در دسترس بصورت الکترونیک @ www.jscw.icrc.ac.ir

نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، جلد ۷، شماره ۲ (۱۳۹۶) ۶۰-۳۷

خواص و کاربردهای اسیدهای آلی در صنایع رنگرزی و تکمیل منسوجات

امین بهپوری[۱]، سیامک صفاپور*[۲]، موسی صادقی کیاخانی[۳]

۱ـ کارشناس ارشد فرش، دانشکده فرش، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۴۵۶۷-۵۱۳۸۵.

۲ـ استادیار، دانشکده فرش، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۴۵۶۷-۵۱۳۸۵.

۳ـ استادیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵.

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۲/۱۳ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۶/۰۶/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۶/۱۵ در دسترس به‌صورت الکترونیک: ۹۶/۰۸/۰۷

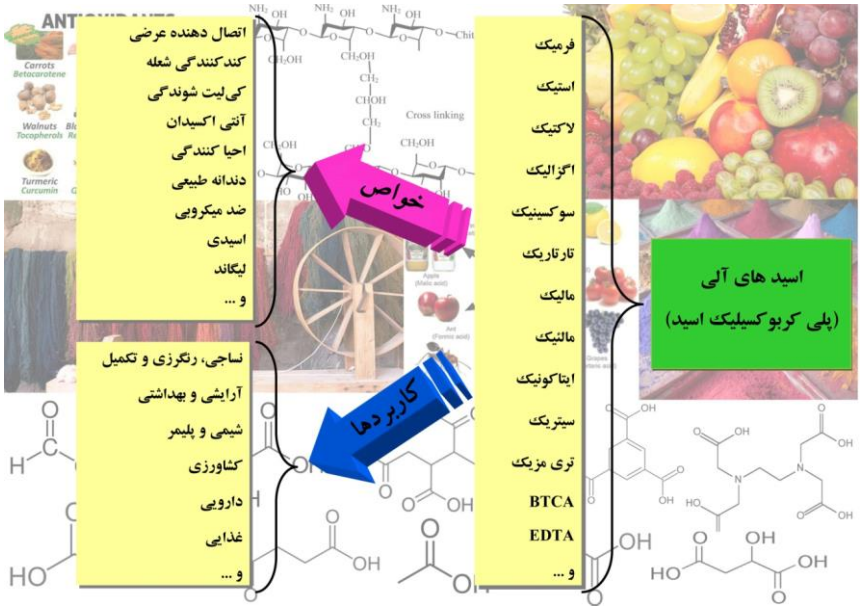
چکیده

اسیدهای آلی با گروه‌های عاملی مختلف که عموماً با نام "اسیدهای پلی کربوکسیلیک" شناخته می‌شوند، در بخش های مختلف صنایع و به خصوص صنعت نساجی به عنوان مواد شیمیایی سبز، پایدار، زیست‌سازگار، دوست‌دار محیط‌زیست، ارزان، کارآمد و ایمن، جایگزین مواد شیمیایی سمی شده و کاربردهای گسترده ای پیدا کرده اند. اسیدهای پلی کربوکسیلیک در بخش های مختلف صنایع نساجی برای اتصال عرضی و بهبود ثبات ابعادی پلیمرها و الیاف، اتصال مواد شیمیایی، پلیمرها و مواد نانو ساختار، تکمیل ضدمیکروبی، ماده تعاونی چند منظوره در فرآیندهای مختلف رنگرزی و تکمیل، دندانه زیستی، آنتی اکسیدان برای افزایش طول عمر منسوجات و بهبود ثبات نوری و بسیاری کاربردهای دیگر مورد استفاده قرار گرفته اند. هدف از این مقاله، بررسی آخرین تحقیقات انجام شده در خصوص استفاده از اسیدهای آلی با ویژگی‌های مختلف کاربردی در توسعه مواد نساجی است. از این رو، ابتدا ویژگی‌های اسیدهای آلی پرکاربرد در صنعت نساجی معرفی می شود. سپس آخرین پیشرفت‌های به دست آمده در بخش‌های مختلف بررسی شده و خواص محصولات حاصله با روش‌های متداول مقایسه شده و مزایا و محدودیت‌های آن‌ها مورد مقایسه و بررسی قرار می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی

مواد شیمیایی سبز، اسیدهای آلی، اسیدهای پلی کربوکسیلیک ، منسوجات، رنگرزی، تکمیل.

چکیده تصویری



*نویسنده مسئول: s.safapour@tabriziau.ac.ir

Ministry of Science, Research and Technology
Institute for Color Science and Technology

Available online @ www.jscw.icrc.ac.ir

Journal of Studies in Color World, Vol. 7, No. 2, (2017) 37-60

نشریه علمی ترویجی
مطالعات در دنیای رنگ
Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir

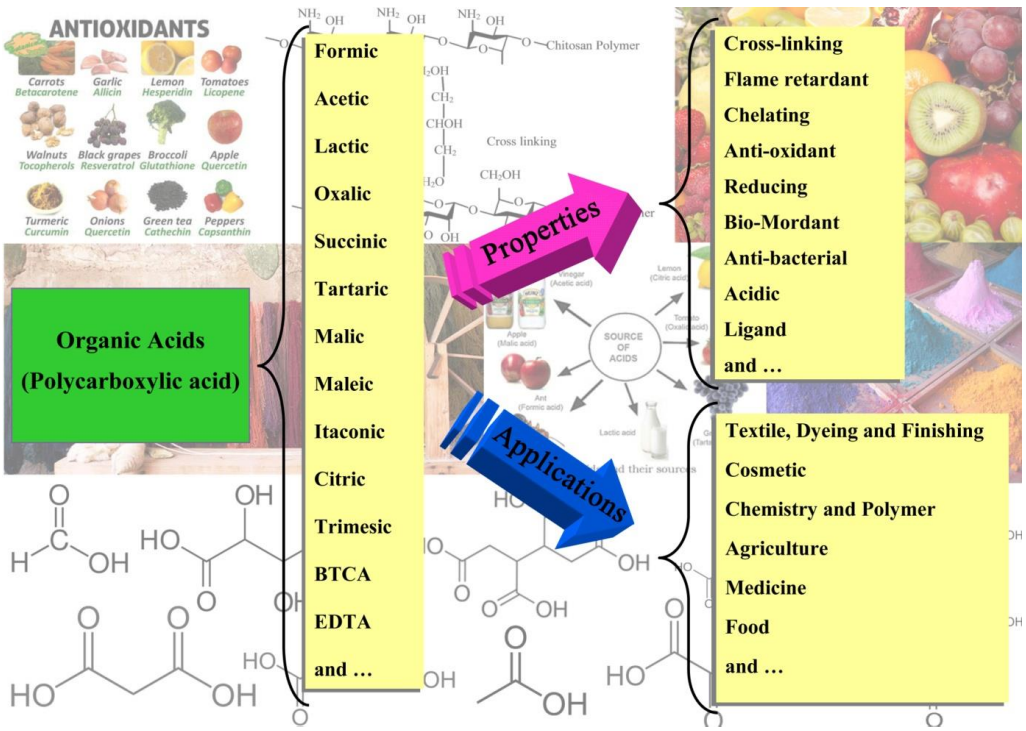
Properties and Applications of Organic Acids in Textiles Dyeing and Finishing Industries

Amin Behpouri[1], Siyamak Safapour[2]*, Mousa Sadeghi-Kiakhani[3]
1. Master Graduate, Faculty of Carpet, Tabriz Islamic Art University, PO BOX 51385-4567, Tabriz, Iran
2. Assistant Professor, Faculty of Carpet, Tabriz Islamic Art University, PO BOX 51385-4567, Tabriz, Iran
3. Assistant Professor, Institute for Color Science and Technology, Department of Organic Colorants, PO Box 16765-654, Tehran, Iran

Abstract
Organic acids, commonly known as "polycarboxylic acids", having different numbers of functional groups, as green, sustainable, bio-compatible, environment-friendly, inexpensive, efficient, and safe chemicals have found extensive applications in different industries, more especially in textile industry. Polycarboxylic acids have been used in various parts of textile industry in applications such as cross-linking and enhancement of dimensional stability of polymeric materials and fibers, binding/cross-linking enhancer for chemicals, polymers and nano-materials, antimicrobial finishing, multifunctional auxiliaries in dyeing and finishing processes of textiles, bio-mordant, antioxidant for improvement of light fastness and life time of textiles, etc. The aim of this review paper is to examine the latest advancements on the use of organic acids in development of textile materials. Hence, at first, properties and characteristics of organic acids, extensively used in textile industry, are described. Then, the latest developments using organic acids in various parts of textile industry are reviewed and the results are compared with those of conventional methods in terms of superiority and inferiority of each method.

