ابریشم مطابق روش پیشنهادی سلیم‌پور و مالک (۱۸) انجام شده است. این فرایند با استفاده از اتصال‌دهنده



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.

۴-۲-۶- آزمون‌های مورد استفاده برای ارزیابی کمپلکس در هم

جای

برای ارزیابی تشکیل کمپلکس در هم جای از آزمون‌های معتبر و توصیه شده (۲۳) طیف‌سنجی فروسرخ (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.

۴-۲-۷- ارزیابی ثبات‌های رنگی

در این مطالعه، تغییر رنگ^۸ نمونه‌ها بر اثر شستشو مطابق استاندارد ISO 105-A02: 2019 و میزان لکه‌گذاری^۹ بر روی کالای همراه پنبه‌ای مطابق استاندارد ISO 105-A03: 2019 به‌دست آمد. ثبات نوری نمونه‌های ابریشمی رنگ‌رزی شده نیز مطابق استاندارد ISO 105 B02: 2014 - با قرار گرفتن در معرض لامپ زنون به مدت ۷۲ ساعت ارزیابی شد. همچنین، آزمون ثبات سایشی نمونه‌ها در حالت تر و خشک بر روی کالای همراه پنبه‌ای مطابق استاندارد - ISO 105 X12: 2016 انجام شده است. برای ارزیابی ثبات‌های شستشویی (لکه‌گذاری و تغییر رنگ) و سایشی (تر و خشک) از معیار خاکستری^{۱۰} و برای ارزیابی ثبات نوری از معیار آبی^{۱۱} استفاده شده است.

۴-۲-۴- آزمون‌های مورد استفاده برای ارزیابی فرایند اتصال

برای ارزیابی فرایند اتصال بتاسایکلودکسترین بر روی نخ ابریشم و شناسایی گروه‌های عاملی شکل گرفته از آزمون‌های زیر در این مطالعه استفاده شده است:

۴-۲-۱- طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه با بازتاب کلی تضعیف شده^۱ (ATR-FTIR) و فروسرخ تبدیل فوریه^۲ (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^۳ ۴ بر سانتی‌متر و متوسط پوشش ۳۲ به دست آمدند.

۴-۲-۲- آنالیز پراش پرتو ایکس^۴ (XRD)

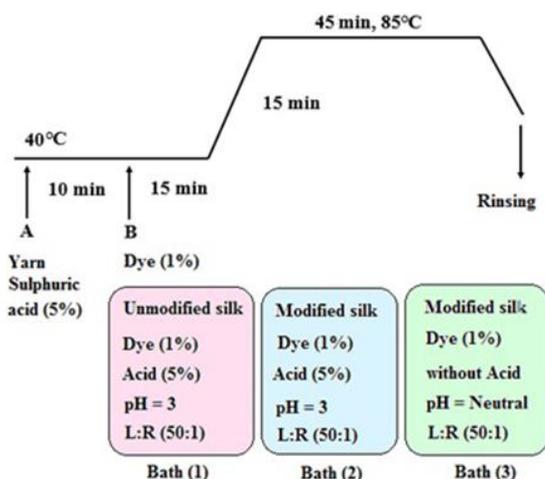
الگوهای پراش پرتو ایکس توسط دستگاه Inel-Equinox 300 در محدوده اندازه‌گیری (2θ) ۵-۴۵ با نرخ پوشش ۲ درجه بر دقیقه، گام پوشش ۰,۰۳ درجه و گام زمانی ۲ ثانیه به دست آمدند. شدت جریان مورد استفاده نیز ۳۰ میلی‌آمپر، ولتاژ ۴۰ کیلو ولت، و طول موج ۱,۵۴۱۸ آنگسترم و صفحه هدف از نوع مسی^۵ بود.

۴-۲-۳- میکروسکوپ الکترون روبشی^۶ (SEM)

تصاویر مربوط به ریخت‌شناسی^۷ نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی Seron AIS-2100 پس از پوشش‌دهی با طلا به‌دست آمدند. برای این کار از پرتویی با ولتاژ ۲۰ کیلو ولت و بزرگ‌نمایی‌های مختلف استفاده شده است.

۴-۲-۵- رنگ‌رزی ابریشم با رنگزاهای اسیدی

رنگ‌رزی نمونه‌های ابریشمی با رنگزاهای اسیدی نامبرده شده به شیوه رمق‌کشی و در حمام‌های مجزا انجام شده است (شکل ۳). پس از اتمام فرایند رنگ‌رزی، نمونه‌ها با آب مقطر آبکشی شدند تا رنگزاهای واکنش داده نشده از سطح نمونه‌ها خارج شوند (۲۲).



شکل ۳: نمودار و حمام‌های رنگ‌رزی.

Figure 3: The dyeing graph and baths.

- 8- Color change
- 9- Staining
- 10- Gray scale
- 11- Blue scale

- 1- Attenuated total reflectance- Fourier transform infrared spectroscopy
- 2- Fourier transform infrared spectroscopy
- 3- Resolution
- 4- X-ray diffraction
- 5- Copper target
- 6- Scanning electron microscopy
- 7- Morphology

سدیم هیپوفسفیت (SHP) یک حلقه انیدریدی^۶ تشکیل دهد. سپس با باز شدن این حلقه امکان واکنش استری شدن^۷ با گروه‌های هیدروکسیل ابریشم و یا گروه‌های هیدروکسیل بتاسایکلودکسترین فراهم خواهد شد. از آنجایی که تعداد گروه‌های هیدروکسیل بتاسایکلودکسترین در مقایسه با گروه‌های هیدروکسیل ابریشم بیشتر است، امکان شکل‌گیری یک شبکه پلیمری^۸ با نام سوکسینیک اسید- بتاسایکلودکسترین (Poly SUA-BCD) نیز بسیار محتمل است، چیزی که پیش از این توسط محققان دیگری نیز تایید شده است (۲۵-۲۴، ۱۸، ۱۵). شبکه پلیمری مذکور قادر است به شکل فیزیکی (و نه کووالانسی) بر روی کالای ابریشمی لنگر انداخته و نقش موثری بر جذب مولکول‌های میهمان ایفا نماید. لازم به ذکر است که این شبکه پلیمری در اثر شستشوی معمولی به راحتی از سطح کالا خارج نمی‌شود (۲۵).

