



مروری بر رنگریزی الیاف طبیعی (پشم و ابریشم) در حلال سازگار با محیط زیست

سمیه باصری

استادیار، گروه طراحی و چاپ پارچه، دانشکده هنر، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران، صندوق پستی: ۳۵۳۵۱-۵۷۱۱۱

تاریخ دریافت: ۹۵/۳/۳ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۵/۶/۲۹ تاریخ پذیرش: ۹۵/۷/۱۱ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۵/۸/۱۵

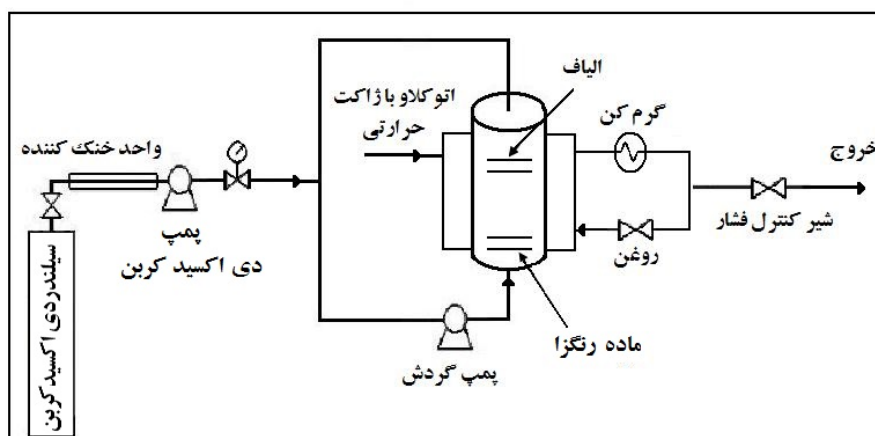
چکیده

خواص بسیار عالی سیالات فوق بحرانی منجر به کاربردهای متعدد آنها در صنایع مختلف از جمله صنعت نساجی شده است. از جمله کاربردهای سیال فوق بحرانی در صنعت نساجی می‌توان به استفاده از آن در رنگریزی الیاف اشاره نمود. رنگریزی با استفاده از سیال فوق بحرانی روش جدید و قابل قبولی است که می‌تواند جایگزین روش‌های متداول رنگریزی شود و مشکل فاضلاب را هم ندارد. امروزه نیاز به کاهش مقدار پساب‌های حاوی مواد رنگزا و مواد شیمیایی در روش‌های متداول رنگریزی، از دیدگاه هزینه عملیات تصفیه فاضلاب و آلودگی محیط زیست بسیار حائز اهمیت می‌باشد. در این راستا یکی از روش‌هایی که ارائه شده است رنگریزی با دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی می‌باشد. رنگریزی در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی مشابه سیستم‌های آبی انجام شده با این تفاوت که در رنگریزی با آب، انتقال ماده رنگزا و حرارت از طریق آب انجام می‌شود در حالی که در رنگریزی در محیط فوق بحرانی، این انتقال توسط دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی صورت می‌گیرد. این محیط رنگریزی غیرسمی و غیرقابل اشتعال بوده و در عین حال ارزان قیمت نیز می‌باشد. همچنین دی‌اکسیدکربن شرایط بحرانی قابل وصولی داشته و پس از استفاده، قابلیت بازیابی و استفاده مجدد را دارد. هدف از این مقاله این است که خواننده با رنگریزی در محیط فوق بحرانی آشنا شود. با توجه به کاربرد فراوان الیاف پشم و ابریشم در صنعت نساجی و به خصوص در فرش دستباف، لذا در این مقاله به مطالعه روش‌های مختلف رنگریزی الیاف پشم و ابریشم در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی پرداخته شده است و به مزایا و محدودیت‌های این روش‌ها اشاره شده است.

واژه‌های کلیدی

الیاف طبیعی، رنگریزی، سیال فوق بحرانی، پشم، سطح فعال.

چکیده تصویری





Review on Dyeing of Natural Fibers in an Environmentally Friendly Solvent

Somayeh Baseri

Assistant Professor, Department of Textile Design and Printing, Semnan University, Semnan, Iran, P. O. Box:35351-57111

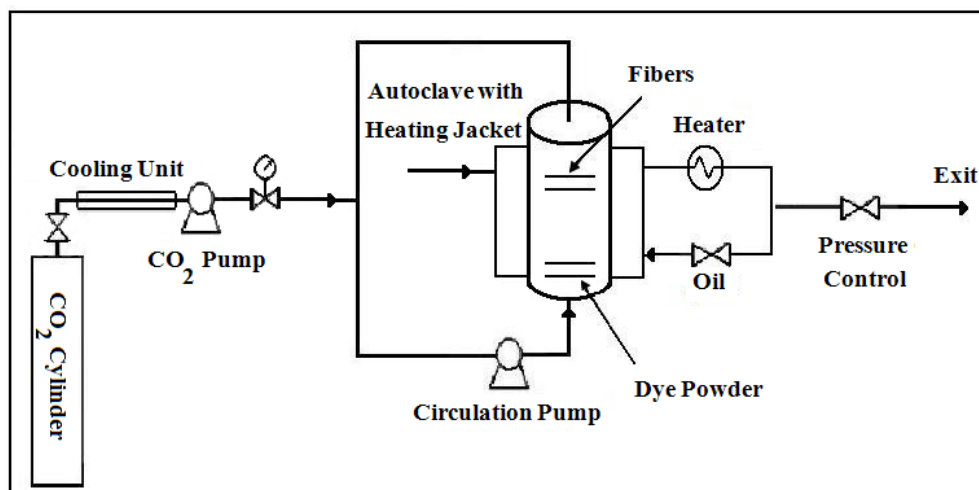
Abstract

Supercritical fluids have found numerous promising applications due to its excellent properties. A number of research groups have also investigated the application of $scCO_2$ to textile dyeing. Dyeing in supercritical fluids has been identified as a new and acceptable method that has been replaced with conventional dyeing methods of not discharging waste aqueous effluent containing colored compounds and concentrated electrolytes. Today, there is a need to reduce the amount of wastewater containing dye, chemical agents, and the like in the conventional method for the dyeing of textiles from the viewpoints of the cost of wastewater treatment and environmental pollution. In this way, a new dyeing method using supercritical CO_2 fluid, supercritical fluid dyeing, has been developed. Dyeing in supercritical CO_2 is carried out analogous to aqueous systems. Both decisive tasks of water at dyeing, which means the transport of dyestuff and heat to the fibre, are in the new dyeing process replaced with supercritical fluids. The new dyeing method is particularly attractive as it is non-toxic, non-flammable, and cheap. In addition CO_2 has mild critical conditions and can easily be recovered and recycled after use. The aim of this paper is to provide the reader with an up-to-date overview of this subject. Wool and silk fibers have found several applications in textile industry especially in hand-knotted carpets. In this paper, various methods for the dyeing of these fibers in supercritical CO_2 has been investigated, which is, at the moment, the limiting step of this technology.

Keywords

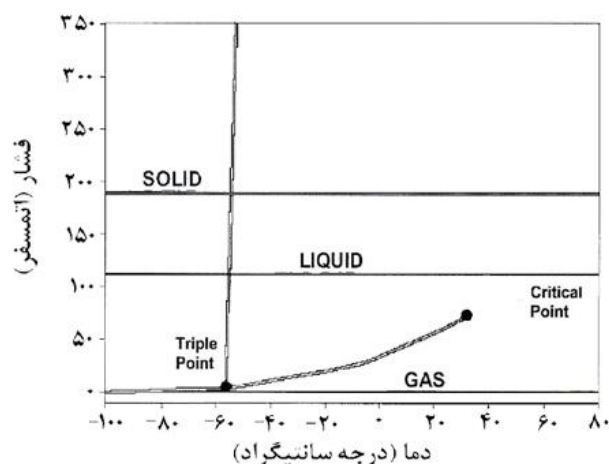
Natural fibers, Dyeing, Supercritical fluids, Wool, Surfactants.

Graphical abstract



۱- مقدمه

این محیط رنگرزی غیرسمی و غیرقابل اشتعال بوده و در عین حال ارزان قیمت نیز می‌باشد. همچنین دی‌اکسیدکربن نیاز به شرایط بحرانی دست‌یافتنی داشته (دمای بحرانی $T_c = 31.1^\circ\text{C}$ و فشار بحرانی $P_c = 7.38\text{ Mpa}$) و پس از استفاده، قابلیت بازیابی و استفاده مجدد را نیز دارد [۱۰]. همچنین دی‌اکسیدکربن نیاز به شرایط بحرانی دست‌یافتنی داشته (دمای بحرانی $T_c = 31.1^\circ\text{C}$ و فشار بحرانی $P_c = 7.38\text{ Mpa}$) و پس از استفاده، قابلیت بازیابی و استفاده مجدد را نیز دارد [۱۰]. میزان حلالیت دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی بستگی به دما و فشار آن دارد. گزارش شده است که فشار در مقایسه با دما، نقش بیشتری در میزان حلالیت ماده رنگزا در سیال فوق بحرانی ایفا می‌کند [۱۱]. شکل ۱ نمودار فشار بر حسب دما (نمودار فازی) و ناحیه فوق بحرانی دی‌اکسیدکربن را نشان می‌دهد.



شکل ۱- دیاگرام فازی دی‌اکسیدکربن [۱۰].

معرفی سیالات فوق بحرانی به عنوان یک محیط حامل برای مواد رنگزا، مزایای زیادی دارد که از جمله آنها می‌توان به موارد زیر اشاره نمود [۸، ۹، ۱۲-۱۴]:

۱- نفوذ مولکول‌های دی‌اکسیدکربن به درون الیاف، تحرک زنجیره‌های پلیمری را در فاز بی‌نظم به مقدار زیادی افزایش داده و در نتیجه منجر به تورم الیاف می‌گردد. با متورم شدن الیاف، نفوذ ماده رنگزا به درون الیاف به آسانی صورت می‌پذیرد. به محض فشردن الیاف، دی‌اکسیدکربن از درون الیاف خارج شده و الیاف اندکی جمع شده و مولکول‌های ماده رنگزا به صورت مکانیکی درون الیاف نگه داشته می‌شوند.

۲- برداشت ماده رنگزا و قدرت رنگی منسوجات رنگرزی شده با استفاده از این روش جدید در مقایسه با روش‌های متداول رنگرزی بسیار بالاتر می‌باشد.

۳- در این روش رنگرزی، یکنواختی بسیار بیشتر بوده و ثبات رنگی الیاف نیز عالی ارزیابی شده است.

۴- رنگرزی متداول با استفاده از آب، اغلب در دماهای بالا صورت می‌گیرد در حالی که رنگرزی در سیال فوق بحرانی در دماهای کمتری انجام می‌شود. بنابراین از نظر مصرف انرژی مقرون به صرفه‌تر می‌باشد.