Keywords
Green chemicals, Organic acids, Polycarboxylic acids, Textiles; Dyeing; Finishing.

Graphical abstract



Corresponding author: s.safapour@tabriziau.ac.ir

۱- مقدمه

محصولات و مواد نساجی اعم از طبیعی و مصنوعی برای ارزش افزوده‌ای که در واقع مطلوب مشتریان است باید به روش‌های مختلف رنگرزی، چاپ و تکمیل شوند. بدین منظور تا قبل از توسعه علم شیمی و تولید محصولات متنوع شیمیایی با کاربردهای مختلف از مواد طبیعی استفاده می‌شد. پس از تولید و توسعه مواد رنگزا و مواد شیمیایی مصنوعی به خاطر دسترسی آسان، تنوع و مزایای قیمتی در مقایسه با مواد طبیعی، اغلب صنعتگران و تولیدکنندگان به سمت استفاده از مواد شیمیایی و سنتزی تمایل پیدا کردند. تقریباً همه مواد شیمیایی که از منابع نفتی و پتروشیمی به دست می‌آیند از طریق فرآیندهای شیمیایی خطرناک تولید می‌شوند که بسیاری از آنها تهدیدی برای محیط‌زیست و سلامت انسان می‌باشند. استفاده از مواد طبیعی فاقد حساسیت زایی، غیرسمی و دوست‌دار محیط‌زیست در منسوجات به علت افزایش آگاهی‌های زیست محیطی بسیار حائز اهمیت است. مواد طبیعی به دست آمده از گیاهان، حشرات، حیوانات و مواد معدنی نظیر مواد رنگزا، دندانه‌های طبیعی، اسیدهای آلی و غیره، محصولات منابع طبیعی پایدار و تجدیدپذیر با حداقل اثرات زیست‌محیطی هستند و از دوران باستان علاوه بر استفاده در رنگرزی و تکمیل منسوجات به عنوان مواد غذایی و دارویی نیز مورد استفاده قرار گرفته اند. در سال‌های اخیر به توسعه زمینه فناوری و مواد اولیه در رنگرزی و تکمیل منسوجات با مواد زیست‌سازگار، دوست‌دار محیط‌زیست، تجدیدپذیر، پایدار و ایمن توجه ویژه‌ای شده است [۱۰-۱].

اسیدهای آلی یک دسته از مواد با خواص بسیار متنوع هستند که کاربردهای گسترده ای در صنایع مختلف پیدا کرده اند. اغلب این مواد اگرچه از منابع طبیعی قابل استخراج و تهیه می باشند، با این وجود امروزه تقریباً تمامی آن‌ها به روش‌های سنتزی نیز قابل تهیه می‌باشد. اسیدهای آلی مزایای زیادی از قبیل پایداری، ایمنی، زیست‌سازگاری، دوست‌دار محیط‌زیست و تجدیدپذیری دارند که در صنایع مختلف از جمله صنعت نساجی کاربردهای زیادی پیدا کرده‌اند که از آن جمله می‌توان به کاربرد اتصال دهنده عرضی[1] و بهبود ثبات ابعادی مواد پلیمری و الیاف طبیعی مختلف [۲۴-۱۱]، اتصال‌دهنده[2] مواد مختلف شیمیایی، پلیمری و مواد نانو ساختار[۵۰-۲۵] تکمیل ضدمیکروبی منسوجات [۵۳-۵۱]، رنگرزی و تکمیل منسوجات [۵۹-۵۴، ۲۱]، دندانه‌زیستی[3] [۶۴-۶۰]، احیاکنندگی [۶۸-۶۵]، آنتی‌اکسیدانی [۷۳-۶۹]، کی‌لیت شوندگی[4] و لیگاند[5] [۷۷-۷۴، ۶۷] و کاربردهای متنوع دیگر [۸۰-۷۸] اشاره کرد.

هدف از این مقاله مروری بررسی پیشرفت های اخیر در خصوص استفاده از اسیدهای آلی به عنوان مواد دوستدار محیط زیست و جایگزین خوش آتیه برای مواد شیمیایی سمی در صنعت نساجی و صنایع وابسته نظیر رنگرزی، تکمیل و ... است. کاربرد این مواد شیمیایی سمی در صنعت نساجی و صنایع وابسته نظیر رنگرزی، تکمیل و غیره است. از این رو، ابتدا اسیدهای آلی، خواص و دسته‌بندی و مروری بر پیشرفت‌های اخیر در خصوص استفاده از اسیدهای آلی به عنوان مواد دوستدار محیط‌زیست و جایگزین خوش آتیه برای آن‌ها ارائه و شرح داده شده و سپس به برخی از کاربردهای مهم آنها در صنایع مختلف اشاره می‌شود. در ادامه آخرین نتایج تحقیقات منتشر شده در خصوص کاربردهای متنوع اسیدهای آلی در صنعت نساجی با ذکر مثال‌های مختلف از منابع علمی و مقالات معتبر ارائه شده است.

۲- اسیدهای آلی

اسیدهای آلی هیدروکربن یا مشتقات هیدروکربنی هستند که خاصیت اسیدی داشته و از منابع طبیعی جداسازی و خالص‌سازی شده و یا به صورت سنتزی تهیه می‌شوند. این ترکیب‌ها دارای گروه کربوکسیل متصل به هیدروژن (HCOOH)، یک گروه آلکیل (RCOOH)، یا یک گروه آریل (ArCOOH) هستند. به طور کلی رفتار شیمیایی مشخصه اسیدهای کربوکسیلیک به وسیله گروه عاملی آنها، یعنی گروه کربوکسیل (-COOH) تعیین می‌شود. این گروه از یک گروه کربونیل (C=O) و یک گروه هیدروکسیل (-OH) ساخته شده است. در واقع، این گروه (-OH) است که تقریباً در هر واکنشی با حذف H^+، یا جانشین‌شدن بوسیله یک گروه دیگر شرکت می‌کند، ولی این کار را به گونه‌ای انجام می‌دهد که تحت تاثیر گروه (C=O) امکان‌پذیر است. هر کربوکسیلیک اسید ثابت تفکیک اسیدی (Ka) مشخصی دارد که نمایانگر قدرت اسیدی آن است و هر اندازه (Ka) بزرگ‌تر باشد، قدرت اسیدی بیشتر است. بنابراین، برای مقایسه دقیق اسیدهای گوناگون از مقادیر (Ka) استفاده می‌شود [۸۱].

۲-۱-دسته‌بندی اسیدهای آلی

اسیدهای آلی را می‌توان به روش‌های مختلفی از قبیل خواص کاربردی، فرمول ساختاری یا بر اساس تعداد گروه‌های عاملی دسته‌بندی کرد که در ادامه به آنها اشاره می‌شود.

۲-۱-۱- دسته‌بندی بر اساس فرمول ساختاری

اسیدهای کربوکسیلیک آلیفاتیک با فرمول کلی R-COOH نشان داده می‌شوند که در آن R یک هیدروژن یا یک زنجیره مستقیم و یا گروه زنجیره آلکیل شاخه‌ای شده است. تعداد زیادی از کربوکسیلیک اسیدهای آلیفاتیک در قرن ۱۹ از منابع طبیعی استخراج شدند. اسیدهای هیدروکسی کربوکسیلیک آلیفاتیک ممکن است یک یا چند گروه هیدروکسیل با یک یا چند گروه کربوکسیل (با هم) داشته باشند. اسیدهای مونو هیدروکسی کربوکسیلیک را می‌توان به ۲- یا α-هیدروکسی اسید کربوکسیلیک، ۳- یا β- هیدروکسی کربوکسیلیک اسیدها و غیره تقسیم‌بندی کرد [۸۲].

[1] Cross-linking
[2] Binder/Cross-linker
[3] Bio-mordant
[4] Chelating
[5] Ligand

مقاله

همچنین اسیدهای کربوکسیلیک را می‌توان بر اساس فرمول ساختاری به اسیدهایی با زنجیر کوتاه: (I) قوی (سیتریک، اگزالیک و تارتاریک)، (II) متوسط (مالیک، مالونیک و سالیسیلیک) و (III) ضعیف (سوکسینیک، لاکتیک، فرمیک، استیک و فتالیک) تقسیم کرد [۸۳]. در جدول ۱ مشخصات برخی اسیدهای آلی مهم که در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفته اند، ارائه شده است.

