مقاله پذیرفته شده

نشریه ویژه رنگ و فرش

روشهای بهبود رنگرزی الیاف پشم با مواد رنگزای طبیعی

امین الدین حاجی

JSCW-2102-1083

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹-۱۲-۰۴

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۰-۰-۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰-۰-۰

خواهشمند است این مقاله به صورت زیر در مراجع قید شود:

ا.حاجی ،" روشهای بهبود رنگرزی الیاف پشم با مواد رنگزای طبیعی" نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ JSCW-2102-1083 ، ۱۴۰۰. این فایل PDF مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. ماکت مقاله توسط دفتر علوم و فناوری رنگ تهیه شده و قبل از چاپ ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می‌شود.

مقاله پذیرفته شده

مقاله پذیرفته شده

روشهای بهبود رنگرزی الیاف پشم با مواد رنگزای طبیعی

امین الدین حاجی

استادیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه یزد، یزد، ایران، صندوق پستی: ۷۴۱-۸۹۱۹۵.

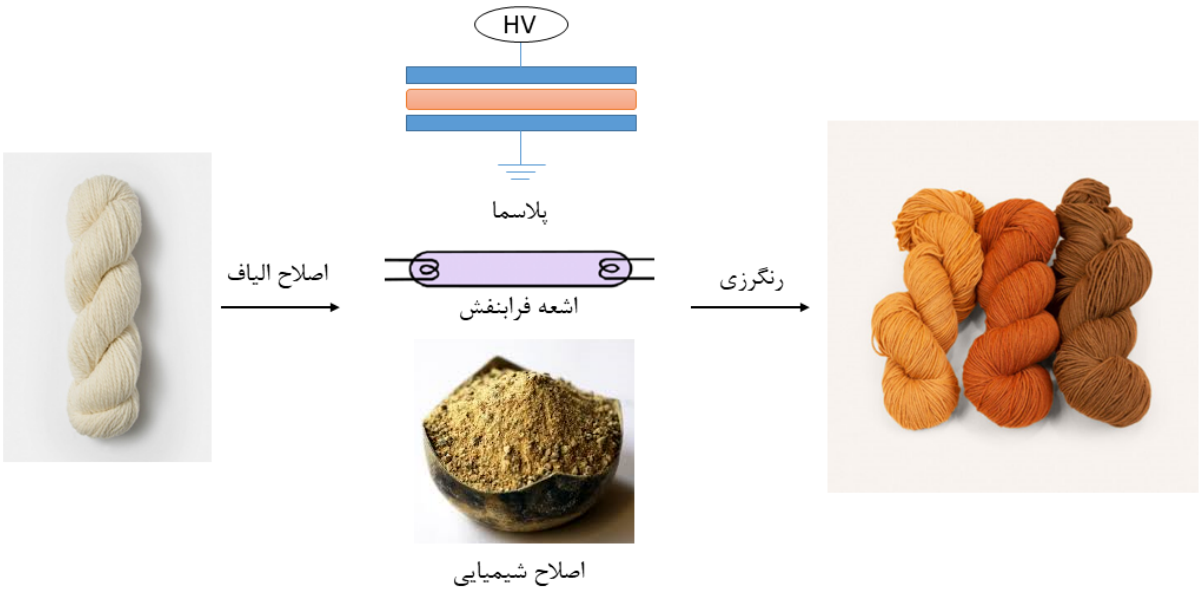
* ahaji@yazd.ac.ir

چکیده

امروزه به دلیل مشکلات زیست محیطی مربوط به مواد رنگزای مصنوعی، توجه به استفاده از مواد رنگزای طبیعی در رنگرزی منسوجات رو به افزایش نهاده است. مواد رنگزای طبیعی دوستدار محیط زیست بوده و واجد برخی امتیازات و مشکلات در مقایسه با مواد رنگزای مصنوعی هستند. یکی از مشکلات اصلی در رنگرزی با مواد طبیعی، رمق کشی پایین آنها است. برای بهبود رنگرزی با مواد رنگزای طبیعی روشهای گوناگونی مانند استفاده از دندانه های فلزی، دندانه های زیستی، نانو رس، کاربرد امواج مافوق صوت و ریزموج در رنگرزی و یا اصلاح سطح الیاف با پلاسما، اشعه ماوراء بنفش و آنزیم و یا موادی مانند کیتوسان، سیکلودکسترین و دندریمر مورد استفاده قرار گرفته اند. روشهای فوق باعث بهبود جذب مواد رنگزای طبیعی به الیاف شده و در اکثر موارد خواص ثباتی رنگرزی حاصله را نیز بهبود می بخشند. در این مقاله، انواع روشهای بکار رفته برای بهبود رنگرزی الیاف پشم با مواد رنگزای طبیعی مختلف مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: پشم، ماده رنگزای طبیعی، پلاسما، دندریمر، کیتوسان، ریزموج، اصلاح سطح.

چکیده تصویری:



مقاله پذیرفته شده

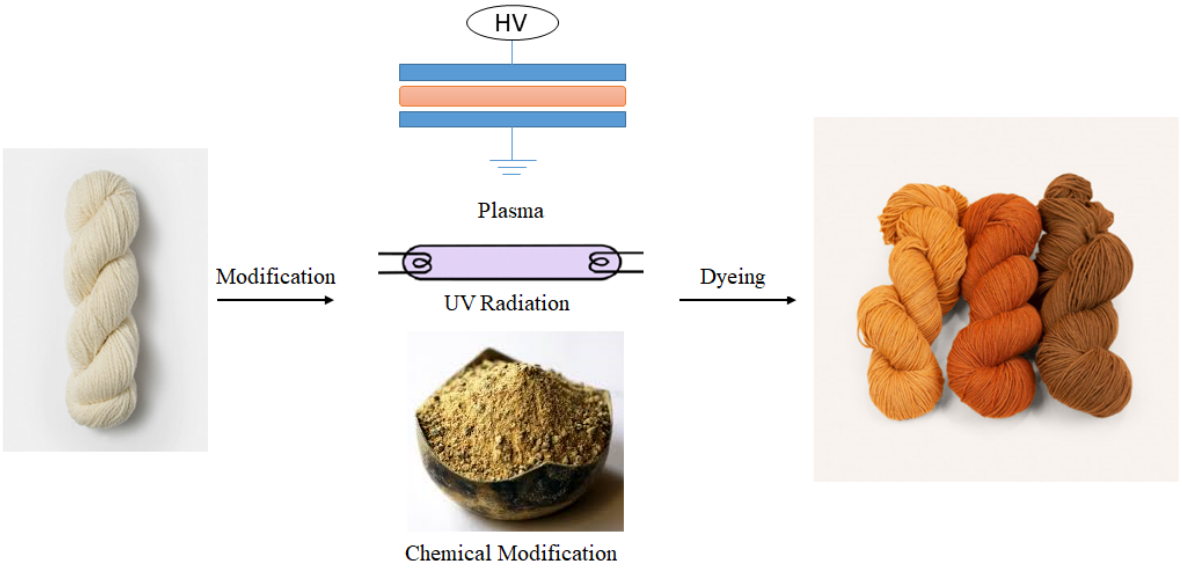
Methods of improvement of dyeability of wool with natural dyes

Aminoddin Haji
Department of Textile Engineering, Yazd University, P. O. Box: 89195-741, Yazd, Iran

Abstract

Nowadays, due to the environmental pollution associated with the use of synthetic dyes, the attention to the application of natural dyes in textile industry is growing. Natural dyes are environmentally friendly and possess some advantages and disadvantages in comparison with the synthetic dyes. One of the main drawbacks of the natural dyes is the low exhaustion on textile fibers. To improve the dyeing of textiles with natural colorants, several methods including metal mordanting, bio-mordanting, treatment with nano-clay, ultrasound, microwave, plasma, ultraviolet, and enzyme, beside the attachment of chitosan, cyclodextrins, and dendrimers to the fibers have been employed. Due to the toxicity of majority of metallic mordants, the use of bio-mordants as well as surface modification of fibers by physical and chemical methods are considered as alternative methods for promoting the natural dyeing of wool fibers. These methods usually improve the sorption of natural dyes by wool fibers and improve the fastness properties of the dyed fibers in most cases. In this paper, the different methods employed to enhance the dyeing of wool fibers with natural dyes are discussed and summarized.

Keywords: Wool, Natural Dye, Plasma, Dendrimer, Chitosan, Microwave, Surface Modification.



.

۱- مقدمه

امروزه مسئله آلودگی محیط زیست به عنوان یک چالش جدی برای صنایع نساجی مطرح است و مواد رنگزای مصنوعی مورد مصرف در صنعت نساجی یکی از آلاینده های مهم منابع آبی به شمار می‌روند. برای کاهش آلودگی ناشی از رنگرزی منسوجات، در کنار بهینه سازی فرایندها و ماشین آلات رنگرزی با مواد رنگزای شیمیایی، یافتن منابع جدید و اقتصادی مواد رنگزای طبیعی و بهینه سازی فرایند کاربرد آنها نیز به عنوان یک راه حل دوست‌دار محیط زیست اهمیت خاصی پیدا کرده است. معمولا از مواد رنگزای طبیعی برای رنگرزی الیاف طبیعی (پنبه، پشم و ابریشم) استفاده می شود. مواد رنگزای طبیعی فامهای چشم نواز و دارای هارمونی تولید می‌کنند و در بسیاری موارد با هزینه اندک قابل تهیه هستند [۱، ۲].

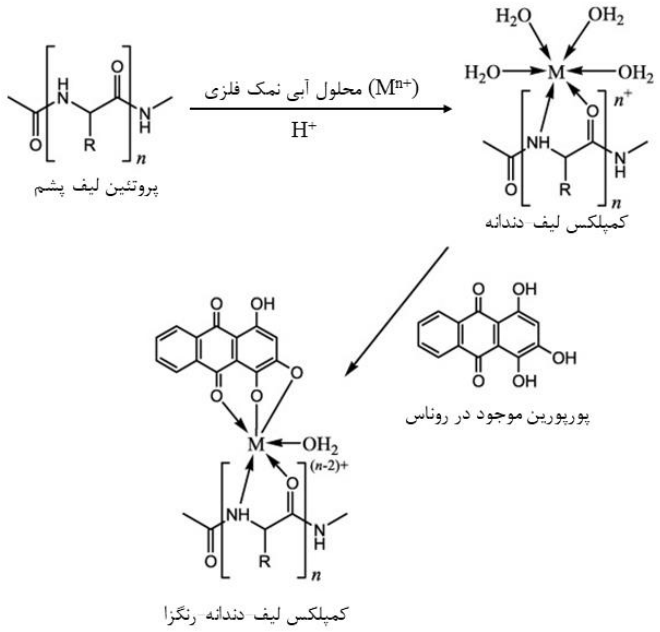
رنگزاهای طبیعی از قدیم الایام از گیاهان، حشرات، چوب درختان، نرم‌تنان دریایی و یا مواد معدنی طبیعی استخراج می‌شدند. گیاهان زیادی وجود دارند که در آنها مقادیری از مواد رنگی وجود دارد، اما همه آنها مناسب برای استفاده به عنوان ماده رنگزای طبیعی نیستند. یک رنگزای طبیعی مناسب برای رنگرزی باید به سادگی در دسترس بوده و حاوی مقدار قابل توجهی از ماده رنگی باشد. بسیاری از ضایعات صنایع غذایی و کشاورزی را میتوان به عنوان منبعی از رنگزای طبیعی برای رنگرزی منسوجات در نظر گرفت، که از آن‌جمله میتوان به پوست پیاز، پوست گردو، پوست انار، برگ درخت انگور و تفاله میوه آن اشاره کرد. مواد رنگزای طبیعی را براساس ساختار شیمیایی می‌توان در گروه های مختلفی قرار داد: ایندیگوئیدها، آنتراکینون‌ها، نفتوکینون‌ها، پلی‌متین‌ها، کتون‌ها، ایمین‌ها، کینون‌ها، فلاون‌ها، فلاوانون‌ها، فلاوانول‌ها و کلروفیل تعدادی از ساختارهای مختلف شیمیایی هستند که در بین رنگزاهای طبیعی یافت می شوند [۱].

متاسفانه در بسیاری از موارد، مواد رنگزای گیاهی فاقد بازده رنگی بالا بوده و بعلاوه به مقدار کمی جذب الیاف (بخصوص الیاف سلولزی) می‌شوند و برخی از آن‌ها از ثبات شستشویی مناسبی نیز برخوردار نیستند [۳]. در بین الیاف نساجی، مواد رنگزای طبیعی در حال حاضر بیشترین کاربرد را بر روی الیاف پشم دارند. با این‌حال نیاز به روش‌هایی برای افزایش میزان جذب مواد رنگزای طبیعی به الیاف و همچنین بهبود خصوصیات ثباتی کالای رنگرزی شده وجود دارد. برای این منظور، بطور سنتی از دندانه های معدنی (نمک های فلزاتی مانند کروم، مس، آهن، قلع، آلومینیوم وغیره) استفاده می شود. این مواد آلوده کننده محیط زیست بوده و برخی از آنها مانند کروم و قلع به شدت سمی به‌حساب می آیند [۴]. علاوه بر آن، روش‌های مختلفی از قبیل آماده سازی با آنزیم ها [۵]، استفاده از امواج مافوق صوت [۶] و ریزموج [۷]، عملیات قلیایی [۸]، عملیات پلاسما [۴، ۹] و اصلاح شیمیایی بوسیله ترکیبات متنوع طبیعی و مصنوعی [۱۲-۱۰] برای بهبود جذب مواد رنگزای طبیعی به الیاف پشم مورد بررسی قرار گرفته اند. در این مقاله روش‌های گوناگون استفاده شده برای بهبود جذب و ثبات مواد رنگزای طبیعی بر روی الیاف پشم مورد بررسی قرار گرفته است.