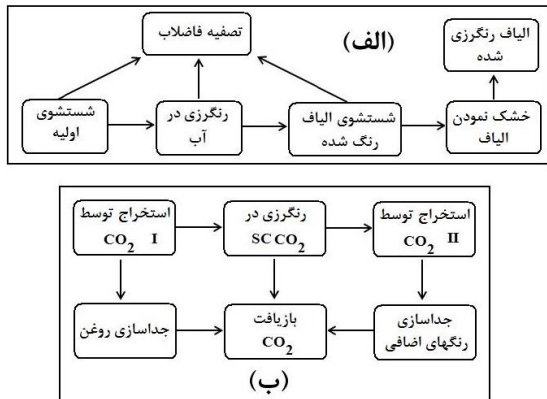
سیالات فوق بحرانی^۱ در سال ۱۸۷۹ کشف شدند. اولین کاربردهای مربوط به این فناوری در سال ۱۹۵۰ توسعه پیدا کرد و در سال ۱۹۸۰ رشد بسیار زیادی در این صنعت مشاهده شد. هر سیالی که دما و فشار آن بالاتر از دما و فشار بحرانی خود باشد، یک سیال فوق بحرانی شناخته می‌شود. منظور از دمای بحرانی بالاترین دمایی است که یک گاز را می‌توان تنها با اعمال فشار به مایع تبدیل کرد و منظور از فشار بحرانی بالاترین فشاری است که می‌توان یک مایع را با افزایش دما به گاز تبدیل نمود. در دمای بالاتر از نقطه بحرانی، با تراکم و یا انبساط، مایع یا بخار تشکیل نمی‌شود و تنها یک فاز وجود دارد که به آن سیال فوق بحرانی گفته می‌شود. ترکیبات آلی و معدنی متعددی وجود دارند که به عنوان سیال فوق بحرانی شناخته شده‌اند [۱]. در میان سیالات فوق بحرانی، دی‌اکسیدکربن به دلیل مزایایی که دارد، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی دارای خواص جالبی به منظور اصلاح و فرآیند کردن پلیمرها می‌باشد. استفاده از مواد نفوذکننده با وزن مولکولی کم، تغییرات فیزیکی را در پلیمرهای جامد ایجاد می‌کند که از جمله آنها می‌توان به تورم برگشت پذیر، تبلور و نرم شدن پلیمرها اشاره نمود. گزارش شده است که دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی حلالیت بسیار بالایی در بسیاری از پلیمرها دارد و همانند حلال‌های آلی، نقش متورم‌کنندگی را در پلیمرها ایفا می‌کند. علاوه بر ایجاد تورم، دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی قادر است که دمای انتقال شیشه‌ای پلیمرها را کاهش دهد. این خواص دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی استفاده از آن را به عنوان یک نرم‌کننده موقت به منظور نفوذ افزودنی‌ها، مواد کمکی و مواد رنگزا در پلیمرهای مختلف فراهم می‌سازد [۲، ۳]. با وجود آنکه حدود چند دهه از ورود سیالات فوق بحرانی به چرخه علم می‌گذرد، اما خواص بسیار عالی این سیالات منجر به کاربردهای متعدد آنها در صنایع مختلف شده است. صنعت نساجی نیز از این قاعده مستثنی نبوده و در سال‌های اخیر مطالعات فراوانی در این زمینه انجام شده است [۴-۷]. از جمله کاربردهای سیال فوق بحرانی در صنعت نساجی می‌توان به استفاده از آن در رنگرزی الیاف اشاره نمود رنگرزی با استفاده از سیال فوق بحرانی روش جدید و سازگار با محیط‌زیستی است که مشکل فاضلاب را نداشته و می‌تواند جایگزین روش‌های متداول رنگرزی گردد. امروزه روش‌های متداول رنگرزی به شدت نیاز به کاهش مقدار پساب‌های حاوی مواد رنگزا، مواد کمکی و همچنین مواد شیمیایی دارند که این موضوع از دیدگاه هزینه عملیات تصفیه فاضلاب و آلودگی محیط‌زیست بسیار حائز اهمیت می‌باشد [۸]. در این زمینه یکی از روش‌های مناسبی که معرفی شده است رنگرزی با دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی می‌باشد. مهم‌ترین تفاوت رنگرزی در آب و رنگرزی در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی این است که با استفاده از آب به عنوان محیط رنگرزی، انتقال ماده رنگزا و حرارت از طریق آب صورت می‌پذیرد در حالی که در رنگرزی در محیط فوق بحرانی، این انتقال توسط دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی انجام می‌گیرد [۹].

^۱ Supercritical Fluids (SCFs)

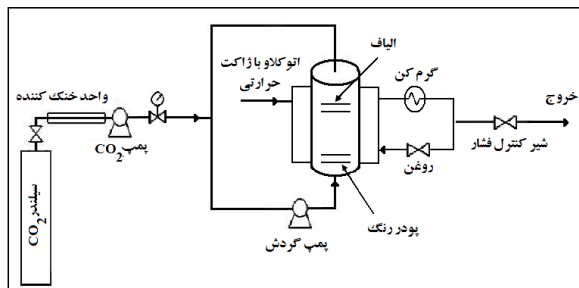
بحرانی در صنعت پشم و ابریشم گردد.

۲- ماشین رنگرزی فوق بحرانی

شکل ۳ نمای شمایی ماشین رنگرزی فوق بحرانی را نشان می‌دهد. یک دستگاه رنگرزی فوق بحرانی شامل مخزن حاوی دی‌اکسیدکربن، پمپ فشار، مخزن رنگرزی که قابلیت حرارت‌دهی داشته باشد، ظرف محتوی ماده رنگزا و پمپ انتشار جریان^۱ می‌باشد. در ابتدا الیاف یا نخ‌های مورد نظر در اطراف بیم رنگرزی پیچیده شده و در داخل اتوکلاو قرار داده می‌شود سپس دما و فشار سیستم به دما و فشار موردنظر می‌رسد. رنگرزی به این صورت انجام می‌شود که از طریق پمپ انتشار جریان، سیال فوق بحرانی از ظرف حاوی ماده رنگزا و مخزن رنگرزی عبور داده می‌شود. به این ترتیب ماده رنگزا می‌تواند از درون به بیرون و از بیرون به درون بسته الیاف نفوذ کند. در انتهای رنگرزی، فشار سیستم تا فشار محیط کاهش یافته و به منظور خروج مواد رنگزای اضافه و تثبیت نشده، سیستم با دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی شسته می‌شود. نهایتاً دستگاه به‌طور کامل تخلیه شده و دی‌اکسیدکربن و ماده رنگزا باقی‌مانده در محیط برای رنگرزی بعدی، بازیافت می‌شوند. در شکل ۴ نمونه‌ای از ماشین رنگرزی فوق بحرانی که به‌طور صنعتی مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرد، نشان داده شده است [۱۸].



شکل ۲- (الف) فرآیند رنگرزی در آب (ب) رنگرزی در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی [۱۸].



شکل ۳- ماشین رنگرزی فوق بحرانی.

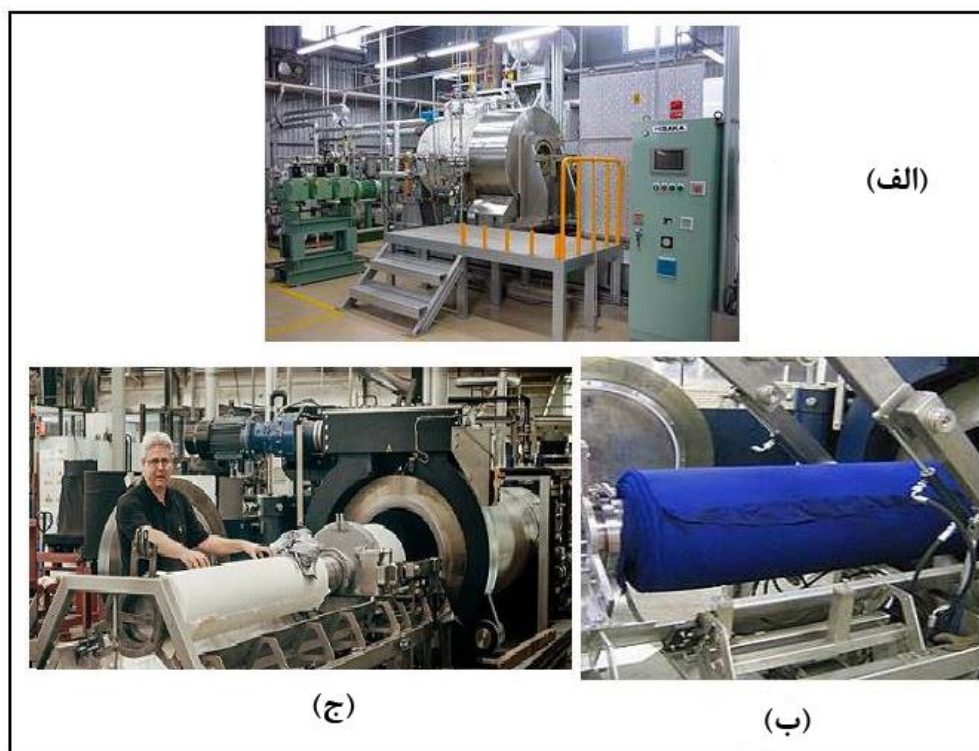
۵- از آنجا که سیالات فوق بحرانی دارای ویژگی‌هایی چون نفوذ خیلی بالا و گرانیوی پایین می‌باشند، لذا در این سیالات همه فرآیندهای انتقالی خیلی سریع‌تر انجام می‌گیرند.

۶- گرانیوی دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی مشابه گازها بوده و این خود منجر به سرعت‌های جریان بالاتر آنها می‌شود. همچنین سرعت نفوذ بالای دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی، سینتیک جذب مواد نفوذکننده را بالا می‌برد. بنابراین رنگرزی با دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی در مدت زمان کوتاه‌تری انجام می‌شود.

۷- در رنگرزی با دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی به طور کامل از مصرف آب در حین فرآیند رنگرزی جلوگیری می‌شود و هیچ‌گونه پسابی تولید نمی‌شود. در این فرآیند از هیچ‌گونه مواد کمکی استفاده نشده و ماده رنگزا و حلال باقی‌مانده می‌تواند دوباره مورد استفاده قرار گیرد. همچنین در این روش، مراحل شستشو و خشک‌نمودن منسوجات حذف می‌گردند در حالی که در فرآیندهای متداول رنگرزی، استفاده از هر دو مرحله ضروری می‌باشد. فرآیندهای رنگرزی در محیط آب و در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی به‌طور شمایی در شکل ۲ با یکدیگر مقایسه شده‌اند [۱۵].

