

تأثیر کلرید زیر کونیوم به عنوان دندان‌دانه در رنگ‌رزی پارچه پشمی با

رنگزای طبیعی روناس

تهیه و تنظیم: آرش الماسیان^۱، ابوسعید رشیدی^۲، لاله ملک نیا^۲

چکیده

در این تحقیق اثر کلرید زیر کونیوم (IV) $ZrCl_4$ در فرایند رنگ‌رزی پارچه پشمی با رنگزای طبیعی روناس مورد مطالعه قرار گرفته است. پارچه های پشمی با غلظت های مختلف نمک زیر کونیوم (۱٪، ۳٪، ۶٪ و ۹٪ وزنی) بعنوان دندان‌دانه عمل شده اند و فرایند رنگ‌رزی به سه روش پیش دندان‌دانه، همزمان و پس دندان‌دانه با رنگزای طبیعی روناس انجام شده است. از اسید فرمیک و اسید اگزالییک به منظور ایجاد pH اسیدی استفاده شده است؛ و تأثیر یون زیر کونیوم بر فرایند رنگ‌رزی و میزان جذب رنگزا و مورفولوژی پشم مورد بررسی قرار گرفته است. برای بررسی مورفولوژی سطح از میکروسکوپ الکترونی (SEM) و برای آنالیز عنصری از EDX استفاده شده است، همچنین جهت بررسی میزان جذب رنگزا و ثبات شستشویی و نوری از روش اسپکتروفتومتری بهره گرفته شده است. نتایج نشان دادند که نمک زیر کونیوم موجب تغییر در شید رنگی نمونه های رنگ‌رزی شده، می شود. همچنین با بررسی نتایج مشخص گردید که با افزایش غلظت یون زیر کونیوم وزن و ثبات شستشویی افزایش و ثبات نوری کاهش یافته است. دندان‌دانه زیر کونیوم همچنین موجب آنگریز شدن پارچه پشمی شده است. نتایج به دست آمده از دستگاه آنالیز عنصری حضور زیر کونیوم را بر روی سطح پارچه های پشمی تایید نموده است.

۱. مقدمه

هستند. بانایی و همکارانش میزان آلیزارین و پیرین را در روناس تعیین کرده اند. اسویپ و همکارانش وجود آلیزارین و پیرین را به عنوان ترکیبات اصلی روناس توسط کروماتوگرافی لایه نازک تایید کرده اند [۷].

رنگزای طبیعی روناس به تنهایی قادر به ایجاد پیوند قوی با لیف پروتئینی پشم نیست؛ بنابراین لازم است از یک ماده کمکی برای ایجاد یک پیوند قوی بین رنگزا و لیف استفاده شود. این کار توسط دندان‌دانه ها انجام می گیرد. مواد دندان‌دانه ای همانند پلی بین لیف و رنگزا قرار می گیرند و توسط بازوهای خود رنگزا را دریافت می کند. دندان‌دانه ها از دو جهت قابل اهمیت اند؛ اول اینکه می توانند پیوندی با رنگزا بوجود بیاورند که قدرت این پیوند بستگی به قدرت دندان‌دانه در اتصال برقرار کردن با لیف و رنگ دارد و در نهایت خود این دندان‌دانه بر روی ثبات های رنگی تأثیر می گذارد و ممکن است باعث افزایش یا کاهش برخی از ثبات های رنگی بشود؛ اما استفاده از دندان‌دانه می بایست بهینه گردد. دوم اینکه در مواد رنگزای دندان‌دانه ای، خود دندان‌دانه بر روی شید رنگی و نهای کلی تأثیر می گذارد؛ پس با طیف وسیعی از دندان‌دانه ها می توان شیدهای رنگی وسیعی به دست آورد [۸].

در این تحقیق روناس بعنوان یک ماده رنگزای طبیعی استفاده شده است و اثر نمک زیر کونیوم بعنوان دندان‌دانه بر روی تغییرات رنگی مورد توجه قرار گرفته است.

۲- تجربیات

۲-۱- مواد مصرفی

در این آزمایش پارچه پشمی از شرکت ایران مریوس تهیه شده است. همچنین از روناس یزد به عنوان ماده رنگزای طبیعی و از اسید فرمیک و اسید اگزالییک آزمایشگاهی "مرک" بعنوان تنظیم کننده pH حمام رنگ‌رزی، و از کلرید زیر کونیوم (IV) "مرک" بعنوان دندان‌دانه برای بررسی تأثیر آن روی رنگ‌رزی استفاده شده است. همچنین برای شستشوی پارچه های پشمی از دترجنت آنیونیک بایر آلمان استفاده شده است.

پشم یک لیف طبیعی با ساختار پروتئینی است که از زمان های دور در صنعت نساجی کاربرد داشته و از دوران گذشته یعنی زمانی که انسان نیاز به پوشاک پیدا کرد تا امروز مصارف خاصی را به خود اختصاص داده است [۱]. از خصوصیات پشم می توان به قابلیت جذب آب بالا (حدود ۱۸ درصد)، قابلیت برگشت پذیری به علت ساختار آلفا هلیکسی، مقاومت بالا در برابر آتش و بسیاری خصوصیات دیگر اشاره کرد [۲].

روناس یک رنگینه طبیعی است که از زمان های بسیار قدیم همراه با نیل - که رنگزای آبی رنگ است - به کار برده می شده است. در کاوش های باستان شناسی، قطعه پارچه هایی در آرامگاه پادشاهان تاتانخامن یافت شده است که با رنگزای روناس رنگ گردیده اند. [۵]. روناس ماده رنگی به دست آمده از ریشه گونه های مختلف روبیا به خصوص روبیا تینکتورم است و دارای طیفی از رنگ های نارنجی، قرمز تا قهوه ای سیر است. بیشترین ماده رنگینه قرمز در ریشه های گیاه روناس وجود دارد. برای استفاده و رنگ‌رزی به مدت دوازده الی بیست چهار ساعت پودر حاصل را در آب خیسانده، سپس رنگ‌رزی را با تمام محتویات پودر انجام می دهند. عامل موثر در ایجاد رنگ قرمز موجود در ریشه گیاه روناس، آلیزارین است [۶]. از طرفی دیگر مواد رنگزای طبیعی غالباً بسیار ارزان و در دسترس می باشند. رنگ‌رزی با این دسته از رنگزاها نیاز به طی مراحل خاصی ندارد و همچنین با مصرف محصولات تولید شده، شکل خاصی برای مصرف کننده به وجود نمی آید لذا هنوز هم با گذشت زمان طولانی از مصرف این نوع مواد، برخی عقیده دارند بهترین و سالم ترین رنگ ها، مواد رنگزای طبیعی هستند؛ چون دارای شفافیت بالا، ثبات خوب و ایمنی هستند. در حال حاضر بعضی از تولیدکنندگان، از رنگ های طبیعی برای رنگ‌رزی محصولاتشان استفاده می کنند [۳-۴].