- 1- Hue angle
- 2- Reflectance spectroscopy
- 3- Color strength
- 4- Kubelka-Munk equation
- 5- Condensation reaction
- 6- Anhydride cycle
- 7- Esterification reaction
- 8- Polymer network

۸-۲- تعیین مشخصه‌های رنگی نمونه‌های ابریشمی رنگرزی شده

ارزیابی مشخصه‌های رنگی نمونه‌های ابریشمی رنگرزی شده نظیر: قرمزیت- سبزیت، زردیت- آبی، میزان روشنایی، کروما (رابطه ۱) و زاویه رنگ^۱ (رابطه ۲) به کمک آنالیز طیف‌سنج انعکاسی^۲ و با دستگاه Gretag Macbeth- Color-Eye 7000A انجام شد. علاوه بر این، برای تعیین عمق رنگی^۳ (یا قدرت رنگی) از رابطه شناخته شده کیوبلکامانک^۴ (رابطه ۳) و برنامه متلب استفاده شده است.

$$C = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

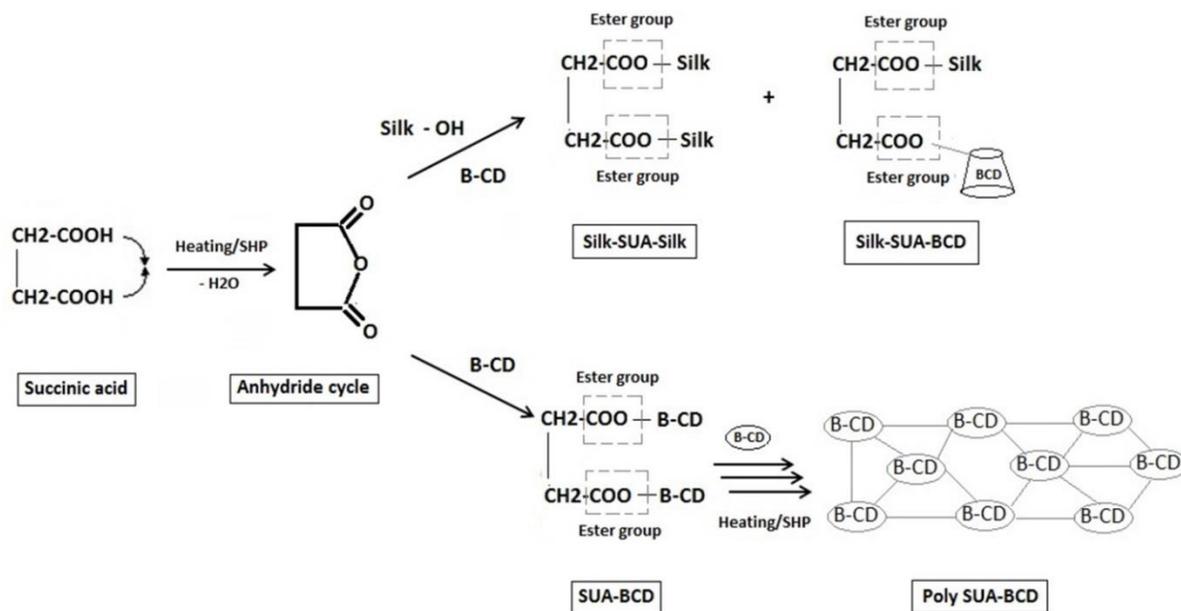
$$h^\circ = \text{Arc tan } (b^*/a^*) \quad (2)$$

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

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سازوکار اتصال بتاسایکلودکسترین بر روی ابریشم

سازوکار اتصال بین 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 اتصال‌دهنده اسیدی قادر است تحت یک واکنش تراکمی^۵ به کمک گرما و کاتالیزور

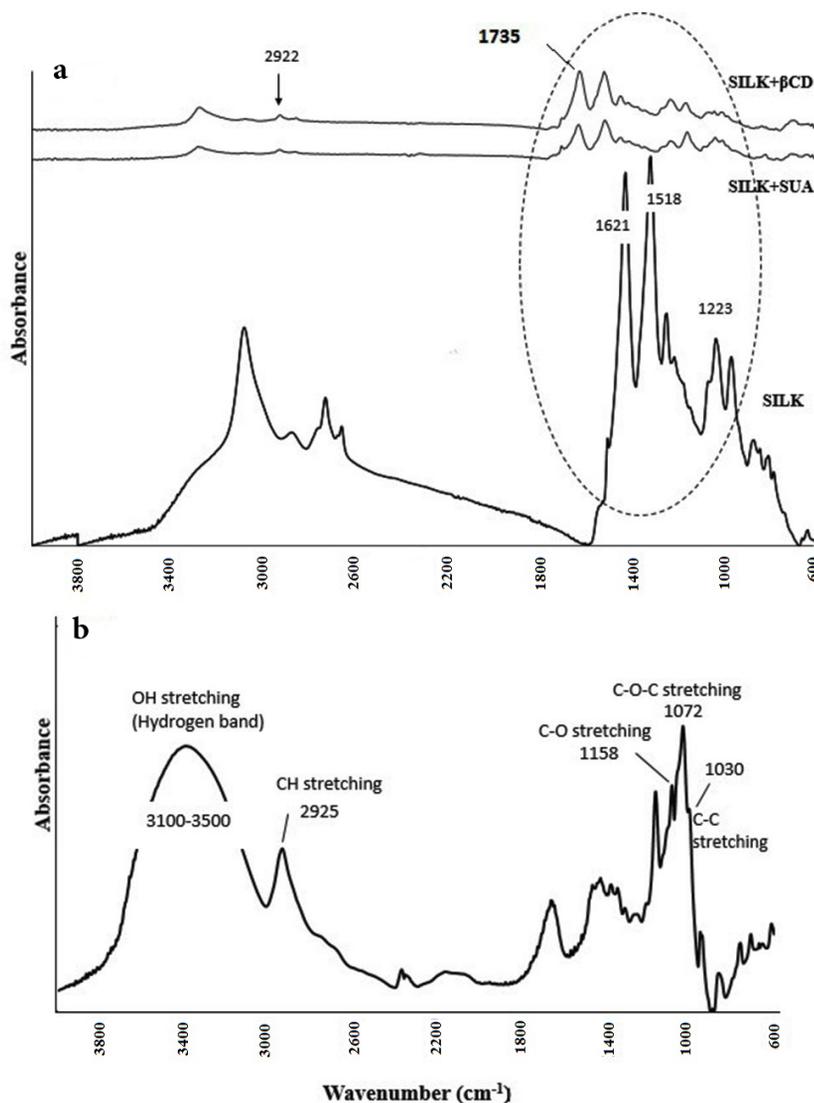


شکل ۴: سازوکار احتمالی اتصال بتاسایکلودکسترین بر روی نخ ابریشمی.
Figure 4: Possible grafting mechanism of the silk yarn with the β -CD.

بر این، پیک‌هایی که در نواحی 1030 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C-C)، 1158 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C-O-C)، 1072 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C-O) و 2922 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C-H) طیف مربوط به ابریشم اصلاح شده مشاهده می‌شوند، در طیف بتاسایکلودکسترتین نیز وجود دارند و این مهر تاییدی بر حضور نانوساختار بتاسایکلودکسترتین بر روی ابریشم اصلاح شده است. همچنین، پیک ATR-FTIR ظاهر شده در ناحیه 1735 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل (C=O) اتصالات استری تشکیل شده ما بین هیدروکسیل ابریشم و گروه‌های کربوکسیل سوکسینیک‌اسید است که برقراری پیوند استری را تایید می‌نماید (۲۶).

از سویی دیگر، از نظر تئوری احتمال واکنش مابین گروه‌های کربوکسیل سوکسینیک‌اسید با گروه‌های هیدروکسیل ابریشم به تنهایی وجود دارد، اما در عمل احتمال رخ دادن چنین سازوکاری بسیار ناچیز است، زیرا تعداد گروه‌های هیدروکسیل ابریشم در مقایسه با بتاسایکلودکسترتین بسیار کمتر است و دسترسی به گروه‌های فراوان‌تر هیدروکسیل در ساختار بتاسایکلودکسترتین منطقی‌تر و محتمل‌تر به نظر می‌رسد.