تحقیقات انجام شده در زمینه استفاده از دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی به جای آب در فرآیندهای متداول رنگرزی هنوز در مرحله توسعه بوده و این مطالعات عمدتاً روی روش رنگرزی در سیالات فوق بحرانی متمرکز شده‌اند. این در حالی است که مرور منابع نشان می‌دهد مطالعات بسیار کمی در زمینه محاسبه نفوذ و ضریب پخش ماده رنگزا فوق بحرانی در الیاف نساجی انجام شده است [۱۶]. بنابراین لازم است مطالعات بیشتری در این زمینه انجام شود. اگرچه هزینه خرید ماشین رنگرزی فوق بحرانی بیشتر از ماشین‌های متداول رنگرزی می‌باشد اما هزینه عملیات در رنگرزی فوق بحرانی کمتر از رنگرزی متداول است. در مجموع هزینه رنگرزی در سیال فوق بحرانی حدود ۵۰ درصد کمتر از رنگرزی با آب گزارش شده است [۱۷]. بنابراین شناسایی و مطالعه این روش جدید رنگرزی از اهمیت خاصی برخوردار می‌باشد. هدف از این مقاله این است که خواننده با رنگرزی در محیط فوق بحرانی به عنوان یک محیط رنگرزی جدید که سازگار با محیط زیست بوده و دارای مزایای زیادی در مقایسه با روش‌های متداول رنگرزی می‌باشد، آشنا شود. پشم یکی از الیاف پروتئینی می‌باشد که به دلیل خواصی چون انعطاف‌پذیری عالی، جذب رطوبت بالا، قابلیت بالای نگهداری گرما، زیر دست نرم و دمای اشتعال بالاتر از الیاف متداول، در زمینه‌های مختلف از قبیل لباس‌ها با کاربردهای مختلف، منسوجات با کیفیت بالا، فرش دستباف و منسوجات فنی به کار می‌رود. با توجه به کاربرد فراوان الیاف پشم و ابریشم در صنعت نساجی و به خصوص در فرش دستباف، لذا در این مقاله به مطالعه روش‌های مختلف رنگرزی الیاف پشم و ابریشم در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی پرداخته شده است. بررسی نوع مواد رنگزا و نحوه استفاده از آنها در رنگرزی الیاف پشم و ابریشم در سیال فوق بحرانی، مطالعه روش‌های مختلف و بازده رنگرزی در محیط فوق بحرانی بسیار حائز اهمیت می‌باشد و می‌تواند منجر به کاربردهای جدید سیالات فوق

^۱ Circulation Pump



شکل ۴- (الف) ماشین صنعتی رنگرزی فوق بحرانی (ب) رول پارچه پلی استری قبل از رنگرزی (پ) رول پارچه پس از رنگرزی با ماده رنگرزی دیسپرس در دی اکسید کربن فوق بحرانی [۱۸].

مواد متورم کننده مناسب مانند پلی اتیلن اکساید^۱ یا پلی اتیلن گلیکول^۲ عمل نمود. تا به این ترتیب نفوذ ماده رنگزا به درون الیاف افزایش یابد [۲۷-۲۵، ۳]. روش دیگر اصلاح شیمیایی الیاف طبیعی می باشد. به عنوان مثال گروه های عاملی آب گریز که قادر به واکنش با مواد رنگرزی دیسپرس هستند را به الیاف پنبه اضافه کنند [۲۹، ۲۸]. روش دیگر افزودن حلال های کمکی قطبی به دی اکسید کربن فوق بحرانی می باشد تا از این طریق حلالیت مواد رنگرزی قطبی متداول و همچنین مواد رنگرزی راکتیو در سیال فوق بحرانی بهبود یابد [۱۷]. روش دیگری که در این زمینه ارائه شده است، تولید مواد رنگرزی دیسپرس راکتیو می باشد که دارای گروه های عاملی هستند که می توانند با تشکیل پیوند شیمیایی با لیف واکنش دهند [۲۶]. در میان روش های مختلفی که در بالا به آنها اشاره گردید، دو روش مهم در دهه اخیر بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است. روش اول این است که از طریق میکرومولسیون های دی اکسید کربن- آب، مواد رنگرزی قطبی را در دی اکسید کربن فوق بحرانی حل نمود (سیستم میسلی معکوس). روش دوم تولید مواد رنگرزی راکتیو جدید می باشد. در اینجا به مطالعه این دو روش رنگرزی الیاف طبیعی در دی اکسید کربن فوق بحرانی پرداخته می شود.

۳- استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی در رنگرزی الیاف

طبیعی

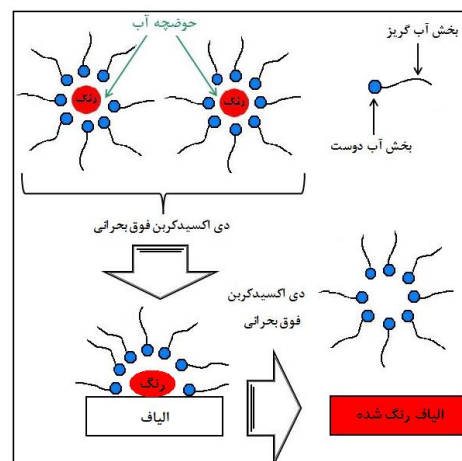
با در نظر گرفتن این نکته که میزان قطبیت دی اکسید کربن فوق بحرانی کم می باشد، لذا این سیال محیط مناسبی برای رنگرزی الیاف مصنوعی به خصوص پلی استر، پلی آمید، پلی استایرن و پلی اکریلیک با مواد رنگرزی دیسپرس می باشد. در زمینه رنگرزی الیاف مصنوعی در محیط دی اکسید کربن فوق بحرانی، مطالعات متعددی انجام شده است [۲۴-۱۹]. توانایی دی اکسید کربن به عنوان ماده ای غیر قطبی برای متورم ساختن و نفوذ ماده رنگزا به درون الیاف طبیعی که قطبی هستند، اندک می باشد. علاوه بر این برهم کنش الیاف طبیعی با مواد رنگرزی دیسپرس بسیار کم بوده و همچنین مواد رنگرزی قطبی که اغلب برای رنگرزی الیاف طبیعی در فرآیندهای متداول رنگرزی استفاده می شوند (مثل مواد رنگرزی مستقیم، اسیدی، بازی، خمی و غیره) در دی اکسید کربن فوق بحرانی نامحلول می باشند. به این ترتیب ملاحظه می گردد که الیاف طبیعی از قبیل پنبه، پشم و ابریشم به سختی در دی اکسید کربن فوق بحرانی رنگرزی می شوند. تلاش های زیادی صورت گرفته است تا رنگ پذیری الیاف طبیعی در دی اکسید کربن فوق بحرانی بهبود یابد. در اینجا به طور مختصر به این روش ها اشاره می گردد. می توان قبل از رنگرزی در دی اکسید کربن فوق بحرانی، الیاف طبیعی را با استفاده از

^۱ Polyethylene oxide

^۲ Polyethylene glycol

۳-۱- رنگریزی الیاف طبیعی در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی با استفاده از روش میسل معکوس

سیستم میسل معکوس^۱ می‌تواند مقدار کمی آب را درون یک میسل حل نموده و به این ترتیب یک میکرو محیط آبی پایدار که حوضچه آب^۲ نامیده می‌شود را در محیط غیرآبی ایجاد نماید [۳۰]. میکرو محیط آب‌دوست درون میسل، توانایی زیادی برای حل نمودن انواع مختلف مواد قطبی دارد [۳۱]. میکروامولسیون‌های آب در روغن مثالی از سیستم میسلی معکوس هستند با این تفاوت که نتیجه یکسان از طریق پخش کردن مقدار کمی آب در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی حاصل می‌شود. میکروامولسیون‌های دی‌اکسیدکربن-آب پایدار بوده و محیط رنگریزی مناسبی برای رنگریزی الیاف طبیعی می‌باشند. رنگریزی در این محیط‌ها به این صورت انجام می‌شود که ماده رنگزای قطبی در میکرو حوضچه‌های آب حل شده و این میکرو حوضچه‌ها در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی پراکنده می‌شوند. بنابراین با استفاده از سیستم میسلی معکوس می‌توان الیاف طبیعی را بدون نیاز به هیچ‌گونه عملیات مقدماتی با مواد رنگزای محلول در آب در محیط دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی رنگریزی نمود. به منظور تشکیل میسل‌های معکوس آبی در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی نیاز به استفاده از سطح فعال‌های آمفیفیلک^۳ می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است با استفاده از این سطح‌فعال‌ها، مواد رنگزای محلول در آب می‌توانند در حوضچه آب حل شده و در محیط غیرآبی دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی پراکنده شوند. به این ترتیب به راحتی می‌توان الیاف پشم و ابریشم را با مواد رنگزای اسیدی متداول، در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی رنگریزی نمود.



شکل ۵- رنگریزی الیاف طبیعی با مواد رنگزای آب‌دوست در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی با استفاده از سیستم میسلی معکوس.

سطح فعال‌های آمفیفیلک استفاده شده به منظور تشکیل میسل‌های معکوس در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی را می‌توان به دو گروه زیر طبقه‌بندی نمود:

