



حذف الکترولیت و قلیا در فرآیند رنگرزی منسوجات سلولزی با رنگزای راکتیو به کمک اصلاح سطحی ساختار سلولز

امید بی‌سخن^۱، آتسه سلیمانی گرگانی^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی علوم و فناوری چاپ، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- استادیار، گروه پژوهشی علوم و فناوری چاپ، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

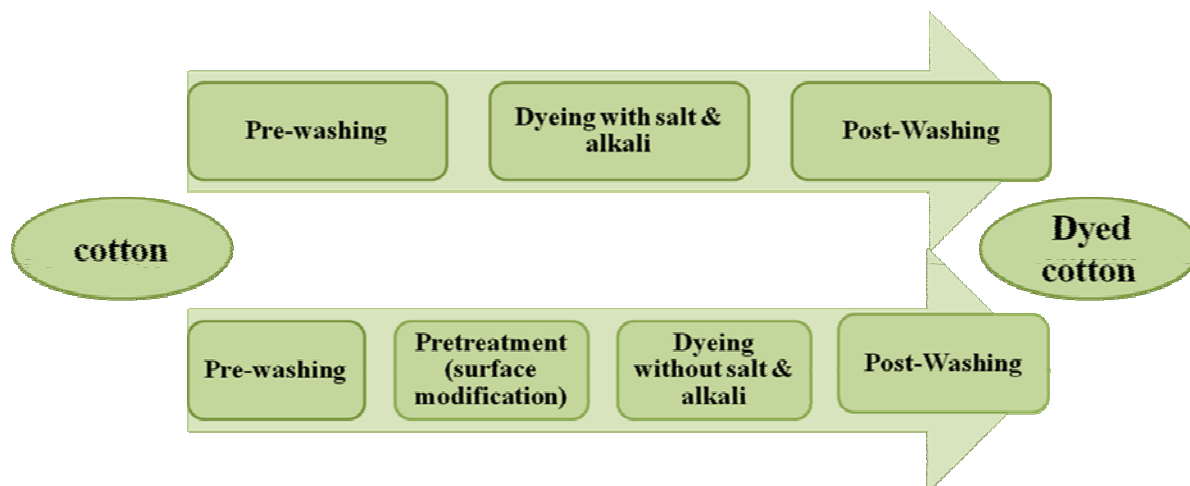
تاریخ دریافت: ۹۱/۵/۳ تاریخ بازبینی: ۹۱/۷/۲ تاریخ پذیرش: ۹۱/۷/۳

چکیده

در پی گسترش روزافزون استفاده از منسوجات سلولزی در زندگی بشری، نیاز به رنگرزی مناسب در این دسته از منسوجات در صنعت نساجی نیز، گسترش چشم‌گیری در جهان پیدا کرده است. رنگزاهای راکتیو، به دلیل خصوصیات مناسبی که در رنگرزی ایجاد می‌کنند، در سال‌های اخیر به مقدار زیادی در رنگرزی کالاهای سلولزی به کار گرفته شده‌اند. اما استفاده فراوان از این دسته از رنگزاهای، مشکلاتی نیز به همراه داشته است. عمده این مشکلات بر اثر تأثیرات مخرب پساب حاصل از رنگرزی بر محیط زیست انسان‌ها حادث می‌شود که ناشی از استفاده الکترولیت و قلیا در فرآیند رنگرزی با آنها است. به موجب این مشکلات، سعی شد تا با اصلاح سطحی ساختار سلولز در غالب یک‌سری آماده‌سازی‌های اولیه پیش از رنگرزی، نیاز به حضور نمک و قلیا را در حمام رنگرزی به صفر برسانند.

واژه‌های کلیدی

منسوجات سلولزی، نساجی، رنگزای راکتیو، الکترولیت، قلیا، آماده‌سازی اولیه.



۱- مقدمه

پارچه‌های تولید شده از الیاف سلولزی (پارچه‌های پنبه‌ای) به دلیل خصوصیات مناسبی که نسبت به سایر پارچه‌های تولید شده از الیاف دیگر دارند، به مقدار زیادی برای مصارف عمومی مورد استفاده قرار می‌گیرند. به طوری که حدود ۵۰٪ مصرف منسوجات در کل جهان را به خود اختصاص داده است [۱].