پیک‌های FTIR شناسایی شده (شکل ۵) در نواحی 1621 cm^{-1} ، 1518 cm^{-1} و 1223 cm^{-1} به ترتیب به کشش کربونیل گروه‌های آمیدی نوع اول، نوع دوم و نوع سوم فیبروئین ابریشم نسبت داده می‌شوند. علاوه



شکل ۵: طیف‌های ATR-FTIR و FTIR (a) نمونه‌های ابریشمی، (b) بتاسایکلودکسترتین.

Figure 5: ATR-FTIR and FTIR spectra: a) the silk samples, b) β -CD.

۲-۳- ارزیابی تصاویر SEM

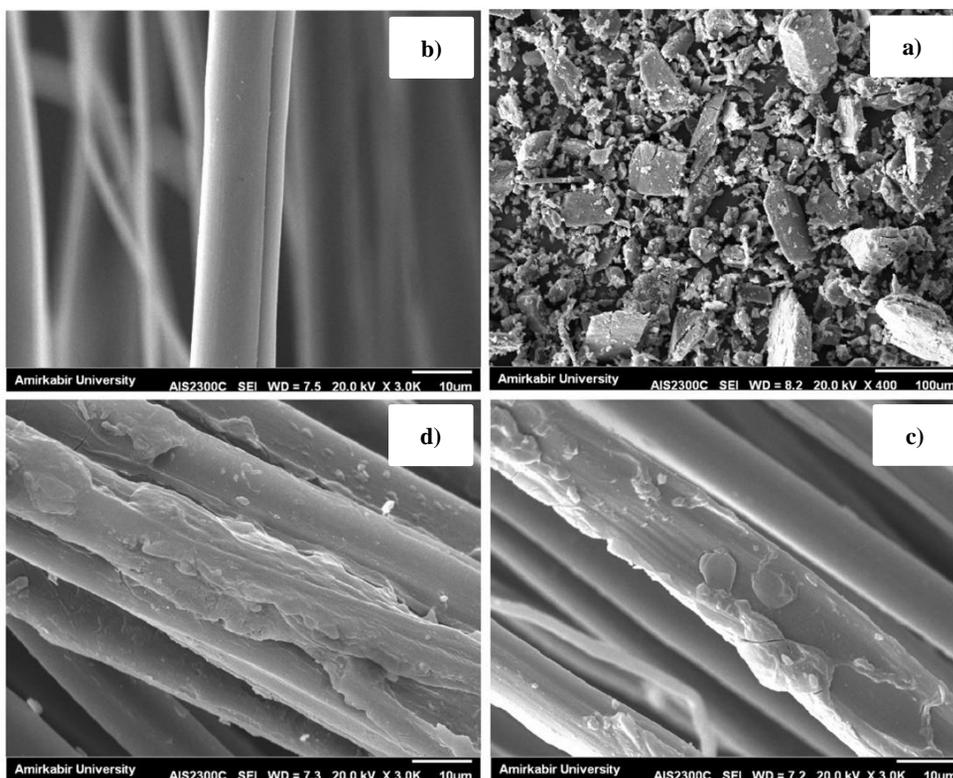
تصویر مربوط به ریخت‌شناسی (شکل ۶ a) نانوساختار بتاسایکلودکسترتین نشان می‌دهد که دارای ساختاری چندوجهی^۱ با ابعادی بسیار کمتر از ۱۰۰ میکرومتر است که در تحقیقات پیشین نیز تایید شده است (۵۰). علاوه بر این، تصاویر نشان می‌دهند که بافت سطح الیاف ابریشم پس از فرایند اصلاح سطح به فرم یک سطح برآمده^۲ تغییر یافته است که نشان‌دهنده حضور بتاسایکلودکسترتین است (شکل ۶ c, d).

همچنین، مطابق تصاویر به دست آمده به نظر می‌رسد که یک لایه با انباشت پراکنده‌ای از نانوساختار بتاسایکلودکسترتین بر روی سطح الیاف ابریشم اصلاح شده به وجود آمده است که در تصویر مربوط به ابریشم اصلاح نشده (شکل ۶ b) مشاهده نمی‌شود. لازم به ذکر است که تجمع ناچیزی از نانو ذرات بتاسایکلودکسترتین 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^۳ بتاسایکلودکسترتین‌ها کاملاً به غلظت‌شان وابسته است؛ به نحوی که، این تجمعات سطحی^۴ در غلظت‌های بالاتر افزایش می‌یابند.

۳-۳- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

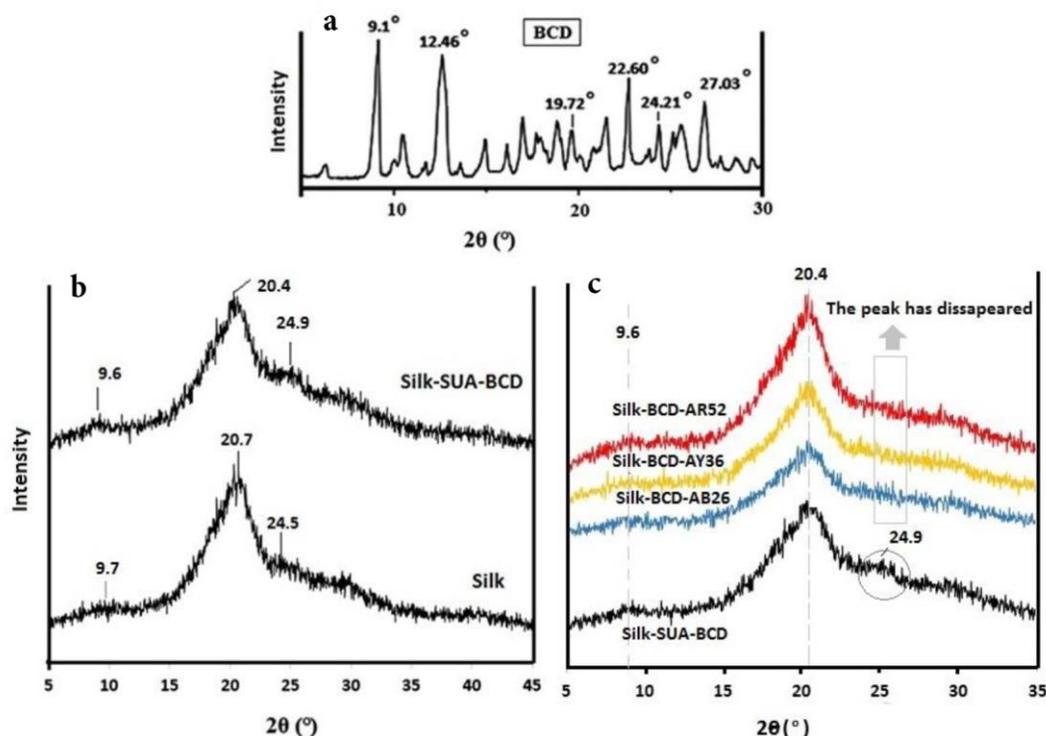
الگوی پراش پرتو ایکس (شکل ۷ a) حالت بلوری^۵ نانوساختار بتاسایکلودکسترتین را تایید می‌کند، زیرا پیک‌هایی تیز و قوی^۶ در نواحی 9.1° ، 12.46° ، 19.72° ، 22.6° ، 24.21° و 27.03° مشاهده می‌شوند که با گزارشات پیشین هم‌خوانی دارند (۲۸). همچنین، پیک‌های نواحی 10.97° ، 20.7° و 24.5° بیان‌کننده یک ساختار بتا بسیار منظم^۷ برای ابریشم است که در مطالعات قبلی نیز گزارش شده‌اند (۲۹، ۳۰). این پیک‌های مشخصه^۸ در الگوی پراش ابریشم اصلاح شده با بتاسایکلودکسترتین (شکل ۷ b) نیز مشاهده می‌شوند که بیان‌کننده عدم تاثیر فرایند اصلاح سطح بر ماهیت ساختار ابریشم است.