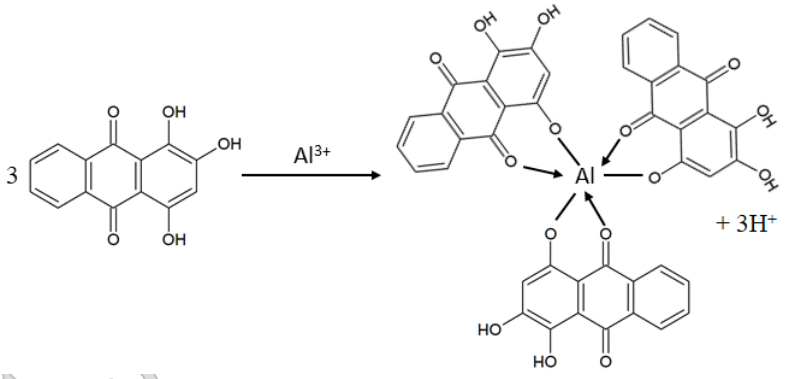
۲- دندانه‌های فلزی

همان‌طور که گفته شد، تمایل اکثر مواد رنگزای طبیعی به الیاف پشم پایین است و روشهای متنوعی برای بهبود رمق کشی این مواد رنگزا بر روی الیاف پشم مورد بررسی و استفاده قرار گرفته اند. دندانه دادن الیاف پشم با نمک‌های فلزی مختلف مانند زاج سفید (سولفات مضاعف آلومینیوم و پتاسیم)، کلرید قلع، سولفات آهن، سولفات مس و دی‌کرومات پتاسیم قدیمی‌ترین و ساده‌ترین روش برای بهبود جذب مواد رنگزای طبیعی به الیاف پشم به حساب می‌آید [۲۳-۱۳]. این نمک‌های فلزی در آب تولید یون‌های فلزی می‌کنند که بعد از جذب توسط الیاف، با اتم‌های اکسیژن و نیتروژن موجود در ساختار الیاف و رنگزا تشکیل کمپلکس کئوردیناسیون می‌دهند. تشکیل این کمپلکس منجر به بهبود رمق‌کشی و ثبات رنگی و تغییر در فام رنگی می‌شود. شکل ۱ مکانیزم تشکیل کمپلکس مابین الیاف پشم، دندانه فلزی و رنگزای پورپورین[1] (موجود در روناس) را نشان می‌دهد [۲۴]. علاوه بر آن ممکن است دو یا سه ملکول رنگزا با یون فلزی تشکیل کمپلکس دهند که منجر به افزایش اندازه ملکول رنگزا و بهبود ثبات کالای رنگرزی شده می‌شود (شکل ۲) [۲۵].

[1] Purpurin

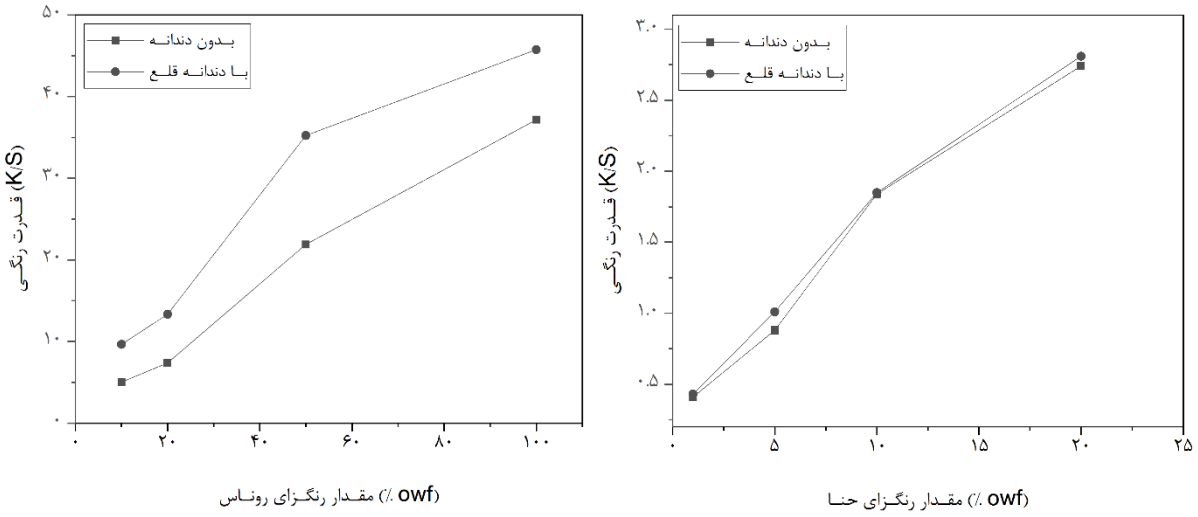


شکل ۱- مکانیزم تشکیل کمپلکس بین رنگزای طبیعی روناس و لیف پشم و دندانه فلزی [۲۴].



شکل ۲- تشکیل کمپلکس بین ملکول‌های رنگزای پورپورین و دندانه آلومینیوم [۲۵].

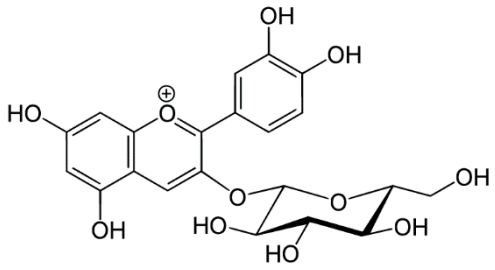
تحقیقات متعددی در زمینه تاثیر دندانه های فلزی متفاوت بر قدرت، فام و ثبات رنگی الیاف پشم در رنگرزی با مواد رنگزای طبیعی مختلف انجام شده است. یوسف و همکاران دو رنگزای طبیعی روناس و حنا را بر روی الیاف پشم به کار بردند و تاثیر دندانه کلرید قلع (owf% ۱ به روش دندانه دادن قبل از رنگرزی) بر قدرت رنگی و ثبات‌های شستشویی و سایشی کالای رنگرزی شده را بررسی کردند. نتایج نشان داد که کالای دندانه داده شده با قلع قدرت رنگی بالاتری نسبت به کالای دندانه داده نشده پس از رنگرزی با روناس و حنا حاصل می کند. همانطور که شکل ۳ نشان می‌دهد، دندانه قلع تاثیر بیشتری بر روی قدرت رنگی کالای پشمی رنگرزی شده با روناس در مقایسه با حنا داشته است. ثبات‌های شستشویی و سایشی کالای رنگرزی شده با هر دو رنگزای روناس و حنا در اثر دندانه دادن با قلع بهبود یافته و کالای دندانه داده شده با قلع و رنگرزی شده با حنا خاصیت ضد قارچ نیز از خود نشان داده است [۱۳].



شکل ۳: تاثیر دندانه قلع بر قدرت رنگی نخ پشمی رنگرزی شده با روناس و حنا [۱۳].

در تحقیق دیگری از برگ‌های پاییزی درخت کافور[1] برای رنگرزی الیف پشم به کمک مخلوط‌های دوتایی دندانه‌های سولفات آهن، سولفات مس و زاج سفید استفاده شده است. برگ این درخت در بهار و تابستان عمدتا حاوری کلروفیل است و به تدریج با قرمز شدن برگ‌ها در پاییز، مقدار کلروفیل در برگ‌ها کاهش یافته و ترکیب اصلی موجود در برگ‌ها ترکیبات آنتوسیانینی است. شکل ۴ ساختار شیمیایی آنتوسیانین اصلی موجود در برگ پاییزی درخت کافور را نشان می‌دهد. نتایج نشان داده که ترکیب دندانه‌های آهن-آلومینیوم بالاترین قدرت رنگی را حاصل کرده است. کمترین قدرت رنگی وقتی حاصل شده که دندانه مس بصورت مخلوط با هریک از دندانه‌های آهن یا آلومینیوم به‌کار رفته است. دلیل این امر به پایداری کمتر کمپلکس تشکیل شده مابین رنگزای آنتوسیانینی و یون مس در مقایسه با یون‌های آلومینیوم و آهن مربوط می‌شود. ترتیب قدرت رنگی نمونه‌های رنگرزی شده با ترکیب دندانه‌های مختلف در مقایسه با نمونه دندانه داده نشده به‌صورت زیر گزارش شده است [۲۶].

دندانه داده نشده < مس-آلومینیوم < آهن-مس < آهن-آلومینیوم



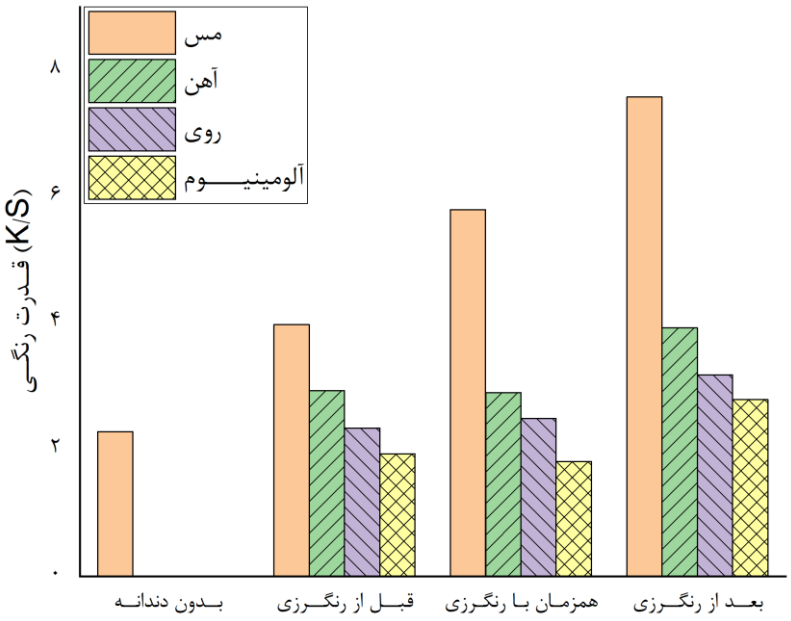
شکل ۴- ساختار شیمیایی سیانیدین-۳- گلوکوزید موجود در برگ‌های پاییزی درخت کافور [۲۶]

جیانگ و همکاران از مواد رنگزای پلی‌فنلی و فلاونوئیدی موجود در ساقه گیاه *Caulis spatholobi* برای رنگرزی الیاف پشم استفاده کرده و تاثیر دندانه‌های آهن، مس، روی و آلومینیوم بر قدرت رنگی را بررسی کرده اند. نتایج نشان داد که به جز دندانه آلومینیوم، استفاده از سایر دندانه‌ها منجر به افزایش قدرت رنگی نمونه رنگرزی شده در مقایسه با نمونه فاقد دندانه شده‌اند و ترتیب قدرت رنگی بصورت زیر گزارش گردید:

[1] Cinnamomum camphora

سولفات آلومینیوم < بدون دندانه < سولفات روی < سولفات آهن < سولفات مس

همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده، قدرت رنگی در روش دندانه دادن بعد از رنگرزی بالاتر از روشهای دندانه دادن قبل و همزمان با رنگرزی است و نمونه دندانه داده شده با آلومینیوم به روش بعد از رنگرزی، قدرت رنگی بالاتری نسبت به نمونه فاقد دندانه نشان داده است. دندانه دادن خواص ثباتی نمونه های رنگرزی شده را بهبود بخشیده و تفاوتی محسوسی در خواص ثباتی نمونه‌های دندانه داده شده با روش‌های متفاوت مشاهده نشده است [۲۷].



شکل ۵- تاثیر روش دندانه دادن بر قدرت رنگی الیاف پشم رنگرزی شده با عصاره آبی ساقه گیاه Caulis spatholobi [۲۷].