۲-۱-۲-دسته‌بندی بر اساس خواص کاربردی

اسیدهای آلی را می‌توان بر اساس خواص کاربردی آنها به صورت زیر دسته‌بندی کرد:

- ✓ اسیدی، نظیر اسید استیک
- ✓ آنتی اکسیدانی، نظیر اسید تارتاریک، اگزالیک، سیتریک، مالی
- ✓ احیاکنندگی، نظیر اسید اگزالیک، سیتریک، فرمیک و لاکتیک
- ✓ کی‌لیت شوندگی، نظیر اسید لاکتیک، اگزالیک، سوکسونیک، سیتریک، بوتان تتراکربوکسیلیک اسید (BTCA) و اتیلن دی آمین ترا استیک اسید (EDTA)
- ✓ اتصال‌دهنده عرضی، نظیر اسید تارتاریک، سوکسونیک، مالیک، سیتریک EDTA و BTCA
- ✓ دندانه‌زیستی، نظیر تارتاریک و سیتریک
- ✓ لیگاند، نظیر اسید تارتاریک و سیتریک
- ✓ ضدمیکروبی، نظیر سوکسونیک، سیتریک و BTCA

۲-۱-۳-دسته‌بندی بر اساس تعداد گروه‌های عاملی

اسیدهای کربوکسیلیک را می‌توان بر اساس تعداد گروه‌های عاملی اسیدی (کربوکسیل) نیز به اسیدهای یک‌عامله، دوعامله و یا چندعامله دسته‌بندی کرد. به طورکلی به اسیدهای آلی با تعداد عاملیت اسیدی دو یا بیشتر " اسید پلی کربوکسیلیک " گفته می‌شود. در ساختار برخی از این اسیدها علاوه بر عاملیت اسیدی برخی گروه های هیدروکسیل (OH-) نیز وجود دارد. در جدول ۲ به ساختار برخی از اسیدها به همراه درجه عاملیت آنها اشاره شده است.

گزارش شده است که پلی کربوکسیلیک اسیدهایی نظیر ۱،۲،۳،۴-بوتان تتراکربوکسیلیک اسید (BTCA)، اسید سیتریک، اسید سوکسینیک و اسید مالئیک به عنوان عامل اتصال‌دهنده عرضی غیرفرمالدئیدی[1] می‌توانند با زنجیره‌های پروتئینی پیوند آمیدی و زنجیره‌های سلولزی الیاف پیوند استری تشکیل دهند [۳۸، ۳۴].

۲-۱-۳-۱- اسیدهای یک عامله

اسید فرمیک: اسید فرمیک ساده‌ترین اسید آلی آلیفاتیک است. به اسید فرمیک "جوهر مورچه" می‌گویند [۶۵]. اسید فرمیک، یک مایع بی‌رنگ و روشن بسیار خورنده با بوی تند است که به طور کامل در آب و بسیاری از حلال‌های قطبی قابل حل است. اسید فرمیک در سم سیستم دفاعی مورچه‌ها، زنبورها و حشرات دیگر شناسایی شده است. این اسید برای تنظیم pH حمام در رنگرزی الیاف طبیعی، مصنوعی و چرم، تولید لاستیک و لاتکس [۸۲، ۸۴] به عنوان یک واسطه در صنایع شیمیایی و دارویی [۸۲] و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد. اسید فرمیک به عنوان یکی از موثرترین عوامل متورم‌کننده و مقرون به صرفه و همچنین با عملکرد بالا که باعث افزایش اثرگذاری اسید سیتریک بر روی پارچه پشمی می‌شود، گزارش شده است [۱۵]. یکی از کاربردهای اصلی اسید فرمیک به عنوان نگهدارنده و عامل ضدباکتری در خوراک دام است. در صنعت طیور، گاهی برای کشتن باکتری E.coli به خوراک دام اضافه می‌شود. اسید فرمیک به عنوان جایگزین اسیدهای معدنی برای تمیزکردن محصولات مختلف، از جمله حذف رسوبات آهکی و پاک‌کننده محصولات بهداشتی-ساختمانی استفاده می‌شود. این اسید حدوداً ده برابر قوی تر از اسید استیک می باشد [۸۲].

اسید استیک: اسید استیک علاوه بر روش‌های صنعتی، از تخمیر میوه‌های قنددار مانند انگور، سیب، آلبالو و غیره در شرایط و روش‌های گوناگون تولید می‌شود. به اسید استیک "جوهر سرکه" می‌گویند [۶۵]. سرکه، یک محلول آبی حاوی حدود ۱۲- ۴ درصد اسید استیک، از ۵۰۰۰ سال پیش مورد استفاده قرار می‌گرفته است. اسید استیک مایعی شفاف، بی‌رنگ و خورنده بوده که دارای بوی تند و تاول‌زا است. این اسید به طور وسیع در صنایع رنگ و پوشش، تهیه پلی وینیل الکل و پلاستیک‌ها، در بطری‌های نوشابه، استات سلولز، به طور عمده در فیلم عکاسی، پلی وینیل استات برای چسب چوب و همچنین الیاف مصنوعی و پارچه مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸۴]. اسید استیک رقیق اغلب در عوامل پاک‌کننده استفاده می‌شود. در صنایع غذایی، اسید استیک برای تنظیم اسیدی بودن و چاشنی استفاده می‌شود. اسید استیک با خاصیت اسیدی و تنظیم‌کننده pH در رنگرزی کاربرد فراوانی دارد [۸۲].

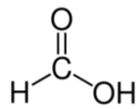
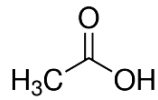
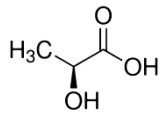
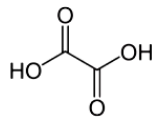
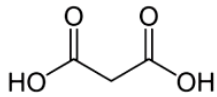
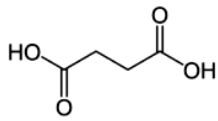
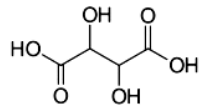
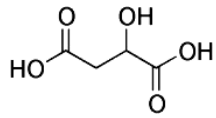
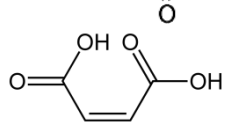
اسید لاکتیک: اسید لاکتیک، ساده‌ترین اسید هیدروکسی کربوکسیلیک با اتم کربن نامتقارن است و به دو شکل ایزومری L(+) و D(-) وجود دارد (شکل ۱). اسید لاکتیک و برخی از مشتقات آن (نمک‌ها و استرها) کاربرد فراوانی در صنایع مختلف دارد. این اسید عمدتا به عنوان یک عامل اسیدی‌کننده و نگهدارنده مورد استفاده قرار می‌گیرد.

L (+) اسید لاکتیک　　D (-) اسید لاکتیک

شکل ۱- شکل های ایزومری اسید لاکتیک [۸۲].

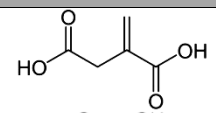
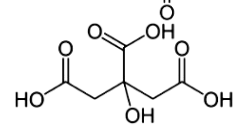
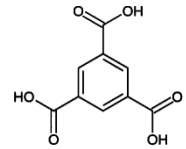
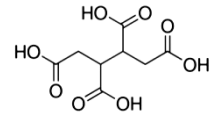
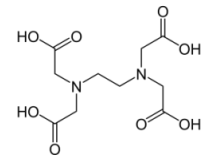
[1] Nonformaldehyde-emitting

جدول ۱- مشخصات اسیدهای آلی بررسی شده در این مطالعه.