- 1- Polyhedral shape
- 2- Bulging surface
- 3- Self-aggregate
- 4- Planar aggregates
- 5- Crystalline state
- 6- Intense and sharp peaks
- 7- A highly ordered β -structure
- 8- Characteristic peaks



شکل ۶: تصاویر SEM: (a) بتاسایکلودکسترتین، (b) ابریشم اصلاح نشده، (c, d) ابریشم اصلاح شده.

Figure 6: SEM images of (a) the β -CD, (b) Untreated silk, and (c, d) Silk grafted with the β -CD.



شکل ۷: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها.

Figure 7: XRD patterns of the silk samples.

مابین نانوساختار بتاسایکلودکسترتین و مولکول‌های میهمان محسوب می‌شود (۱۴). شکل ۷ c نشان می‌دهد که پیک‌های شاخص نواحی 9.6° و 20.4° در الگوی پراش نمونه‌های رنگرزی شده با رنگزاهای اسیدی در مقایسه با الگوی ابریشم اصلاح شده با نانوساختار بتاسایکلودکسترتین همچنان به چشم می‌خورند. با این وجود، تغییر اساسی مربوط به پیک شاخص ناحیه 24.9° است که در الگوهای پراش نمونه‌های رنگرزی شده مشاهده نمی‌گردد و ناپدید شده است. این نتیجه تشکیل کمپلکس در هم جای مابین حفره بتاسایکلودکسترتین و مولکول‌های رنگزاهای 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 بتاسایکلودکسترتین و یک مولکول میهمان شکل می‌گیرد، احتمال رخ دادن سه نوع تغییر در الگوی پراش پرتو 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، شکل‌گیری کمپلکس در هم جای مابین حفره بتاسایکلودکسترتین و رنگزاهای اسیدی را تایید می‌کند.

همچنین، درجه بلورینگی^۱ به عنوان شاخصی از نظم^۲ (یا آرایش یافتگی) برای نمونه ابریشمی اصلاح شده (0.712) تغییر محسوسی نسبت به ابریشم اصلاح نشده (0.710) نداشته است. نتایج محاسبات اندازه بلورها^۳ بر اساس معادله شرر^۴ برای ابریشم اصلاح شده (0.366 ، آنگستروم) در مقایسه با ابریشم اصلاح نشده (0.391 ، آنگستروم) نیز تغییرات بسیار جزئی را نشان می‌دهد. این نتیجه حاکی از آن است که فرایند اصلاح سطح با نانوساختار بتاسایکلودکسترتین بر ناحیه بلوری (یا منظم) ابریشم مورد استفاده بی‌تاثیر بوده و می‌تواند این‌گونه تصور نمود که نانوساختار بتاسایکلودکسترتین در نواحی آمورف اتصال یافته است.

۳-۴- ارزیابی کمپلکس در هم جای

۳-۴-۱- الگوی پراش پرتو ایکس

آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) یکی از معتبرترین روش‌های ارزیابی تشکیل کمپلکس در هم جای در مطالعات مربوط به برهم‌کنش‌های

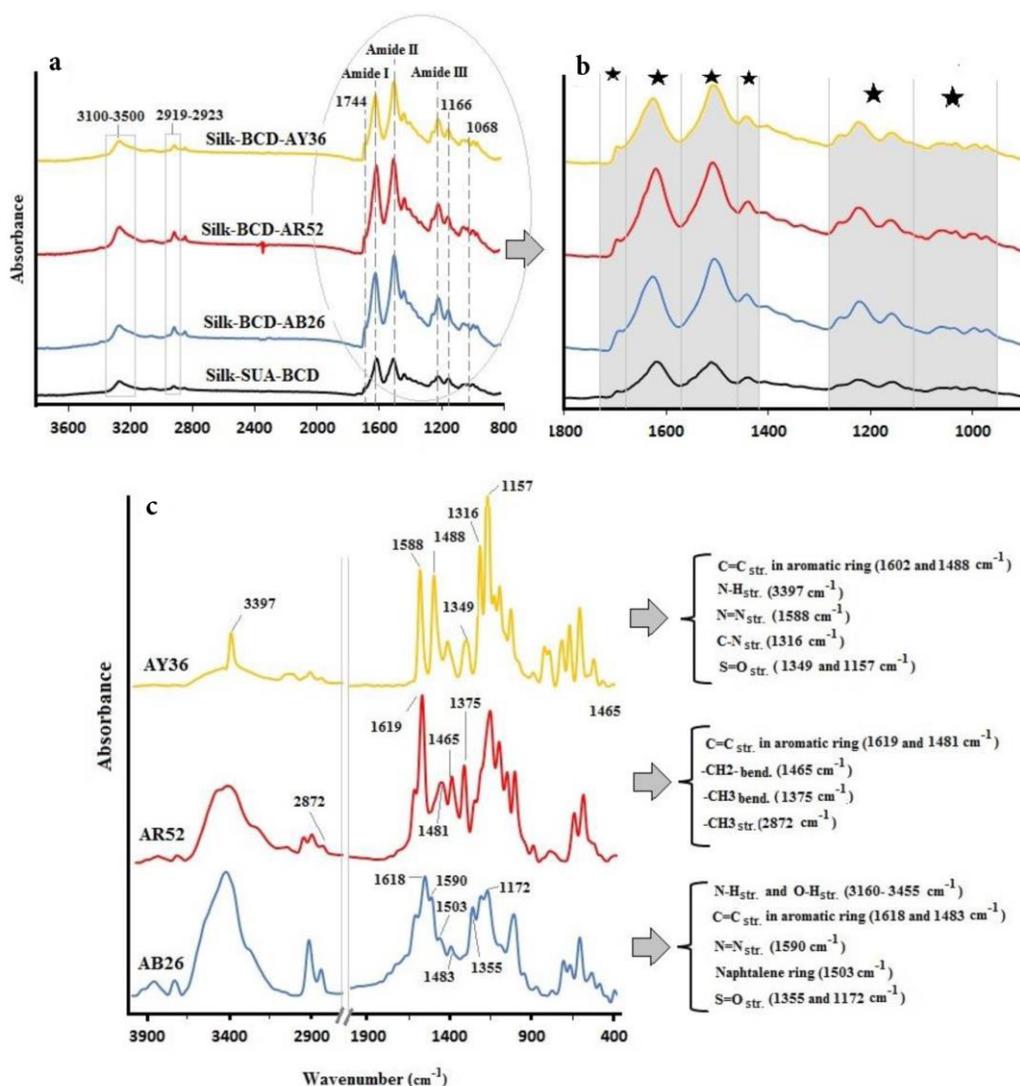
- 1- Degree of crystallinity
- 2- Order fraction
- 3- Crystallite sizes
- 4- Scherrer equation

تغییرات حاکی از ورود حلقه بنزنی رنگزا به درون حفره غنی از الکترون نانوساختار بتاسایکلودکسترتین است که باعث افزایش چگالی ابر الکتریکی شده و افزایش فرکانس را نیز به دنبال خواهد داشت. در مقابل، کاهش تغییرات فرکانس (یا منفی شدن) می‌تواند ناشی از تغییرات ریزمحیطی^۱ است. تغییراتی که منجر به شکل‌گیری اتصالات هیدروژنی، نمکی و یا تحت تاثیر نیروهای واندروالس در برهم‌کنش‌های میهمان-میزبان رخ می‌دهند (۳۳، ۳۴). براساس نتایج ارائه شده در جدول ۱ می‌توان دریافت که سازوکار 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 است.