ترکیبات اصلی شامل دی و تری هیدروکسی آنتراکینون، آلیزارین و پیرین



۲-۲-۲-۲- روش‌ها

۱-۲-۲-۲ عملیات آماده سازی

برای آماده سازی از حمامی با: ۵٪ (وزنی) دترجنت آنیونیک، ۵٪ (وزنی) کرنات سدیم، L:R (نسبت محلول به کالا) ۵:۱، ۵۰:۱ دمای ۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵ دقیقه استفاده شده است.

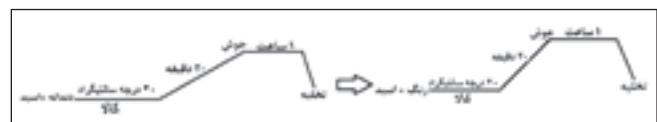
۲-۲-۲-۲ عملیات رنگرزی و دندانه

پس از آماده سازی، عملیات رنگرزی با سه روش پیش دندانه، همزمان و پس دندانه با استفاده از ۵۰٪ وزنی رنگزا، ۱٪/۰.۳٪، ۰.۶٪/۰.۹٪ وزنی زیرکونیوم کلراید و ۵٪ وزنی اسید فرمیک و/یا اسید اگزالیک و بر اساس گراف های زیر انجام شده است.

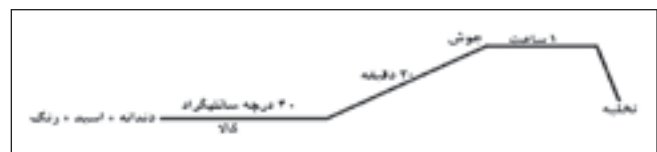
(۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۴، ۰/۰۵، ۰/۰۰۵، ۰/۰۰۶، ۰/۰۰۷، ۰/۰۰۸، ۰/۰۰۹ گرم بر میلی لیتر) از رنگزای روناس تهیه شده است؛ طیف جذبی محلول های رنگزا در ناحیه ۳۵۰-۷۵۰ نانومتر با اسپکتروفوتومتر UV (UV-۲۱۰۱PC; Shimadzu, Kyoto, Japan) جذبی بدست آمده و برای هر محلول بیشترین جذب در نظر گرفته شده است و بر اساس میزان جذب بدست آمده و غلظت محلول ها، نمودار جذب (Y) برحسب غلظت (X) رسم شده است و بنابر نمودار معادله منحنی درجه اول بدست آمده است:

$$Y = m * X + b \quad Y = 0.367 * X + 0.15 \quad (1)$$

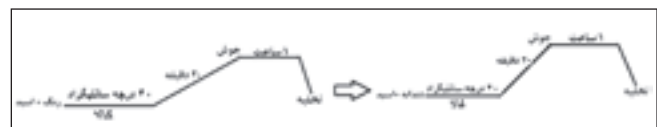
طیف جذب پساب ها نیز در ناحیه ۳۵۰-۷۵۰ نانومتر بدست آمده است، میزان جذب در طول موج بیشینه محلول های رنگزا بدست آمده و سپس با استفاده از معادله ۱ غلظت رنگزا (Y) در پساب محاسبه شده است [۱۵].



گراف ۱: روش پیش دندانه



گراف ۲: روش همزمان



گراف ۳: روش پس دندانه

شکل ۱- گراف های رنگرزی

۲-۳-۴- ارزیابی ثباتهای شستشویی، نوری و سایشی

ثبات شستشویی نمونه ها براساس استاندارد ISO C ۱-۱۰۵ اندازه گیری شده است. بطوریکه تغییر رنگ پارچه و میزان لکه گذاری پارچه های مجاور بعد از رنگرزی مورد ارزیابی قرار گرفته است. برای اندازه گیری ثبات نوری، پارچه ها ۳ روز در روشی براساس تست استاندارد ISO B ۱-۱۰۵ قرار داده شده اند و تغییرات رنگ با معیار آبی بررسی شده است.

۲-۳-۵- ارزیابی قابلیت ترشوندگی

آزمون جذب قطره عمودی بر روی پارچه ها انجام شده است (BS ۴۵۵۴). یک قطره آب مقطر روی نمونه پارچه ها انداخته شده و زمان جذب قطره مایع به طور کامل روی پارچه ثبت شده است. زمان کوتاه تر نشانگر قابلیت خیس شدن بهتر پارچه است.

۲-۳-۶- بررسی تغییرات وزن نمونه ها

تمام نمونه ها در دمای ۶۰±۲ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه در آون و سپس به مدت ۱۵ دقیقه در دسیکاتور قرار گرفته اند و وزن نمونه ها قبل و بعد از عملیات اندازه گیری شده است. افزایش وزن هر نمونه با استفاده از معادله (۲) محاسبه شده است:

$$WI\% = \frac{(W_p - W_1)}{W_p} \times 100 \quad (2)$$

که در این معادله W_1 وزن نمونه اولیه و W_p وزن نمونه بعد از عملیات می باشد.

۲-۳-۷- بررسی مورفولوژی نمونه ها

بررسی مورفولوژی سطح پارچه ها توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM, Philips, XL۳۰, The Netherlands) انجام شده است. نمونه ها با لایه طلا تحت شرایط خلأ قبل از انجام آزمایش پوشش داده شده اند. از دستگاه آنالیز عنصری EDX برای بررسی حضور یون زیرکونیوم و غلظت آن استفاده شده است.

۲-۳-۳- تجزیه و تحلیل خصوصیات

۱-۳-۲- طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری (FTIR)

برای بررسی ساختمان پشم، روناس و ساختارهای شیمیایی شکل گرفته بر ساختمان پشم بعد از رنگرزی از آزمون طیف سنجی (FTIR) [Bomem-MB۱۰۰ Series (Hartmann and Broun) rsqb] استفاده شده است.