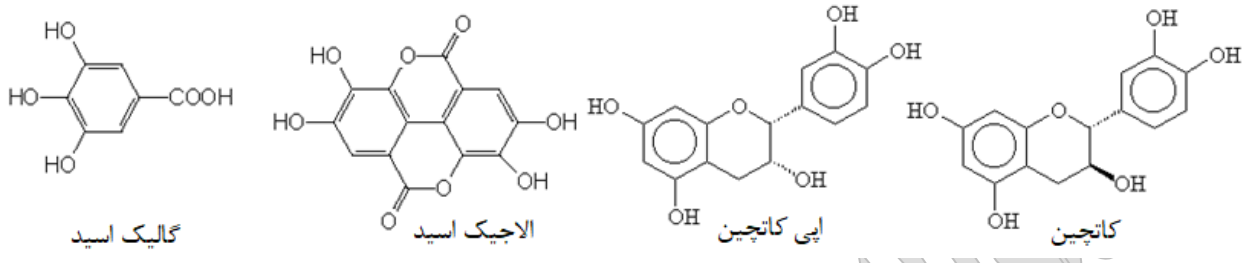
۳- دندانه‌های زیستی

از آنجا که دندانه های فلزی اکثرا با مشکلات آلودگی محیط زیست همراه هستند، استفاده از دندانه‌های آلی (زیستی[1]) که از منابع گیاهی حاوی تانن بدست می آیند یک راهکار مناسب به نظر می رسد. تانن ها ترکیبات پلی فنلی هستند و میتوانند هم با ملکول های ماده رنگزا و هم با کراتین الیاف پشم پیوند هیدروژنی برقرار کننده و منجر بهبود جذب رنگزا به لیف شوند. تانن ها ترکیبات پلی فنلی با وزن ملکولی مابین ۵۰۰ Da تا ۳۰۰ هستند و در برخی قسمتهای بعضی گیاهان نیز وجود دارند. تانیک اسید یک جامد بیرنگ تا زرد کمرنگ است. از لحاظ شیمیایی، تانن ها به دو نوع قابل هیدرولیز[2] (مانند پلی استرهای گالیک اسید و هگزاهیدروکسی دیفنیک اسید[3] شامل گالوتانن ها[4] و الاجی تانن ها[5]) و متراکم[6] (یا پروآنتوسیانیدین ها[7]) تقسیم می شوند [۲۸]. شکل ٦ ساختار شیمیایی دو تانن قابل هیدرولیز (گالیک اسید[8] و الاجیک اسید[9]) و دو تانن متراکم (کاتچین[10] و اپی کاتچین[11]) را نشان می‌دهد. تانن های قابل هیدرولیز، به سادگی به ملکول های کوچکتر تجزیه می شوند.

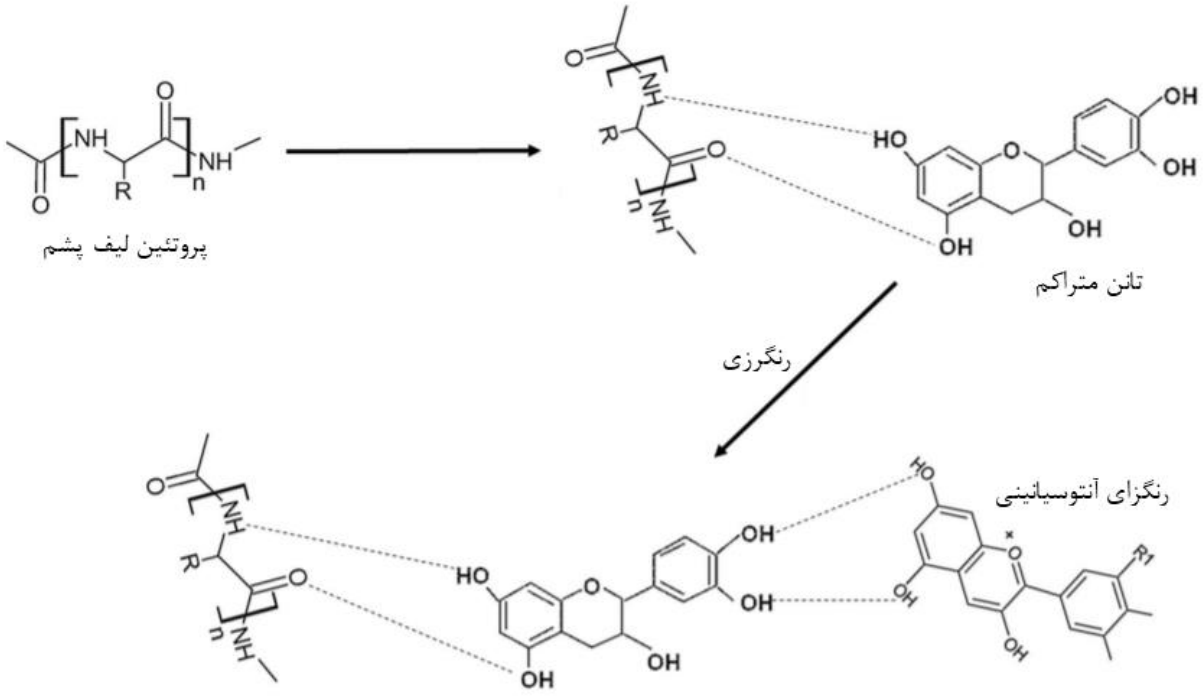
جهانگیری و همکاران از سماق، برگ اکالیپتوس، هلیله سیاه، میوه بلوط و پوست انار به عنوان دندانه طبیعی بر روی الیاف پشم استفاده

[1] Biomordants
[2] Hydrolysable tannins
[3] Polyesters of gallic and hexahydroxydiphenic acid
[4] Gallotannins
[5] Ellagitannins
[6] Condensed tannins
[7] Proanthocyanidins
[8] Gallic acid
[9] Ellagic acid
[10] Catechin
[11] Epicatechin

کرده و تاثیر هریک را بر قدرت رنگی کالای رنگرزی شده با روناس مقایسه کرده اند. نتایج نشان داده است کـه دندانـه دادن بـا owf٪ ۱۰ سماق و برگ اکالیپتوس و owf٪ ۵ هلیله سیاه، میوه بلوط و پوست انار قدرت رنگی مشابه نمونه دندانه داده شـده بـا owf٪ ۳ زاج سـفید ایجاد می کند و تفاوت معنی داری نیز از لحاظ خواص ثباتی بین نمونه ها مشاهده نشده است [۲۹]. حسین نـژاد و همکـاران از مخلـوط هلیله زرد و سیاه به عنوان دندانه سبز برای رنگرزی پشم با روناس استفاده کرده و نشان دادند که بالاترین قدرت رنگی با استفاده از owf٪ ۴ هلیله زرد و owf٪ ۶ هلیله سیاه در مرحله دندانه دادن و owf٪ ۴۰ روناس در مرحله رنگرزی حاصل شده است [۳۰]. همچنین استفاده از میوه بلوط به عنوان دندانه زیستی بر روی الیاف پشم، قدرت رنگی و درجات ثباتی را در رنگرزی با روناس و اسـپرک بهبـود داده اسـت [۳۱]. محققان دیگری نیز از گیاهان مختلف حاوی تانن به عنوان دندانه برای بهبود رنگپذیری الیاف پشم با مواد رنگزای طبیعی متفـاوت استفاده کرده اند [۳۴-۳۲]. شکل ۷ نحوه اتصال مابین دندانه تاننی حاصل از پوست تمبر هندی و رنگزای آنتوسیانینی استخراج شـده از گل درخت کاپوک را نشان می دهد [۳۵].



شکل ۶: ساختار شیمیایی برخی تانن های قابل هیدرولیز و متراکم [۱]



شکل ۷: پیوند هیدروژنی مابین لیف پشم، رنگزا و دندانه زیستی (تانن) [۳۵].

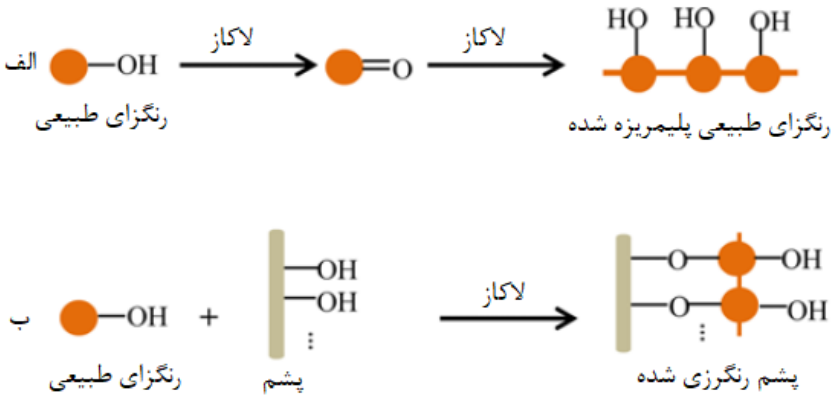
۴- استفاده از آنزیم‌ها

آنزیم ها پروتئین های تخصص یافته ای هستند که هریک میتوانند برروی بستر خاص خود فعالیت کننـد. آنـزیم‌هـای پـروتئین کافـت[1]، میتوانند به الیاف پشم حمله کرده و ساختار آنرا تغییر دهند. شدت تغییرات به فعالیت آنزیم بستگی دارد که خـود نیـز تـابعی از شـرایط عملیات است. از انجا که آنزیم عمدتا به اپی‌کوتیکل الیاف پشم حمله میکند، لذا عملیات آنزیمی میتوانـد واکـنش پـذیری و خصوصـیات رنگرزی لیف پشم را تحت تاثیر قرار دهد. تحقیقات مختلف ثابت کرده است که استفاده از آنزیم پروتئاز بر روی پشـم خـواص رنگپـذیری آن‌را بهبود می‌بخشد [۳۶]. در تحقیقی که توسط پروین زاده انجام شده، آنزیم پروتئاز باعث بهبود جذب آب الیـاف پشـم شـده و میـزان جذب رنگزای روناس به این لیف نیز افزایش یافته است. ضمن اینکه این عملیات تغییر خاصی در خواص ثباتی کالای رنگرزی شده ایجـاد

[1] Proteolytic enzymes

نکرده است. این افزایش، به اثر تخریبی پروتئاز بر روی فلس های سطحی پشم و در نتیجه افزایش نفوذ رنگزا به داخل لیف مربوط است [۳۷]. آماده سازی الیاف پشم توسط تریپسین (یک آنزیم پروتئین کافت[۱])، جذب مواد رنگزای زعفران و زردچوبه بر روی این لیف را بهبود بخشیده است [۳۸]. آنزیم های ترانس‌گلوتامیناز و پروتئاز[۲] توانسته اند رنگرزی الیاف پشم با رنگزای حاصل از چوب ساپان را نیز بهبود بخشند. در این مورد، ثبات شستشویی کالاهای عمل شده با آنزیم تغییر خاصی نشان نداده در حالیکه ثبات سایش (در حالت مرطوب) نمونه عمل شده با پروتئاز، کاهش اندکی نشان داده است [۳۹]. استفاده از آنزیم پانکراتین[۳] (حاوی آنزیمهای تریپسین، آمیلاز، لیپاز، ریبونوکلئاز و پروتئاز[۴]) بر روی الیاف پشم، قدرت رنگی آن را در رنگرزی با پوست انار و گیاه خون ریشه[۵] بهبود قابل توجهی داده است [۴۰].

لاکازها نوعی از آنزیم های متعلق به خانواده مولتی-کاپر اکسیدازها[۶] هستند که از منابع مختلفی مانند قارچ ها، گیاهان، باکتری‌ها، گلسنگ‌ها و جانوران به دست می‌آیند. آنزیم لاکاز می‌تواند ترکیبات پلی‌فنلی کوچک را پلیمریزه نموده و ملکول‌های رنگی و بزرگتر ایجاد نماید. به عنوان مثال، در تحقیقی از آنزیم لاکاز به همراه گال درخت بلوط چینی بر روی الیاف پشم استفاده شده که منجر به بهبود قدرت رنگی کالای پشمی شده است [۴۱]. همانطور که در شکل ۸ به صورت شماتیک نشان داده شده، ابتدا گروه هیدروکسل ترکیبات فنلی حاوی گروه‌های ارتو یا پارا دی هیدروکسی از طریق یک مکانیسم رادیکالی، به ترکیب واسطه کینون تبدیل شده و در ادامه میتوانند این ترکیبات، تحت تاثیر لاکاز و اکسیژن محلول در آب به یکدیگر متصل شده و ملکولهای رنگی بزرگتری را تشکیل دهند و یا با سازوکار افزایش نوکلئوفیلی به گروه‌های آمین، هیدروکسیل و یا تیول آزاد لیف پشم الیاف پشم پیوند برقرار نمایند [۴۱-۴۴]. نصیری و همکاران نشان دادند که با استفاده از لاکاز، وزن ملکولی رنگزای طبیعی حاصل از اسپرک افزایش یافته و عمق رنگی کالای پشمی رنگرزی شده با آن افزایش یافته و درصد تثبیت و ثبات رنگی نیز بهبود یافته است [۴۲].



شکل ۸- شماتیک مراحل اتصال ملکول های رنگزای پلی فنلی و الیاف پشم در حضور لاکاز [۴۱].