نام	نام آیوپاک[1]	تعداد گروه‌های عاملی	ساختار شیمیایی	pKa_1	pKa_2	pKa_3	pKa_4
اسید فرمیک	اسید متانوئیک			۳.۷۷	-	-	-
اسید استیک	اسید اتانوئیک	یک‌عامله		۴.۷۵	-	-	-
اسید لاکتیک	۲-هیدروکسی‌پروپانوئیک اسید			۳.۸۶	-	-	-
اسید اگزالیک	اسید اتان دی‌اوئیک			۱.۲۵	۴.۱۴	-	-
اسید مالونیک	اسید پروپان دی‌اوئیک			۲.۸۳	۵.۶۹	-	-
اسید سوکسونیک	اسید بوتان دی‌اوئیک	دوعامله		۴.۲	۵.۶	-	-
اسید تارتاریک	۲، ۳-دی هیدروکسی‌بوتان‌دی‌اوئیک			۲.۸۹	۴.۴۴	-	-
اسید مالیک	*اسید ۲-هیدروکسی بوتان دی اوئیک*			۳.۴۰	۵.۲۰	-	-
اسید مالئیک	*اسید(Z)-بوت-۲-ان-دی اوئیک*			۴.۲۰	۵.۶۳	-	-

[1] IUPAC

جدول ۱ (ادامه)- مشخصات اسیدهای آلی بررسی شده در این مطالعه.

نام	نام آیوپاک	تعداد گروه‌های عاملی	ساختار شیمیایی	pKa_1	pKa_2	pKa_3	pKa_4
اسید ایتاکونیک	اسید ۲-متیلیدن بوتان دی اوئیک	سه‌عامله		۳.۸۵	۵.۴۵	-	-
اسید سیتریک	۲-هیدروکسی پروپان -۱، ۲، ۳-تری کربوکسیلیک			۳.۱۳	۴.۷۶	۶.۴۰	-
اسید تری‌مزیک	بنزن-۱، ۳، ۵-تری کربوکسیلیک			۳.۱۲	۳.۸۹	۴.۷۰	-
اسید بوتان تتراکربوکسیلیک	۱، ۲، ۳، ۴-بوتان تترا اسید کربوکسیلیک	چهارعامله		۳.۴۳	۴.۵۸	۵.۸۵	۷.۱۶
اسید اتیلن دی آمین تترا استیک	۲،۲'،۲''،۲'''-(اتان- ۱، ۲-دیل دی‌نیتریلو) اسید تارتاریک			۲	۲.۵۶	۶.۱۸	۱۰.۳۰

جدول ۲- مثال هایی از اسیدهای آلی بر حسب تعداد گروه‌های عاملی اسیدی.

یک‌عامله		
	بدون گروه OH-	با گروه OH-
	اسید استیک و اسید فرمیک	اسید لاکتیک (یک گروه OH–)
دوعامله		
	اسید اگزالیک- اسید مالونیک- اسید سوکسینیک- اسید ایتاکونیک (با پیوند دوگانه)	اسید مالیک (یک گروه OH–) اسید تارتاریک (دو گروه OH–)
سه‌عامله		
	اسید بنزن تری کربوکسیلیک (تری مزیک)	اسید سیتریک (یک گروه OH–)
چهارعامله		
	EDTA – BTCA	---

نمک‌های آن در انواع نوشیدنی‌ها، آب نبات، گوشت و سس استفاده می‌شود. این اسید می‌تواند پلیمریزه شده و تشکیل پلی لاکتیک اسید دهد. پلی لاکتیک اسیدها کاربردهای متنوعی در صنایع مختلف از جمله صنعت مواد غذایی و آشامیدنی (برای ساخت ظروف با ثبات ابعادی زیاد نظیر فنجان، بشقاب و...)، صنعت نساجی و پوشاک (بالش، آستر)، فرش و منسوجات بی بافت مانند دستمال مرطوب استفاده می‌شود. همچنین در آبکاری فلزات، محصولات آرایشی و چرم نیز از این اسید استفاده می‌شود[۸۲].

۲-۱-۳-۲- اسیدهای دوعامله

اسید اگزالیک: اسید اگزالیک و آنیون های اگزالات در برگ، ریشه، ساقه، میوه و دانه بسیاری از گیاهان وجود دارند. این اسید به " اسید ترشک" معروف است و از نظر قدرت اسیدی قوی‌تر از اسید استیک می‌باشد [۶۵]. اسید اگزالیک در گیاهان خانواده ترشک از قبیل ریواس، اسفناج، برگ چغندر و جعفری و همچنین در پوست درخت اکالیپتوس وجود دارد. مهم‌ترین ویژگی اسید اگزالیک یا نمک‌های آن خاصیت احیاکنندگی آن می‌باشد که در این صورت محصولات نهایی تولید شده بی‌ضرر بوده و شامل دی اکسید کربن و آب می‌باشد. اسید اگزالیک

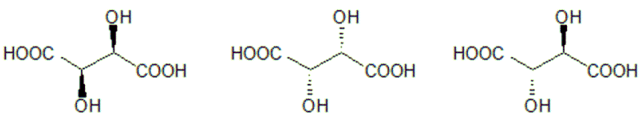
به‌عنوان دندانه برای چاپ و رنگرزی پشم و پنبه استفاده می‌شود. این اسید به‌عنوان کاتالیزور برای ایجاد اتصال عرضی در تکمیل اتوی دائمی[1] پارچه‌های سلولزی و ضدآتش مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸۲]. اسید اگزالیگ به عنوان عامل احیاکننده می‌باشد و باز مزدوج آن $[C_2O_4]^{-2}$ عامل کی‌لیت شونده برای کاتیون‌هایی مانند کلسیم، منیزیم، مس، روی، منگنز، آهن و غیره است. اسید اگزالیک به دلیل داشتن خاصیت ترکیب‌شدن با یون‌های فلزی به طور گسترده جهت سفیدگری در صنعت رنگرزی به ویژه برای برطرف‌کردن لکه‌های زنگ‌زدگی و همچنین برای ترمیم چوب‌های قدیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸۵].

اسید مالونیک: مشتقات سه کربنی ۳،۱-دی اسید کربوکسیلیک (اسید مالونیک ، مالونئات[2] ، اسید سیانواستیک[3]، سیانواستات[4] و مالونونیتریل[5]) به طور گسترده در صنعت برای تولید دارو، مواد شیمیایی، ویتامین‌ها، رنگ‌ها، چسب‌ها و رایحه استفاده می‌شوند. ویژگی مشترک مالونیک اسید و مشتقات آن واکنش پذیری بالای گروه متیلن مرکزی است. مالونیک اسید تنها کمی در اتانل و اتر قابل حل بوده و در بنزن نامحلول است. مالونیک اسید به مقدار کمی در چغندر قند و گندم سبز یافت می شود. مالونیک اسیدهای مونو و دی آنیون[6] پایدارتر هستند [۸۲]. این اسید در صنایع نساجی به عنوان عامل اتصال‌دهنده عرضی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸۶].

اسید سوکسینیک: دیگر اسید دوعامله اسید سوکسینیک است. این اسید، یک متابولیت رایج تشکیل شده توسط گیاهان، حیوانات و میکروارگانیسم‌ها است. اسید سوکسینیک در زمینه‌های مختلف نظیر سطح فعال[7]، مواد شوینده به عنوان عامل کی‌لیت‌شونده، در آبکاری الکتریکی برای جلوگیری از خوردگی و سوراخ سوراخ‌شدن فلزات، در مواد غذایی به عنوان عامل ضدمیکروبی، عامل اسیدی‌کننده و طعم‌دهنده، در صنایع دارویی، آنتی بیوتیک‌ها و ویتامین‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸۷]. این اسید به عنوان عامل اتصال‌دهنده عرضی به همراه سایر مواد تکمیلی در تکمیل‌های مختلف منسوجات طبیعی مورد استفاده قرار گرفته است [۳۵، ۲۶، ۲۵].