1- Microenvironment

۲-۴-۲- طیف‌های FTIR

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۸ می‌توان دریافت که طیف‌های نمونه‌های ابریشمی اصلاح و رنگریزی شده با رنگزاهای اسیدی به طیف حاصل از ابریشم اصلاح شده با بتاسایکلودکسترتین شباهت بیشتری دارند. علاوه بر این، پیک‌های شاخص شناسایی شده در طیف ابریشم اصلاح شده پس از فرایند رنگریزی نیز بدون تغییر باقی‌مانده‌اند. با این وجود، برخی تغییرات در مساحت زیر سطح (یا شدت) پیک‌ها و همچنین پدیدار یا ناپدید شدن آنها می‌تواند مهر تاییدی بر تشکیل کمپلکس در هم جای مابین حفره بتاسایکلودکسترتین و مولکول‌های میهمان است (۳۲). تغییرات شدت پیک‌ها ($\Delta\delta$) در طیف بزرگ‌نمایی شده (شکل ۸ b) با علامت * نشانه‌گذاری و جزئیات نیز در جدول ۱ گزارش شده است. مطابق نتایج این جدول، افزایش (یا مثبت شدن)



شکل ۸: طیف‌های FTIR و پیک‌های نشانه‌گذاری شده (۲۶): (a) نمونه‌های ابریشمی اصلاح و رنگریزی شده، (b) بزرگ‌نمایی شده در محدوده عدد موج ۸۰۰ تا ۱۸۰۰ (بر سانتی‌متر) و (c) 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: (a) ابریشم اصلاح شده و (b) 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.

a				
Functional group	Wavenumber (cm ⁻¹)			(Δδ)Changes
	Modified silk	Inclusion complex		
ν [OH] _{Str.}	3269.16	AB26	3271.20	2.04+
		AR52	3267.13	2.03-
		AY36	3267.13	2.03-
ν [CH ₂]	2981.6	AB26	2955.1	26.5-
		AR52	2953.06	28.5-
		AY36	2967.2	20.4-
ν [C-C]	1156.34	AB26	1160.42	4.08+
		AR52	1160.42	4.08+
		AY36	1162.46	6.12+
ν [OH] _{bend.}	1033.98	AY36	1038.06	4.08+
		AB26	1033.98	0
		AR52	1036.02	2.04+
b				
Functional group	Wavenumber(cm ⁻¹)			(Δδ) Changes
	Acid dyes		Inclusion complex	
ν [C=C] _{in aromatic ring.}	AB26	1625.5 & 1529.63	1627.44 & 1509.16	1.99 + & 20.63-
	AR52	1596.93 & 1478.64	1621.33 & 1509.16	24.4 + & 30.52+
	AY36	1595.9 & 1511.23	1625.41 & 1511.12	30.51 + & 0.11-
ν [=C-H] _{in aromatic ring.}	AB26	2926.7	3012.2	85.5+
	AR52	2975.64	3028.52	52.9+
	AY36	3032.75	3028.2	4.55-
ν [N=N].	AY36	1594.9	1625.41	30.5+
	AB26	1625.49	1627.44	1.95+
ν [N=C].	AR52	1080.99	1062.53	18.46-

مشخص (M × 10⁻³) در حضور و عدم حضور بتاسایکلودکسترین مورد ارزیابی قرار می‌گیرند. براساس مطالعات محققین (۳۵) زمانی که تغییرات طول موج بیشینه (Δλ_{max}) بیش از ۱ نانومتر و یا تغییرات جذب (ΔA₀) 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 می‌شود، توزیع الکترونی به‌واسطه برهم‌کنش‌های میهمان-میزبان تغییر خواهد کرد. به بیانی دیگر،

۳-۴-۳- طیف‌های جذبی UV-Visible

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

۳-۵- ارزیابی سازوکار جذب رنگزا براساس مشخصه‌های رنگی

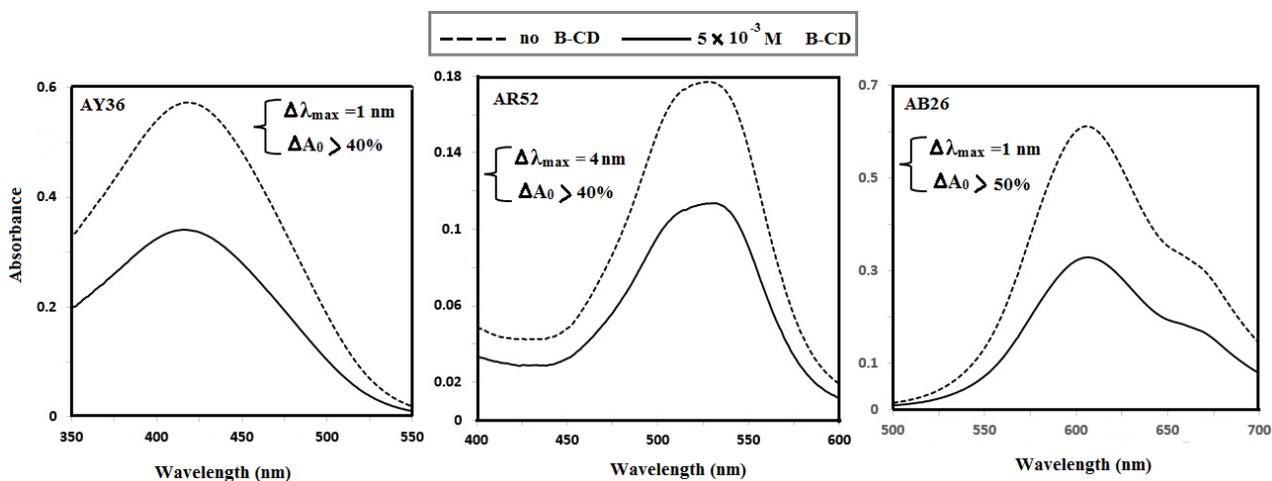
۳-۵-۱- سازوکار جذب رنگزای اسیدی زرد ۳۶

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.

با توجه به شکل، مشخصه‌های 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.

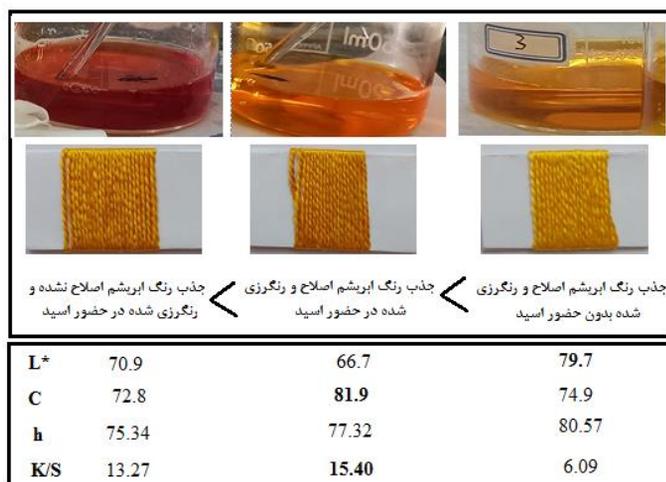
هنگام ورود مولکول رنگزا به درون حفره بتاسایکلودکسترتین، چگالی الکترونی بالای درون حفره می‌تواند بر تحرک سیستم الکترونی ساختار رنگزا تاثیرگذار باشد. بدین ترتیب، مشخصه‌های حاصل از طیف مرئی رنگزا ($\Delta\lambda_{max}$ یا ΔA_0) دستخوش تغییر می‌شوند.