۲-۳-۲- بررسی میزان جذب رنگ

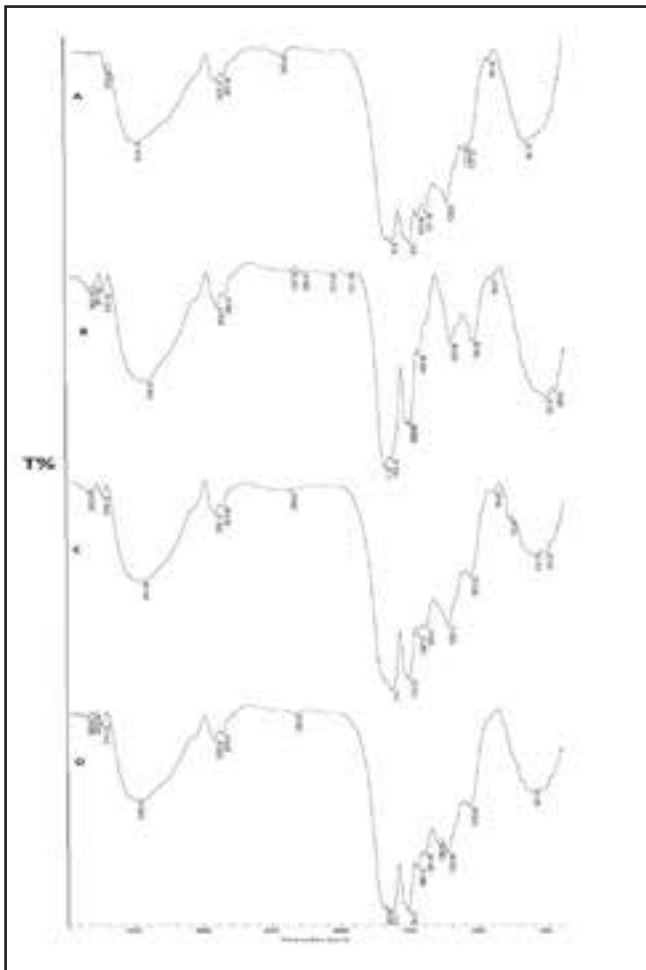
با استفاده از آزمون CIELAB مختصات رنگی نمونه ها (L^* , a^* , b^* , C^* , h°) تحت زاویه ۱۰ درجه و منبع نور D65 بدست آمده است.

۲-۳-۳- ارزیابی پساب رنگرزی با استفاده از جذب UV

به منظور بررسی پساب های رنگرزی، ۱۰ غلظت متفاوت



دادن در محیط اسید فرمیک به چشم می خورد. در محیط اسید اگزالیک باندهای OCN در گروه های آمیدی تغییر یافته اند که بدلیل برهم کنش گروه های هیدروکسیل رنگزا با باندهای آمیدی پشم می باشد و در محیط اسید فرمیک افزایش شدت باند بدلیل جذب رنگزای روناس و افزایش تعداد باندهای OH آنتراکینونی روناس در سطح پشم می باشد. کاهش شدت باند در 1391 cm^{-1} در پشم رنگزای شده با روناس و دنداندار شده با ۹٪ نمک زیرکونیوم (شکل d۲) در مقایسه با پشم خام بدلیل تغییرات ارتعاشات کششی و خمشی باندهای CH در الیاف بعد از ورود رنگزا و دنداندار می باشد و همچنین کاهش شدت باند در 3516 cm^{-1} در پشم رنگزای شده با روناس و دنداندار شده با ۹٪ نمک زیرکونیوم (شکل d۳) در محیط اسید فرمیک بدلیل برهم کنش گروه های هیدروکسیل آنتراکینونی روناس و گروه های کاتیونی دنداندار پشم بوده که باعث کاهش غلظت گروه های هیدروکسیل آزاد در پشم شده است.



شکل ۲: طیف FTIR نمونه ها (a) پشم خام، (b) پشم دنداندار شده با ۹٪ نمک زیرکونیوم در محیط اسید اگزالیک، (c) پشم رنگزای شده با روناس بدون دنداندار در محیط اسید اگزالیک، (d) پشم رنگزای شده با روناس و دنداندار شده با ۹٪ نمک زیرکونیوم در محیط اسید اگزالیک

۳- بحث و بررسی نتایج

۳-۱- نتایج آزمون طیف سنجی (FTIR)

طیف مادون قرمز پشم عمل نشده و نمونه های پشمی دنداندار شده در محیط اسید اگزالیک و اسید فرمیک در شکل ۲ و ۳ نشان داده شده است. ارتعاشات کششی و خمشی باند N-H در پشم معمولاً در $3100-3500 \text{ cm}^{-1}$ و $1640-1550 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر می شود، که به نوع آمید (اولیه و ثانویه)، محیط شیمیایی (جامد و مایع) و باندهای هیدروژنی داخل یا بین مولکولی وابسته است. باند کششی C=O در ناحیه مابین 1630 و 1670 cm^{-1} ظاهر شده است که معمولاً از همپوشانی باند N-H نتیجه می شود [۹ و ۱۱]. شکل a۲ و a۳ ارتعاش کششی باند N-H را در 1650 cm^{-1} نشان می دهد که با باند C=O همپوشانی نموده است. باندهای کششی ضعیف CH_2 ، CH ، کشش نامتقارن C-O-C و ارتعاشات S-O-S (منوکسیسیستین) در پشم در 1072 ، 1235 ، 931 ، 2925 cm^{-1} ظاهر شده است. باندهای ضعیف دیگر در 3738 و 3524 cm^{-1} ظاهر شده که به ارتعاشات کششی OH در الکل های اولیه و ثانویه آزاد نسبت داده می شود [۱۲ و ۱۱].

شکل b۲ نشان می دهد که در پشم عمل شده با اسید اگزالیک و دنداندار شده با ۹٪ نمک زیرکونیوم باندهای جدید در 3852 cm^{-1} و 3811 cm^{-1} ظاهر شده است. این تغییرات بدلیل ایجاد الکل های آزاد و افزایش پیوند هیدروژنی گروه های هیدروکسیل در پشم در اثر ورود مولکول های آب در ساختار پشم در حین دنداندار شدن می باشد. شدت باند در 2924 cm^{-1} افزایش یافته است که می تواند بدلیل تغییر آرایش یافتگی گروه ها و باندهای خمشی و کششی CH بعد از عمل کردن با اسید اگزالیک باشد. افزایش شدت باند در 1654 و 1701 cm^{-1} بدلیل برهم کنش یونی آنیون های کربوکسیلات پشم و کاتیون های اسید می باشد. باند 1391 cm^{-1} بدلیل تغییرات ارتعاشات خمشی و کششی باندهای CH بعد از دنداندار شدن از بین رفته است. در 1066 cm^{-1} شدت باند بدلیل برهم کنش گروه آنیونیک اسید اگزالیک با گروه های آمینی الیاف پشم افزایش یافته است و همچنین در 533 cm^{-1} بدلیل تغییر باندهای OCN در گروه های آمیدی بعد از دنداندار شدن شدت باند افزایش یافته است. شکل b۳ پشم عمل شده با اسید فرمیک / ۹٪ نمک زیرکونیوم را نشان می دهد که شدت باند در 3811 و 3852 cm^{-1} در نتیجه پیوندهای هیدروژنی و برهم کنش گروه های هیدروکسیل پشم افزایش یافته است و باند 1701 cm^{-1} بدلیل برهم کنش یونی بین کربوکسیلات پشم و کاتیون های اسید فرمیک ظاهر شده است. باند 1391 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی CH بعد از فرایند دنداندار شدن در محیط اسیدی از بین رفته است. افزایش شدت باند در 1065 cm^{-1} بدلیل برهم کنش گروه های آنیونیک اسید فرمیک و کاتیون های آمینی پشم می باشد. تغییر شدت باند در 502 cm^{-1} بدلیل تغییر کنفرماسیون گروه های OCN در زنجیرهای آمیدی پشم بوده که شدت باند آن افزایش یافته است.