اسید تارتاریک: اسید تارتاریک اسید آلی بلوری به رنگ سفید می‌باشد که به طور طبیعی در بسیاری از گیاهان به ویژه در انگور و مرکبات یافت می‌شود. این اسید به "جوهر درد" معروف می‌باشد [۶۵]. نمک آن، بی تارترات پتاسیم، عموما به عنوان "کرم تارتار" شناخته شده است. اسید تارتاریک یک ترکیب دی اسید دی ال (دارای دو عامل اسیدی و دو عامل الکلی) بوده و سه شکل ایزومری L(+) اسید تارتاریک، D(-) اسید تارتاریک و مزو اسید تارتاریک دارد که در شکل ۲ نشان داده شده است [۸۲]. اسید تارتاریک نسبت به عوامل اکسیدکننده بسیار حساس است. احیاشدن این اسید منجر به تشکیل اسید سوکسینیک می‌شود. اسید تارتاریک برای جلوگیری از رسوب املاح فلزات سنگین توسط قلیا به عنوان یک عامل کمپلکس‌ساز عمل می‌کند. شکل ایزومری L (+) اسید تارتاریک و مشتقات آن در صنایع غذایی، دارویی، زراعت انگور، به عنوان اسیدی‌کننده و طعم و مزه‌دهنده در شیرینی، آب نبات، ژله، مربا، شهد، کرم، ژلاتین، رب، سس و همچنین تثبیت میزان pH، رنگ، طعم غذا، در گریس‌ها و روغن‌ها، در آماده‌سازی نوشابه‌های گازدار، در صنعت داروسازی (به دلیل سادگی استفاده از آن، ثبات و حلالیت بالا) استفاده می‌شود. اسید تارتاریک همچنین دارای کاربردهای مختلف صنعتی به عنوان عاملی برای کی‌لیت یون‌های فلزی مانند کلسیم و منیزیم، برای تمیزکردن سطوح فلزی متشکل از آلومینیم، مس، آهن و آلیاژهای این فلزات مورد استفاده قرار می‌گیرد. این اسید در صنایع غذایی، برای نگهداری میوه، سبزی و یا حفظ ماهی (به عنوان یک آنتی اکسیدان و طعم‌دهنده مزه ترش) مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸۸، ۸۲]. اسید تارتاریک و مشتقات آن در زمینه دارو، به عنوان مثال، به همراه اسید سیتریک در تولید قرص جوشان، به منظور بهبود طعم و مزه داروهای خوراکی استفاده می‌شود [۸۹].

اسید مالیک: اسید مالیک یک دی کربوکسیلیک اسید با فرمول $C_4H_6O_5$ می‌باشد که توسط گیاهان و موجودات زنده تولید می‌شود. این اسید اولین بار از آب سیب توسط کارل ویلیهم شیل[8] در سال ۱۷۸۵ جداسازی شد. سپس لاوازیه[9] شیمیدان معروف، اسید مالیک[10] را پیشنهاد کرد که مشتق از کلمه لاتین مالوم[11] به معنی سیب می‌باشد. طعم ترش میوه‌ها نظیر انگور به دلیل وجود این اسید می‌باشد که مقدار آن با افزایش میزان رسیدگی میوه کاهش می‌یابد. این اسید در آب انگور تا میزان ۵ گرم بر لیتر یافت می‌شود. همچنین در دانه‌های سبز قهوه نیز اسید مالیک به میزان فراوان وجود دارد. در صنعت غذایی با کد E ۲۹۶ به عنوان افزودنی برای ایجاد مزه‌های ترش و خاص، در نوشیدنی و شیرینی، فضایی L(+) اسید مالیک و D(-) اسید مالیک دارد که در شکل ۳ نشان داده شده است. اگر چه به صورت طبیعی تنها ایزومر L آن یافت می‌شود،

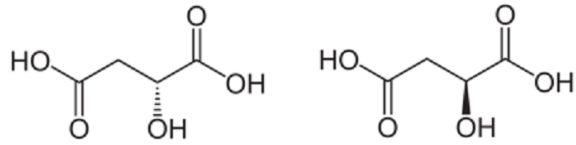


شکل ۲- شکل های ایزومری تارتاریک اسید [۸۲].

[1] Pressing
[2] Malonates
[3] Cyanoacetic
[4] Cyanoacetates
[5] Malononitrile
[6] Dianion
[7] Surfactant

[8] Carl Wilhelm Scheele
[9] Antoine Lavoisier
[10] Malique
[11] Mālum

مقاله



L (+) اسید مالیک D (-) اسید مالیک

شکل ۳- شکل های ایزومری اسید مالیک.

اما ایزومر D را می‌توان به صورت مصنوعی و شیمیایی تهیه کرد. نمک‌ها و استرهای اسید مالیک به مالات[1] معروف بوده و آنیون مالات یک واسطه مهم برای چرخه اسید سیتریک می‌باشد. در صنعت نساجی استفاده از این اسید به عنوان عامل اتصال‌دهنده عرضی بدون فرمالدهید و ارزان قیمت برای بهبود چروک‌پذیری پارچه‌های پنبه‌ای گزارش شده است [۹۰، ۹۱].

اسید مالئیک: اسید مالئیک دیگر اسید آلی دو عامله است. این اسید سیس-بوتن‌دی‌اوئیک اسید[2] بوده و بطور طبیعی وجود ندارد. برای اولین بار توسط پلوزه[3] در سال ۱۸۳۴ با حرارت‌دهی اسید مالیک تولید شد. اسید مالئیک با هر دو گروه کربوکسیل و پیوند دوگانه آن بسیار واکنش‌پذیر است [۸۲]. استفاده از این اسید به عنوان عامل اتصال‌دهنده عرضی بدون فرمالدهید به منظور اصلاح پشم و پنبه گزارش شده است [۱۵، ۲۰].

اسید ایتاکونیک: اسید ایتاکونیک، یا اسید متیلن سوکسینیک، یک ترکیب آلی جامد، به رنگ سفید و محلول در آب، اتانل و استن می‌باشد. تقطیر خشک اسید سیتریک باعث ایجاد انیدرید ایتاکونیک می‌شود، که به راحتی با آبکافت شدن، تولید اسید ایتاکونیک می‌کند [۹۲]. ایتاکونیک اسید، یک اسید آلی پرکاربرد و خوش آتیه است که در صنایع مختلف نظیر سنتز رزین‌های پلی استر، پلاستیک و شیشه‌های مصنوعی و تهیه ترکیبات زیست‌فعال در بخش‌های کشاورزی، داروسازی و پزشکی استفاده می‌شود. شکل سولفونه‌شده و یا نمک قلیایی پلی ایتاکونیک اسید به عنوان پاک‌کننده در مواد شوینده و شامپوها استفاده می‌شود. اتیل پلیمریزه‌شده، متیل، یا استرهای ونیل اسید ایتاکونیک به عنوان پلاستیک، الاستومرها، پوشش‌ها و چسب‌ها استفاده می‌شود. اسید ایتاکونیک به عنوان کومونومر در تولید لاتکس‌های اکریلونیتریل-بوتادین-استایرن[4] و اکریلات[5] مورد استفاده قرار می‌گیرد [۹۳]. بنابراین نیاز به تولید اسید ایتاکونیک بسیار جالب توجه است. سنتز زیستی اسیدهای آلی توسط قارچ‌های رشته‌ای به طور گسترده مطالعه شده است.

از تخمیر کربوهیدرات‌ها توسط قارچ آسپرژیلوس ترئوس[6] به طور عمده اغلب برای تولید اسید ایتاکونیک استفاده می‌شود [۹۴]. در مطالعه اخیر، استفاده از ایتاکونیک اسید در رنگرزی و تکمیل همزمان پارچه ابریشم با مواد رنگزای طبیعی گزارش شده است [۲۲].

۲-۱-۳-۳-اسیدهای سه‌عامله

اسید سیتریک: اسید سیتریک اسید جامد سفید رنگی است که محلول در آب می‌باشد. این اسید بطور وسیعی در میوه‌ها، خصوصا لیموترش، آناناس، گوجه فرنگی و اغلب مرکبات وجود دارد. این اسید به "جوهر لیمو" معروف است [۶۵]. در سراسر جهان تقاضای زیادی برای مصرف اسید سیتریک به دلیل سمیت کم در مقایسه با سایر اسیدی کننده‌ها[7] وجود دارد. در حال حاضر تولید جهانی اسید سیتریک بالغ بر ۱/۴ میلیون تن بوده و رشد سالانه ۴٪-۳/۵٪ در عرضه و تقاضا را دارد.

این اسید به طور گسترده به عنوان طعم‌دهنده ترش مزه به غذا و نوشیدنی‌های مختلف افزوده می‌شود. همچنین در تولید مواد شوینده و محصولات پاک‌کننده، لوازم آرایشی و بهداشتی استفاده فراوانی دارد. ۶۴٪ اسید سیتریک تولید شده در آمریکا مورد مصرف قرار می‌گیرد.