مطابق نتایج ارائه شده در شکل ۹ می‌توان دریافت که امکان تشکیل کمپلکس در هم جای مابین نانوساختار بتاسایکلودکسترتین و هر سه رنگزای اسیدی وجود دارد، زیرا تغییرات جذب (ΔA_0) در طول موج ماکزیمم برای هر سه رنگزا در حضور بتاسایکلودکسترتین بیش از ۴۰ درصد بوده است. این در حالی است که تغییرات طول موج بیشینه ($\Delta\lambda_{max}$) در طیف مربوط به رنگزای اسیدی قرمز نیز بیش از ۱ نانومتر است.



شکل ۹: طیف‌های جذبی رنگزاهای اسیدی در بیشینه طول موج.

Figure 9: UV-visible spectra of the acid dyes in λ_{max} .



شکل ۱۰: پساب‌ها و نمونه‌های ابریشمی رنگرزی شده با رنگزای اسیدی زرد ۳۶.

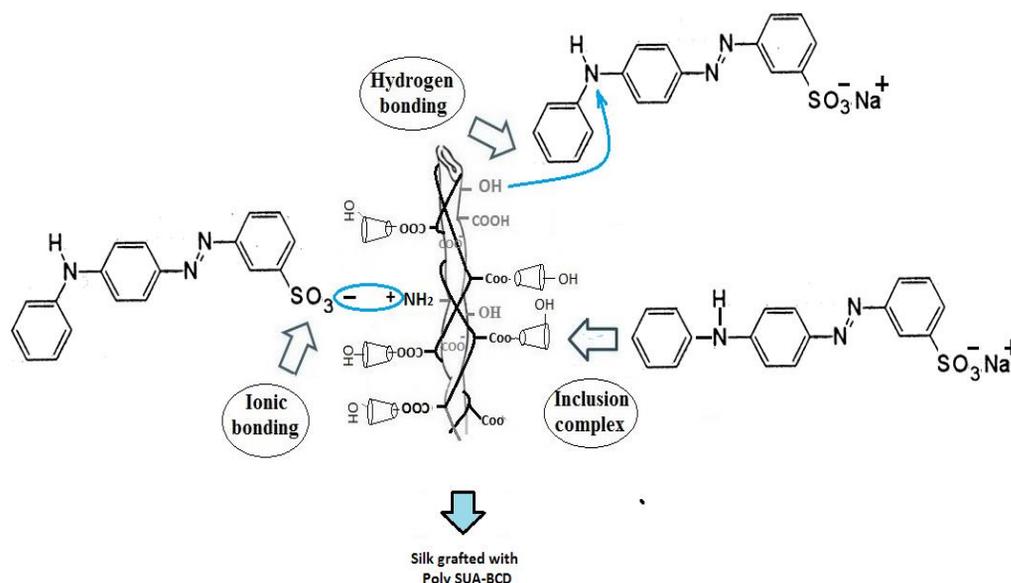
Figure 10: Wastewaters and the silk samples dyed with Acid Yellow 36.

دیگر، امکان حبس فیزیکی مولکول رنگزا توسط شبکه سه‌بعدی پلیمری سوکسینیک‌اسید-بتاسایکلودکسترتین (Poly 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 (۲۵، ۱۸).

۲-۵-۳- سازوکار جذب رنگزای اسیدی قرمز ۵۲

تصاویر نمونه‌های ابریشمی رنگزای شده در شرایط مختلف در شکل ۱۲ نشان داده شده است. به نظر می‌رسد که نمونه‌های ابریشمی اصلاح شده (نشده و رنگزای شده) در حضور اسید جذب رنگ بیشتری از پساب رنگزای داشته‌اند. با نگاهی به داده‌های حاصل از طیف‌سنجی می‌توان دریافت که پارامترهای خلوص و عمق رنگی نمونه ابریشمی اصلاح و رنگزای شده در حضور اسید نسبت به دو نمونه دیگر بیشترین مقدار را دارا است. در مقابل روشنایی این نمونه به دلیل میزان جذب رنگزای بیشتر کمترین مقدار را نشان می‌دهد. اختلاف در مقدار عمق رنگی بین ابریشم اصلاح و رنگزای شده در حضور اسید با ابریشم اصلاح نشده و رنگزای شده، به حضور موثر بتاسایکلودکسترتین بر روی ابریشم اصلاح شده باز می‌گردد که توانسته به شیوه‌های فیزیکی (کمپلکس در هم جای و حبس مولکولی) و شیمیایی (هیدروژنی و نمکی) به جذب بیشتر مولکول‌های رنگزای قرمز کمک کند. از سویی دیگر، اختلاف در مقدار عمق رنگی بین ابریشم اصلاح و رنگزای شده در حضور و بدون حضور اسید به نقش بسیار موثر اسید در جذب مولکول‌های رنگزا اشاره دارد.

با نگاهی به ابعاد ساختار رنگزای اسیدی زرد ۳۶ در شکل ۲ و نتایج مربوط به ارزیابی‌های کمپلکس در هم جای که پیش از این شرح داده شد نیز می‌توان 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 بتاسایکلودکسترتین ورود نماید و بدین ترتیب، بخش عمده‌ای از ساختار رنگزا توسط این حفره پوشش داده می‌شود. همچنین، بر اساس نتایج مربوط به عمق رنگی می‌توان دریافت که حضور اسید در جذب رنگزای اسیدی زرد نقش بسیار موثری داشته است که این نقش می‌تواند 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 بتاسایکلودکسترتین 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 ($-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$) است، می‌تواند تحت تاثیر pH محیط قرار گیرد. زمانی که pH محیط رنگزای اسیدی است، امکان جذب مولکول‌ها از طریق اتصالات یونی (یا نمکی) مابین گروه‌های $-\text{SO}_3^-$ رنگزا و $-\text{NH}_2^+$ ابریشم افزایش می‌یابد (۳۶). علاوه بر این، امکان جذب این ماده رنگزا به واسطه اتصالات هیدروژنی (اتصال بین هیدروژن و اکسیژن و نیتروژن) به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل و آمین در هر دو ساختار ابریشم و مولکول رنگزا نیز وجود دارد. از سویی

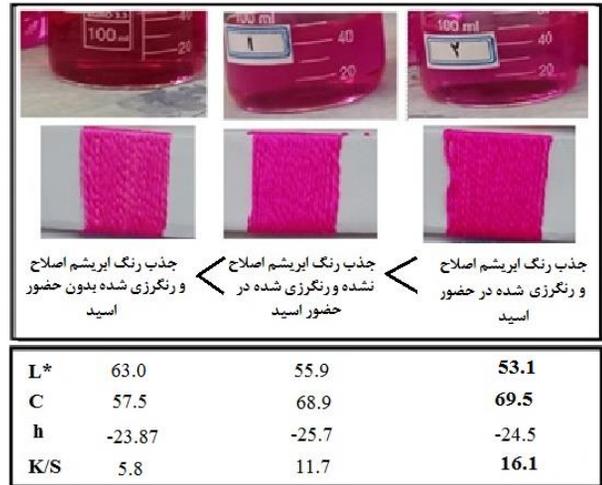


شکل ۱۱: سازوکار احتمالی جذب رنگزای اسیدی زرد بر روی ابریشم اصلاح شده با نانوساختار بتاسایکلودکسترتین.