از جمله این خصوصیات می‌توان به استحکام بالای این الیاف و همچنین جذب رطوبت مناسب آن اشاره کرد که موجب راحتی در پوشش در منسوجات بافته شده با این الیاف می‌گردد. به دنبال گسترش استفاده از الیاف سلولزی، نیاز به رنگرزی این الیاف نیز گسترش چشم‌گیری در جهان پیدا نمود. رنگرزی منسوجات سلولزی همواره در محیط‌های آبی صورت می‌گیرد، در نتیجه برای رنگرزی به رنگزایی نیاز است که قابلیت حل شوندگی در آب را داشته باشند [۲].

رنگزاهای مستقیم، خمی، گوگردی و رنگزاهای راکتیو از جمله رنگزایی هستند که این ویژگی را داشته و در رنگرزی این دسته از منسوجات استفاده می‌شوند.

در سال‌های اخیر، رنگزاهای راکتیو به دلیل داشتن خصوصیتی از قبیل حلالیت مناسب در آب، ثبات شستشویی^۱ و ثبات سایشی^۲ مناسب روی کالا پس از رنگرزی، داشتن درخشندگی^۳ بالا و همچنین داشتن قیمت‌های مناسب، به مقدار زیادی برای رنگرزی کالاهای سلولزی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳].

ثبات‌های بالای این دسته از رنگزاهای ناشی از تشکیل پیوند کووالانسی بین گروه راکتیو رنگزا و گروه واکنش‌پذیر موجود روی لیف سلولزی است. آمارها نشان داده است که حدود ۵۰٪ از رنگرزی‌های کالاهای سلولزی در کل جهان با استفاده از رنگزاهای راکتیو صورت می‌گیرد و این امر اهمیت پرداختن به این موضوع را آشکار می‌سازد [۱]. اما در کنار مناسب بودن این دسته از رنگزاهای برای رنگرزی کالاهای سلولزی و استفاده فراوان از آنها، مشکلاتی را نیز ایجاد خواهند کرد که در ادامه به آن پرداخته خواهد شد.

۲- مشکلات رنگرزی منسوجات سلولزی با رنگزاهای راکتیو

رنگزاهای راکتیو مورد استفاده در صنعت نساجی، به دلیل داشتن گروه‌های سولفونه (که موجب حل‌شوندگی آنها در آب نیز می‌شوند) دارای خاصیت آنیونیکی هستند. این امر ناشی از آبکافت گروه‌های سولفونه در آب و تبدیل آنها به گروه‌های SO_3^- می‌باشد. از طرفی، زمانی که کالای سلولزی در آب قرار می‌گیرد، به دلیل آبکافت گروه‌های هیدروکسیل موجود روی سطح سلولز و تبدیل آن به O^- ، کالای سلولزی نیز خاصیت آنیونیکی پیدا می‌کند. بارهای منفی ایجاد شده روی رنگزا و الیاف سلولزی، نوعی دافعه را

بین رنگزا و لیف ایجاد می‌کند که موجب کاهش تمایل^۴ رنگزا به لیف می‌گردد [۴].

جهت حل این مشکل و افزایش تمایل رنگزا به سمت لیف، تنها راه حل موجود، حذف بارهای منفی ایجاد شده روی سطح لیف سلولزی است. به همین منظور در فرآیند رنگرزی این دسته منسوجات با رنگزاهای راکتیو، همواره از مقدار زیادی الکترولیت (نمک) در حمام رنگرزی استفاده می‌شود. برای مثال در صنعت نساجی آمریکا، سالانه ۹۵۰۰۰ تن سولفات سدیم جهت انجام فرآیند رنگرزی استفاده می‌گردد [۱].

از طرفی، امکان جداسازی همه نمک‌های حل شده موجود در پساب رنگرزی کارخانه‌ها، امکان‌پذیر نبوده که این امر، مشکلات زیست محیطی فراوانی را ایجاد خواهد کرد چرا که فاضلاب‌های مملو از الکترولیت، می‌تواند موجب آلودگی آب‌های شیرین شده و تأثیرات مخربی از قبیل کشته‌شدن آبزیان، تخریب و نابودی محصولات کشاورزی و غیره را به همراه داشته باشد. مشکل دیگر در رنگرزی منسوجات سلولزی با رنگزاهای راکتیو، وجود مقدار زیادی رنگزا در پایان فرآیند رنگرزی است. به منظور تثبیت کردن رنگزاهای راکتیو روی کالا، یا به عبارتی به منظور پیش بردن واکنش بین رنگزا و لیف، به سمت تشکیل هر چه بیشتر پیوندهای کووالانسی، می‌بایست pH محیط رنگرزی را با اضافه کردن ماده‌ای قلیایی، بالا برد. این در حالی است که افزودن قلیا، تأثیر نامناسبی نیز در فرآیند رنگرزی دارد چرا که موجب آبکافت بخشی از رنگزای راکتیو موجود در محیط رنگرزی می‌گردد. در شرایط عادی، حدوداً ۱۰ الی ۴۰٪ از رنگزاهای راکتیو موجود در محیط رنگرزی در اثر اضافه‌کردن قلیا، آبکافت می‌شوند. رنگزاهای راکتیو آبکافت شده، در فرآیند رنگرزی، امکان برقراری پیوند کووالانسی با لیف (تثبیت‌شدن) را ندارند.