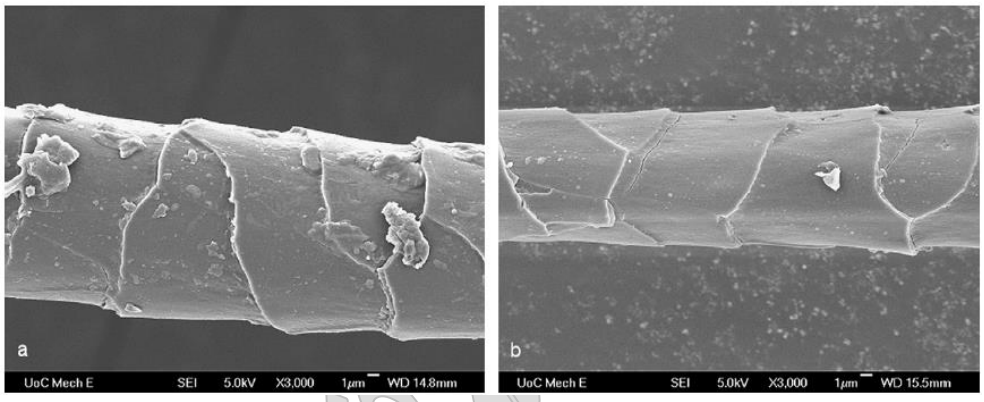
۵- استفاده از امواج مافوق صوت[۷] و ریزموج[۸]

محدوده فرکانس شنوایی گوش انسان از ۱۶ Hz تا ۱۶ kHz است و امواج با فرکانس مابین ۲۰ kHz تا ۵۰۰ MHz که برای انسان غیر قابل شنیدن هستند، مافوق صوت نامیده می‌شوند. مافوق صوت از لحاظ فیزیکی صدایی است که از طریق ارتعاش مکانیکی محیط الاستیک تولید می‌شود. مولدهای رایج مافوق صوت، امواجی در محدوده ۲۰-۴۰ kHz تولید می‌کنند. در بسیاری از فرایندهای نساجی، از حرارت یا برخی مواد شیمیایی برای افزایش سرعت و راندمان فرایند استفاده می‌شود. امواج مافوق صوت می‌توانند به کاهش زمان فرایند، مصرف انرژی و مصرف مواد کمکی و بهبود کیفیت محصول کمک کنند. این امواج دارای فرکانس بالا، در برخورد با محیط آبی حباب‌ها و حفره‌های بسیار ریزی[۹] در آن ایجاد میکنند که در اثر ترکیدن این حباب‌ها، شوک‌های موجی[۱۰] بسیار ریز و قوی در مایع ایجاد می‌شود. امواج مافوق صوت میتوانند باعث گرمایش موضعی، افزایش تورم الیاف در آب، کاهش دمای انتقال شیشه ای، بهبود جذب و نفوذ مواد رنگزا از فاز آبی به فاز الیاف، شکستن میسل‌ها و تجمعات مواد رنگزا و توزیع یکنواخت ملکول‌های رنگزا در حمام رنگرزی شوند.

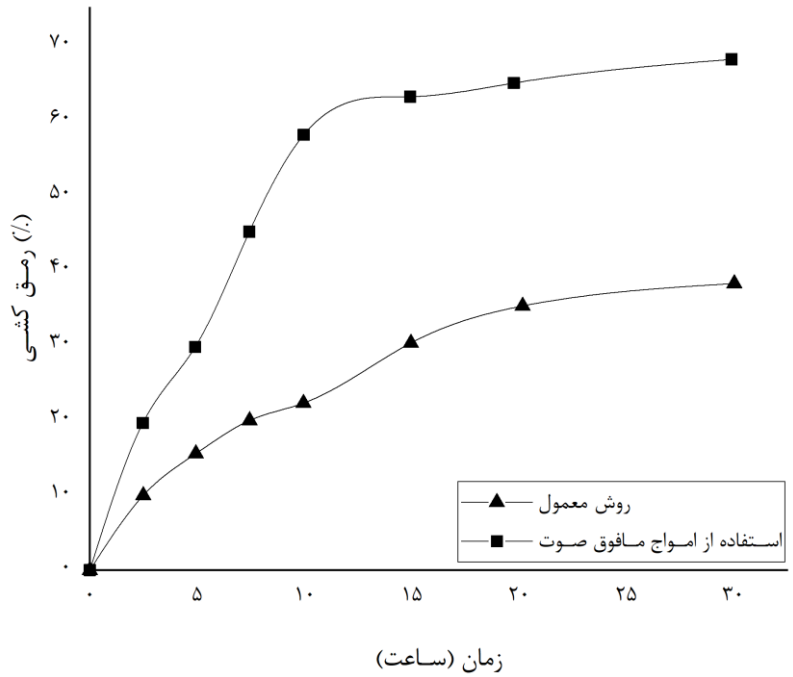
---

[1] Proteolytic
[2] Protease and transglutaminase
[3] Pancreatin Enzyme
[4] Trypsin, amylase, lipase, ribonuclease, and protease
[5] Bloodroot
[6] Multi-copper oxidases
[7] Ultrasound
[8] Microwave
[9] Microscopic bubbles, or cavitations
[10] Shock waves

امواج مافوق صوت را می‌توان در مراحل مختلف فرایند رنگرزی (شستشو، استخراج رنگزا، رنگرزی) به کار برد [۴۵]. حتی کیفیت شستشوی الیاف پشم، قبل از رنگرزی، نیز توسط امواج مافوق صوت بهبود می‌یابد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی (شکل ۹) نشان می دهد که در حضور امواج مافوق صوت (شستشو به کمک شوینده غیر یونی، دمای محیط، بمدت ۵ دقیقه) ناخالصی ها بهتر از شستشوی معمولی (بدون امواج) از سطح الیاف برطرف شده اند. هر چقدر مرحله شستشو بهتر انجام شود، در مرحله رنگرزی، رنگزا بهتر جذب الیاف خواهد شد [۴۶]. بررسی رنگرزی الیاف پشم با لاک (Lac) نشاندهنده پتانسیل امواج مافوق صوت برای انجام رنگرزی در دمای پایینتر و زمان کوتاهتر بوده است. استفاده از امواج مافوق صوت، میزان رمق کشی این رنگزا برروی الیاف پشم را به میزان ٪ ۴۷-۴۱ بهبود داده است. استفاده از این تکنیک، علاوه بر صرفه جویی در زمان و انرژی، باعث افزایش برداشت رنگ و امکان استفاده مجدد از حمام رنگرزی می‌شود [۴۷]. در تحقیق دیگری که بر روی رنگرزی الیاف پنبه، پشم و ابریشم بوسیله برگ درخت *Malus sikkimensis* انجام شده، نشان داده شده است که استفاده از دندانه فلزی به همراه امواج مافوق صوت باعث افزایش جذب و ثبات رنگ شده است. شکل ۱۰ میزان رمق کشی رنگزای فوق را بر روی الیاف پشم در دو روش معمول رنگرزی و استفاده از امواج مافوق صوت با هم مقایسه میکند. مشاهده می شود که درصد رمق کشی در حضور این امواج افزایش قابل توجهی پیدا می‌کند [۴۸]. استفاده از امواج مافوق صوت رمق کشی مواد رنگزای پلی فنلی استخراج شده از تفاله پوست انگور قرمز را نیز بر روی الیاف پشم به طور محسوس افزایش داده است [۴۹].



شکل ۹: تصویر میکروسکوپ الکترونی الیاف پشم شسته شده به روش معمول(چپ) و به کمک مافوق صوت (راست) [۴۶].



شکل ۱۰- تاثیر امواج مافوق صوت بر رمق کشی رنگزای Malus sikkimensis برروی الیاف پشم [۴۸].

تابش ریزموج (۳۰۰ MHz تا ۳۰۰ GHz) یکی از فناوری‌های قدرتمند برای حرارت دهی غیرتماسی به حساب می‌آید. معمولا دستگاه های ریزموج آزمایشگاهی و خانگی از فرکانس ۲۴۵۰ MHz استفاده می‌کنند. انرژی این امواج در حدی نیست که بتوانند بر ساختار

ملکولی یا آرایش الکترونی مواد اثر بگذارند. هنگامی که مواد در معرض تابش ریزموج قرار می گیرند ممکن است سه حالت اتفاق بیفتد. برخی مواد آنرا انعکاس می‌دهند، برخی عبور می‌دهند و برخی آنرا جذب می‌کنند. تابش ریزموج امواج الکترومغناطیس هستند که از دو میدان نوسانی عمود برهم (میدان الکتریکی و میدان مغناطیسی) تشکیل شده اند. در این روش، حرارت از طریق ارتعاش و چرخش دوقطبی‌های دایمی ملکولی در میدان الکترومغناطیسی ایجاد می‌شود. وقتی یک مولکول قطبی در یک میدان الکتریکی قرار می‌گیرد، تمایل دارد که در جهت میدان سمت‌گیری کند. حالا اگر این میدان به صورت موج باشد، دائماً جهت مولکول عوض می‌شود. اصطکاک مابین ملکولها در اثر این تغییر جهت‌های سریع و پرتکرار، باعث ایجاد حرارت در ماده می‌شود. حرارت دهی به وسیله ریزموج در مقایسه با روش معمول حرارت دهی، سریع، موثر و یکنواخت است، زیرا انرژی ریزموج به سهولت به تمام ذرات ماده نفوذ کرده و حرارت دهی بصورت فوری و یکنواخت انجام می شود.

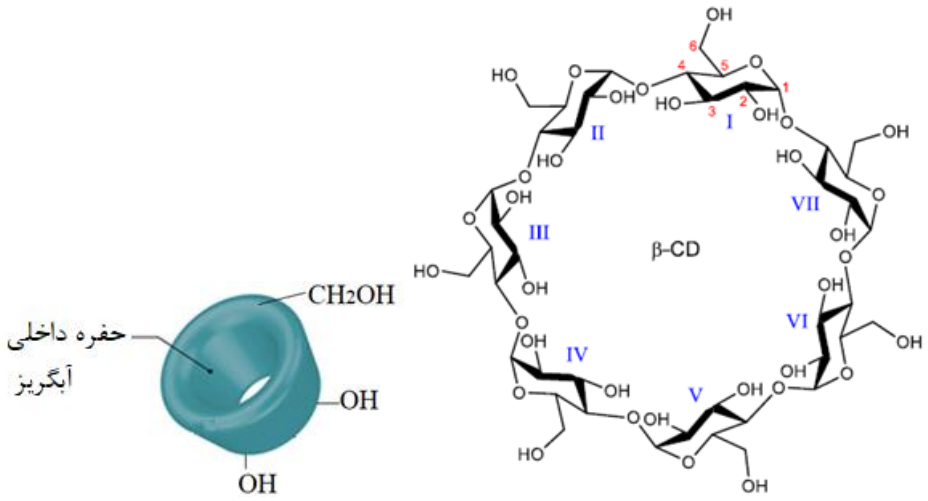
هنگامی که الیاف پشم در حالت تر در داخل حمام رنگرزی در معرض تابش ریزموج قرار می گیرند، درصد تبلور و مقدار پیوندهای دی سولفیدی الیاف کاهش می‌یابد و فلس های سطحی لیف نیز تا حدودی تخریب می‌شود. این تغییرات می‌تواند جذب رنگزا توسط الیاف پشم را بهبود بخشد [۵۰، ۵۱]. حرارت دهی به کمک ریزموج پتانسیل بالایی در استخراج مواد رنگزا از منابع طبیعی آنها و همچنین رنگرزی الیاف با مواد طبیعی دارد. نتایج تحقیقات انجام شده بر روی استفاده از ریزموج در مرحله استخراج مواد رنگزای قرمزدانه و لاک[1] و رنگرزی الیاف پشم با آن، نشان داده است که استفاده از ریزموج باعث استخراج مقدار بیشتری از رنگزا شده و همچنین در مرحله رنگرزی پشم با قرمزدانه نیز باعث افزایش جذب رنگ به میزان ۸۰٪ نسبت به روش معمول حرارت دهی شده است. علاوه بر آن استفاده از ریزموج سبب صرفه جویی در زمان و انرژی و کاهش آلودگی زیست محیطی نیز می شود. همچنین ثبات رنگ در برابر شستشو و سایش نیز بهبود نشان داده است [۵۲-۵۴]. همچنین استفاده از ریز موج سبب بهبود راندمان استخراج مواد رنگزا از پوست درخت آرجون[2] و افزایش قدرت رنگی کالای پشمی رنگرزی شده گردیده است [۵۵]. استفاده از ترکیب امواج مافوق صوت و ریزموج می‌تواند راندمان استخراج مواد رنگزای طبیعی را بطور قابل ملاحظه ای افزایش دهد. ویزی و همکاران نشان دادند که استخراج با استفاده همزمان از این امواج راندمان استخراج رنگزا از پوسته دانه جارو (ذرت خوشه ای) را به طور قابل ملاحظه ای افزایش داده است. استفاده از ۳۰٪ اتانول در مخلوط با آب به همراه ml ۱ اسید کلریدریک در هر ml ۱۰۰ آب، بالاترین راندمان استخراج را در این روش ارائه داده است (۳/۶ برابر هنگامی که استخراج بدون امواج و به روش جوشاندن در آب خالص انجام شود) [۵۶].