اسید سیتریک در سال ۲۰۰۴ برای مواد غذایی و نوشیدنی، ۲۲٪ برای کاربرد در محصولات شوینده و مواد پاک کننده و ۱۰٪ برای مصارف دارویی و محصولات غذایی مورد استفاده قرار گرفت. حدود ۲٪ برای مصرف در لوازم آرایشی و بهداشتی و حدود ۲٪ برای سایر کاربردهای مختلف استفاده می شود. اسید سیتریک یک واکنش‌گر واسط[8] است که در سنتز مواد شیمیایی استفاده می‌شود [۹۵].

اسید سیتریک در بسیاری از صنایع به دلیل تجدیدپذیری، زیست‌تخریب‌پذیری و بی‌خطری استفاده فراوانی دارد که در ادامه به برخی از کاربردهای مهم آن اشاره شده است:

- در بسیاری از نوشیدنی و آب میوه‌ها برای جلوگیری از تیره و کدرشدن آنها
- ایجاد مزه ترش، بهبود عطر و طعم میوه‌های طبیعی
- در فرآورده‌های لبنی نظیر بستنی و پنیر به عنوان ماده امولسیون‌کننده[9] ، ، در بسیاری از محصولات پنیر به عنوان عامل ترشی و آنتی اکسیدان
- در آب‌نبات‌های سخت برای ایجاد مزه ترش و رنگ تیره
- در نگهداری میوه‌ها، محافظت از اسید اسکوربیک مرکبات بوسیله غیرفعال‌سازی فلزات و همچنین کاهش pH برای غیرفعال‌کردن آنزیم‌های اکسایشی[10]
- به عنوان ماده نگه‌دارنده با خاصیت ضد میکروبی برای تولید غذاهای کنسرو شده
- تاثیر تقویت‌کنندگی بر سایر آنتی اکسیدان‌ها در صنایع غذایی
- مکمل خوراک دام و طیور

[1] Malate
[2] Cis-butenedioic
[3] Pelouze
[4] Acrylonitrile butadiene styrene
[5] Acrylate
[6] Aspergillus terreus
[7] Acidulants
[8] Reactive Intermediate
[9] Emulsifier
[10] Oxidative

- در تولید دارو به عنوان گازدارکننده در پودر و قرص در ترکیب با بی‌کربنات‌ها (قرص جوشان)
- در تولید لوازم آرایشی و بهداشتی به عنوان عامل بافر، تنظیم‌کننده pH، آنتی اکسیدان به عنوان کی‌لیت‌ساز با یون های فلزی
- در تولید فولاد ضدزنگ که نیاز به فرآیندهای غیرسمی و استفاده از ماده زیست‌تخریب‌پذیر می‌باشد.
- برای حذف اکسیدهای فلزی از سطح فلزات آهنی و غیرآهنی، به منظور تمیزکردن آهن و مس پس از اکسید شدن
- در آبکاری الکتریکی، آبکاری مس، تمیزکردن فلز، چرم، چاپ پارچه، ترکیبات بطری، سیمان کف، منسوجات، مواد عکاسی، بتن، گچ، قالب نسوز، چسب، کاغذ، پلیمرها، تنباکو، عمل‌آوری ضایعات، معطرکردن مواد شیمیایی بر روی سطح دندان، کمپلکس یون در تولید سرامیک

علاوه بر کاربردهای وسیع مذکور در صنایع مختلف، از این اسید به عنوان عامل اتصال دهنده عرضی به همراه سایر مواد تکمیلی در تکمیل‌های مختلف منسوجات طبیعی نظیر پشم، ابریشم، پنبه و مصنوعی نظیرنایلون و پلی استر و غیره استفاده شده است [۵۷].

تری مزیک: اسید تری مزیک (۱، ۳، ۵- بنزن تری کربوکسیلیک اسید) یک اسید آلی آروماتیک است که از اکسایش ۱، ۲، ۵- تری متیل بنزن (میسیتیلن[1]) به دست می‌آید [۸۲]. در منابع اطلاعات چندانی در خصوص استفاده از این اسید در صنایع در دسترس نیست.

۲-۱-۳-۴- اسیدهای چهارعامله

بوتان تتراکربوکسیلیک اسید: ۱، ۲، ۳، ۴- بوتان‌تتراکربوکسیلیک اسید که به اختصار BTCA نامیده می‌شود یک پلی‌کربوکسیلیک مصنوعی با تعداد چهار گروه عاملی کربوکسیلیک اسید است که به طور طبیعی وجود ندارد و عمدتاً به عنوان عامل اتصال عرضی موثر بدون تغییر رنگ و ایجاد زردی در فرآیند تکمیل منسوجات مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۸].

اتیلن دی آمین ترا استیک اسید: اتیلن دی آمین ترا استیک اسید (EDTA)[2] ، یک آمینو پلی‌کربوکسیلیک اسید، بی‌رنگ، جامد و محلول در آب است. باز مزدوج آن اتیلن دی‌آمین ترا استات[3] است. این اسید به به طور گسترده ای برای حل و زدودن رسوبات استفاده می‌شود. یکی از نقش‌های مهم آن به عنوان یک عامل لیگاند و کی‌لیت (شش دندانه)[4] می‌باشد، به عنوان مثال، توانایی برقراری کی‌لیت و حذف یون‌های فلزی مانند Ca^{2+} و Fe^{3+} را دارد. در صنعت نساجی، EDTA عمدتا برای جدا کردن یون‌های فلزی در محلول آبی، به عنوان مانعی برای ناخالصی یون فلزی برای اصلاح رنگ، محصولات رنگ شده [۹۶] در صنایع داروسازی کاربرد دارد [۹۷]. برخی از پزشکان معتقدند EDTA به عنوان یک آنتی اکسیدان عمل می‌کند. همچنین گزارش شده است در شامپو، پاک‌کننده‌ها و دیگر محصولات بهداشتی از نمک‌های EDTA به عنوان ماده بی‌ضرر، زیست‌تخریب‌پذیر و عامل سختی‌گیر آب استفاده می‌شود [۹۸]. این ترکیب همچنین در زمینه‌های مختلف صنعت نساجی نظیر رنگرزی، چاپ، تکمیل، سفیدگری و غیره استفاده فراوانی دارد.

۳- مثال‌هایی از کاربرد اسیدهای آلی در نساجی و صنایع وابسته

پس از تشریح برخی ویژگی، خواص و کاربردهای مهم اسیدهای آلی در صنایع مختلف در بخش‌های گذشته، در ادامه به برخی پیشرفت های اخیر در خصوص کاربرد این اسیدها در حوزه نساجی و صنایع وابسته نظیر رنگرزی، تکمیل و غیره پرداخته می‌شود.

۳-۱- کاربرد به عنوان اتصال‌دهنده عرضی و بهبود دهنده ثبات ابعادی

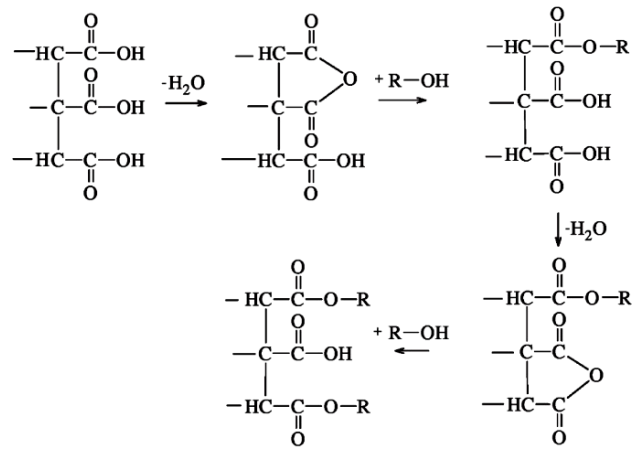
اتصال عرضی شیمیایی یک روش آسان برای بهبود ثبات ابعادی و خواص مکانیکی مواد پلیمری است. با این حال، بسیاری از روش‌های اتصال عرضی فعلی از طرفی ارزان-کارآمد-ناامن و از سوی دیگر گران-ناکارآمد-امن هستند. فرمالدئید[5] و گلوتارآلدئید[6] دو اتصال‌دهنده عرضی موثر برای برای پروتئین‌ها، با هزینه کم هستند، اما این مواد سرطان‌زا بوده و موجب آلودگی محیط‌زیست می‌شوند. بسیاری از اتصال‌دهنده‌های عرضی دیگر، مانند کربودی ایمیدها[7] و گنیپین[8] از لحاظ زیست‌محیطی ایمن بوده، اما اما بازده اتصال عرضی نسبتاً کم داشته و گران هستند. از این رو، وجود یک اتصال‌دهنده عرضی ایمن با بازده زیاد و هزینه کم بسیار با اهمیت می‌باشد. یکی از کاربردهای رایج برای اسیدهای آلی دارای دو گروه عاملی کربوکسیل یا بیشتر، استفاده از آنها به عنوان عامل اتصال دهنده عرضی زنجیرهای پلیمری و بهبود ثبات ابعادی آنها به دلیل قابلیت اتصال با گروه‌های عاملی مختلف نظیر گروه‌های الکلی و آمینی و تشکیل پیوندهای استری و آمیدی می‌باشد و مطالعات متعددی در خصوص استفاده از آن‌ها برای بهبود خواص پلیمرها و الیاف گزارش شده است.