همان طور که در شکل c۲ و c۳ نشان داده شده است، ساختار پشم رنگزای شده با روناس به ساختار پشم خام نزدیک می باشد و تنها افزایش شدت باند در 3853 cm^{-1} و ایجاد باند در 793 cm^{-1} برای محیط اسید اگزالیک و افزایش شدت در 3851 cm^{-1} بدلیل دنداندار



نمونه های عمل شده توسط ΔE تعریف شده است.

در جدول ۱ و ۲ مختصات رنگی نمونه های پشمی را می توان مشاهده کرد. همانطور که مشاهده می شود، در جدول ۱ مقادیر رنگی نمونه های پشمی رنگری شده با روناس و اسید اگزالیک ارائه شده است، مقادیر L^* در روش پس دندانده تغییر چندانی نداشته است، اما در روش پیش دندانده دندانده همزمان کمتر از نمونه مرجع (بدون نمک زیر کونیوم) می باشد، که نشان دهنده جذب بیشتر رنگزا می باشد. در تمامی نمونه ها با افزایش غلظت نمک زیر کونیوم قرمزی کاهش یافته است و همچنین می توان مشاهده کرد که در روش پس دندانده زردی افزایش یافته است و در روش های دندانده همزمان و پیش دندانده زردی نمونه های عمل شده نسبت به نمونه عمل نشده کاهش یافته است.

جدول ۱: مختصات رنگی نمونه های رنگری شده با روناس و اسید اگزالیک و دندانده دار شده با غلظت های مختلف نمک زیر کونیوم

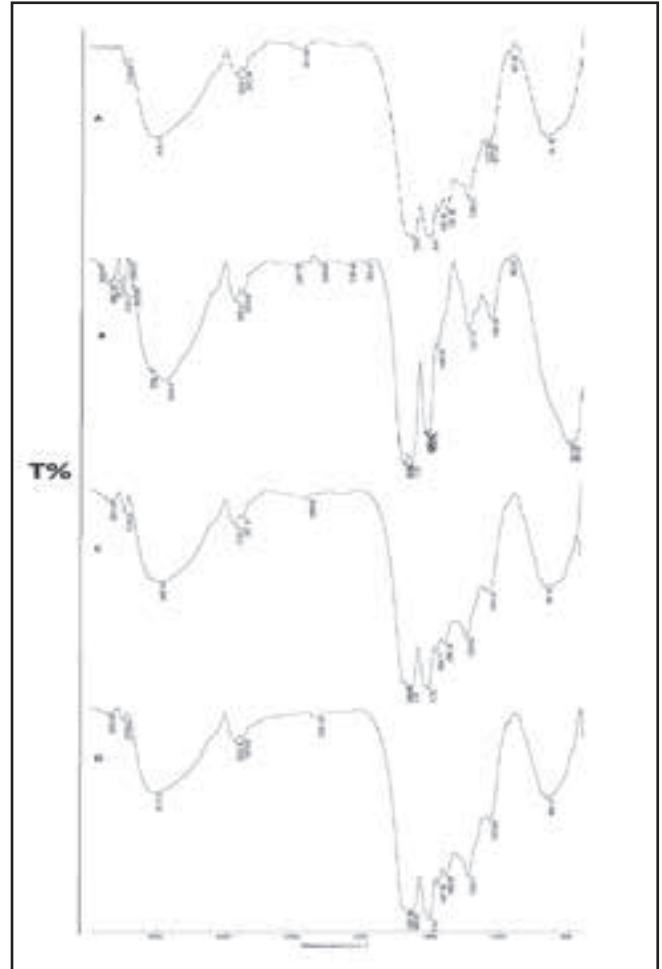
	پیش دندانده					دندانده همزمان					پس دندانده				
	%۰	%۱	%۳	%۶	%۹	%۱	%۳	%۶	%۹	%۱	%۳	%۶	%۹		
L^*	۵۸/۵	۶۰/۰	۵۶/۸	۵۳/۸	۵۳/۴	۵۷/۸	۵۷/۴	۵۶/۹	۵۴/۷	۵۹/۴	۶۰/۰	۵۹/۷	۵۹/۶		
a^*	۲۲/۶	۲۶/۶	۲۲/۳	۲۱/۶	۲۱/۳	۲۰/۵	۱۹/۷	۲۰/۴	۲۰/۵	۲۲/۶	۲۰/۹	۱۹/۸	۱۹/۷		
b^*	۲۹/۸	۳۳/۴	۲۵/۴	۱۷/۲	۱۵/۸	۲۷/۷	۲۶/۹	۲۵/۸	۱۹/۹	۳۱/۷	۳۳/۵	۳۲/۸	۳۲/۵		
c	۳۷/۴	۴۰/۳	۳۳/۸	۲۷/۶	۲۶/۵	۳۴/۵	۳۳/۳	۳۲/۹	۲۸/۵	۳۹/۰	۳۹/۵	۳۸/۳	۳۸/۰		
h	۵۲/۸	۵۵/۹	۴۸/۷	۳۸/۶	۳۶/۵	۵۳/۵	۵۳/۸	۵۱/۷	۴۴/۲	۵۴/۵	۵۸/۱	۵۸/۹	۵۸/۸		

در جدول ۲ مقادیر رنگی نمونه های پشمی رنگری شده با روناس و اسید فرمیک خلاصه شده است. L^* در روش پس دندانده تغییر چندانی نداشته است، اما در روش پیش دندانده و دندانده همزمان افزایش یافته است که نشان دهنده کاهش جذب رنگزا نسبت به نمونه مرجع می باشد. در بیشتر نمونه ها با افزایش غلظت نمک زیر کونیوم قرمزی افزایش یافته است. زردی نمونه های پس دندانده با افزایش غلظت نمک زیر کونیوم کاهش یافته است و در نمونه های دندانده همزمان و پیش دندانده افزایش زردی مشاهده شده است.

جدول ۲: مختصات رنگی نمونه های رنگری شده با روناس و اسید فرمیک و دندانده دار شده با غلظت های مختلف نمک زیر کونیوم

	پیش دندانده					دندانده همزمان					پس دندانده				
	%۰	%۱	%۳	%۶	%۹	%۱	%۳	%۶	%۹	%۱	%۳	%۶	%۹		
L^*	۵۹/۹	۶۱/۳	۶۵/۰	۶۵/۵	۶۵/۸	۵۹/۹	۶۰/۴	۶۱/۸	۵۸/۰	۵۹/۷	۵۹/۲	۵۸/۹	۶۱/۵		
a^*	۱۹/۹	۲۲/۸	۱۵/۶	۱۷/۶	۲۱/۵	۱۸/۳	۲۴/۶	۲۲/۱	۱۶/۱	۲۱/۲	۱۷/۹	۱۷/۱	۲۵/۱		
b^*	۲۴/۲	۲۷/۷	۳۵/۷	۳۷/۰	۳۷/۹	۲۳/۵	۲۵/۲	۲۸/۹	۱۸/۹	۲۳/۳	۲۲/۱	۲۱/۳	۲۷/۹		
c	۳۱/۳	۳۵/۸	۳۸/۹	۴۰/۹	۴۳/۵	۲۹/۷	۳۵/۳	۳۶/۴	۲۴/۸	۳۱/۶	۲۸/۵	۲۷/۳	۳۷/۶		
h	۵۰/۵	۵۰/۵	۶۶/۳	۶۴/۵	۶۰/۴	۵۲/۱	۴۵/۶	۵۲/۵	۴۹/۶	۴۷/۷	۵۱/۱	۵۱/۳	۴۸/۰		