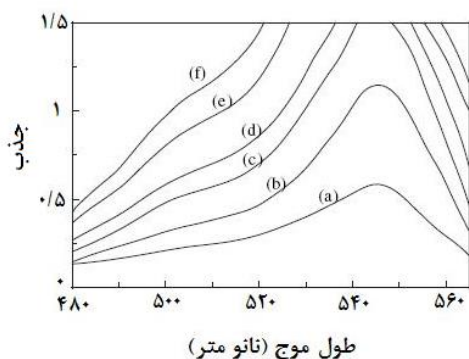
گروه اول سطح فعال‌های فلئورینه نشده هستند که به‌طور تجاری در دسترس می‌باشند. گروه دوم سطح فعال‌های فلئورینه شده غیرتجاری هستند که باید در آزمایشگاه تولید شوند. استفاده از سطح فعال‌های فلئورینه نشده تجاری به دلیل حلالیت کم آنها در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی، محدود می‌باشد [۳۲، ۳۳]. علاوه بر این، این نوع سطح فعال‌ها نیاز به استفاده از سطح فعال‌های کمکی از قبیل الکل‌ها یا مشتقات فلئور دارند که این موضوع خود منجر به پیچیده شدن فرآیند رنگریزی از نقطه‌نظر بازیافت و تصفیه آنها پس از رنگریزی می‌شود [۳۳]. در مقابل، سطح فعال‌های فلئورینه‌شده غیرتجاری آنیونیک و کاتیونیک قادر به تشکیل سیستم‌های میسلی معکوس پایدار بوده و در عین حال نیاز به استفاده از هیچ‌گونه سطح فعال کمکی ندارند [۳۴-۳۶]. بزرگ‌ترین مشکل این سطح فعال‌ها قیمت بالا و سرعت تخریب کم آنها می‌باشد [۳۷]. در این زمینه محققین تلاش‌های زیادی می‌نمایند تا سطح فعال‌های فلئورینه نشده جدید و پایداری را تولید نمایند که بتوانند بدون استفاده از سطح فعال‌های کمکی، سیستم‌های میسلی دی‌اکسیدکربن-آب پایداری را به وجود آورند. گزارش شده است که دما و فشار دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی روی میزان حلالیت مواد رنگزای قطبی در سیستم میسلی معکوس اثری ندارد [۳۳، ۳۸]. این رفتار تا حدی متفاوت از آن چیزی است که در مورد مواد رنگزای دیسپرس در سیال فوق بحرانی اتفاق می‌افتد. مولکول‌های ماده رنگزای قطبی در کل محیط دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی محلول نبوده و فقط در میکرو نواحی آبی قطبی محلول هستند [۳۹]. اگر مقادیر ماده رنگزا، آب و سطح فعال ثابت باشد تا زمانی که میسل‌ها تشکیل نشده‌اند، مقدار ماده رنگزا حل شده ناچیز می‌باشد. با تشکیل میسل‌ها، مقدار ماده رنگزای حل شده در سیستم افزایش می‌یابد و این مقدار تحت تأثیر شرایط عملیاتی در محیط فوق بحرانی قرار نمی‌گیرد [۳۸، ۳۹]. تنها راه افزایش حلالیت مواد رنگزای قطبی در میسل‌های معکوس، افزایش مقدار آب در میسل‌ها می‌باشد [۳۳]. الیاف پروتئینی پشم و ابریشم با هر دو نوع سطح فعال‌های فلئورینه‌شده و فلئورینه‌نشده در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی رنگریزی شده‌اند [۳۰، ۳۵-۳۶]. به عنوان مثالی در این زمینه می‌توان به استفاده از سطح فعال فلئورینه نشده پنتااتیلن‌گلایکول-ان-اکتیل‌اتر (C₈E₅)^۴ در رنگریزی پشم با مواد رنگزای یونی اشاره نمود. در این رنگریزی به منظور ایجاد سیستم میسلی معکوس، از الکل‌ها به عنوان سطح فعال کمکی استفاده شده است. میزان حلالیت آب در میسل و همچنین پایداری میسل معکوس در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی، به طول زنجیر الکل استفاده شده بستگی دارد [۳۳]. در شکل ۶ عوامل حلالیت میان دی‌اکسیدکربن و n الکل‌ها مقایسه شده است.

^۱ Reverse micellar system

^۲ Water pool

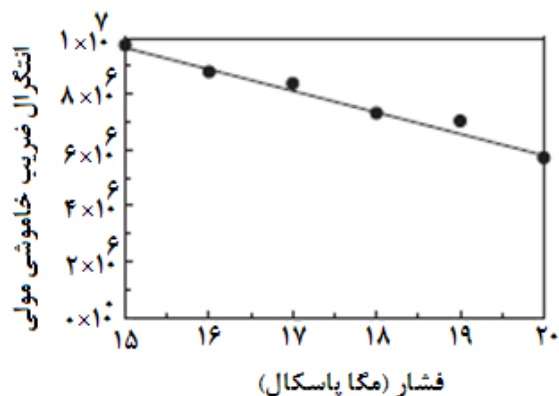
^۳ Amphiphilic

^۴ Pentaethylene glycol n-octyl ether

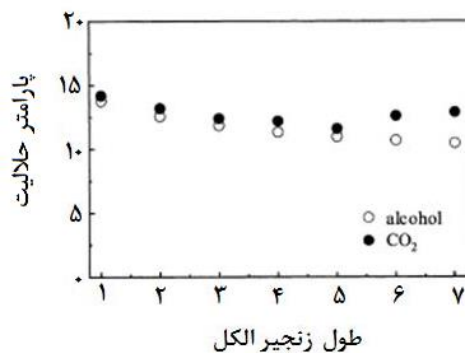


شکل ۷- طیف جذبی ماده رنگزای اسیدی حل شده در سیستم میسلی معکوس در محیط دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی در دمای 40°C و فشار 14 Mpa و غلظت‌های ماده رنگزا: (a) $M 1/17 \times 10^{-6}$ (b) $M 1/34 \times 10^{-6}$ (c) $M 1/26 \times 10^{-6}$ (d) $M 1/17 \times 10^{-6}$ (e) $M 1/17 \times 10^{-6}$ (f) $M 1/17 \times 10^{-6}$.

همان‌طور که در شکل ۷ ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت ماده رنگزا، جذب آن افزایش می‌یابد. این موضوع نشان‌دهنده این مطلب است که ماده رنگزا مورد استفاده قابلیت انحلال در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی را دارد. در شکل ۸ اثر فشار دی‌اکسید کربن فوق بحرانی روی مقادیر انتگرال ضریب خاموشی مولی (ε) ماده رنگزای اسیدی در سیستم میسلی معکوس $\text{scCO}_2/\text{C}_8\text{E}_5/1\text{-pentanol}$ در دمای 40°C نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۸ ملاحظه می‌گردد ضریب خاموشی مولی ماده رنگزا به‌طور خطی با افزایش فشار دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی کاهش می‌یابد. بنابراین می‌توان حدس زد که میزان حلالیت دی‌اکسیدکربن با تغییر فشار آن، تغییر می‌کند. تغییر ضریب خاموشی مولی ماده رنگزا با فشار می‌تواند به تجمع مولکول‌های ماده رنگزا در فشار بالا نسبت داده شود [۱۰]. در شکل ۹ ایزوترم جذب ماده رنگزای اسیدی در سیستم $\text{scCO}_2/\text{C}_8\text{E}_5/1\text{-pentanol}$ برای الیف پشم و ابریشم نشان داده شده است [۱۰].



شکل ۸- اثر فشار دی‌اکسید کربن فوق بحرانی روی مقادیر انتگرال ضریب خاموشی مولی (ε) ماده رنگزای اسیدی در سیستم میسلی معکوس $\text{scCO}_2/\text{C}_8\text{E}_5/1\text{-pentanol}$ در دمای 40°C [۱۰].



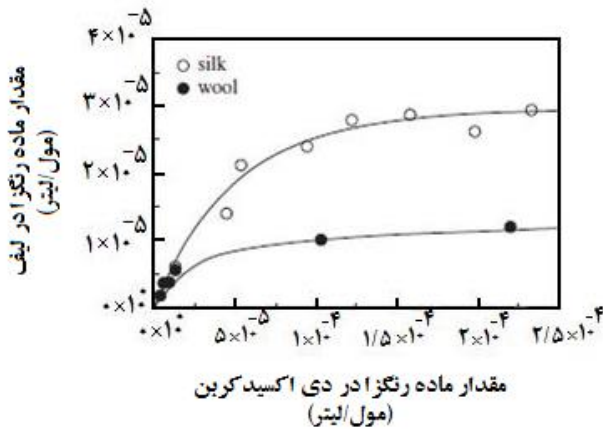
شکل ۶- مقایسه عوامل حلالیت میان دی‌اکسید کربن و n الکل‌ها [۳۳].

در اینجا عامل حلالیت (δ) با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شده است [۳۳].

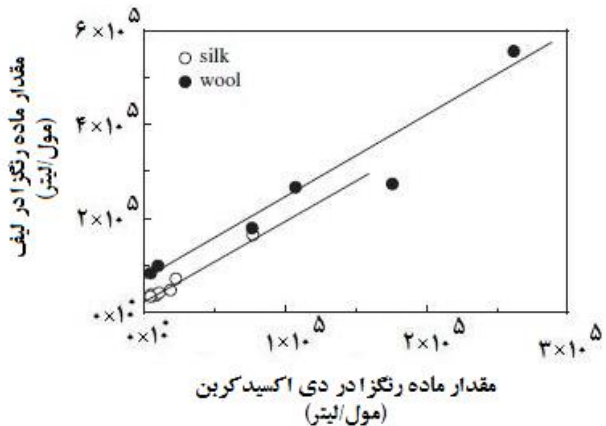
$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (1)$$

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad \delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \quad \delta_h = \frac{\sqrt{\sum F_{hi}}}{V}$$

در رابطه ۱، F_{di} سهم نیروهای دیسپرسیون، F_{pi} سهم نیروهای قطبی و F_{hi} سهم پیوند هیدروژنی می‌باشند [۳۳]. همان‌طور که در شکل ۶ ملاحظه می‌گردد، عوامل حلالیت الکل‌هایی که طول زنجیر کربنی آنها کمتر از ۵ است، به‌طور کامل با عامل حلالیت دی‌اکسیدکربن سازگار می‌باشد. از اینجا می‌توان چنین حدس زد که حلالیت مخلوط آب/الکل/سطح فعال در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی به میزان حلالیت الکل بستگی دارد. به عبارت دیگر می‌توان گفت که از آنجا که الکل‌هایی که از طول زنجیر متوسطی برخوردار هستند، اغلب طول زنجیرشان مشابه طول زنجیر دنباله سطح فعال می‌باشد لذا می‌توانند خیلی محکم با دنباله سطح فعال برهم‌کنش کنند. بنابراین به منظور حل نمودن مخلوط آب/الکل/سطح فعال باید از دی‌اکسید کربن با گرانیوی بالاتر استفاده نمود تا از قدرت حلالیت بیشتری برخوردار باشد. به این ترتیب می‌توان گفت که الکل نمی‌تواند جذب میسل شود اما قادر است میان دو دنباله سطح فعال قرار گرفته و به عنوان سطح فعال کمکی در این سیستم عمل نماید. در نتیجه الکل با کاهش برهم‌کنش‌های میان میسل- میسل و دنباله- دنباله سطح فعال، به تشکیل میسل‌های معکوس پایدار کمک می‌کند. در میان n الکل‌ها، به نظر می‌رسد که طول زنجیر ۱- پنتانل به عنوان سطح فعال کمکی مناسب باشد. در این زمینه گزارش شده است که مواد رنگزای یونی متداول، حتی در دماها و فشارهای پایین از حلالیت خوبی در سیستم $\text{scCO}_2/\text{C}_8\text{E}_5/1\text{-pentanol}$ برخوردار می‌باشند [۳۳]. همچنین سیستم میسل معکوس $\text{C}_8\text{E}_5/1\text{-pentanol}$ محیط مناسبی برای رنگرزی الیف پشم و ابریشم توسط مواد رنگزای اسیدی با شیدهای عمیق، بدون نیاز به هیچ‌گونه عملیات مقدماتی گزارش شده است. شکل ۷ طیف جذبی ماده رنگزای اسیدی C. I. Acid Red 52 را در سیستم $\text{scCO}_2/\text{C}_8\text{E}_5/1\text{-pentanol}$ برای الیف پشم نشان می‌دهد [۱۰].