در یک مطالعه، امکان اتصال عرضی پلیمر نشاسته با استفاده از اسید سیتریک به عنوان ماده شیمیایی غیرسمی و ارزان قیمت برای بهبود استحکام و ثبات فیلم‌های نشاسته مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد اسید سیتریک به طور موثری با نشاسته پیوند عرضی برقرار کرده و به طور قابل توجهی باعث کاهش وزن فیلم‌های نشاسته در آب و اسید فرمیک می‌شود (شکل ۴). همچنین استحکام فیلم‌های نشاسته اتصال عرضی شده با اسید سیتریک در حدود ۱۵۰ درصد افزایش می‌یابد [۱۱].

[1] Mesitylene
[2] Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)
[3] Ethylenediaminetetraacetate
[4] Hexadentate

[5] Formaldehyde
[6] Glutaraldehyde
[7] Carbodiimides
[8] Genipin

مقاله



شکل ۴- سازوکاراتصال عرضی سلولز با اسید سیتریک در حضور کاتالیزور (R نشان دهنده نشاسته می باشد) [۱۱].

پروتئین‌ها محصولات جانبی کشاورزی و دامی کم هزینه بوده و به طور وسیعی در دسترس هستند. پروتئین‌های گیاهی، مانند گلوتن[1] گندم، زئین ذرت، پروتئین ذرت خوشه‌ای (سورگوم[2]) و پروتئین سویا، محصولات جانبی صنایع غذایی سنتی هستند. در حالی که پروتئین‌های حیوانی، به خصوص پرهای مرغ و الیاف ضخیم پشم از ضایعات صنایع دامی و نساجی هستند. همه این پروتئین ها تا حد نیمه صنعتی در زمینه‌های مختلف نظیر تولید الیاف، چسب و غیره مورد استفاده قرار گرفته‌اند. با این حال، شکنندگی و عدم انعطاف، حساسیت به آب/رطوبت و خواص ضعیف مکانیکی خشک/مرطوب از اشکالات عمده‌ای است که باعث محدودشدن کاربرد این مواد شده است.

در مطالعه‌ای از اسید سیتریک برای بهبود خواص پروتئین‌ها استفاده شد. گلیادین[3] از گلوتن گندم به عنوان یک مدل پروتئینی با اسید سیتریک اصلاح شد. نتایج نشان دهنده واکنش با بازده مناسب و ایجاد اتصال عرضی بین گروه‌های کربوکسیل اسید سیتریک و آمینی گلیادین بود که در نتیجه آن پایداری و ثبات ابعادی خشک و تر پروتئین بهبود یافت. در شکل ۵ سازوکار واکنش اسید سیتریک با پروتئین نشان داده شده است. مقایسه نتایج با سایر روش‌های متداول نشان داد اصلاح خواص پروتئین مذکور با اسید سیتریک می‌تواند به عنوان یک روش ساده، ایمن و ارزان برای بهبود خواص و گسترش کاربردهای صنعتی و پزشکی پروتئین‌ها استفاده شود [۱۲].

در مطالعه مشابه دیگر از اسید سیتریک به عنوان یک نگهدارنده موثر برای بهبود ویژگی‌های فیلم‌های پلیمر طبیعی کراتین استفاده شد. نتایج بررسی‌ها نشان داد که ترکیب اسید سیتریک با کراتین به واسطه تشکیل پیوندهای هیدروژنی موجب افزایش قابل توجه ازدیاد طول و کشسانی فیلم‌های کراتین می‌شود. به علاوه افزودن اسید سیتریک باعث افزایش قابل توجه خاصیت ضدمیکروبی و افزایش ساختار آلفا هلیکس پروتئین کراتین شده و موجب می‌شود با قرارگیری فیلم در آب کراتین کمتری در آب حل شود. استفاده از فیلم مذکور موجب افزایش مدت زمان ماندگاری مواد غذایی شد و نتیجه‌گیری شد که فیلم تهیه شده می تواند جایگزین فیلم‌های پلیمری سنتزی در مصارف صنایع غذایی شود [۱۳].

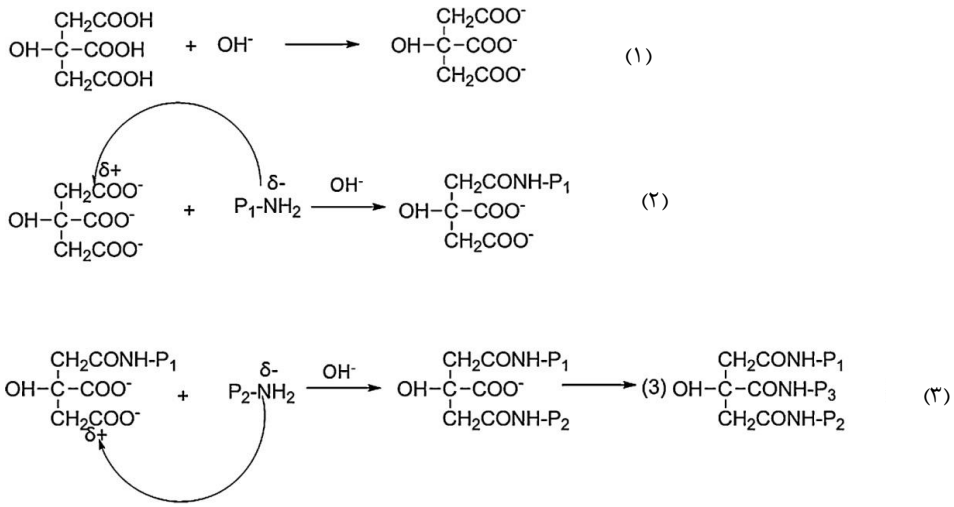
در مطالعه‌ای دیگر تعدادی اسید پلی‌کربوکسیلیک نظیر اسید سوکسینیک ، اسید مالیک ، اسید تارتاریک ، اسید سیتریک ، پروپان تری کربوکسیلیک اسید، بوتان تترا کربوکسیلیک اسید (BTCA)، هموپلیمر اسید مالئیک (PMA)[4] و ترپلیمر اسید مالئیک (TPMA)[5] به‌عنوان مواد غیرفرمالدهیدی جایگزین N-متیلول برای تکمیل ضدچروک دائمی پنبه مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج مطالعات نشان داد بازده اسید سیتریک نسبت به BTCA به طور محسوسی کمتر می‌باشد که دلیل آن ممانعت گروه هیدروکسیل اسید سیتریک و دیگر اسیدهای آلفا-هیدروکسی کربوکسیلیک برای استری‌شدن با گروه‌های هیدروکسیل سلولز بیان شد. همچنین دلیل بازده پایین همو- و ترپلیمر مالئیک اسید نسبت به BTCA به تحرک کمتر انیدرید واسط تشکیل شده توسط PMA یا TPMA برای دسترسی به هیدروکسیل سلولز در طول فرآیند پخت بیان شد. در نهایت نتیجه‌گیری شد که در میان مواد مطالعه شده، BTCA مناسب‌ترین ماده برای تکمیل ضدچروک دائمی پنبه می‌باشد و تنها قیمت بالای آن می‌باشد که مانع استفاده از آن در مقیاس تجاری در صنعت نساجی شده است [۱۴].

در پژوهشی دیگر، از اسید سیتریک به عنوان عامل اتصال عرضی بدون فرمالدئید و مقرون به صرفه به همراه اسید فرمیک (به عنوان عامل متورم‌کننده) برای بهبود ویژگی‌های پشم استفاده شده است (شکل ۶).