میزان جذب رنگزا در نمونه های عمل شده با اسید اگزالیک با افزایش غلظت نمک زیر کونیوم در روش های پیش دندانده و دندانده همزمان افزایش یافته است در حالیکه در نمونه های عمل شده با اسید فرمیک کاهش یافته است که احتمالاً بدلیل برهم کنش گروه های هیدروکسیل آنتراکینونی رنگزا با کاتیون های دندانده و پشم که منجر به کاهش غلظت گروه هیدروکسیل آزاد



شکل ۳: طیف FTIR نمونه ها (a) پشم خام، (b) پشم دندانده دار شده با ۹٪ نمک زیر کونیوم در محیط اسید فرمیک، (c) پشم رنگری شده با روناس بدون دندانده در محیط اسید فرمیک، (d) پشم رنگری شده با روناس و دندانده در ۹٪ نمک زیر کونیوم در محیط اسید فرمیک

۳-۲- نتایج آزمون جذب رنگ

تغییر شید و میزان جذب رنگ توسط آزمون CIELAB (سه محور L^* , a^* , b^*) مورد ارزیابی قرار گرفته است. L^* بیان کننده روشنایی نمونه است و می تواند مستقل از ته رنگ اندازه گیری شود. هر گونه کاهش در روشنایی نمونه ها می تواند بعنوان جذب بیشتر رنگزا درون لیف ارزیابی شود. مولفه a^* شامل محور قرمز - سبز و مولفه b^* بیانگر محور زرد - آبی است، C^* بیانگر شفافیت یا ماتی نمونه ها می باشد که هر گونه افزایش در C^* نمونه ها می تواند به شفافیت بیشتر آن نسبت داده شود. زاویه ته رنگ که با h° نمایش داده می شود رنگ حقیقی است که توسط چشم انسان درک می شود، از جمله نارنجی، زرد، بژ، قهوه ای، صورتی یا هر رنگ دیگری که قابل مشاهده است و شامل درجات صفر که نشان دهنده موقعیت شروع در محور a^* تا ۹۰ درجه برای محور b^* ، ۱۸۰ درجه برای محور a^* ، -۲۷۰ درجه برای محور b^* و برگشت به صفر درجه معادل ۳۶۰ درجه است. تفاوت رنگی در مختصات رنگی برای



۳-۴- ثبات نوری

با توجه به جدول ۳ مشاهده می شود که با افزایش مقدار نمک زیرکونیوم ثبات نوری به طور کلی کاهش پیدا کرده است. با توجه به نتایج، کمترین ثبات نوری در هر دو محیط اسیدی متعلق به روش های دندانانه همزمان و پس دندانانه می باشد. کاهش ثبات نوری احتمالاً بدلیل جذب بیشتر اشعه UV توسط زیرکونیوم بصورت جذب سطحی در روش همزمان نسبت به پیش دندانانه و آزاد بودن بیشتر این یون در روش پس دندانانه نسبت به دو روش همزمان و پیش دندانانه بوده است و در نتیجه ساختار رنگزا به راحتی توسط نور تحت تاثیر قرار گرفته و ثبات نوری کاهش پیدا کرده است. کاهش ثبات نوری پشم رنگرزی شده با روناس با دندانانه آلومینیوم سولفات را منتظر و همکارانش نیز در تحقیقی گزارش داده اند [۱۴].

جدول ۳: ثبات نوری نمونه های حاصل از روش های مختلف

روش	مقدار کلراید زیرکونیوم (%F.W.O)	اسید اگزالیک	اسید فرمیک
بدون دندانانه	۰	۴-۵	۴-۵
پیش دندانانه	۱	۴	۴
	۳	۴	۳-۴
	۶	۳-۴	۳-۴
	۹	۳-۴	۳-۴
دندانانه همزمان	۱	۴	۴
	۳	۴	۳-۴
	۶	۳-۴	۳-۴
	۹	۳-۴	۳-۴
پس دندانانه	۱	۴-۵	۴-۵
	۳	۴-۵	۴
	۶	۴	۴
	۹	۴	۴

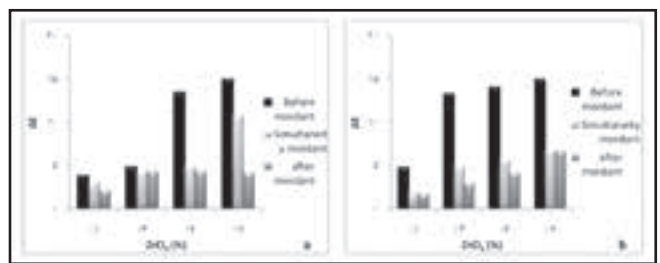
۳-۵- ثبات شستشویی

نتایج ثبات شستشویی نمونه های به دست آمده از روش های مختلف، در جدول ۴ نشان داده شده است؛ با توجه به جدول ۴ می توان مشاهده کرد که در هر دو محیط اسیدی افزایش مقدار نمک زیرکونیوم سبب افزایش ثبات شستشویی نمونه ها شده است.

می توان بیان کرد که دندانانه باعث افزایش وزن مولکولی رنگزا شده و مهاجرت رنگزا از کالا را کم کرده است. بهترین نتایج مربوط به روش پس دندانانه است که نمک زیرکونیوم در عملیات بعدی بکار رفته است.

پشم و آبگریزی لیف می شود، می باشد؛ همچنین در روش پس دندانانه هر دو اسید مشاهده می شود جذب رنگزا با افزایش غلظت نمک زیرکونیوم تغییر چندانی نکرده است که می توان نتیجه گرفت در این روش نمک زیرکونیوم بعنوان عملیات بعدی بکار رفته است و کاهش و افزایش جزئی جذب رنگزا در نمونه های عمل شده با اسید اگزالیک و اسید فرمیک (بترتیب) به عمل اسیدی کردن مربوط می باشد. این نتایج با نتایج بدست آمده از آزمون های جذب قطره، پساب رنگرزی و طیف FTIR در توافق کامل است.