Figure 11: Possible the adsorption mechanism of Acid Yellow 36 on silk modified with β -CD nanostructure.

رنگزای اسیدی قرمز با ماهیت شیمیایی زانتن به همراه دو گروه سدیم‌سولفونات ($-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$) همانند رنگزای اسیدی زرد به شیوه‌های شیمیایی و فیزیکی امکان‌پذیر است. زمانی که pH محیط رنگری اسیدی می‌شود، جذب مولکول‌های رنگزای قرمز از طریق اتصالات یونی (یا نمکی) مابین گروه‌های $-\text{COO}^-$ ابریشم و $\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ رنگزا امکان‌پذیر است.

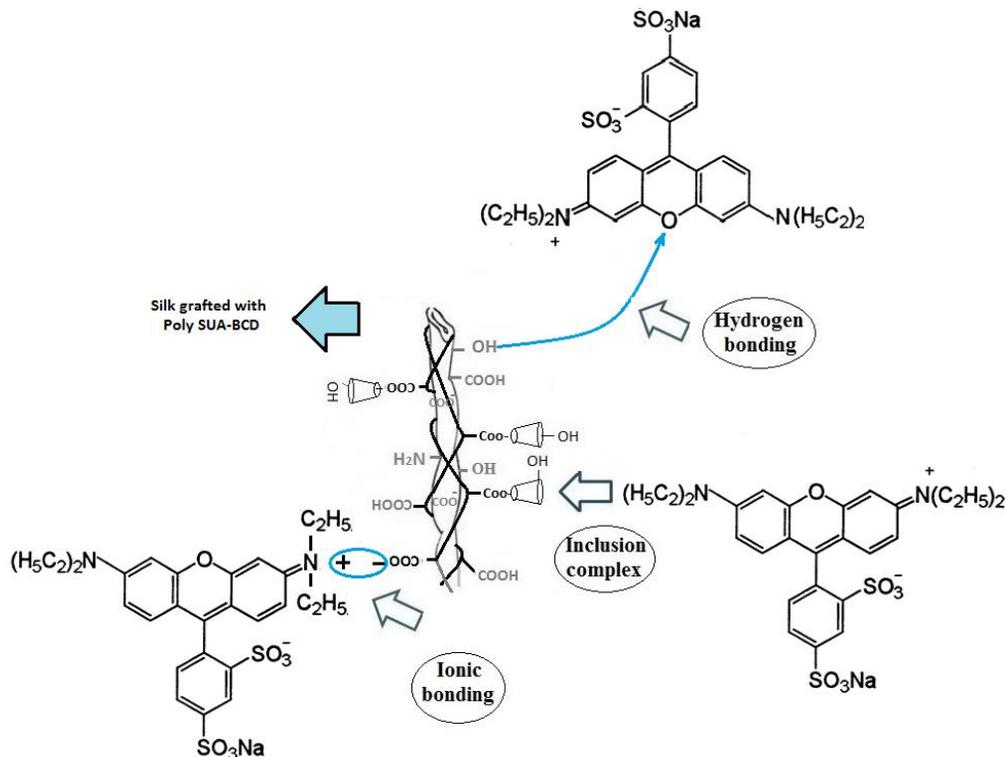
علاوه بر این، اتصالات هیدروژنی نیز به‌واسطه وجود گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل و آمین در هر دو ساختار ابریشم و مولکول رنگزا به فرایند جذب کمک می‌کنند. در کنار اتصالات شیمیایی، امکان کپسوله شدن مولکول رنگزای اسیدی قرمز از سمت حلقه بنزنی حاوی گروه دی اتیل آمین ($-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) غیرقطبی توسط حفره غیرقطبی بتاسایکلودکسترتین 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 (~ 581) توسط شبکه سه‌بعدی پلیمری سوکسینیک‌اسید-بتاسایکلودکسترتین را نباید نادیده گرفت.



شکل ۱۲: پساب‌ها و نمونه‌های ابریشمی رنگری شده با رنگزای اسیدی قرمز ۵۲.

Figure 12: Wastewaters and the silk samples dyed with Acid Red 52.

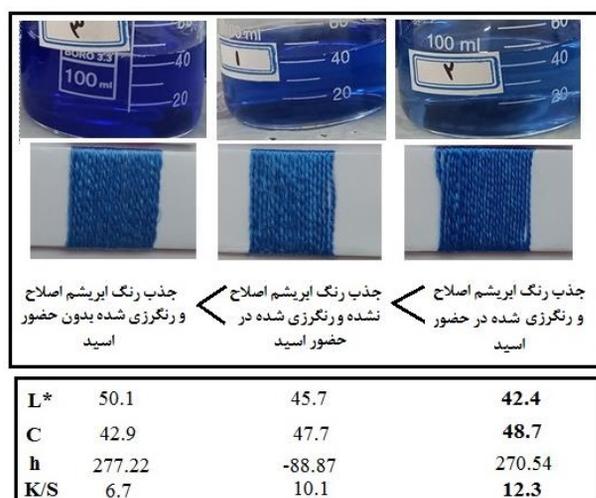
بر این اساس، سازوکار احتمالی جذب رنگزای اسیدی قرمز بر روی نخ ابریشمی اصلاح شده با نانوساختار بتاسایکلودکسترتین می‌تواند مطابق شکل ۱۳ باشد. همان‌طور که پیداست، امکان جذب



شکل ۱۳: سازوکار احتمالی جذب رنگزای اسیدی قرمز بر روی ابریشم اصلاح شده با نانوساختار بتاسایکلودکسترتین.

Figure 13: Possible the adsorption mechanism of Acid Red 52 on silk modified with β -CD nanostructure.

گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل، آمین در هر دو ساختار ابریشم و مولکول رنگزا نقش بسزایی دارند. از سویی دیگر، بر اساس نتایج حاصل از تحلیل کمپلکس در هم جای، مولکول رنگزای اسیدی آبی از سمت حلقه بنزنی خود می‌تواند وارد حفره غیرقطبی بتاسایکلودکسترتین شود. با این حال، امکان جذب به شیوه فیزیکی توسط شبکه سه‌بعدی پلیمری سوکسینیک‌اسید- بتاسایکلودکسترتین برای رنگزای آبی نیز همچون دو رنگزای دیگر وجود دارد.