شکل ۹- ایزوترم جذب ماده رنگرزی اسیدی روی الیاف پروتئینی پشم و ابریشم در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی در دمای 40°C و فشار 14 Mpa [۱۰].



شکل ۱۰- ایزوترم جذب (شکل تقابلی) ماده رنگرزی اسیدی روی الیاف پروتئینی پشم و ابریشم در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی در دمای 40°C و فشار 14 Mpa [۱۰].

۲- در این روش نیاز به استفاده از سطح فعال‌های مناسب می‌باشد که آلودگی محیط زیست کمی ایجاد کرده و پس از رنگرزی به راحتی بتوان آنها را حذف نمود [۴۰].

۳- با توجه به این‌که اندازه میسل‌ها خیلی بزرگ نیست، لذا نفوذ مواد رنگرزی حجیم به درون میسل‌ها مشکل می‌باشد. البته این مشکل می‌تواند با استفاده از سطح فعال‌های فلئوئورینه‌شده کاتیونی که قادر به حل نمودن محدوده وسیعی از مواد رنگرزی راکتیو و اسیدی متداول می‌باشند، تا حد زیادی برطرف گردد [۳۶].

۳-۲- رنگرزی الیاف طبیعی در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی با استفاده از مواد رنگرزی دی‌سپرس راکتیو

در رنگرزی الیاف طبیعی، مولکول‌های ماده رنگرزی توسط اتصالات فیزیکی (مثل واندرالس) یا اتصالات شیمیایی (مثل کووالانس) تثبیت می‌شوند. با توجه به غیرقطبی بودن دی‌اکسید کربن و قطبی بودن الیاف طبیعی، لذا اتصال فیزیکی ضعیفی میان ماده رنگرزی و الیاف طبیعی در

همان‌طور که در شکل ۹ ملاحظه می‌گردد، مقدار جذب تعادلی ماده رنگرزی و سرعت رنگرزی ابریشم بالاتر از پشم می‌باشد [۱۰]. تفاوت سرعت رنگرزی پشم و ابریشم به ساختار متفاوت سطوح این دو لیف مربوط می‌شود. سطح آب‌دوست الیاف ابریشم به راحتی توسط میسل‌های حاوی آب متورم شده و دسترسی ماده رنگرزی به درون الیاف تسهیل می‌گردد در حالی‌که سلول‌های آب‌گریز کورتکس در سطح خارجی الیاف پشم، نفوذ ماده رنگرزی را به تأخیر می‌اندازد. از آنجا که مقدار آب در میکروامولسیون محدود می‌باشد، به منظور افزایش تورم پشم و در نتیجه آن افزایش سرعت رنگرزی، باید از مواد متورم‌کننده مناسب استفاده نمود و یا این‌که رنگرزی را در دمای بالاتری انجام داد (مشابه روش‌های متداول رنگرزی در آب). البته تا امروز آزمایش‌هایی در دماهای بالاتر از 55°C گزارش نشده است [۱۰]. شکل ۱۰ نشان می‌دهد که منحنی جذب ماده رنگرزی اسیدی در سیستم $\text{scCO}_2/\text{C}_8\text{E}_5/1\text{-pentanol}$ روی هر دو نوع لیف پروتئینی پشم و ابریشم یکسان بوده و از قانون لانگمیر تبعیت می‌کند (مشابه رنگرزی متداول در محیط آبی) [۱۰].

نتایج حاصل شده تأییدکننده این موضوع هستند که رنگرزی الیاف پروتئینی در سیستم میسلی معکوس از طریق مقادیر اندک ماده رنگرزی حل شده در حوضچه آب انجام می‌شود و بخش عمده دی‌اکسیدکربن در بیرون میسل، مستقل از فرآیند رنگرزی می‌باشد. از آنجا که در این سیستم ماده رنگرزی اسیدی در دی‌اکسیدکربن حل نشده و در مقدار کم آب موجود در حوضچه آب محلول می‌باشد، لذا رنگرزی در سیستم میسلی معکوس می‌تواند به صورت رنگرزی در مقدار کم حمام با محلول غلیظ ماده رنگرزی در نظر گرفته شود. از سیستم میسل معکوس $\text{C}_8\text{E}_5/1\text{-pentanol}$ می‌توان برای رنگرزی الیاف پنبه‌ای که قبلاً کاتیونیزه شده‌اند، نیز استفاده نمود و الیاف را با ماده رنگرزی راکتیو در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی رنگرزی نمود [۱۰].

الیاف پشمی که در دمای 45°C تا 55°C و فشار 140 تا 160 بار با ماده رنگرزی اسیدی در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی رنگرزی شده‌اند، قدرت رنگ‌پذیری خوبی را نشان داده و در مقایسه با روش‌های رنگرزی متداول، جذب ماده رنگرزی بالاتری داشته‌اند [۳۶]. یکی از فواید سیستم میسلی معکوس این است که نیاز به هیچ‌گونه مواد کمکی اسیدی ندارد. در روش‌های رنگرزی متداول با آب، برای این‌که گروه‌های آمینوی پشم بار مثبت پیدا کنند و برهم‌کنش الکترواستاتیک میان آنها و ماده رنگرزی اسیدی ایجاد شود، اسید به حمام رنگرزی اضافه می‌شود. در رنگرزی در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی، حلالیت مختصر دی‌اکسیدکربن در حوضچه آب سیستم میسلی معکوس، می‌تواند شرایط اسیدی مناسب برای رنگرزی پشم را بدون افزودن اسید فراهم سازد [۳۶].

اگرچه سیستم‌های میسلی معکوس ابزار مناسبی برای رنگرزی بسیاری از الیاف طبیعی به خصوص پشم و ابریشم در محیط فوق بحرانی می‌باشند اما توسعه این روش برای مصارف صنعتی با محدودیت‌هایی مواجه است که در اینجا به‌طور مختصر به آنها اشاره می‌گردد:

۱- رنگرزی پنبه در این محیط نیاز به مطالعات بیشتری دارد چراکه این روش استانداردهای تجاری مناسب را فراهم نمی‌سازد.

سولفونیل^۵ مورد مطالعه قرار گرفته است. بیشتر مطالعات انجام شده در این زمینه، روی رنگریزی الیاف پنبه (الیاف سلولزی) در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی متمرکز شده است. به عنوان مثال پنبه را می‌توان با مقدار کمی تری‌کلروتری‌آزین^۶ اصلاح نموده و سپس با ماده رنگزای دیسپرس راکتیو که حداقل دارای یک گروه هیدروکسی یا آمینو باشد، در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی رنگریزی نمود [۴۱]. مثالی دیگر در این زمینه استفاده از مواد رنگزای دیسپرس راکتیو است که شامل گروه استامید هالوژنه شده می‌باشند. این مواد رنگزا قابلیت رنگریزی پنبه در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی را بدون نیاز به استفاده از هیچ‌گونه حلال کمکی یا عملیات مقدماتی دارند. روش تهیه نمونه‌ای از این نوع مواد رنگزا به‌طور شمایی در شکل ۱۱ نشان داده شده است [۴۲].

در این راستا ژائو^۷ و همکارانش [۴۲]، پارچه پنبه‌ای را با مواد رنگزای دیسپرس راکتیو مختلف که دارای گروه استامید هالوژنه شده می‌باشند، در دمای °C ۸۰-۱۲۰ و فشار ثابت ۲۰۰ بار به مدت زمان یک تا سه ساعت در محیط فوق بحرانی رنگریزی نموده‌اند. نتایج مطالعه این محققین نشان داد که با افزایش دما و مدت زمان رنگریزی در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی، قدرت ماده رنگزای دیسپرس راکتیو افزایش می‌یابد. همچنین در رنگریزی در محیط دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی، مواد رنگزای دیسپرس راکتیو که حاوی گروه شیمیایی برمواکتیل^۸ می‌باشند در مقایسه با مواد رنگزایی که گروه کلرواکتیل^۹ دارند، بهتر روی پارچه پنبه‌ای تثبیت می‌شوند. ثبات‌های مالشی و شستشویی مواد رنگزای استفاده شده در جدول ۱ نشان داده شده است.

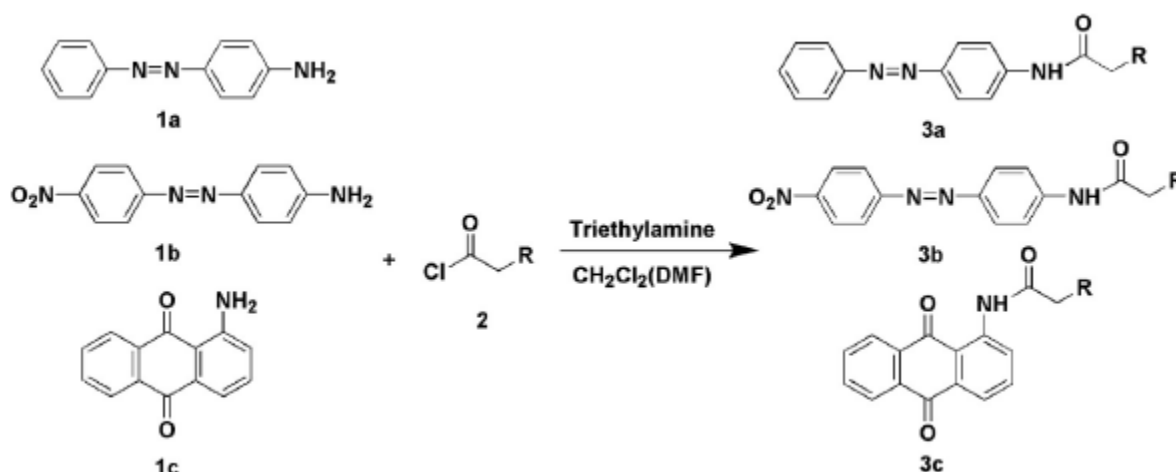
⁴ Vinylsulphone
⁵ Sulphonyl
⁶ Trichlorotriazine
^۷ Gao
⁸ Bromoacetyl
⁹ Chloroacetyl

دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی ایجاد می‌شود. بنابراین یکی از روش‌های رنگریزی الیاف طبیعی در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی، برقراری اتصال کووالانسی میان ماده رنگزا و الیاف می‌باشد. در این راستا ساختار شیمیایی مواد رنگزای دیسپرس محلول در دی‌اکسیدکربن با گروه‌های عاملی مناسب اصلاح می‌گردد تا مواد رنگزای دیسپرس راکتیو تولید شود. ساختار غیر قطبی ماده رنگزا منجر به حل شدن مستقیم ماده رنگزا در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی بدون استفاده از هیچ‌گونه افزودنی یا حلال‌های کمکی می‌شود در عین حال وجود گروه عاملی مناسب در ماده رنگزا منجر به تشکیل پیوند شیمیایی با لیف و تثبیت ماده رنگزا می‌شود. در رنگریزی الیاف طبیعی با مواد رنگزای دیسپرس راکتیو در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی چهار عامل زیر مؤثر می‌باشند:

- ۱- حلالیت ماده رنگزا در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی در دما و فشار فرآیند.
- ۲- میزان دسترسی نقاط متخلخل الیاف به منظور نفوذ مولکول‌های ماده رنگزا به درون آنها.
- ۳- میزان تمایل ماده رنگزا به الیاف به نحوی که مولکول‌های ماده رنگزا بتوانند به سطح الیاف رفته و آنقدر به آن نزدیک شوند که میان آنها واکنش شیمیایی اتفاق افتد.
- ۴- میزان واکنش‌پذیری ماده رنگزا و الیاف. مولکول‌های ماده رنگزا باید قادر باشند با گروه‌های آمینوی الیاف پروتئینی اتصال کووالانسی برقرار سازند.