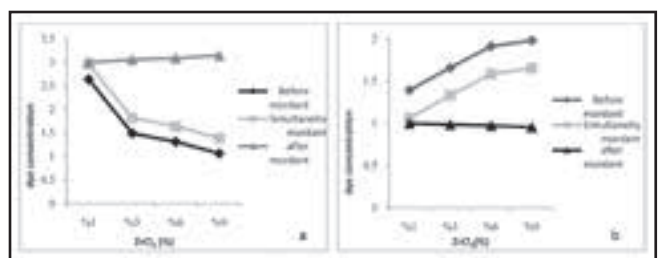
شکل ۴ تغییرات رنگی نمونه های پشمی را توسط نمک زیرکونیوم بعد از فرایند رنگرزی با روناس نشان می دهد. در شکل ۴a و b می توان مشاهده کرد که با افزایش غلظت دندانانه در هر سه روش تغییرات رنگی بیشتر شده است اما این تغییرات در روش پس دندانانه بیشتر می باشد که احتمالاً بدلیل این می باشد که در روش پیش دندانانه و دندانانه همزمان مقداری از نمک زیرکونیوم در فرایند رنگرزی از پارچه بر اثر حرارت زیاد خارج شده است.



شکل ۴: تغییرات رنگی نمونه های رنگرزی شده با روناس با غلظت های مختلف نمک زیرکونیوم (a) اسید اگزالیک، (b) اسید فرمیک

۳-۳- تعیین غلظت رنگزای باقیمانده در پساب رنگرزی

شکل ۵a نشان می دهد هنگامیکه از اسید اگزالیک برای ایجاد محیط اسیدی استفاده شده است با افزایش مقدار نمک زیرکونیوم در روش های پیش دندانانه و دندانانه همزمان غلظت رنگزای باقیمانده در پساب رنگرزی کاهش یافته است. یعنی در این روش ها جذب رنگزا و رمق کشی به خوبی صورت گرفته است. در حالیکه، هنگامیکه از اسید فرمیک به منظور ایجاد محیط اسیدی استفاده کرده ایم (شکل ۵b)، مشاهده می شود که با افزایش مقدار نمک زیرکونیوم غلظت رنگزای باقیمانده در پساب رنگرزی در روش های پیش دندانانه و دندانانه همزمان افزایش یافته است؛ که نشان می دهد جذب رنگزا به خوبی صورت نگرفته است. با توجه به نتایج می توان استدلال کرد که در محیط اسید فرمیک برهم کنش نمک زیرکونیوم، اسید و پشم موجب آبگریزی بیشتر کالا شده است و در نتیجه رمق کشی به خوبی صورت نگرفته است.

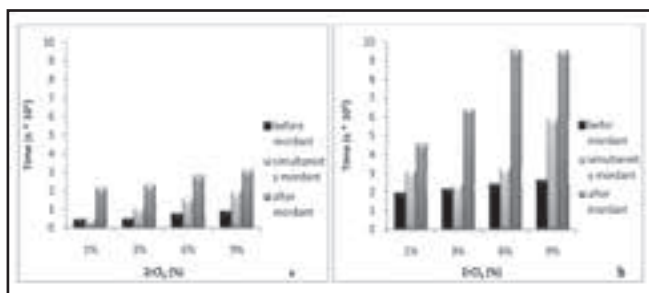


شکل ۵: غلظت رنگزای باقیمانده در پساب رنگرزی در روش های مختلف (a) اسید اگزالیک، (b) اسید فرمیک



شده است، جذب و دفع آب در پشم با غلظت و نوع گروه های عاملی در زنجیرهای پروتئینی، سطح مخصوص، سایز متوسط ذرات و قرارگیری گروه های عاملی در ارتباط است. نتایج نشان می دهد که در تمامی روش ها، نمک زیرکونیوم سبب افزایش زمان جذب قطره آب شده است. همچنین مشاهده می شود که با افزایش مقدار نمک زیرکونیوم زمان خیس شوندگی افزایش پیدا کرده است و نمونه ها بیشتر آبگریز شده اند. در هر دو محیط اسیدی روش پس دندان به بیشترین خاصیت آبگریزی را داراست.

زیاد بودن زمان خیس شوندگی در این روش می تواند بدلیل استفاده از نمک زیرکونیوم در عملیات بعدی و حضور بیشتر یون های زیرکونیوم بر سطح کالای پشمی باشد که سبب افزایش خاصیت آبگریزی پشم شده است و همچنین با توجه به نتایج می توان بیان کرد که آبگریزی نمونه ها در محیط اسید فرمیک بیشتر بوده است.



شکل ۷: قابلیت خیس شوندگی نمونه های رنگریزی شده با رونا س با غلظت های مختلف نمک زیرکونیوم (a) اسید اگزالیک، (b) اسید فرمیک

آبگریزی نمونه ها را بعد از دندان دار شدن می توان به دلیل حضور یون زیرکونیوم و حضور لایه متخلخل و رنگریزی با رونا س دانست، که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی نیز قابل مشاهده است. منتظر و همکاری نیز گزارش داده اند که پارچه پشمی رنگریزی شده با رونا س و لیپوزوم بدلیل دندان دار شدن و حضور لیپوزوم بر روی سطح الیاف آبگریز شده است [۱۴].

۳-۹- نتایج میکروسکوپ الکترونی

میکروسکوپ الکترونی یکی از بهترین روش ها برای مطالعه مورفولوژی سطح الیاف می باشد. شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پشم عمل نشده و نمونه های عمل شده با روش های مختلف را در محیط اسیدی با اسید فرمیک و اسید اگزالیک نشان می دهد.

از مقایسه تصاویر می توان نتیجه گرفت که الیاف رنگریزی شده با رونا س در حضور اسید فرمیک از آسیب بیشتر فلس ها نسبت به نمونه های رنگریزی شده با رونا س در حضور اسید اگزالیک برخوردار است و بدلیل فلس بیشتر در نمونه های عمل شده با اسید اگزالیک حضور ذرات زیرکونیوم بر روی نمونه ها بدلیل وجود مکان های فیزیکی بیشتر و گیر

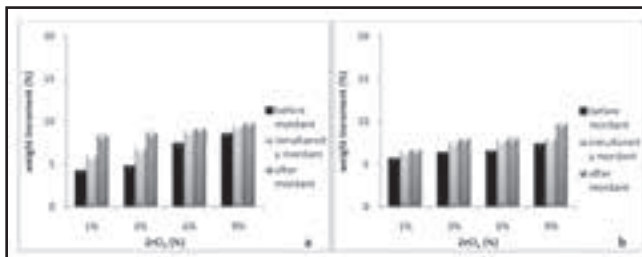
ضعیف بودن ثبات شستشویی در روش پیش دندان و دندان همزمان را می توان بدلیل خروج احتمالی دندان از کالا و ضعف بودن کمپلکس دندان/ رنگزا/ لیف دانست.