وجود این رنگزاهای واکنش نکرده روی کالا، موجب کاهش ثبات شستشویی رنگزا روی کالا می‌شود، در نتیجه می‌بایست، حتماً کالا پس از اتمام رنگرزی شستشو^۵ گردد. در پی فرآیند شستشو، رنگزاهای واکنش نداده از روی کالا خارج شده و وارد پساب می‌شوند که مشکلات زیست محیطی خاص خود را در پی خواهند داشت. همچنین، حجم بالای آب مصرفی در شستشوی نهایی نیز از جمله مهم‌ترین مشکلات این دسته از رنگرزی‌ها است که علاوه بر مشکلات زیست محیطی، موجب بالا رفتن قیمت و زمان فرآیند رنگرزی می‌گردد. شستشوی نهایی، به تنهایی حدود ۵۰٪ از قیمت تمام شده، در رنگرزی کالاهای سلولزی با رنگزاهای راکتیو را به خود اختصاص می‌دهد [۱].

در سال‌های اخیر، محققان بر آن بوده‌اند تا با ارائه راهکارهایی، به حل مشکلات بیان شده در رنگرزی با رنگزاهای راکتیو بپردازند. در این فعالیت‌ها، سعی شده است تا با اصلاحات سطحی روی الیاف سلولزی، این مشکلات را برطرف نمایند. به عبارتی دیگر، در فعالیت‌های صورت گرفته در این زمینه، ابتدا یک‌سری آماده‌سازی‌های اولیه^۶ روی کالای سلولزی صورت گرفته و سپس کالا با رنگزای راکتیو رنگرزی می‌گردد.

¹ Washing fastness

² Crock fastness

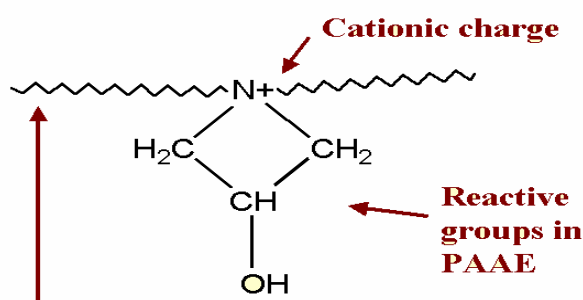
³ Brightness

⁴ Affinity

⁵ Washing-off

⁶ Pretreatment

این روش به حساب می‌آید چرا که مستلزم صرف هزینه و زمان خواهد بود. پیوند شیمیایی بین رزین و کالا، در این مرحله انجام می‌گیرد [۹-۷].

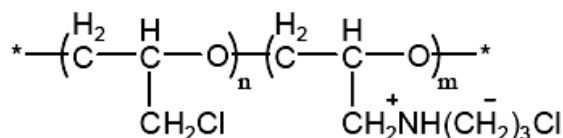


Backbone: Polyamide-amine

شکل ۵- ساختمان شیمیایی رزین پلی آمید و آمین اپی کلروهیدرین [۷]

۵-۵- پلی اپی کلروهیدرین دی متیل آمین^۶

این ماده که ساختار شیمیایی آن در شکل ۶ ارائه شده است، توسط چن و همکارانش^۷ در سال ۱۹۹۳ ارائه گردید. PECH-amine می‌تواند در شرایط قلیایی، از طریق گروه راکتیو کلرومتیل با لیف سلولزی واکنش کرده و سطح سلولز را به دلیل داشتن گروه‌های کاتیونی آمینو، کاتیون‌دار کند [۱۰].