۶- اتصال بتا سیکلودکسترین[3]، کیتوسان[4] و دندریمر[5] به الیاف

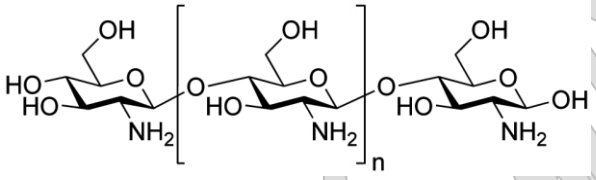
سیکلودکسترین ها (آلفا، بتا و گاما سیکلودکسترین) ترکیبات الیگوساکاریدی حلقوی هستند که به ترتیب از ۶، ۷، یا ۸ واحد منوساکاریدی ساخته شده‌اند. رایجترین نوع سیکلودکسترین در نساجی، نوع بتای آن است. شکل ۱۱ ساختار شیمیایی بتاسیکلودکسترین را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشخص است، در سطح خارجی این ترکیب گروه های هیدروکسیل قرار دارند که می توانند مکانی برای اتصال ترکیبات مختلف از جمله مواد رنگزا باشند. همچنین ملکول رنگزا می‌تواند وارد حفره داخلی بتاسیکلودکسترین شده و در نتیجه از طریق حبس ملکولی نیز مقداری رنگزا جذب آن شود. چنانچه این ترکیب به سطح الیاف نساجی اتصال داده شود، توانایی آن برای جذب انواع ترکیبات از جمله مواد رنگزا را افزایش می دهد [۵۷, ۵۸]. کیتوسان یک پلی ساکارید خطی با گروههای آمین[6] سطحی است که از واکنش کیتین[7] (حاصل از برخی جانوان دریایی مانند میگو) با سود سوزآور[8] بدست می‌آید. شکل ۱۲ ساختار شیمیایی کیتوسان را نشان می دهد. کیتوسان از خود خاصیت ضد باکتری نشان می‌دهد و اتصال آن به منسوجات، به آنها نیز خاصیت ضدباکتری می‌بخشد [۵۹].

---

[1] Lac
[2] Arjun bark
[3] β-Cyclodextrin
[4] Chitosan
[5] Dendrimer
[6] Amine groups, $-NH_2$
[7] Chitin
[8] Sodium Hydroxide, Caustic Soda, NaOH



شکل ۱۱- ساختار شیمیایی آلفا سیکلودکسترین [۵۷].



شکل ۱۲- ساختار شیمیایی کیتوسان [۵۹].

در تحقیقی که توسط حاجی و همکاران انجام شده، بتا سیکلودکسترین به الیاف پشم متصل شده و کالای اصلاح شده توسط رنگزای بربرین استخراج شده از ریشه زرشک رنگرزی شده است. نتایج نشان داده که الیاف اصلاح شده با بتاسیکلودکسترین در مقایسه با الیاف خام مقدار بیشتری رنگزا جذب کرده است. کالای رنگرزی شده با این رنگزا خاصیت ضد باکتری نیز نشان داده است [۵۷]. اتصال کیتوسان به الیاف پشم می‌تواند رنگپذیری آن با مواد رنگزای طبیعی آنیونیک را به طور قابل ملاحظه ای بهبود بخشد و نیاز به دندانه های فلزی را به حداقل برساند. حاجی و همکاران کیتوسان را بر روی پارچه پشمی آماده سازی شده با پلاسمای اکسیژن به روش آغشته کردن-خشک کردن به کار برده و با مواد رنگزای غوزه پنبه، قرمزدانه و گلرنگ رنگرزی نمودند. نتایج نشان داد که اصلاح الیاف پشم با کیتوسان، تاثیر قابل ملاحظه ای بر جذب هر سه رنگزای مذکور بر روی الیاف پشم دارد [۶۲-۶۰]. در تحقیق دیگری نیز توسط حاجی نشان داده شد که استفاده از پلاسما و کیتوسان، جذب مواد رنگزای طبیعی پوست گردو و اسپرک را نیز بر روی پارچه پشمی بهبود می‌بخشد. گروه‌های آمین کیتوسان متصل شده به الیاف پشم، در محیط اسیدی پروتونه شده و دارای بار مثبت می‌شوند. این مکان‌های کاتیونی، محل های جذب جدیدی را برای جذب مواد رنگزای حاوی گروه های OH و COOH فراهم می نمایند [۶۳]. گروهی دیگر از محققان نیز الیاف پشم را با کیتوسان پوشش داده و خاصیت ضدباکتری و جذب ماده رنگزای حنا را بر روی آن بهبود داده‌اند [۱۲]. اصلاح پشم با کیتوسان رنگپذیری آن با چای را نیز بهبود داده است [۶۴]. صادقی و همکاران نیز کیتوسان اصلاح شده با سیانوریک کلراید و دندریمر پلی پروپیلن ایمین[1] را به الیاف پشم اتصال داده و نشان دادند که خاصیت ضدباکتری و رنگپذیری الیاف پشم با قرمزدانه بهبود پیدا کرده است [۶۵، ۶۶]. اتصال دندریمر پلی پروپیلن ایمین به الیاف پشم فعال شده با پلاسمای اکسیژن، جذب ماده رنگزای قرمزدانه را به این الیاف به طور قابل ملاحظه ای افزایش داده است. تعداد زیاد گروه های آمین موجود در ملکول دندریمر و پروتونه شدن این گروه ها در محیط اسیدی، منجر به جذب بیشتر ماده ماده رنگزای آنیونیک کارمینیک اسید موجود در قرمزدانه به الیاف پشم پیوند زده شده با این ماده در مقایسه با الیاف پشم معمولی می شود [۶۷].

۷- استفاده از نانو رس[2] به جای دندانه فلزی

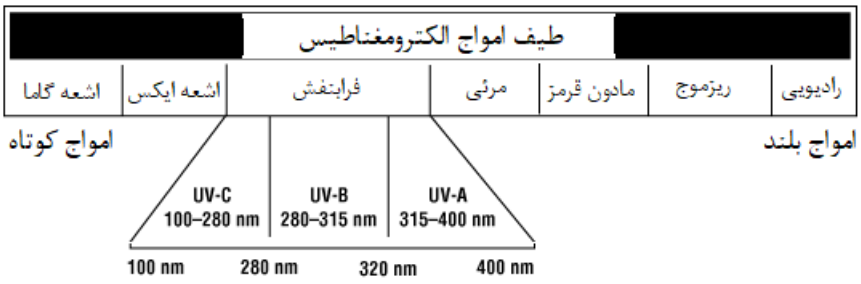
ماده خام ضروری برای تهیه نانو رس (کلی)، مونتموریلونیت[3] نام دارد، که یک ماده معدنی به حساب می آید. البته انواع دیگر کلی[4] نیز

[1] Polypropylene imine dendrimer (PPI)
[2] Nano Clay
[3] Montmorillonite
[4] Clay

مانند بنتونیت[1] وجود دارد که برای مطالعه بیشتر و دقیقتر میتوان به منابع رجوع نمود [۶۸]. اصولا از نانورس برای جداسازی مواد رنگزا از محیط آبی استفاده می‌شده است [۶۹]، اما تحقیقات نشان داده است درصورتیکه الیاف پشم در ابتدا توسط نانورس (به عنوان یک ماده دوستدار محیط زیست) آماده سازی شود، این ماده نقشی شبیه به نقش دندانه ایفا نموده و باعث افزایش جذب ماده رنگزای طبیعی روناس به الیاف پشم (به میزان ۵ تا ۱۵ درصد) می‌شود. البته استفاده از این ماده تاثیر منفی بر استحکام و ثبات شستشویی داشته است که نیاز به تحقیقات بیشتر برای بهینه سازی فرایند را ایجاب می کند [۱۱]. بارانی از بنتونیت اصلاح شده با چند نوع ماده سطح فعال بر روی الیاف پشم استفاده نمود و نشان داد که بنتونیت اصلاح شده با پلی اتیلن گلایکول بیشترین بهبود را در جذب ماده رنگزای طبیعی روناس بر روی الیاف پشم ایجاد نموده است [۷۰].

۸- استفاده از تابش فرابنفش و اشعه گاما

تابش فرابنفش[2] شامل امواجی با طول موج در محدوده ۱۰۰-۴۰۰ nm می‌باشد که معمولا به سه محدوده کوچکتر (۳۱۵-۴۰۰ nm) UV-A، (۲۸۰-۳۱۵ nm) UV-B و (۱۰۰-۲۸۰ nm) UV-C تقسیم می‌شود. امواج با طول موج پایینتر (فرکانس بالاتر) دارای انرژی بیشتری هستند، بنابراین در بین انواع تابش فرابنفش، بالاترین انرژی مربوط به UV-C و کمترین انرژی مربوط به UV-A می‌باشد. اشعه گاما[3] نیز امواج با طول موج بسیار پایین (کمتر از ۱۰ پیکومتر[4]) و انرژی بسیار بالا هستند و از واکنش های هسته ای تولید می شوند. یکی از منابع مهم تولید اشعه گاما ایزوتوپ کبالت ۶۰ می‌باشد. این اشعه در پزشکی در درمان سرطان کابرد دارد. شکل ۱۳ محدوده طیف الکترومغناطیس و انواع تابش فرابنفش را نشان می‌دهد. تابشهای فرابنفش و گاما میتوانند بر روی الیاف و مواد رنگزای طبیعی تاثیر گذاشته و با ایجاد تغییرات شیمیایی در آنها، خواص رنگرزی آن را نیز تغییر دهند. قرار دادن کالای پشمی در معرض امواج فرابنفش برای مدت کوتاه منجر به اکسیداسیون سطحی الیاف موجود بر روی کالای مورد نظر شده و مقدار گروه‌های SO_3^- بر روی سطح الیاف افزایش می‌یابد. از آنجا که امواج فرابنفش نمی‌تواند به داخل نخ نفوذ کند، الیافی که در لایه های داخلی نخ قرار گرفته اند، بدون تغییر باقی مانده و تاثیر قابل توجهی بر خواص مکانیکی کالا مشاهده نمی‌شود. این مسئله، تابش فرابنفش را به عنوان یک روش محدود به سطح[5] مطرح کرده و می‌توان از آن بر روی کالای پشمی در عملیاتی مانند حذف پرزهای سطحی و بهبود رنگپذیری استفاده کرد. اشعه گاما به اندازه تابش فرابنفش محدود به سطح نیست و قرارگرفتن کالای نساجی در معرض میزان زیاد این اشعه منجر به تخریب ساختار پلیمری و کاهش استحکام خواهد شد. اما از این تابش با شدت کنترل شده، در فرایندهایی مانند تکمیل ضد جمع شدگی، تثبیت ابعادی و بهبود رنگپذیری کالای پشمی استفاده شده است [۷۱].



شکل ۱۳: طیف امواج الکترومغناطیس [۷۲].

صادقی و همکاران نخ پشمی را تحت تابش فرابنفش با طول موج های ۲۵۴ nm (UV-C) و ۳۱۲ nm (UV-B) قرار داده و تاثیر آن بر جذب ماده رنگزای قرمزدانه را مورد بررسی قرار دادند. قرار دادن نخ پشمی در معرض تابش UV-B تا ۶۰ ساعت تاثیر چندانی بر جذب ماده رنگزا نداشته و افزایش زمان تابش به ۱۲۰ ساعت، قدرت رنگی کالای رنگرزی شده با قرمزدانه را به میزان ۲۰٪ افزایش داد. در مورد تابش UV-C، با افزایش زمان تابش از ۳ ساعت تا ۷۲ ساعت، بطور آهسته قدرت رنگی کالای رنگرزی شده افزایش نشان داد. کالاهای پشمی که در معرض تابش فرابنفش قرار گرفته اند، در مقایسه با کالای تابش داده نشده خواص ثبات رنگ بالاتری نشان دادند. استحکام

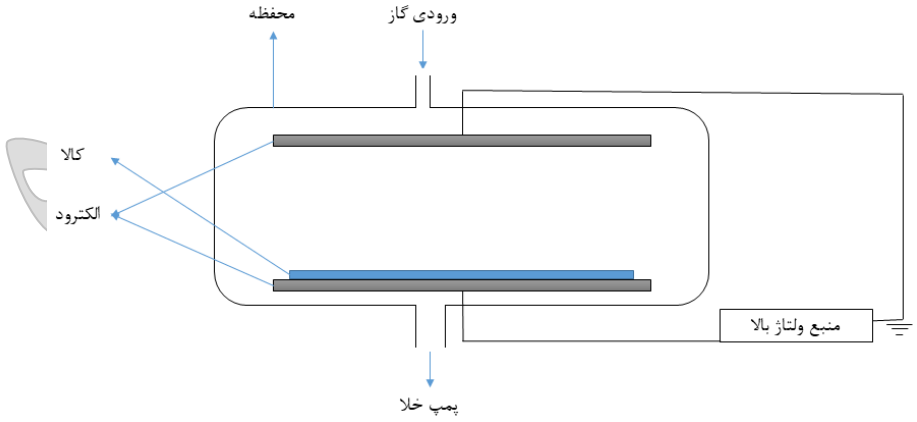
[1] Bentonite
[2] Ultraviolet (UV)
[3] Gamma (γ) rays
[4] Picometer (pm)
[5] Surface-specific

نخ پشمی در اثر قرارگرفتن در معرض تابش UV-B تا ۱۲۰ ساعت کاهش نیافته و حتی افزایش اندکی نیز نشان داد. در مورد تابش UV-C، زمان های تابش کمتر از ۱۵ ساعت باعث افزایش اندک استحکام و زمانهای بیشتر از آن منجر به کاهش استحکام شدند. تابش فرابنفش مقدار گروه‌های OH، COOH و NH_2 را بر روی الیاف پشم افزایش داده و بهبود قطبیت سطحی منجر به افزایش استحکام نخ پشمی شد. علت کاهش استحکام در اثر تابش UV-C به مدت طولانی را را می‌توان به انرژی بیشتر این نوع تابش مربوط دانست. با استفاده از آماده سازی الیاف پشم به وسیله تابش فرابنفش می‌توان رنگرزی پشم را در دمای پایین تر و زمان کوتاه تر انجام داد [۷۳].