جدول ۴: ثبات شستشویی نمونه های حاصل از روش های مختلف

روش	مقدار کلرید زیرکونیوم (F.W.O)	اسید اگزالیک		اسید فرمیک	
		لکه گذاری	تغییر رنگ	لکه گذاری	تغییر رنگ
بدون دندان	۰	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵
	۱	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵
	۳	۴-۵	۴-۵	۵	۴-۵
	۶	۵	۵	۵	۵
پیش دندان	۹	۵	۵	۵	۵
	۱	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵
	۳	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵
	۶	۵	۵	۵	۵
دندان همزمان	۹	۵	۵	۵	۵
	۱	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵
	۳	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵
	۶	۵	۵	۵	۵
پس دندان	۹	۵	۵	۵	۵
	۱	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵
	۳	۵	۵	۵	۵
	۶	۵	۵	۵	۵

۳-۶- افزایش وزن

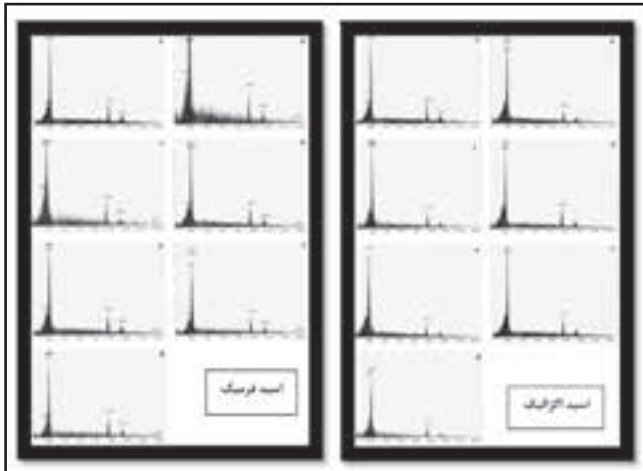
شکل ۶، درصد افزایش وزن پارچه های پشمی رنگریزی شده را نشان می دهد. با بررسی نتایج مشخص می شود که افزایش مقدار نمک زیرکونیوم باعث بیشتر شدن وزن نمونه ها شده است که بدلیل افزایش وزن یون زیرکونیوم می باشد و کمپلکس های ایجاد شده رنگ-نمک-پشم خواهد بود. همچنین مشاهده شده است که بیشترین افزایش وزن مربوط به روش پس دندان که نمک زیرکونیوم در عملیات بعدی بکار رفته است، می باشد و در دو روش دیگر بعثت خروج مقداری از دندان در عملیات رنگریزی افزایش وزن کمتر می باشد.



شکل ۶: درصد افزایش وزن نمونه های رنگریزی شده با رونا س با غلظت های مختلف نمک زیرکونیوم (a) اسید اگزالیک، (b) اسید فرمیک

۳-۸- قابلیت تر شوندگی

نتایج آزمون جذب قطره آب در هر دو محیط اسیدی در شکل ۷ ارائه



شکل ۱۱: تصاویر آنالیز عنصری EDX نمونه های پشمی در محیط اسید اگزالیک

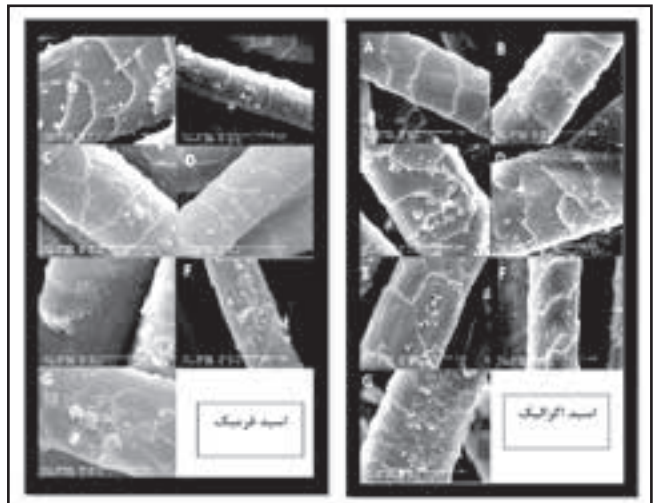
(چپ) و اسید فرمیک (راست): (a) پشم رنگریزی شده با روناس بدون دندانه، (b) ۱٪ نمک زیرکونیوم / رنگریزی با روناس، (c) ۹٪ نمک زیرکونیوم / رنگریزی با روناس، همراه با رنگریزی با روناس، (c) ۹٪ نمک زیرکونیوم همراه با رنگریزی با روناس، (f) رنگریزی با روناس / ۱٪ نمک زیرکونیوم، (g) رنگریزی با روناس / ۹٪ نمک زیرکونیوم

جدول ۵: نتایج آنالیز عنصری برای نمونه های پشمی خام، ۱٪ نمک زیرکونیوم / رنگریزی با روناس، ۹٪ نمک زیرکونیوم / رنگریزی با روناس، ۱٪ نمک زیرکونیوم همراه با رنگریزی با روناس، ۹٪ نمک زیرکونیوم همراه با رنگریزی با روناس، رنگریزی با روناس / ۱٪ نمک زیرکونیوم، رنگریزی با روناس / ۹٪ نمک زیرکونیوم

روش	مقدار کلراید زیرکونیوم (% F.W.O)	اسید اگزالیک		اسید فرمیک	
		Zr(%)	Au(%)	Zr(%)	(%)Au
پیش دندانه	۱	۶/۳۱	۹۳/۶۹	۸/۳۴	۹۱/۶۶
	۹	۸/۷۰	۹۱/۳۰	۱۰/۰۳	۸۹/۹۷
دندانه همزمان	۱	۶/۹۷	۹۳/۰۳	۸/۰۹	۹۱/۹۱
	۹	۸/۰۶	۹۱/۹۴	۱۰/۳۳	۸۹/۶۷
پس دندانه	۱	۸/۱۵	۹۱/۸۵	۱۰/۳۴	۸۹/۶۶
	۹	۹/۹۰	۹۰/۱۰	۱۲/۷۹	۸۷/۲۱

عوامل متعددی بر توانایی ذرات نمک زیرکونیوم در تجمع روی سطح منسوجات از جمله سایز، تحرک، ویژگی های گروه انتهایی، ترکیب نسبی و ساختار مولکولی اثر دارند. به نظر می رسد که فعل و انفعالات بین الیاف و نمک زیرکونیوم به اندازه کافی قوی بوده است که رسوب ذرات نمک زیرکونیوم روی سطح پشم را نتیجه داده است.

افتادن این ذرات در این مکان ها بیشتر مشاهده می شود و همچنین تصاویر نشان می دهند که با افزایش میزان و غلظت نمک های فلزی زیرکونیوم میزان ذرات زیرکونیوم بر سطح نمونه ها افزایش یافته است که نتایج حاصل از آنالیز عنصری نیز این نتیجه را تایید می کند. با مقایسه شکل A نمونه عمل آوری شده با اسید فرمیک با شکل A نمونه عمل آوری شده با اسید اگزالیک، ذراتی مشاهده می شود که حضور این ذرات را می توان ناشی از جدا شدن نوک فلز ها توسط اسید فرمیک و ماندن آن بر سطح لیف دانست.