در منابع استفاده از مواد رنگزای دیسپرس با گروه‌های عاملی مختلف از قبیل سولفونیل‌آزید^۱، تری‌آزین^۲، برمواکرلیک اسید^۳، وینیل‌سولفون^۴ و

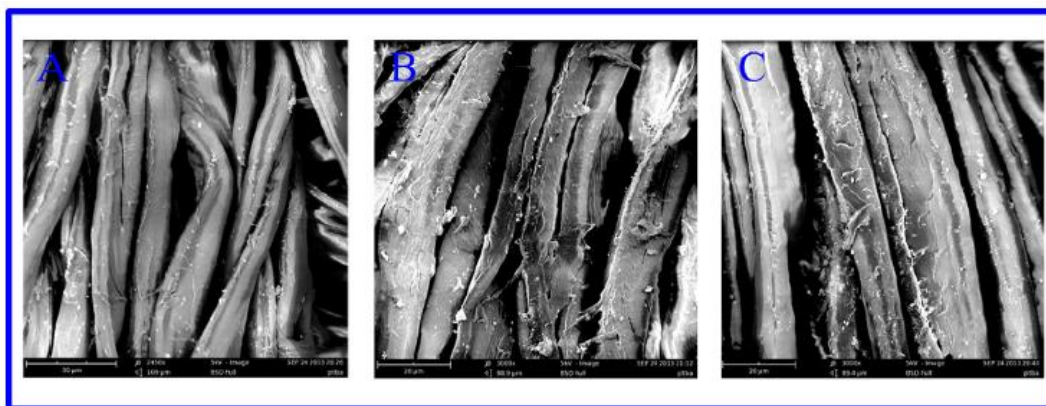
¹ Sulphonylazide
² Triazine
³ Bromoacrylic acid



شکل ۱۱- ماده رنگزای دیسپرس راکتیو که حاوی گروه استامید هالوژنه شده [۴۲].

جدول ۱- ثبات شستشویی و مالشی پارچه پنبه‌ای رنگرزی شده با مواد رنگزای دیسپرس راکتیو دارای گروه استامید هالوژنه شده در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی (۱۰۰ °C، ۲۰۰ bar، ۰/۱ %owf، ۳h و [۴۲].

ثبات شستشویی								ثبات مالشی	
لکه‌گذاری									
تغییر رنگ	استات	پنبه	نایلون	پلی-استر	اکریلیک	پشم	خشک	تر	
۳-۴	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	ماده رنگزا ۱
۳-۴	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	ماده رنگزا ۲
۳	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	ماده رنگزا ۳
۳	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	ماده رنگزا ۴
۲-۳	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	ماده رنگزا ۵
۳	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	ماده رنگزا ۶



شکل ۱۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پارچه‌های رنگرزی شده با ماده رنگزای دیسپرس راکتیو با گروه استامید هالوژنه شده [۴۲].

همان‌طور که در جدول ۱ ملاحظه می‌گردد تمامی نمونه‌های رنگرزی شده از ثبات‌های مالشی و شستشویی مناسبی برخوردار بوده و بنابراین مواد رنگزای دیسپرس راکتیو سنتز شده برای استفاده در مصارف صنعتی مناسب می‌باشند. نمونه‌ای از تصاویر میکروسکوپ الکترونی پارچه‌های رنگرزی شده به این روش، در شکل ۱۲ نشان داده شده است [۴۲]. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد قبل از رنگرزی، سطح پارچه پنبه‌ای صاف و هموار بوده و در بعضی نواحی، دانه‌های ریزی دیده می‌شود. بعد از رنگرزی، پارچه تا حدی متورم شده و سطح آن ناصاف می‌گردد. علت این موضوع نفوذ ماده رنگزا به درون پارچه و شکسته شدن بعضی از اتصالات بر اثر رنگرزی می‌باشد. در میان مواد رنگزای دیسپرس راکتیو، مواد رنگزای دیسپرسی که حاوی گروه عاملی وینیل‌سولفون می‌باشند، مناسب‌ترین مواد رنگزا برای رنگرزی الیاف حاوی گروه‌های آمینو در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی گزارش شده‌اند. رنگرزی الیاف پشم با استفاده از این مواد رنگزا، نتیجه خوبی را حاصل ساخته و تثبیت رنگ بالایی را هم نشان می‌دهد [۳۶]. افزودن آب به این محیط، میزان رنگ‌پذیری پشم را بهبود بخشیده و امکان رنگرزی ابریشم را هم فراهم می‌سازد. رنگرزی با مواد رنگزای دیسپرس حاوی گروه‌های عاملی وینیل‌سولفون و کلروتری‌آزین در فشار ۲۲۵-۲۷۸ بار و دمای

۱۰۰-۱۱۶ °C انجام شده است. در این رنگرزی، حداکثر رنگ‌پذیری زمانی حاصل می‌شود که هم دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی و هم الیاف با آب اشباع شوند. در این شرایط، تثبیت ماده رنگزا روی ابریشم و پشم تا ۹۲٪ افزایش می‌یابد. افزایش مقدار آب به بیش از حد اشباع شدن منجر به لکه‌گذاری الیاف می‌گردد. نکته‌ای که باید به آن توجه شود این است که در مخزن رنگرزی هیچ‌گونه آبی به صورت مایع وجود نداشته و کل آب در الیاف حل می‌شود. نقش آب در فرآیند رنگرزی در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی به صورت زیر توضیح داده می‌شود:

۱- آب به عنوان یک حلال کمکی عمل کرده و منجر به افزایش حلالیت ماده رنگزا می‌شود.
 ۲- آب به عنوان ماده متورم‌کننده عمل کرده و منجر به شکسته شدن پیوندهای هیدروژنی میان زنجیرهای پلیمری شده و به این ترتیب فاصله میان زنجیرها را افزایش می‌دهد.
 ۳- آب در واکنش میان ماده رنگزا و لیف نقش مهمی ایفا کرده و واکنش رنگرزی را تسهیل می‌کند.

اگر چه تولید و استفاده از مواد رنگزای دیسپرس راکتیو روشی برای رنگرزی الیاف طبیعی در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی می‌باشد و این روش عمق رنگی و ثبات‌های مناسبی را حاصل می‌سازد اما واکنش

تصفیه آن برطرف می‌گردد. در این راستا گوزل و همکارانش [۲۵] ابتدا با استفاده از روش‌های متداول ایفای پشمی را با دندانه‌های کرم، آلومینیم، آهن، مس و قلع دندانه داده و سپس آنها را در دمای ۳۳۳-۳۵۳ درجه کلون و فشار ۲۳۰-۱۵۰ اتمسفر به مدت زمان ۱۸۰-۱۰ دقیقه در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی رنگری نمودند [۲۵]. این محققین از مواد رنگرای دندانه‌ای با سه گروه عاملی مختلف استفاده نموده‌اند. مواد رنگرای دندانه‌ای، یون‌های فلزی و گروه‌های عاملی موجود در ماده رنگرا برای واکنش با یون فلزی در جدول ۲ نشان داده شده است [۲۵]. واکنش کی‌لیت شدن نیازمند این است که فلز به شکل یونی باقی بماند. با توجه به آبدوست بودن ایفای پشمی، میزان آب جذب شده توسط ایفای می‌تواند به عنوان محیط واکنش در رنگری دندانه‌ای عمل کند. بنابراین ایفای پشمی خارج شده از حمام دندانه، باید با رطوبت حدوداً ۳۰٪ وزنی روی بیم رنگری پیچیده شوند (اگر پشم قبل از تماس با محلول لیگاند کی‌لیت‌ساز کاملاً خشک شده باشد، واکنش کمی در ایفای اتفاق می‌افتد). به منظور جلوگیری از خشک شدن ایفای خارج شده از حمام دندانه، ابتدا فشار مخزن واکنش توسط دی‌اکسیدکربن تا ۶۰ اتمسفر افزایش یافته و سپس دمای مخزن به دمای واکنش می‌رسد. در نهایت فشار درون مخزن تا فشار عملیاتی مورد نظر افزایش می‌یابد. به این ترتیب می‌توان اطمینان داشت که در حین رنگری در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی، آب در ایفای موجود می‌باشد. شکل ۱۳ واکنش میان ماده کی‌لیت‌ساز (ماده رنگرای دندانه‌ای) و یون فلزی (فلز دندانه‌دهنده) را نشان می‌دهد [۲۵].

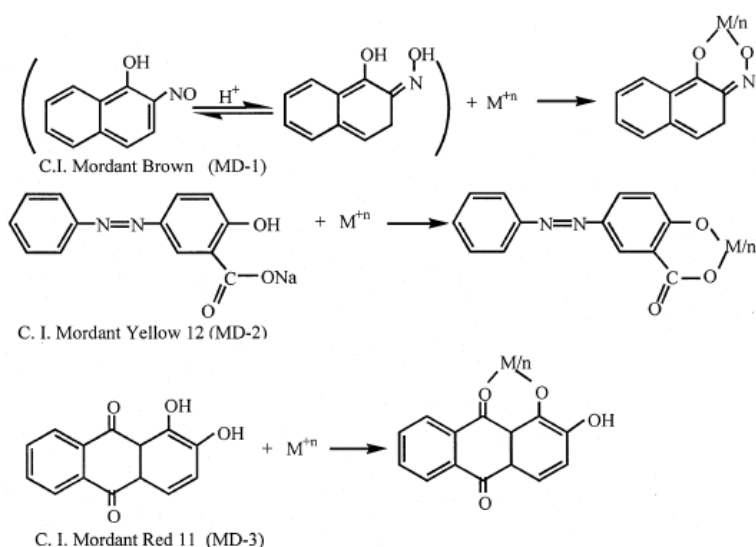
شیمیایی انجام شده در آنها، خواص و ساختار ایفای را تغییر داده و در نتیجه آن زبردست و خواص کششی ایفای کاهش می‌یابد [۳۳، ۴۴].