آماده سازی پارچه پشمی با اشعه گاما (۱۰، ۲۵، ۴۰ kGy) باعث بهبود قدرت رنگی کالای رنگرزی شده با ماده رنگزای طبیعی حاصل از پوست انار شده است. در این تحقیق ساختار شیمیایی، خواص ثباتی و مکانیکی کالا تغییر محسوسی نشان نداده و مورفولوژی سطحی الیاف تغییز جزئی نشان داده است [۷۴]. تحقیق دیگری نشان داده که تابش اشعه گاما (۲۵ kGy) بر روی کالای پشمی رنگرزی شده با چند نوع ماده رنگزای طبیعی (پوست پیاز، هویج، گل شیردندان، پوست بلوط، چای، قهوه، کلم بنفش، بلوبری و ...) تا حدودی باعث تیره تر شدن رنگ پارچه شده است [۷۵].

۹- استفاده از فناوری پلاسما

فناوری پلاسما، روشی نوین برای اصلاح خواص سطحی بسیاری از مواد از جمله منسوجات است. در تعریف علمی، پلاسما حالتی از ماده است که در اثر اعمال انرژی کافی (با یکی از روش های حرارتی[1]، فشرده سازی آدیاباتیک[2]، اشعه دارای انرژی بالا[3] یا میدان الکتریکی[4]) بر یک گاز خنثی تشکیل می شود و میتوان آنرا به عنوان حالت چهارم ماده در نظر گرفت. هنگامی که الکترون ها یا فوتون های دارای انرژی کافی به ملکول های گاز برخورد می کنند، پلاسما که مخلوطی شامل الکترونهای آزاد، نوترونها، یونهای مثبت، اتمها یا مولکول های خنثی، فوتون ها، رادیکال های آزاد و ملکول های تهییج شده است بوجود می آید. پلاسما به دو نوع داغ و سرد وجود دارد. در نوع داغ، دما در محدوده ۱۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ درجه کلوین است و قاعدتا کاربردی در صنعت نساجی نخواهد داشت.[۷۶-۷۸]. دستگاه های تولید کننده پلاسما از لحاظ فشار کاری به دو نوع فشار اتمسفریک و فشار پایین تقسیم می شوند. در نوع فشار پایین یکنواختی فرایند بالاتر بوده و می‌توان کالاهایی با هر اندازه و شکل را تحت فرایند پلاسما قرار داد. پلاسمای اتمسفریک از لحاظ طراحی به چندین نوع تقسیم می شود که مزیت همه آنها عدم استفاده از پمپ های خلاء و هزینه کمتر دستگاه است. درشکل ۱۴ قسمت های مختلف یک دستگاه پلاسمای فشار پایین بصورت شماتیک نشان داده شده است. اطلاعات بیشتر در مورد انواع پلاسما و خصوصیات هر یک در منابع قابل دسترسی است [۷۹].

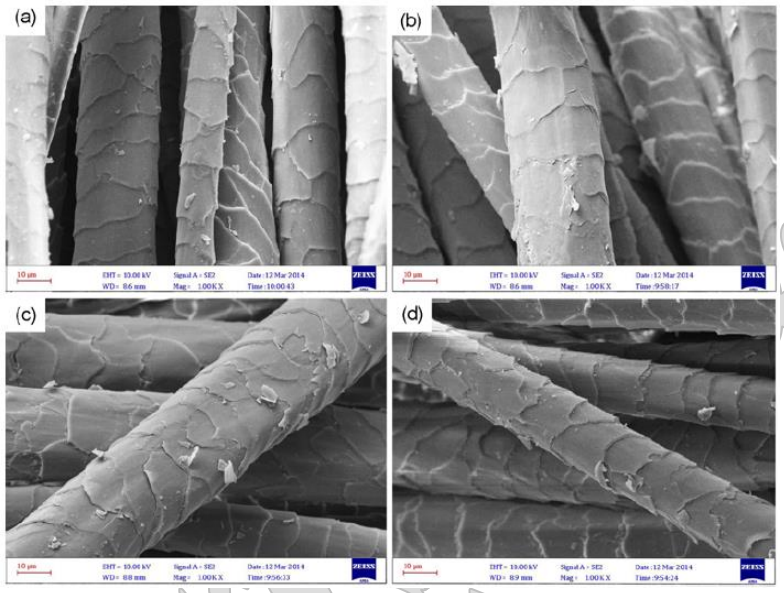


شکل ۱۴- تصویر شماتیک دستگاه پلاسمای تحت فشار پایین [۷۹]

بسیاری از خصوصیاتی که در نساجی نقش مهمی ایفا می کنند از قبیل: قابلیت تر شدن، خاصیت ضد آب، جذب رنگ، زیردست، چسبندگی، خاصیت عدم ایجاد الکتریسیته ساکن و ضریب اصطکاک را با استفاده از پلاسما می توان تغییر داد. این عملیات بدون استفاده از آب زیاد، مواد شیمیایی و سطح فعال قابل انجام است. به عبارت دیگر یک فرآیند خشک است که باعث صرفه جویی در انرژی و کاهش آلودگی محیط زیست می شود. برای تغییر خصوصیات سطحی الیاف به کمک فرآیند مرطوب، روشهای گوناگونی وجود دارد و اکنون سیستمهای خشک نظیر پلاسما جایگزین آنها شده است. تحقیقات بسیاری در زمینه بررسی تاثیر عملیات پلاسما بر روی خواص فیزیکی،

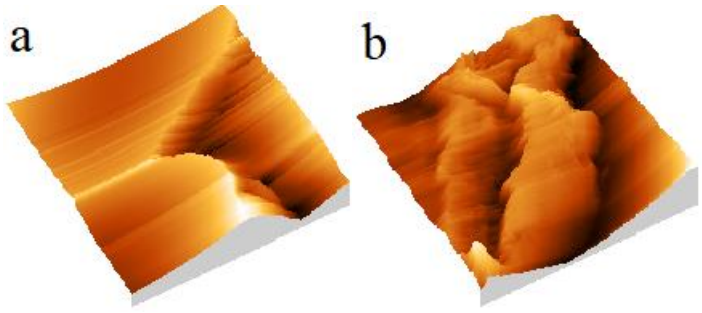
[1] Thermal Energy
[2] Adiabatic compression
[3] Energetic beams
[4] Electric field

شیمیایی و کاربردی الیاف پشم انجام شده است. در واقع عملیات پلاسما میتواند بسته به نوع گاز مصرفی، توان، زمان و سایر شرایط عملیات تاثیرات متفاوتی را بر روی الیاف به جا بگذارد. این عملیات میتواند لایه آبگریز سطح الیاف پشم را از بین برده و سطح الیاف پشم را آبدوست نماید. همچنین با توجه به تخریب فلس های سطحی و افزایش زبری سطحی، الیاف پشم نفوذ پذیری بیشتری پیدا کرده و به راحتی ملکولهای رنگزا میتوانند به داخل آن نفوذ کنند [۴، ۸۰، ۸۱]. شکل ۱۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی الیاف پشم خام و عمل شده با پلاسمای گازهای اکسیژن، آرگون و مخلوط آنها را نشان می‌دهد. در این تصویر به خوبی کنده کاری[1] فلس های سطحی الیاف پشم در اثر عملیات پلاسما، قابل رویت است [۴]. پلاسما می‌تواند بسته به نوع گاز مصرفی، تغییرات شیمیایی نیز بر روی سطح الیاف پشم ایجاد کند. به عنوان مثال پلاسمای اکسیژن، مقدار گروه های اکسیژن دار مانند کربونیل و کربوکسیل بر روی سطح الیاف را افزایش داده و از این طریق باعث بهبود آبدوستی و در نتیجه افزایش تمایل الیاف به جذب رنگزا ها و سایر مواد شیمیایی می‌شود [۸۲].



شکل ۱۵- تصاویر میکروسکوپ الیاف پشم خام (a) و عمل شده با پلاسمای اکسیژن (b)، آرگون/اکسیژن(c) و آرگون (d) [۴].

شکل ۱۶ تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ نیروی اتمی از سطح الیاف پشم خام و عمل شده توسط پلاسمای اکسیژن را نشان می‌دهد. سطح الیاف خام نسبتا صاف است، در حالیکه در نتیجه کنده کاری ایجاد شده در اثر عملیات پلاسما، سطح الیاف کاملا ناصاف شده است. این کنده کاری باعث سهولت نفوذ ماده رنگزا به داخل الیاف شده و جذب مواد رنگزای طبیعی و شیمیایی را به الیاف پشم بهبود می بخشد [۸۳، ۸۴].



شکل ۱۶- تصویر AFM از سطح الیاف پشم خام (a) و عمل شده توسط پلاسمای اکسیژن (b) [۸۳]

تحقیقات نشان داده است که ایجاد گروه های فعال شیمیایی و تاثیر آن بر افزایش نیروهای بین ملکولی مابین الیاف پشم، افزایش زبری سطحی و تاثیر آن بر چسبندگی و افزایش ضریب اصطکاک مابین الیاف و ایجاد پیوند های احتمالی جدید در الیاف عمل شده با پلاسما، در مجموع باعث افزایش استحکام نخ پشمی عمل شده با پلاسمای اکسیژن در مقایسه با نمونه خام می شود [۸۱, ۸۵]. آبدوستی الیاف پشم که تابعی از زبری سطح و گروه های شیمیایی سطح الیاف است، نیز در اثر عملیات پلاسما بهبود می یابد. میزان بهبود، بستگی به

[1] Etching

نوع گاز و شرایط عملیات پلاسما دارد [۵۷، ۸۶]. البته تغییرات شیمیایی ایجاد شده بر سطح الیاف (تعداد گروه های آبدوست ایجاد شده و افزایش آبدوستی) به مرور زمان (بعد از حدود دو هفته) کاهش پیدا می کند (اما به مقدار قبل از پلاسما بر نمی گردد)، که دلیل آن آرایش مجدد برخی گروه های شیمیایی و تغییر جهت آنها به سمت داخل الیاف و در نتیجه کاهش خاصیت آبدوستی است. لازم به ذکر است که تغییرات فیزیک ایجاد شده در اثر پلاسما، دائمی بوده و در اثر مرور زمان تغییری نمی کنند [۸۷].

استفاده از پلاسمای اکسیژن، توانسته جذب رنگزای طبیعی روناس به الیاف پشم را در حضور لسیتین، بهبود بخشد [۸۸]. در تحقیق دیگری از گاز هلیوم و مخلوط آن با نیتروژن در شرایط اتمسفریک برای اصلاح الیاف پشم استفاده شده و سپس تاثیر آن بررنگرزی با دو ماده رنگزای طبیعی استخراج شده از درخت اقاقیا، به روش پد[1] بررسی شده است. از دو دندانه مس و آهن نیز استفاده شده است. نتایج نشان داد که قدرت رنگی کالای عمل شده با هردو نوع پلاسما، حدود ۳۰ درصد نسبت به کالای خام بهبود یافته است [۸۹]. در پژوهشی دیگر، پوست بادام، به عنوان یک رنگزای طبیعی جدید معرفی شده و تاثیر دندانه های مختلف و عملیات پلاسما (هوا و آرگون در فشار اتمسفریک) بر روی میزان جذب رنگ و فام و خواص ثباتی کالای پشمی بررسی شده است. نتایج نشان داده است که دندانه های مختلف، به همراه این ماده رنگزا، فام های متنوع رنگی بر روی الیاف پشم تولید نموده اند. عملیات پلاسما، قدرت رنگی را بطور قابل ملاحظه ای افزایش داده، ضمن اینکه رنگرزی، بر روی کالای اصلاح شده با پلاسما، بطور یکنواخت تری نیز انجام شده است [۱۶]. پلاسمای هوا در فشار اتمسفریک برای بهبود جذب ماده رنگزای ریشه زرشک بر روی الیاف پشم بکار رفته و نتایج نشان داده که با افزایش زمان عملیات پلاسما، قدرت رنگی کالای رنگرزی شده افزایش می یابد. ضمن اینکه کالای رنگرزی شده خاصیت ضدباکتری نیز نشان داده است [۹۰].