شکل ۸: تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه های پشمی در محیط اسید اگزالیک

(چپ) و اسید فرمیک (راست) در بزرگنمایی ۲۵۰۰ (a) پشم رنگریزی شده با روناس بدون دندانه، (b) ۱٪ نمک زیرکونیوم / رنگریزی با روناس، (c) ۹٪ نمک زیرکونیوم / رنگریزی با روناس، (d) ۱٪ نمک زیرکونیوم همراه با رنگریزی با روناس، (e) ۹٪ نمک زیرکونیوم همراه با رنگریزی با روناس، (f) رنگریزی با روناس / ۱٪ نمک زیرکونیوم، (g) رنگریزی با روناس / ۹٪ نمک زیرکونیوم

شکل ۸-۹ و جدول ۵ حضور عناصر شیمیایی روی سطح لیف پشم رنگریزی شده با روناس بدون دندانه و نمونه های دندانه دار شده با نمک زیرکونیوم را توسط تحلیل گر تفرق اشعه X بررسی کرده است. در این نتایج، پیک های طلا بوضوح نشان داده شده است که نشانه قرارگیری موفقیت آمیز لایه طلا بر روی نمونه ها می باشد. آنالیز تفرق اشعه X پشم دندانه دار شده حضور زیرکونیوم را در سطح لیف نشان می دهد که نتیجه فعل و انفعالات موثر بین سطح پشم و نمک زیرکونیوم می باشد. با توجه به نتایج با افزایش غلظت دندانه مقدار زیرکونیوم بر روی سطح الیاف افزایش یافته است و بیشترین حضور زیرکونیوم بر روی الیاف مربوط به روش پس دندانه می باشد که نمک زیرکونیوم در عملیات بعدی استفاده شده است. مقدار کم زیرکونیوم در روش پیش دندانه و دندانه همزمان را می توان بعثت خروج مقداری از دندانه در فرایند رنگریزی دانست.



stuff & Dyeing, www. kws.atlantia.sca.org/dyeing.html, 2000.

[4]. K. Driessen, Early Use of Natural Dyes in Textiles, www.quilthistory.com/dye.htm-38k.

[5]. Dyes Used In Oriental Rugs, www.jacobsen-rugs.com/dyes.htm-9 k.

[6]. Digital Archive of Documents Related To Dyeing, www.cs.arizona.edu/patterns/weaving/dyeing.html-27k.

[7]. K. Farizadeh, M.E. Yazdanshenas, M. Montazer, R.M.A. Malek, A. Rashidi, Kinetic Studies of Adsorption of Madder on Wool Using Various Models, Text Res J, 80(2010) 847-855

[8]. Ali Shams-Nateri, Reusing wastewater of madder natural dye for wool dyeing, J Clean Prod, 19 (2011) 775-781.

[9]. M. Parvinzadeh, A new approach to improve dyeability of nylon 6 fibre using a subtilisin enzyme, Color Technol. 125 (2009) 228-233.

[10]. M. Parvinzadeh, R. Assefipour, A. Kiumarsi, Biohydrolysis of nylon 6,6 fiber with different proteolytic enzymes, Polym. Degrad. Stabil. 94 (2009) 1197-1205.

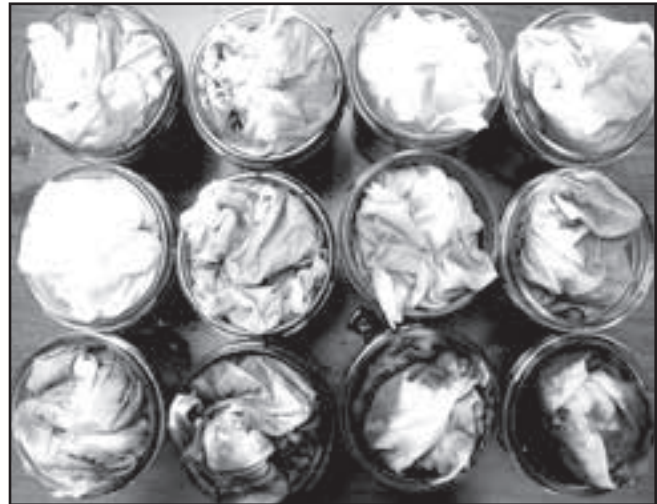
[11]. M. Parvinzadeh, Effect of proteolytic enzyme on dyeing of wool with madder, Enzym. Microb. Technol. 40 (2007) 1719.

[12]. A. Kiumarsi, M. Parvinzadeh, Enzymatic hydrolysis of nylon 6 fiber using lipolytic enzyme, J. Appl. Polym. Sci. 116 (2010) 3140-3147.

[13]. M. Montazer, S. Zarine, Effect of ore on Dyeing of Wool yarn with Madder, J. Carpet IR, 3(1385) 67-84.

[14]. M. Montazer, F. A. Taghavi, T. Toliyat, M. Bamani Moghadam, Optimization of Dyeing of Wool with Madder and Liposomes by Central Composite Design, J Appl Polym Sci, 106 (2007) 1614-1621.

[15]. G. Chizari Fard, Influences of Laser Pretreatment on Dyeing of Cotton, M.Sc. Thesis, Islamic Azad University, Iran, 2011.



۴. نتیجه گیری کلی

نمونه های پشمی با غلظت های مختلف کلرید زیرکونیوم (IV) به روش های متفاوت دندانه دار شده و با روناس رنگریزی شده است. مقدار نمک زیرکونیوم، روش دندانه دار کردن و تغییر نوع اسید موجب تغییر شید رنگی شده و همچنین افزایش غلظت نمک زیرکونیوم موجب افزایش جذب رنگزا در نمونه های عمل شده با اسید اگزالیک و کاهش جذب در نمونه های عمل شده با اسید فرمیک شده است.

نتایج طیف FTIR، نمونه های پشمی نشان می دهد که دندانه نمک زیرکونیوم شدت برخی باندها را بدلیل تغییر آرایش یافتگی گروه ها و باندهای خمشی و کششی CH بعد از عمل کردن اسید، برهم کنش یون های کربوکسیلات پشم و کاتیون اسید، برهم کنش گروه آنیونیک اسید با گروه های آمینی الیاف و تغییر باند OCN در گروه های آمیدی بعد از دندانه دادن را افزایش می دهد.

خصوصیات فیزیکی پارچه های پشمی مانند ثبات های رنگی تحت تاثیر دندانه نمک زیرکونیوم می باشند. حضور یون زیرکونیوم بر روی سطح الیاف و رنگریزی با روناس موجب آبرگریزی پارچه پشمی شده است.

پی نوشت

- ۱ کارشناس ارشد، باشگاه پژوهشگران جوان واحد تهران جنوب
- ۲ دانشیار، گروه نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات
- ۳ استادیار، گروه نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب

منابع

- [1]. F. Bearpark, The Dyeing And Finishing of Wool Fabrics, William Marriott And J. Park, 1996, 43-50.
- [2]. W.S. Simpson, G.H. Crawshaw, Wool: Science And Technology, Woodhead Publishing, 2002, 60-70
- [3]. S.N. Dhuinnshleibhe, A Brief History of Dye-