شکل ۱۴: پساب‌ها و نمونه‌های ابریشمی رنگزای شده با رنگزای اسیدی آبی

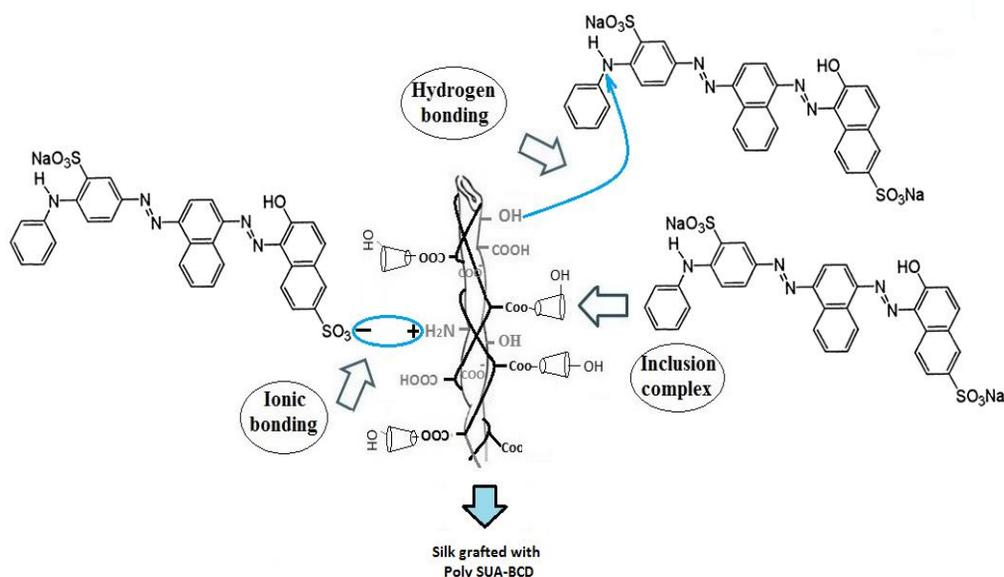
Figure 14: Wastewaters and the silk samples dyed with Acid Blue 26.

۳-۵-۳- سازوکار جذب رنگزای اسیدی آبی

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 رنگزای شده در حضور اسید، جذب رنگزای بیشتری از پساب رنگزای داشته‌اند.

داده‌های حاصل از طیف‌سنجی نشان می‌دهند که خلوص و عمق رنگی نمونه اصلاح و رنگزای 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 رنگزای شده در حضور اسید و ابریشم اصلاح نشده و رنگزای شده به حضور موثر بتاسایکلودکسترتین بر روی ابریشم اصلاح شده باز می‌گردد 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 رنگزای شده (در حضور و بدون حضور اسید) به نقش بسیار موثر اسید در جذب مولکول‌های رنگزای آبی اشاره دارد.

مطابق شکل ۱۵، امکان جذب رنگزای اسیدی آبی با ماهیت شیمیایی دی آزو به همراه دو گروه سدیم سولفونات ($-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$) 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 $-\text{SO}_3^-$ رنگزا و $-\text{NH}_2^+$ ابریشم فراهم می‌گردد (۳۶). علاوه بر این، اتصالات هیدروژنی به واسطه وجود



شکل ۱۵: سازوکار احتمالی جذب رنگزای اسیدی آبی بر روی ابریشم اصلاح شده با نانوساختار بتاسایکلودکسترتین.

Figure 15: Possible the adsorption mechanism of Acid Blue 26 on silk modified with β -CD nanostructure.

جدول ۲: ثبات رنگی نمونه‌های ابریشمی.

Table 2: The color fastness properties of the silk samples.

Samples	Acid dyes	Light fastness	Wash fastness		Rubber fastness	
			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

شده با نانوساختار بتاسایکلودکسترین مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که حضور نانوساختار بتاسایکلودکسترین به جذب رنگزای بیشتر از حمام رنگرزی در شرایط اسیدی کمک می‌کند بدون آنکه تاثیر منفی بر ثبات‌های عمومی رنگی (شستشویی، نوری و سایشی) داشته باشد. نتایج آنالیزهای معتبر FTIR، XRD و UV-visible امکان تشکیل کمپلکس در هم جای مابین ماده رنگزا و حفره غیرقطبی بتاسایکلودکسترین را تایید می‌کنند. علاوه بر این، نوع ساختار ماده رنگزا شامل: وزن مولکولی، ابعاد طولی و عرضی، شکل هندسه فضایی و گروه‌های جانبی بر نحوه شکل‌گیری این کمپلکس بسیار موثرند. ارزیابی‌ها نشان می‌دهند که سازوکار 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 اسیدی بر روی ابریشم اصلاح شده دارد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه صنعتی امیرکبیر برای انجام این پژوهش تشکر و قدردانی می‌نمایند.

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

۲-۶- 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 سه‌بعدی پلیمر سوکسینیک‌اسید-بتاسایکلودکسترین (Poly SUA-BCD) به حفظ و پایداری مولکول‌های رنگزاهای اسیدی به کار گرفته شده در برابر فرایندهای 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 نمی‌گردد. مقاومت ماده رنگزا در برابر نور تحت تاثیر عوامل 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 فرایند اصلاح سطح با بتاسایکلودکسترین سبب بهبود چشمگیری در مقاومت نوری ابریشم رنگی نشده است. با این حال، به نظر می‌رسد برای دستیابی به نتایج قابل اطمینان نیازمند به آزمایشات بیشتری است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، سازوکار جذب رنگزای اسیدی بر روی ابریشم اصلاح

۵- مراجع

- Cooper EK. Silk worms and science: The story of silk. 1st. ed. New York: Harcourt, Brace & World; 1961.
- Sadov FI, Korchagin MV, Matetsky A. Chemical technology of fibrous materials. Moscow: Mir; 1978.
- 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>.
- 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>.
- Keyworth CM. Silk dyeing. J. Soc. Dye. Color. 1933; 49 (8): 245-250. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1933.tb01765.x>.
- 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.
- Bendak W, Raslan M. Pretreatment of Protein and Synthetic Fibers Prior to Dyeing. In: Hauser P. (Ed.) Textile dyeing. Rijeka: IntechOpen; 2013.
- 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>.
- 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>.
- El Sayed SS, El Nagggar 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>.
- Szejtli J. Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry. Chem. Rev. 1998; 98 (5):1743-1753. <https://doi.org/10.1021/cr970022c>.
- Vonica B, Vivod V. Cyclodextrins in textile finishing. In: Gunay M. (Ed.) Eco-friendly textile dyeing and finishing. Rijeka: IntechOpen; 2013.
- Zare A. β -Cyclodextrin as dispersing agent in the dyeing of polyester-viscose fabrics. J Color Sci Tech. 2023; 16 (4): 281-292. <https://doi.org/10.1001.1.17358779.1401.16.4.1.9>.
- 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>.
- 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>.
- Vonica B, Le Marechal AM. 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>.
- 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](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(199606)34:8<1573::AID-POLA22>3.0.CO;2-4).
- 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>.
- 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>.
- 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>.
- 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>.
- Teli MD. Advances in the dyeing and printing of silk. Sawston: Institute of Chemical Technology (ICT); 2015.
- Dodziuk H. Cyclodextrins and their complexes: Chemistry, analytical methods, applications, 1th ed. Weinheim: Wiley-VCH Publishing; 2006.
- 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. Macrocy. Chem. 2002; 44 (2): 443-446. <https://doi.org/10.1023/A:1023080221850>.
- El Ghouli 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>.
- 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.
- 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>.
- 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>.
- Bhat NV, Nadiger GS, Paralakar 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>.
- 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>.
- 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>.
- 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>.
- 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>.
- 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>.

How to cite this article:

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;18(1):37-55. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1402.18.1.4.6> [In Persian].