شکل ۶- ساختمان شیمیایی پلی اپی کلروهیدرین دی متیل آمین [۱۰]

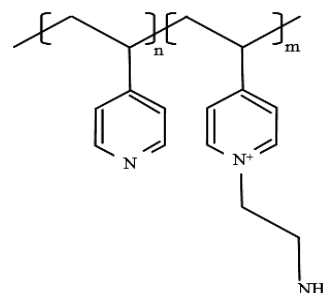
۵-۶- کیتوسان و مشتقات آن^۸

کیتوسان و مشتقات آن نیز از جمله موادی هستند که به جهت بهبود رنگریزی کالاهای سلولزی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این دسته از مواد دارای خواص بیولوژیکی مناسبی از قبیل سازگاری با طبیعت، زیست تخریب‌پذیر بودن، غیر سمی بودن و همچنین خاصیت ضد میکروبی هستند. از این مواد به عنوان مواد کمکی در رنگریزی و تکمیل کالاهای نساجی نیز استفاده می‌شود [۱۱]. یکی از مشتقات کیتوسان ماده‌ای است به نام NMA-HTCC^۹ که در شکل ۷ آورده شده است. استفاده از این ماده توسط لیم^{۱۰} در سال ۲۰۰۴ گزارش شد و برای اعمال آن بر روی کالا، از روش پد استفاده می‌شود [۱۲].

جهت اعمال این ماده روی کالا، ابتدا آن را در آب مقطر حل کرده و ۱/۵٪ سدیم هیدروکسید به عنوان کاتالیزور به محلول اضافه می‌شود. سپس پارچه در محلول غوطه‌ور شده و با برداشت ۱۰۰٪ پد می‌شود. پس از آن، کالا درون پلاستیک پیچیده شده و مدت ۴ ساعت در دمای اتاق نگاه داشته می‌شود. دلیل استفاده از پلاستیک، ایجاد مانعی برای رسیدن هوا به کالا و جلوگیری از زرد شدن کالا (به دلیل وجود سدیم هیدروکسید روی کالا) می‌باشد. پس از گذشت زمان ۴ ساعت، پارچه شسته‌شده و در دمای محیط خشک می‌شود. اتصال این ماده به سطح لیف، به صورت جذب شیمیایی و از طریق پیوندهای کووالانسی است [۶].

۵-۳- پلی (۴- وینیل پیریدین)^۱

استفاده از این ماده در سال ۲۰۰۲ توسط برکینشاو و همکارانش^۲ گزارش شد. جذب این ماده نیز روی سلولز به صورت جذب فیزیکی است که از جمله مشکلات آن به حساب می‌آید. اعمال این ماده روی الیاف به صورت رمق‌کشی انجام می‌پذیرد به این ترتیب که یک محلول ۱٪ وزنی (نسبت به وزن کالا) از این ماده با L:R برابر با ۱۰:۱ آماده می‌شود. فرآیند جذب به این ترتیب است که کالا را در دمای ۲۰ °C وارد محلول کرده و ظرف مدت ۱۵ دقیقه، دمای محلول به ۴۵ °C رسانده می‌شود. پس از آن اجازه داده می‌شود که کالا به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۴۵ °C باقی بماند [۱].



شکل ۴- ساختمان شیمیایی پلی (۴- وینیل پیریدین) [۱]

۵-۴- رزین پلی آمیدو آمین اپی کلروهیدرین^۳

به کارگیری این ماده برای اولین بار در سال ۱۹۸۹ توسط برکینشاو و لوئیس^۴ گزارش شد. این ماده که ساختار آن در شکل ۵ دیده می‌شود، از طریق پیوند شیمیایی به لیف سلولزی متصل می‌گردد. گروه راکتیو در این رزین، کاتیون آزتیدینیم^۵ است که در زمان اعمال روی کالای سلولزی، حلقه آزتیدینیم باز شده و اتصالی شیمیایی بین آن و گروه هیدروکسیل موجود روی لیف انجام می‌پذیرد. جهت اعمال این ماده، کالا درون رزین قرار گرفته سپس با برداشت ۸۰٪ پد می‌شود. پس از آن، جهت پخت، کالا به مدت ۳ دقیقه در دمای ۲۰۰ °C قرار داده می‌شود. وجود این مرحله پخت جهت اعمال، یکی از مشکلات

⁶ Polyepichlorohydrin dimethylamine (PECH-amine)

⁷ K. M. Chen

⁸ Chitosan and its Derivative

² O-acrylamido- methyl-N-[(2-hydroxy-3-trimethylammonium)propyl]chitosan chloride