۳-۳- رنگری ایفای پشم و ابریشم در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی با استفاده از مواد رنگرای دندانه‌ای

رنگری دندانه‌ای روش خاصی برای رنگری ایفای پشم و ابریشم می‌باشد. در این روش ابتدا ایفای توسط یک فلز دندانه‌دار شده و سپس لیف دندانه‌دار شده با محلولی که حاوی ماده کمپلکس‌دهنده (به ویژه ماده کی‌لیت‌ساز) می‌باشد و ماده رنگرای دندانه‌ای نامیده می‌شود، رنگری می‌گردد. بزرگ‌ترین نقص این روش این است که در حین فرآیند تشکیل کی‌لیت، فلز از درون محلول لیگاند خارج شده و در نتیجه مقدار فلز کمتری به لیف متصل می‌گردد. همچنین بخشی از لیگاند گران‌قیمت هدر رفته و وارد فاضلاب می‌شود. با ورود فلز، لیگاند و کمپلکس فلز و لیگاند به فاضلاب، تصفیه فاضلاب ضروری می‌باشد. به‌طور کلی لیگاندها و مواد کی‌لیت‌ساز آلی از حلالیت بالاتری در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی در مقایسه با محیط آب برخوردار می‌باشند. با حل شدن لیگاند در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی و تماس آن با لیف دندانه‌دار شده، یون فلز نامحلول و کمپلکس فلز- کی‌لیت به سختی در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی حل می‌شود. در این روش لیگاند واکنش نداده می‌تواند بازیافت شده و دوباره مورد استفاده قرار گیرد. به این ترتیب مشکل فاضلاب و

جدول ۲- مواد رنگرای دندانه‌ای و یون‌های فلزی استفاده شده در آنها برای رنگری پشم در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی [۲۵]

یون‌های فلزی (دندانه)	گروه‌های عاملی اتصال دهنده در ماده رنگرا	ماده رنگرای دندانه‌ای
Cr(III), Al(III), Fe(II), Cu(II)	هیدروکسیل و نیتروزو	2-Nitroso-1-naphthol (MD-1)
Sn(II), Al(III)	هیدروکسیل و کربوکسیل	Mordant Yellow 12 (MD-2)
Cr(III), Al(III), Fe(II), Cu(II), Sn(II)	هیدروکسیل و کربونیل	Mordant Red 11 (MD-3)



شکل ۱۳- واکنش میان ماده رنگرای دندانه‌ای و یون‌های فلزی [۲۵].

جدول ۳ - ثبات شستشویی الیاف پشمی رنگریزی شده با مواد رنگزای دندانهای در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی (لکه‌گذاری) [۲۵].

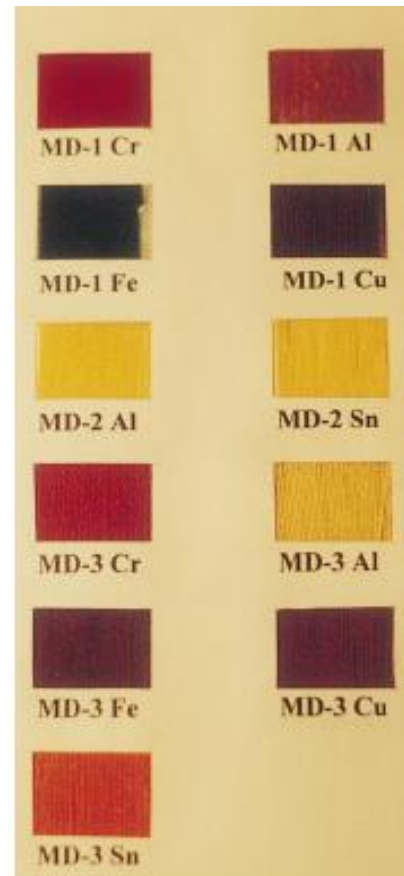
Sn(II)	Cu(II)	Fe(II)	Al(III)	Cr(III)	
-	۴-۵	۴	۵	۵	MD-1
۴-۵	-	-	۴-۵	-	MD-2
۴-۵	۴	۴	۴	۴	MD-3

ثبات شستشویی روشی برای بررسی بازده رنگریزی می‌باشد. رنگریزی با استفاده از مواد رنگزای یکسان در فرآیندهای مختلف، ثبات‌های شستشویی متفاوتی را حاصل می‌سازد. آزمایش انجام شده بر این اساس است که بخشی از ماده رنگریزی شده در مجاورت پارچه پنبه‌ای سفید قرار گرفته و در محلول صابون در دمای 50°C به مدت زمان ۴۵ دقیقه شسته می‌شود. سپس مقدار ماده رنگزای قرار گرفته روی پارچه پنبه‌ای بررسی شده و از یک تا پنج عددگذاری می‌شود. اعداد ۴-۵ نشان‌دهنده ثبات شستشویی بسیار بالایی می‌باشند. جدول ۳ نشان می‌دهد که الیاف پشمی رنگریزی شده با مواد رنگزای دندانهای در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی، ثبات شستشویی عالی دارند. بنابراین می‌توان گفت که تحت شرایط اشاره شده، رنگریزی در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی از بازده مناسبی برخوردار می‌باشد [۲۵].

۴- نتیجه‌گیری

در دو دهه اخیر تحقیقات زیادی در مورد رنگریزی الیاف در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی انجام شده است و داده‌های آزمایشگاهی متعددی در مورد میزان حلالیت و برداشت مواد رنگزای مختلف در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی موجود می‌باشد. با توجه به میزان قطبیت کم الیاف طبیعی که با مواد رنگزای قطبی رنگریزی می‌شوند، نمی‌باشد. در سال‌های اخیر تلاش زیادی برای رنگ‌پذیری مناسب الیاف طبیعی در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی انجام شده است. دو روش مهم در دهه اخیر بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است. روش اول این است که از طریق میکرومولسیون‌های دی‌اکسیدکربن- آب، مواد رنگزای قطبی را در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی حل نمود (سیستم میسل معکوس). روش دوم تولید مواد رنگزای دیسپرس راکتیو جدید می‌باشد. در میان مواد رنگزای دیسپرس راکتیو، مواد رنگزای دیسپرسی که حاوی گروه عاملی وینیل‌سولفون می‌باشند، مناسب‌ترین مواد رنگزا برای رنگریزی الیاف پشم و ابریشم در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی گزارش شده‌اند. هر کدام از این روش‌ها مزایا و معایب مربوط به خود را دارند. از جمله فواید سیستم میسلی معکوس می‌توان به این نکته اشاره کرد که در این سیستم، میزان حلالیت مواد رنگزای قطبی مستقل از دما و فشار دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی می‌باشد. همچنین با استفاده از سیستم میسلی معکوس، نیاز به هیچ‌گونه مواد کمکی اسیدی نبوده و حلالیت مختصر دی‌اکسیدکربن در حوضچه آب سیستم میسلی می‌تواند شرایط اسیدی مناسب برای

واکنش نشان داده شده در شکل ۱۳ به میزان حلالیت ماده رنگزا و pH محیط بستگی دارد. زمانی که از دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی به عنوان حلال استفاده می‌شود، pH رطوبت موجود در الیاف تا ۳٫۵ کاهش می‌یابد. ماده رنگزای دندانهای MD-1 در $\text{pH} = 3-4$ کمپلکس فلزی تشکیل می‌دهد. به این ترتیب با گذشت ۳۰-۱۰ دقیقه از زمان رنگریزی، فام عالی حاصل می‌شود. اما در این مدت زمان، مواد رنگزای MD-2 و MD-3 فام‌های خیلی کم رنگی را حاصل می‌سازند. با افزایش مدت زمان رنگریزی به ۱۲۰-۶۰ دقیقه، فام‌های عمیق‌تری را می‌توان به دست آورد. فام الیاف به دست آمده با ماده رنگزای MD-1 مشابه فام الیافی است که با روش‌های متداول، با این ماده رنگزا رنگریزی شده‌اند. الیافی که با مواد رنگزای MD-2 و MD-3 در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی رنگریزی شده‌اند، فامی روشن‌تر از الیاف رنگریزی شده در روش‌های متداول را نشان می‌دهند [۲۵]. مواد رنگزای به دست آمده از دندانها و لیگاندهای مختلف در شکل ۱۴ نشان داده شده است. ثبات شستشویی الیاف پشمی رنگریزی شده با سه ماده رنگزای دندانهای نشان داده شده در شکل ۱۳ با استفاده از استاندارد BS 1006 CO₂ (ISO2) اندازه‌گیری شده است و نتایج آن در جدول ۳ نشان داده شده است [۲۵].



شکل ۱۴- مواد رنگزای حاصل از ترکیبات مختلف ماده رنگزا و دندانها در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی [۲۵].

خواص کششی الیاف کاهش می‌یابد. علاوه بر این مدت زمان فرآیند طولانی بوده و مصرف انرژی نیز زیاد می‌باشد. به هر حال از آنجا که رنگریزی در محیط فوق بحرانی روشی سازگار با محیط زیست بوده و دارای مزایای زیادی در مقایسه با روش‌های متداول رنگریزی می‌باشد و همچنین با توجه به امکان کاربردهای متعدد سیال فوق بحرانی در فرآیندهای مختلف پشم و ابریشم، لذا مطالعه و تحقیق بیشتر در راستای افزایش حلالیت مواد رنگزای قطبی در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی به منظور رنگریزی الیاف طبیعی در این محیط، بسیار حائز اهمیت می‌باشد. به این ترتیب به نظر می‌رسد که مطالعات بعدی در این زمینه باید روی انتخاب حلال‌هایی با آلودگی محیط‌زیست کمتر، طراحی و بهینه‌سازی فرآیندهایی که در آنها نیاز به استفاده از حلال‌ها به حداقل رسیده و امکان بازیافت حلال‌ها از الیاف و محیط فوق بحرانی وجود داشته باشد، متمرکز گردد.