پلاسمای فشار پایین با گازهای اکسیژن، آرگون و مخلوط آنها، تاثیر افزایشی بر جذب ماده رنگزای استخراج شده از زیره سبز توسط الیاف پشم نشان داده است. بیشترین تاثیر مربوط به زمانی است که کالای پشمی توسط پلاسمای مخلوط گازهای اکسیژن و آرگون آماده سازی شده است [۴]. همچنین از پلاسمای اکسیژن برای کاهش یا حذف دندانه از فرایند رنگرزی پشم با ماده رنگزای استخراج شده از گیاه هواچوبه[2] استفاده شده است. الیاف پشم اصلاح شده با پلاسما، جذب رنگ بهتری نشان داده، و افزایش زمان عملیات پلاسما، سبب افزایش قدرت رنگی کالای رنگرزی شده گردیده است. در این تحقیق شرایط بهینه برای رسیدن به حداکثر قدرت رنگی بصورت "pH=۹، درصد دندانه آلوم= ۰/۱۴، دمای رنگرزی= ۹۵ درجه، و زمان پلاسما=۵ دقیقه" تعیین گردید. ملاحظه می شود که در حضور پلاسما، فقط مقدار بسیار کمی دندانه مورد نیاز است که از لحاظ زیست محیطی بسیار حائز اهمیت است [۹۱].

در تحقیق دیگری، گل ریواس برای رنگرزی الیاف پشم استفاده شده و تاثیر آماده سازی الیاف با پلاسمای اکسیژن بر خواص رنگرزی الیاف پشم و امکان جایگزینی دندانه های معدنی با عملیات پلاسما در رنگرزی الیاف پشم با این ماده رنگزا مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج بدست آمده در این تحقیق نشان داده که پارچه‌های پشمی عمل‌آوری شده بوسیله پلاسما نه تنها بدون استفاده از دندانه‌های معدنی به خوبی توانایی جذب ماده رنگزای گل ریواس را دارند که در بعضی شرایط استفاده از این تکنولوژی جدید موجب بهبود ثبات ها و ارائه مولفه‌های رنگی بهتر نسبت به نمونه‌های رنگرزی شده در شرایط متداول است. ثبات رنگ نمونه های رنگرزی شده در برابر شستشو و نور اندازه‌گیری شده و نتایج نشان داد که قدرت رنگی و مشخصات ثباتی نمونه های آماده سازی شده بوسیله پلاسما نسبت به الیاف خام بهبود یافته است [۹۲]. آماده سازی کالای پشمی با پلاسما رنگپذیری آن با مواد رنگزای برگ مو [۹۳]، قرمزدانه، گلرنگ [۶۰]، پوست گردو، اسپرک [۶۳]، غوزه پنبه، اسپنددانه [۸۴]، حنا، بومادران [۸۳]، پوست انار [۹۴] و بسیاری مواد رنگزای طبیعی دیگر را بهبود داده است و می‌توان با کمک این فرایند، رنگرزی پشم با مواد رنگزای طبیعی را بدون استفاده از دندانه فلزی یا با استفاده از مقدار کمتری از آن انجام داد. همچنین امکان انجام رنگرزی در دمای پایین تر و زمان کوتاه تر نیز وجود دارد [۷۹].

۱۰- نتیجه گیری

استفاده از مواد رنگزای طبیعی بر روی الیاف پشم به دلیل ساختار آبگریز سطح این لیف و تمایل کم مابین اکثر مواد رنگزای طبیعی و پروتئین پشم، با مشکلاتی مانند درصد رمق کشی پایین همراه است. برای بهبود رمق کشی و خواص ثباتی از روشهای متعددی مانند دندانه دادن با نمک های فلزی و مواد زیستی و اصلاح سطح الیاف با روشهای شیمیایی و فیزیکی مختلف استفاده می‌شود. برخی از این روشها مانند استفاده از آنزیم، دندریمر، بتاسیکلو دکسترین و کیتوسان مستلزم فرایند های تر هستند و برخی روشها مانند استفاده از امواج فرابنفش، گاما و تکنولوژی پلاسما، در محیط خشک و بدون استفاده از مواد شیمیایی انجام می‌شوند. اصلاح سطح الیاف با کمک آنزیم، پلاسما، امواج فرابنفش و گاما، باعث تغییرات فیزیکی و شیمیایی در سطح الیاف شده و به جذب و تثبیت بهتر مواد رنگزا کمک می نماید. پیوند زنی ترکیباتی مانند دندریمرها، بتاسیکلو دکسترین و کیتوسان گروه های فعال و جاذب رنگ جدیدی به الیاف پشم اضافه می کند که تمایل این الیاف را به جذب مواد رنگزای طبیعی به طور قابل ملاحظه ای افزایش می دهد. با کمک امواج فراصوت و ریزموج در حین استخراج مواد رنگزای طبیعی و رنگرزی الیاف با این مواد، می‌توان راندمان جذب رنگ را بهبود بخشید.

---

[1] Pad dyeing
[2] Arnebia euchroma

۱۱- مراجع

۱. الف. حاجی، رنگزاهای طبیعی علم و فناوری، انتشارات دانشگاه آزاد اسلامی بیرجند، بیرجند، ایران، ۱۳۹۵.

۲. م. حسین نژاد و ک. قرنجیگ، "مروری بر دندانه های طبیعی و فلزی برای کاربرد در رنگرزی الیاف"، مطالعات در دنیای رنگ، ۱۰, ۲۱-۳۰، ۱۳۹۹.

3. D. J. Hill, "Is there a future for natural dyes?", Color. Technol. 27, 18-25, **1997**.
4. A. Haji and S. S. Qavamnia, "Response surface methodology optimized dyeing of wool with cumin seeds extract improved with plasma treatment", Fiber. Polym. 16, 46-53, **2015**.
5. A. Nazari, M. Montazer, F. Afzali, A. Sheibani, "Optimization of proteases pretreatment on natural dyeing of wool using response surface methodology", Clean Techn. Environ. Policy, 16, 1081-1093, **2013**.
6. V. Sivakumar, J. Vijaeeswarri, J. L. Anna, "Effective natural dye extraction from different plant materials using ultrasound", Ind. Crops Prod., 33, 116-122, **2011**.
7. K. Sinha, P. D. Saha, S. Datta, "Response surface optimization and artificial neural network modeling of microwave assisted natural dye extraction from pomegranate rind", Ind. Crops Prod. 37, 408-414, **2012**.
8. M. Montazer, M. Parvinzadeh, "Effect of ammonia on madder-dyed natural protein fiber", J. Appl. Polym. Sci. 93, 2704-2710, **2004**.

۹. ب. انصاری، م. خواجه مهریزی و الف. حاجی، "رنگرزی کالای پشمی آماده سازی شده به کمک پلاسمای اکسیژن با رنگزای طبیعی گل ریواس"، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۹، ۱۳۵-۱۴۳، ۱۳۹۴.

10. J. Shen, P. Gao, H. Ma, "The effect of tris(2-carboxyethyl)phosphine on the dyeing of wool fabrics with natural dyes", Dyes Pigm. 108, 70-75, **2014**.
11. M. Parvinzadeh Gashti, B. Katozian, M. Shaver, A. Kiumarsi, "Clay nanoadsorbent as an environmentally friendly substitute for mordants in the natural dyeing of carpet piles", Color. Technol. 130, 54-61, **2013**.
12. V. R. Giri Dev, J. Venugopal, S. Sudha, G. Deepika, S. Ramakrishna, "Dyeing and antimicrobial characteristics of chitosan treated wool fabrics with henna dye", Carbohydr. Polym. 75, 646-650, **2009**.
13. M. Yusuf, M. Shahid ,M. I. Khan, S. A. Khan, M. A. Khan, F. Mohammad, "Dyeing studies with henna and madder: A research on effect of tin (ii) chloride mordant", J. Saudi Chem. Soc. 19, 64-72, **2015**.
14. S. A. Khan, I. Shahid ul, M. Shahid, M. I. Khan, M. Yusuf, L. J. Rather, M. A. Khan, F. Mohammad, "Mixed metal mordant dyeing of wool using root extract of rheum emodi (indian rhubarb/dolu)", J. Nat. Fibers, 12, 243-255, **2015**.
15. M. Feiz, H. Norouzi, "Dyeing studies of wool fibers with madder (rubia tinctorum) and effect of different mordants and mordanting procedures on color characteristics of dyed samples", Fiber. Polym. 15, 2504-2514, **2014**.
16. Ö. Erdem İşmal, E. Özdoğan, L. Yıldırım, "An alternative natural dye, almond shell waste: Effects of plasma and mordants on dyeing properties", Color. Technol. 129, 431-437, **2013**.
17. M. O. Bulut, H. Baydar, E. Akar, "Ecofriendly natural dyeing of woollen yarn using mordants with enzymatic pretreatments", J. Text. Inst. 1-10, **2013**.
18. A. Haji, "Antibacterial dyeing of wool with natural cationic dye using metal mordants", Mater. Sci. Medzg. 18, 267-270, **2012**.
19. F. S. Ghaheh, A. S. Nateri, S. M. Mortazavi, D. Abedi, J. Mokhtari, "The effect of mordant salts on antibacterial activity of wool fabric dyed with pomegranate and walnut shell extracts", Color. Technol. 128, 473-478, **2012**.
20. R.-C. Tang, H. Tang, C. Yang, "Adsorption isotherms and mordant dyeing properties of tea polyphenols on wool, silk, and nylon", Ind. Eng. Chem. Res. 2010, 49, 8894-8901
21. A. Haji, "Functional dyeing of wool with natural dye extracted from berberis vulgaris wood and rumex hymenosepolus root as biomordant", Iran. J. Chem. Chem. Eng. 29, 55-60, **2010**.
22. P. S. Vankar, R. Shanker, D. Mahanta, S. C. Tiwari, "Ecofriendly sonicator dyeing of cotton with rubia cordifolia linn. Using biomordant", Dyes Pigm. 76, 207-212, **2008**.
23. G. Dalby, "Greener mordants for natural coloration", J. Soc. Dyers Colour., 109, 8-9, **1993**.
24. M. Yusuf, F. Mohammad, M. Shabbir," Eco-friendly and effective dyeing of wool with anthraquinone colorants extracted from rubia cordifolia roots: Optimization, colorimetric and fastness assay", J. King Saud Univ. Sci. 29, 137-144, **2017**.
25. M. N. Morshed, H. Deb, S. A. Azad, M. Z. Sultana, A. K. Guha, "Aqueous and solvent extraction of natural colorants from tagetes erecta l., lawsonia inermis, rosa l for coloration of cellulosic substrates", Am. J. Polym. Sci. 2. 34-39, **2016**.
26. L. J. Rather, Q. F .Dar, Q. Zhou, L. Haofan, Q. Li, "Binary mix metal mordant dyeing of merino wool fibers using cinnamomum camphora waste/fallen leaves extract: A brief statistical analysis of color parameters", J. Text. Inst. 1-10, **2020**.
27. H. Jiang, X. Hu, B. I. Meena, A. Khan, M. T. Hussain, J. Yao, J. Wang, "Extraction of natural dyes from the stem of caulis spatholobi and their application on wool", Text. Res. J. 89, 5209-5217, **2019**.
28. E. P. Akçakoca Kumbasar, R. Atav, M. I. Bahtiyari, "Effects of alkali proteases on dyeing properties of various proteinous materials with natural dyes", Text. Res. J. 79, 517-525, **2009**.
29. A. Jahangiri, S. M. Ghoreishian, A. Akbari, M. Norouzi, M. Ghasemi, M. Ghoreishian, E. Shafiabadi, "Natural dyeing of wool by madder (rubia tinctorum l.) root extract using tannin-based biomordants: Colorimetric, fastness and tensile assay", Fiber. Polym. 19, 2139-2148, **2018**.
30. M. Hosseinnezhad, K. Gharanjig, N. Razani, H. Imani, "Green dyeing of wool fibers with madder: Study of combination of two biomordant on k/s and fastness", Fiber. Polym. 21, 2036-2041, **2020**.
31. M. Hosseinnezhad, K. Gharanjig, R. Jafari, H. Imani, "Green dyeing of woolen yarns with weld and madder natural dyes in the presences of biomordant", Prog. Color, Color. Coat. 14, 35-45, **2021**.
32. L. J. Rather, M. A. Khan, F. Mohammad, "Biomordanting potential of acacia nilotica (babul) in conjunction with kerria lacca and rheum emodi natural dyes", J. Nat. Fibers, 16, 275-286, **2019**.
33. Ö. E. İşmal, L. Yıldırım, "*Metal mordants and biomordants*",The impact and prospects of green chemistry for textile technology", Woodhead Publishing, **2019**