¹⁰ Sang-Hoon Lim

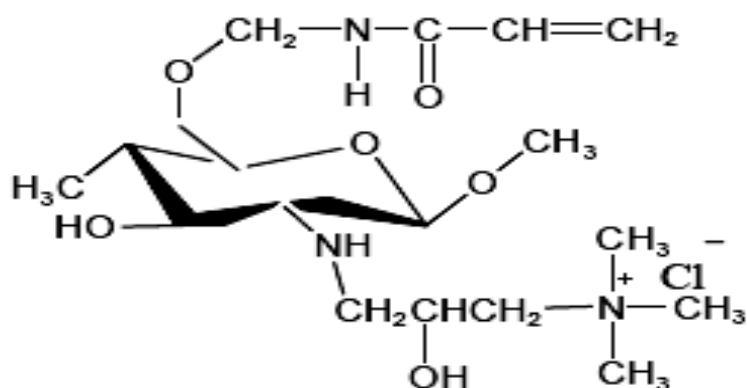
¹ poly(4-vinylpyridine)

² S. M. Burkinshaw

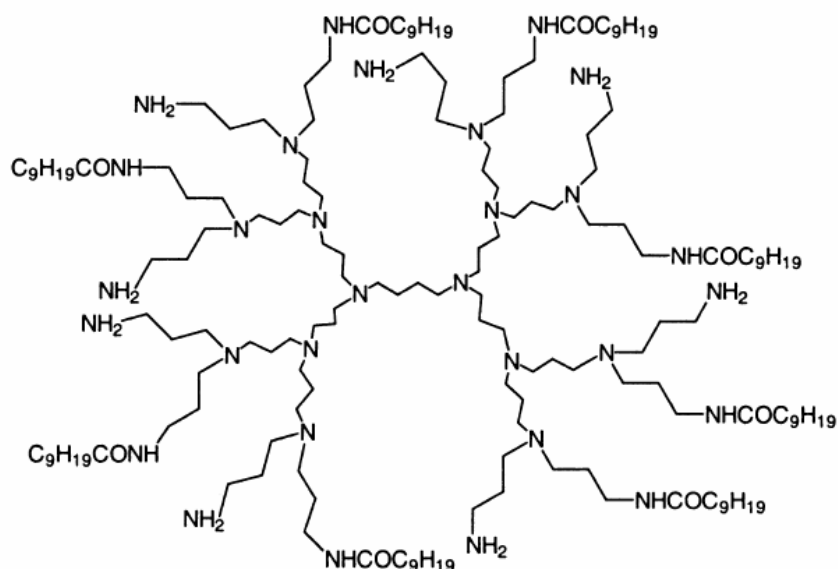
³ Polyamide-amine-epichlorohydrine resin

⁴ D. M. Lewis

⁵ Azetidinium



شکل ۷- ساختار شیمیایی یکی از مشتقات کیتوسان با عنوان *NMA-HTCC* [۱۲].



شکل ۸- ساختار شیمیایی دندریمر [۱۳].

۵-۷- دندریمرها^۱

دندریمرها دسته‌ای از مواد هستند که در دسته ماکرومولکول‌ها قرار می‌گیرند که به موجب داشتن شاخه‌های زیاد با گروه‌های انتهایی آمینو، بسیار فعال بوده و قابلیت جذب رنگزای راکتیو را دارند. در سال ۲۰۰۰ برکینشاو و همکارانش، از این ماده جهت اصلاح ساختار سطحی سلولز استفاده کردند. جهت اعمال این ماده روی کالای سلولزی از روش رmq کشی استفاده شد به گونه‌ای که کالا را به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۹۰ °C در معرض دندریمر قرار داده و پس از پایان فرآیند، با آب سرد شستشو داده می‌شود. در این آزمایش در زمان رmq کشی دندریمر از یکنواخت کننده نیز استفاده شد که در نهایت موجب جذب کمتر دندریمر روی سطح و به عبارتی کاهش در جذب رنگ

نهایی شد. جذب دندریمر روی کالای سلولزی به صورت جذب فیزیکی است که یکی از مشکلات استفاده از این ماده محسوب می‌شود چرا که پس از چندین بار شستشو امکان جدا شدن آن از سطح کالا و خارج شدن رنگ جذب شده به همراه آن، وجود دارد [۱۳].