رنگریزی پشم را بدون افزودن اسید فراهم سازد. اگرچه سیستم‌های میسلی معکوس ابزار مناسبی برای رنگریزی بسیاری از الیاف طبیعی به خصوص پشم و ابریشم در محیط فوق بحرانی می‌باشند، اما توسعه این روش برای مصارف صنعتی با محدودیت‌هایی مواجه است که مهم‌ترین این محدودیت‌ها این است که در این روش نیاز به استفاده از سطح فعال‌ها و مواد کمکی از قبیل حلال‌ها و الکل‌ها می‌باشد که این موضوع خود منجر به پیچیده شدن فرآیند رنگریزی از نقطه‌نظر بازیافت و تصفیه آنها پس از رنگریزی می‌شود. همچنین رنگریزی پنبه در این محیط نیاز به مطالعات بیشتری دارد چراکه این روش استانداردهای تجاری مناسب را فراهم نمی‌سازد. تولید و استفاده از مواد رنگزای دیسپرس راکتیو راهی برای رنگریزی الیاف طبیعی در دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی به خصوص الیاف پنبه‌ای می‌باشد و این روش عمق رنگی و ثبات‌های مناسبی را حاصل می‌سازد اما واکنش شیمیایی انجام شده میان ماده رنگزا و الیاف، خواص و ساختار الیاف را تغییر می‌دهد و در نتیجه آن زبردست و

۵- مراجع

- P. G. Jessop, W. Leitner, "Chemical synthesis using supercritical fluids", New York, Wiley-VCH, **1999**.
- اسماعیل. اکبری نژاد، مرتضی. ابراهیمی، فرهاد. شریف، محمدرضا. محمد زاده عطار، سنتز نانوکامپوزیت سلف دوپ پلی‌آنیلین- رس در محیط دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی و کاربرد آن در یک پوشش اپوکسی غنی از روی، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۲۸۰-۲۷۵-۱۳۹۲.
- P. L. Beltrame, A. Castelli, et al, "Morphological changes and dye uptake of poly (ethylene terephthalate) and 2, 5-cellulose diacetate immersed in supercritical carbon dioxide", *Dyes Pigm.*, 39 (1), 35-47, **1998**.
- A. Ferri, M. Banchemo, L. Manna, S. Sicardi, "Dye uptake and partition ratio of disperse dyes between a PET yarn and supercritical carbon dioxide", *J. Supercritical Fluids*, 37, 107-114, **2006**.
- P. Bao, J. Dai, "Relationships between the Solubility of C. I. Disperse Red 60 and Uptake on PET in Supercritical CO₂", *J. Chem. Eng. Data*, 50, 838-842, **2005**.
- W. L. F. Santos, M. F. Porto, E. C. Muniz, N. P. Povh, A. F. Rubira, "Incorporation of disperse dye in N, N-dimethylacrylamide modified poly (ethylene terephthalate) fibers with supercritical CO₂", *J. Supercritical Fluids*, 19, 177-185, **2001**.
- محمد. غفار زاده، مهتاب. ادیسی، مروری بر رنگ‌دانه‌های طبیعی و روش‌های استخراج آنها، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۶، ۸۲-۶۳-۱۳۹۵.
- Y. Kawahara, T. Kikutani, "Diffusion of organometallic compounds into high-speed spun poly (ethylene terephthalate) fiber in supercritical carbon dioxide fluid", *J. Macromol. Sci. Phys. B*, 39(4), 561-567, **2000**.
- M. S. Sfiligoj, P. Zipper, "WAXS analysis of structural changes of poly (ethylene terephthalate) fibers induced by supercritical-fluid dyeing", *Colloid Polym. Sci.*, 276, 144-151, **1998**.
- K. Sawada, M. Ueda, "Evaluation of the dyeing mechanism of an acid dye on protein fibers in supercritical CO₂", *Dyes Pigm.*, 63, 77-81, **2004**.
- J. Yan, L. Zheng, B. Du, Y. Qian, F. Ye, "Dye solubility in supercritical carbon dioxide fluid", *Thermal Sci.*, 19, 1311-1315, **2015**.
- O. S. Fleming, S. G. Kazarian, E. Bach, E. Schollmeyer, "Confocal Raman study of poly (ethylene terephthalate) fibres dyed in supercritical carbon dioxide: dye diffusion and polymer morphology", *Polym.*, 46, 2943-2949, **2005**.
- A. Hou, K. Xie, J. Dai, "Effect of supercritical carbon dioxide dyeing conditions on the chemical and morphological changes of poly (ethylene terephthalate) fibers", *J. Appli. Polym. Sci.*, 92, 2008-2012, **2004**.
- A. Safa, A. Ozcan, "Adsorption behavior of a disperse dye on polyester in supercritical carbon dioxide", *J. Supercritical Fluids*, 35, 133-139, **2005**.
- Y. Li-qiu, Z. Shu-fen, H. Liang, M. Wei, Y. Jin-zong, "The dyeing of polypropylene fibers in supercritical fluid", *The Proceedings of the 3rd International Conference on Functional Molecules*.
- S. Liao, P. Chang, "Literatures on dyeing technique of supercritical fluid carbon dioxide", *American. J. Analytical Chem.*, 3, 923-930, **2012**.
- M. Banchemo, "Supercritical fluid dyeing of synthetic and natural textiles—a review", *Coloration Technol.*, 129, 2-17, **2012**.
- B. J. Agrawal, "Supercritical carbon-dioxide assisted dyeing of textiles: an environmental benign waterless dyeing process", *Int. J. Innovative Res. Creative Technol.*, 1, 201-206, **2015**.
- T. A. Elmaaty, E. A. El-Aziz, J. Ma, F. El-Taweel, S. Okubayashi, "Eco-friendly disperse dyeing and functional finishing of nylon 6 using supercritical carbon dioxide", *Fibers*, 3, 309-322, **2015**.
- G. Zhang, I. Okajima, T. Sako, "Decomposition and decoloration of dyeing wastewater by hydrothermal oxidation", *J. Supercritical Fluids*, 112, 136-142, **2016**.
- M. Banchemo, A. Ferri, L. Manna, S. Sicardi, "Solubility of disperse dyes in supercritical carbon dioxide and ethanol", *Fluid Phase Equilibria*, 243, 107-114, **2006**.
- H. Zheng, J. Zheng, L. Zheng, "Optimization of an

- ecofriendly dyeing process in an industrialized supercritical carbon dioxide unit for acrylic fibers", *Textile Res. J.*, 10.1177/0040517516659379, **2016**.
23. D. Varga, S. Alkin, P. Glusnitz, B. Peter-Szabo, E. Szekely, T. Gamse, "Supercritical fluid dyeing of polycarbonate in carbon dioxide", *J. Supercritical Fluids*, 116, 111-116, **2016**.
 24. L. Zheng, H. Zheng, B. Du, J. Wei, S. Gao, J. Zhang, "Dyeing procedures of polyester fiber in supercritical carbon dioxide using a special dyeing frame", *J. Eng. Fibers Fabrics*, 10, 37-46, **2015**.
 25. B. Guzel, A. Akgerman, "Mordant dyeing of wool by supercritical processing", *J. Supercritical Fluids*, 18, 247- 252, **2000**.
 26. E. Bach, E. Cleve, E. Schollmeyer, "Past, present and future of supercritical fluid dyeing technology – an overview", *Rev. Prog. Coloration and Related Topics*, 32, 88-102, **2002**.
 27. J. Zhang, L. J. Zheng, Y. P. Zhao, J. Yan, X. Q. Xiong, B. DU, "Green dyeing of cotton fabrics by supercritical carbon dioxide", *Thermal Sci.*, 19, 1283-1286, **2015**.
 28. A. S. Özcan, A. A. Clifford, K. D. Bartle, P. J. Broadbent, D. M. Lewis, "Dyeing of modified cotton fibres with disperse dyes from supercritical carbon dioxide", *J. Society of Dyers Colourists*, 114, 169-173, **1998**.
 29. A. S. Özcan, A. A. Clifford, K. D. Bartle, D. M. Lewis, "Dyeing of cotton fibers with disperse dyes in supercritical carbon dioxide", *Dyes Pigm.*, 36, 103-110, **1998**.
 30. K. Sawada, J. H. Jun, M. Ueda, "Dyeing of natural fibres from perfluoro-polyether reverse micelles in supercritical carbon dioxide", *Coloration Technol.*, 119, 336-340, **2003**.
 31. Y. Wang, C. H. Lee, Y. I. Tang, C. W. Kan, "Dyeing cotton in alkane solvent using polyethylene glycol-based reverse micelle as reactive dye carrier", *Cellulose*, 23, 965-980, **2016**.
 32. M. Pabon, J.M. Corpart, "Fluorinated surfactants: synthesis, properties, effluent treatment", *J. Fluorine Chem.*, 114, 149-156, **2002**.
 33. K. Sawada, T. Takagi, M. Ueda, "Solubilization of ionic dyes in supercritical carbon dioxide: a basic study for dyeing fiber in non-aqueous media", *Dyes Pigm.*, 60, 129-135, **2004**.
 34. J. H. Jun, K. Sawada, T. Takagi, G. B. Kim, C. H. Park, M. Ueda, "Effects of pressure and temperature on dyeing acrylic fibres with basic dyes in supercritical carbon dioxide", *Coloration Technol.*, 121, 25-28, **2005**.
 35. J. H. Jun, K. Sawada, M. Ueda, "Application of perfluoropolyether reverse micelles in supercritical CO₂ to dyeing process", *Dyes Pigm.*, 61, 17-22, **2004**.
 36. J. H. Jun, M. Ueda, K. Sawada, M. Sugimoto, H. Urakawa, "Supercritical carbon dioxide containing a cationic perfluoropolyether surfactant for dyeing wool", *Coloration Technol.*, 121, 315-319, **2005**.
 37. U. Lewin-Kretzschmar, P. Harting, "The Potential of Surfactant Modified Supercritical Fluids for Dissolving Polar Dyes", *Chem. Eng. Technol.*, 27, 160-170, **2004**.
 38. K. Sawada, T. Takagi, J. H. Jun, M. Ueda, D. M. Lewis, "Dyeing natural fibres in supercritical carbon dioxide using a nonionic surfactant reverse micellar system", *Coloration Technol.*, 118, 233-237, **2002**.
 39. J. Liu, Y. Ikushima, Z. Shervani, "Investigation on the solubilization of organic dyes and micro-polarity in AOT water-in-CO₂ microemulsions with fluorinated co-surfactant by using UV-Vis spectroscopy", *J. Supercritical Fluids*, 32, 97-103, **2004**.
 40. K. Sawada, M. Ueda, "Chemical fixation of disperse dyes on protein fibers", *Dyes Pigm.*, 75, 580-584, **2007**.
 41. A. Schmidt, E. Bach, E. Schollmeyer, "Supercritical fluid dyeing of cotton modified with 2, 4, 6-trichloro-1, 3, 5-triazine", *Coloration Technol.*, 119, 31-36, **2003**.
 42. D. Gao, H. S. Cui, T. T. Huang, D. F. Yang, J. X. Lin, "Synthesis of reactive disperse dyes containing halogenated acetamide group for dyeing cotton fabric in supercritical carbon dioxide", *J. Supercritical Fluids*, 86, 108-114, **2014**.
 43. Z. T. Liu, Z. Sun, Z. W. Liu, J. Lu, H. Xiong, "Benzylated modification and dyeing of ramie fiber in supercritical carbon dioxide", *J. Appli. Polym. Sci.*, 107, 1872-1878, **2008**.
 44. Z. T. Liu, L. Zhang, Z. Liu, Z. Gao, W. Dong, H. Xiong, Y. Peng, S. Tang, "Supercritical CO₂ Dyeing of Ramie Fiber with Disperse Dye", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 8932-8938, **2006**.