34. I. Shahid ul, L. J. Rather, M. Shabbir, J. Sheikh, M. N. Bukhari, M. A. Khan, F. Mohammad, "Exploiting the potential of polyphenolic biomordants in environmentally friendly coloration of wool with natural dye from butea monosperma flower extract", J. Nat .Fibers, 16, 512-523, **2018**.
35. G. Singh, P. Mathur, N. Singh, J. Sheikh, "Functionalization of wool fabric using kapok flower and bio-mordant", Sustainable Chem. Pharm., 14, 100184, **2019**.
36. A. Riva, I. Algaba, R. Prieto, "Dyeing kinetics of wool fabrics pretreated with a protease", Color. Technol. 118, 59-63, **2002**.
37. M. Parvinzadeh, "Effect of proteolytic enzyme on dyeing of wool with madder", Enzyme Microb. Technol. 40, 1719-1722, **2007**.
38. E. Tsatsaroni, M. Liakopoulou-Kyriakides, I .Eleftheriadis, "Comparative study of dyeing properties of two yellow natural pigments—effect of enzymes and proteins", Dyes Pigm. 37, 307-315, **1998**.
39. R.-p. Zhang, Z.-s. Cai, "Study on the natural dyeing of wool modified with enzyme", Fiber. Polym. 12, 478-483, **2011**.
40. M. Z. M. Salem, I. H. M. Ibrahim, H. M. Ali, H. M. Helmy, "Assessment of the use of natural extracted dyes and pancreatin enzyme for dyeing of four natural textiles: Hplc analysis of phytochemicals", Processes. 8, 59, **2020**.
41. R. Bai, Y. Yu, Q. Wang, J. Yuan, X. Fan, "Effect of laccase on dyeing properties of polyphenol-based natural dye for wool fabric", Fiber. Polym. 17, 1613-1620, **2016**.
۴۲. م. نصیری برومند، مجید منتظر، ویکتوریا دوشک، استفاده از واکنش اکسایش ترکیبات پلی‌فنولیک ماده رنگزای اسپرک توسط لاکاز در رنگرزی پشم، نشریه علمی علوم و فناوری رنگ، ۱۳، ۱۱۷-۱۰۷، **۱۳۹۸**.
43. F. Wang, J. Gong, X. Zhang, Y. Ren, J. Zhang, "Preparation of biocolorant and eco-dyeing derived from polyphenols based on laccase-catalyzed oxidative polymerization", Polymers, 10, 196, **2018**.
44. J. Su, J. Fu, Q. Wang, C. Silva, A. Cavaco-Paulo, "Laccase: A green catalyst for the biosynthesis of poly-phenols", Crit. Rev. Biotechnol. 38, 294-307, **2018**.
45. T. J. Mason, F. Chemat, M. Vinatoru, "The extraction of natural products using ultrasound or microwaves", Curr. Org. Chem. 15, 237-247, **2011**.
46. S. J. McNeil, R. A. McCall, "Ultrasound for wool dyeing and finishing", Ultrason. Sonochem. 18, 401-406, **2011**.
47. M. M. Kamel, R. M. El-Shishtawy, B. M. Yussef, H. Mashaly, "Ultrasonic assisted dyeing: Iii. Dyeing of wool with lac as a natural dye", Dyes Pigm. 65, 103-110, **2005**.
48. P. S. Vankar, R. Shanker, S. Dixit, D. Mahanta" ,Sonicator dyeing of cotton, wool and silk with the leaves extract", J. Text. Appar. Technol. 6, 1-11, **2009**.
49. N. Baaka, W. Haddar, M. Ben Ticha, M. T. P. Amorim, M. F. M'Henni, "Sustainability issues of ultrasonic wool dyeing with grape pomace colourant", Nat. Prod. Res. 31, 1655-1662, **2017**.
50. Z. Xue, H. Jin-Xin, "Effect of microwave irradiation on the physical properties and structures of wool fabric", J. Appl. Polym. Sci. 119, 944-952, **2011**.
51. Z. Xue," Study of dyeing properties of wool fabrics treated with microwave", J. Text. Inst. 107, 258-263, **2016**.
52. N. S. Elshemy, "Unconventional natural dyeing using microwave heating with cochineal as natural dyes", Res. J. Text. Apparel. 15, 26-36, **2011**.
53. S. Adeel, M. Hussaan, F. u. Rehman, N. Habib, M. Salman, S. Naz, N. Amin, N. Akhtar, "Microwave-assisted sustainable dyeing of wool fabric using cochineal-based carminic acid as natural colorant", J. Nat. Fibers, 16, 1026-1034, **2018**.
54. S. Adeel, F. Rehman, M. Pervaiz, M. Hussaan, N. Amin, A. Majeed, H. Rehman, "Microwave assisted green isolation of laccaic acid from lac insect (kerria lacca) for wool dyeing", Prog. Color, Color. Coat. 14, 293-299, **2021**.
55. S. Adeel, F. U. Rehman, K. M. Zia ,M. Azeem, S. Kiran, M. Zuber, M. Irfan, M. A. Qayyum, "Microwave-supported green dyeing of mordanted wool fabric with arjun bark extracts", J. Nat. Fibers, 1-15, **2019**.
56. J. Wizi, L. Wang, X. Hou, Y. Tao, B. Ma, Y. Yang, "Ultrasound-microwave assisted extraction of natural colorants from sorghum husk with different solvents", Ind. Crops Prod., 120, 203-213, **2018**.
57. A. Haji, M. Khajeh Mehrizi, R. Akbarpour, "Optimization of β-cyclodextrin grafting on wool fibers improved by plasma treatment and assessment of antibacterial activity of berberine finished fabric", J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem. 81, 121-133, **2015**.
58. A. Haji, "*Functional finishing of textiles with β-cyclodextrin*", in "Frontiers of textile materials: Polymers, nanomaterials, enzymes, and advanced modification techniques", Wiley, **2020**
59. Yuan Gao, R. Cranston, "Recent advances in antimicrobial treatments of textiles", Text. Res. J. 78, 60-72, **2008**
60. A. Haji, S. Ashraf, M. Nasiriboroumand, C. Lievens, "Environmentally friendly surface treatment of wool fiber with plasma and chitosan for improved coloration with cochineal and safflower natural dyes", Fiber. Polym. 21, 743-750, **2020**.
61. A. Haji, M. Khajeh Mehrizi, J. Sharifzadeh, "Dyeing of wool with aqueous extract of cotton pods improved by plasma treatment and chitosan: Optimization using response surface methodology", Fiber. Polym. 17, 1480-1488, **2016**.
62. A. Haji, M. Khajeh Mehrizi, S. Hashemizad, "Plasma and chitosan treatments for improvement of natural dyeing and antibacterial properties of cotton and wool", Vlakna a Textil. 23, 86-89, **2016**.
63. A. Haji, "Plasma activation and chitosan attachment on cotton and wool for improvement of dyeability and fastness properties", Pigm. Resin Technol. 49, 483-489, **2020**.
64. I. Shahid ul, B. S. Butola, A. Roy, "Chitosan polysaccharide as a renewable functional agent to develop antibacterial, antioxidant activity and colourful shades on wool dyed with tea extract polyphenols", Int. J. Biol. Macromol. 120 1999-2006, **2018**.
65. S. Safapour, M. Sadeghi-Kiakhani, S. Dustmohammdi, "Chitosan-cyanuric chloride hybrid as an efficient novel bio-mordant for improvement of cochineal natural dye absorption on wool yarns", J. Text. Inst. 110, 81-88, **2019**.
66. L. Mehrparvar, S. Safapour, M. Sadeghi-Kiakhani, K. Gharanjig, "Chitosan-polypropylene imine dendrimer hybrid: A new ecological biomordant for cochineal dyeing of wool", Environ Chem Lett, 14, 533–539, **2016**.

67. T. Sajed, A. Haji, M. K. Mehrizi, M. Nasiri Boroumand, "Modification of wool protein fiber with plasma and dendrimer: Effects on dyeing with cochineal", Int. J. Biol. Macromol. 107, 642-653, **2018**.
68. F. Uddin, "Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals", Metall, Mat Trans A, 39, 2804-2814, **2008**.
69. Y. Yang, S. Han, Q. Fan, S. C. Ugbolue, "Nanoclay and modified nanoclay as sorbents for anionic, cationic and nonionic dyes", Text. Res. J. 75, 622-627, **2005**
70. H. Barani, "Modification of bentonite with different surfactants and substitute as a mordant in wool natural dyeing", Chiang Mai J. Sci. 45, 492-504, **2018**.
71. K. R. Millington, "Comparison of the effects of gamma and ultraviolet radiation on wool keratin", Color. Technol. 116, 266-272, **2000**.
72. R. H. Wardman, *"An introduction to textile coloration principles and practice"*, John Wiley & Sons Ltd, Hoboken, USA, 2018.
73. M. Sadeghi-Kiakhani, S. Safapour, F. Sabzi, A. R. Tehrani-Bagha, "Effect of ultra violet (uv) irradiation as an environmentally friendly pre-treatment on dyeing characteristic and colorimetric analysis of wool", Fiber. Polym. 21, 179-187, **2020**.
74. L. Chirila, A. Popescu, I. R. Stanculescu, M. Cutrubinis, A. Cerempei, I. Sandu, "Gamma irradiation effects on natural dyeing performances of wool fabrics", Rev. Chim. 67, 2628-2633, **2016**.
75. I. Vujcic, S. Masic, M. Medic, B. Milicevic and M. Dramicanin, "The influence of gamma irradiation on the color change of wool, linen, silk, and cotton fabrics used in cultural heritage artifacts", Radiat. Phys. Chem. 156, 307-313, **2019**.
76. R. Jafari, S. Asadollahi, M. Farzaneh, "Applications of plasma technology in development of superhydrophobic surfaces", Plasma Chem. Plasma Process., 33, 177-200, **2013**.
77. R. Shishoo, *"Plasma technologies for textiles*", Woodhead Publishing, Cambridge, 2007.
78. H. Conrads, M. Schmidt, "Plasma generation and plasma sources", Plasma Sources Sci. Technol. 9, 441-454, **2000**.
79. A. Haji, M. Naebe, "Cleaner dyeing of textiles using plasma treatment and natural dyes: A review", J. Cleaner Prod. 265, 121866, **2020**.
80. R. Zhang, A. Wang, "Modification of wool by air plasma and enzymes as a cleaner and environmentally friendly process", J. Cleaner Prod. 87, 961-965, **2015**.
81. H. Barani, A. Calvimontes, "Effects of oxygen plasma treatment on the physical and chemical properties of wool fiber surface", Plasma Chem. Plasma Process. 34, 1291-1302, **2014**.
82. A. Haji, S. S. Qavamnia, F. K. Bizhaem, "Oxygen plasma as a pretreatment for environmentally friendly low temperature dyeing of wool natural fiber", J. Biodivers. Environ. Sci., 5, 602-607, **2014**.
83. A. Haji, "Natural dyeing of wool with henna and yarrow enhanced by plasma treatment and optimized with response surface methodology", J. Text. Inst. 111, 467-475, **2020**.
84. A. Haji, "Application of d-optimal design in the analysis and modelling of dyeing of plasma-treated wool with three natural dyes", Color. Technol. 136, 137-146, **2020**
85. V. S. Goud, "Influence of plasma processing parameters on mechanical properties of wool fabrics", Indian J. Fibre Text. Res. 37, 292-298, **2012**.
86. C. Wang, Y. Qiu, "Study on wettability improvement and its uniformity of wool fabric treated by atmospheric pressure plasma jet", J. Appl. Polym. Sci. 123, 1000–1006, **2011**.
87. M. Naebe, R. Denning, M. Huson, P. G. Cookson, X. Wang, "Ageing effect of plasma-treated wool", J. Text. Inst. 102, 1086-1093, **2011**.
88. H. Barani, H. Maleki, "Plasma and ultrasonic process in dyeing of wool fibers with madder in presence of lecithin", J. Dispersion Sci. Technol. 32, 1191-1199, **2011**.
89. S. Ratnapandian, L. Wang, S. M. Fergusson, M. Naebe, "Effect of atmospheric plasma treatment on pad-dyeing of natural dyes on wool", J. Fiber Bioeng. Inform. 4, 267-276, **2011**.
90. A. Haji, A. M. Shoushtari, "Natural antibacterial finishing of wool fiber using plasma technology", Ind. Text. 62, 244-247, **2011**.
91. A. Haji, Z. Amiri, S. S. Qavamnia, "Natural dyeing of wool with arnebia euchroma optimized by plasma treatment and response surface methodology", J. Biodivers. Environ. Sci. 5, 493-498, **2014**.
۹۲. ب. انصاری، م.خواجه مهریزی، ا. الدین حاجی، رنگرزی کالای پشمی آماده‌سازی شده به کمک پلاسمای اکسیژن با رنگزای طبیعی گل ریواس، نشریه علمی علوم و فناوری رنگ، ۹، ۱۴۳-۱۳۵، ۱۳۹۴.
93. A. Haji, P. Payvandy, "Application of ann and anfis in prediction of color strength of plasma-treated wool yarns dyed with a natural colorant", Pigm. Resin Technol. 49, 171-180, **2020**.
94. J. Peran, S. Ercegović Ražić, A. Sutlović, T. Ivanković, M. I. Glogar, "Oxygen plasma pretreatment improves dyeing and antimicrobial properties of wool fabric dyed with natural extract from pomegranate peel", Color. Technol. 136, 177-187, **2020**.