۶- نتیجه‌گیری

با کمک برخی از مواد شیمیایی و انجام یک‌سری آماده‌سازی‌های اولیه روی الیاف سلولزی، اصلاحاتی را روی ساختار سطحی سلولز ایجاد کرد که در پی آن، می‌توان رنگرزی کالای سلولزی با رنگزای راکتیو در محیطی بدون حضور نمک و قلیا، امکان‌پذیر می‌شود. با عملی شدن این مهم، مشکلات زیست محیطی ناشی از حضور نمک در پساب رنگرزی و

^۱ Dendrimers

شوند که این امر موجب کاهش در ثبات رنگزا روی کالا نیز می‌شود. لذا لازم است که تحقیقات در این زمینه با این هدف صورت گیرد که در اصلاحات سطحی کالاهای سلولزی، موادی به کار برده شوند که دارای ثبات بالایی روی کالا باشند. همچنین در این دسته از فعالیت‌ها همواره می‌بایست به این نکته توجه داشت که راه حل ارائه شده، می‌بایست از نظر اقتصادی، مقرون به صرفه بوده و قابلیت صنعتی شدن پیدا کند.

همچنین مصرف بالای آب جهت شستشوی کالا پس از رنگرزی، برطرف شده و هزینه‌های رنگرزی کاهش پیدا می‌کند. اما نکته مهم در هر یک از این اصلاحات، میزان پایداری و ثبات هر یک از این مواد روی کالای سلولزی است. همان‌طور که بیان شد، بیشتر مواد به کار برده شده به صورت جذب فیزیکی به سطح کالای سلولزی متصل می‌شوند در نتیجه این امکان وجود دارد که پس از چندین بار شستشو، از روی کالا خارج

۷- مراجع

1. R. S. Blackburn, S. M. Burkinshaw, "Treatment of cellulose with cationic, nucleophilic polymers to enable reactive dyeing at neutral pH without electrolyte addition", J. Appl. Polym. Sci., 89, 1026-1031, **2003**.
2. K. Srikulkit, P. Santifuengkul, "Salt-free dyeing of cotton cellulose with a model cationic reactive dye", J. Soc. Dyers Colour., 116, 398-402, **2000**.
3. Y. Yang, V. Naarani, "Improvement of the lightfastness of reactive inkjet printed cotton", Dyes and Pigment, 74, 154-160, **2007**.
4. K. Xie, H. Lio, X. Wang, "Surface modification of cellulose with triazine derivative to improve printability with reactive dyes", Carbohydr. Polym., 78, 538-542, **2009**.
5. B. Periyasamy, K. Dhurai Thangamani, "salt-free dyeing a new method of dyeing on liocell /cotton blended fabrics with reactive dyes", Association of Universities for Textile. Res. J., 11, 14-17, **2011**.
6. K. Xie, Y. Sun, A. Hou, "Diffusion properties of reactive dyes into net modified cotton cellulose with triazine derivative", J. Appl. Polym. Sci., 103, 2166-2170, **2007**.
7. S. M. Burkinshaw, X. P. Lie, D. M. Lewis, "Modification of cotton to improve its dyeability. Part 1: Pretreating cotton with reactive polyamide-epichlorohudrin resin", J. Soc. Dyers Colour., 105, 391-398, **1989**.
8. S. M. Burkinshaw, X. P. Lie, D. M. Lewis, "Modification of cotton to improve its dyeability. Part 2: Pretreating cotton with thiourea derivative of polyamide-epichlorohudrin resin", J. Soc. Dyers Colour., 106, 307-315, **1990**.
9. S. M. Burkinshaw, X. P. Lie, D. M. Lewis, "Modification of cotton to improve its dyeability. Part 3: Polyamide-epichlorohudrin resin and their ethylenediamine reaction products", J. Soc. Dyers Colour., 106, 352-356, **1990**.
10. T. S. Wu, K. M. Chen, "New cationic agent for improving the dyeability of cotton fibres", J. Soc. Dyers Colour., 109, 153-157, **1993**.
11. S. M. Burkinshaw, A. N. Jarvis, "The use of chitosan in the dyeing of full chrome leather with reactive dyes", Dyes Pigm., 31, 35-52, **1996**.
12. S. H. Lim, S. M. Hudson, "Application of a fibre-reactive chitosan derivative to cotton fabric as a zero-salt dyeing auxiliary", Color. Technol., 120, 108-113, **2004**.
13. S. M. Burkinshaw, M. Mignanelli, P. E. Froehling, M. J. Bide, "The use of dendrimers to modify the dyeing behavior of reactive dyes on cotton", Dyes Pigm., 47, 259-267, **2000**.