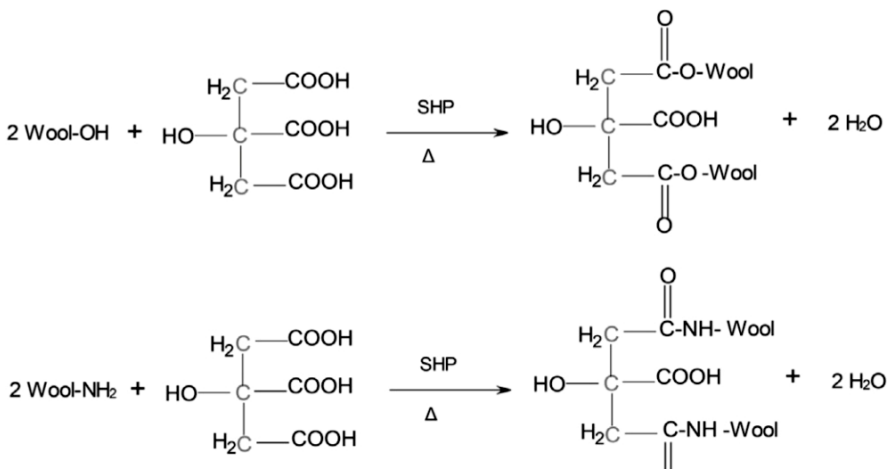
استفاده از ۱۰ درصد اسید سیتریک باعث بهبود زاویه برگشت‌پذیری از چروک خشک و مرطوب پارچه پشمی شد. به علاوه استفاده از ۲ درصد اسید فرمیک به عنوان متورم‌کننده باعث بهبود کارایی اسید سیتریک شد که در مقایسه با نمونه شاهد بهبود استحکام کششی به میزان ۱۳ درصد و جمع‌شدگی بعد از استراحت[6] ۳۶ درصد پس از پنج بار شستشو را نشان داد.

همچنین پشم عمل‌شده فعالیت ضدمیکروبی قابل توجهی را در برابر دو میکروب E. coli و S. aureus نشان داد [۱۵]. با این حال، زردشدن کالا به دلیل تشکیل آکونیتیک اسید قبل از تشکیل انیدرید سیتریک مانعی برای استفاده از آن بوده و نیاز به سفیدگری با آب اکسیژنه برای شکستن پیوندهای دوگانه C=C و کاهش زردی کالا می‌باشد [۱۶]. در مطالعه دیگر گزارش شده است که می‌توان استحکام خمشی و ثبات ابعادی الیاف کتان را با استفاده از پلی کربوکسیلیک اسیدهای سیتریک و BTCA به طور موثری بهبود بخشید [۱۷]. در مطالعه مشابه دیگر، اسید سیتریک به عنوان ماده اتصال‌دهنده عرضی طبیعی در تکمیل ضدجمع‌شدگی ابریشم مورد بررسی قرار گرفت.

[1] Gluten
[2] Sorghum
[3] Gliadin
[4] Homopolymer
[5] Terpolymer
[6] Relaxation



شکل ۵- واکنش بین پروتئین و اسید سیتریک (P بیانگر پروتئین می باشد) [۱۲].



شکل ۶- سازوکار واکنش و تشکیل پیوند بین زنجیرهای مولکولی پشم و اسید سیتریک [۱۵].

نتایج نشان داد استفاده از اسید فرمیک به عنوان متورم‌کننده باعث بهبود بازده فرآیند تکمیل با اسید سیتریک و اتصال عرضی مناسب ابریشم بدون افت محسوس در استحکام آن می‌شود. به علاوه ابریشم تکمیل شده با اسید سیتریک خواص ضدمیکروبی بهتری نشان داد [۱۸].

در مطالعه مشابه دیگر، اسید سیتریک به عنوان اتصال‌دهنده سازگار با محیط‌زیست برای بهبود چند منظوره خصوصیات پارچه پشمی استفاده شد. استفاده از اسید فرمیک (۲ درصد) باعث افزایش بازده اتصال و کارایی اسید سیتریک شد. تکمیل پشم با اسید سیتریک (۱۵ درصد) موجب کاهش آبرفتگی پشم بر اثر شستشوی مکرر و بهبود عملکرد مراقبت آسان[1]، چروک‌پذیری و قابلیت رنگرزی با مواد رنگزای راکتیو و اسیدی شد [۱۹].

اسید مالئیک تنها اسید دی‌کربوکسیلیک است که بیشتر به دلیل ارزانی و نه به دلیل یک عامل اتصال عرضی قوی همانند BTCA مورداستفاده قرار می‌گیرد. معمولاً برای ایجاد یک اتصال عرضی موثر، تعداد سه یا بیشتر از گروه‌های کربوکسیلیک موردنیاز است، اگرچه گزارش‌شده است اسید سیتریک در مقایسه با اسید مالئیک به‌عنوان یک عامل اتصال‌دهنده عرضی بدون فرمالدئید با سه گروه کربوکسیل کارایی بهتری دارد [۲۰].

همچنین گزارش‌شده است که دو اسید آلی غیراشباع دو عامله مالئیک و ایتاکونیک می‌توانند در حضور کاتالیزور پتاسیم پرسولفات با واکنش استری گروه کربوکسیل اسید با گروه‌های هیدروکسیل باعث تکمیل ضدچروک پارچه پنبه‌ای شوند. نتایج نشان داده است که بازده تکمیل ضدچروک اسید ایتاکونیک نسبت به اسید مالئیک و یا ترکیبی از این دو اسید بیشتر است [۲۰].

در پژوهشی مشابه، پارچه ابریشمی با ایتاکونیک اسید و پارچه پنبه‌ای با مالئیک انیدرید در حضور پتاسیم سدیم تارتارات به عنوان کاتالیزور استری و پتاسیم پروکسی دی سولفات به عنوان کاتالیزور پلیمریزاسیون

[1] Easy-care performance

مقاله

رادیکال آزاد به همراه مواد رنگزای طبیعی پوست پیاز و گیاه آرجونا با روش آغشته‌سازی-خشک-پخت مورد رنگرزی و تکمیل هم‌زمان قرار گرفت. نتایج بررسی‌ها نشان داد که عمل‌آوری با مواد مذکور علاوه بر ایجاد رنگ، منجر به ایجاد اتصال عرضی زنجیرهای پلیمری پنبه و ابریشم و بهبود عمق رنگی، چروک‌پذیری، ثبات‌های نوری، شستشویی و مالشی بدون افت محسوس در استحکام می‌شود [۲۱، ۲۲].

در مطالعه مشابه دیگر، از ترکیب ایتاکونیک اسید و سدیم هیپوفسفیت برای اتصال عرضی پنبه استفاده شد. نتایج مطالعه نشان داد که ایتاکونیک به تنهایی قادر به تشکیل اتصال عرضی با پنبه نیست. با استفاده از سدیم هیپوفسفیت تعداد پیوندهای استری تشکیل شده به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش و دمای بهینه فرآیند استری کاهش یافت. به علاوه، مقاومت در برابر چروک‌پذیری پنبه به مقدار قابل ملاحظه ای افزایش یافت. نتایج بررسی‌ها نشان داد که زاویه برگشت پذیری از چروک ارتباط مستقیم با مقدار فسفر استفاده شده دارد، به طوری که H-P-H سدیم هیپوفسفیت با C=C ایتاکونیک اسید ترکیب‌شده و با زنجیرهای پلیمری سلولز استری‌شده و موجب اتصال عرضی زنجیرهای سلولز می‌شوند. تکمیل پارچه‌های پنبه‌ای با ایتاکونیک اسید/سدیم هیپوفسفیت باعث بهبود قابل توجه عملکرد اتوی دائمی پنبه با افت بسیار کمتر در استحکام در مقایسه با مواد تکمیلی بر پایه فرمالدهید شد [۲۴].

در مطالعه دیگر، EDTA به عنوان ماده اتصال عرضی دوست‌دار محیط‌زیست بر روی ابریشم استفاده شد. اصلاح ابریشم با ۸ درصد EDTA منجر به بهبود قابل توجه در برگشت‌پذیری از چروک و رطوبت بازیافتی با حفظ ۸۰ درصد استحکام اولیه شد. نتایج نشان داد تکمیل ضدچروک ابریشم با EDTA نسبت به مواد متداول بر پایه متیلول بهبود بیشتری در حفظ استحکام، استحکام کششی، انعطاف‌پذیری و شاخص سفیدی نشان داد [۲۳].

۳-۲- کاربرد در بهبود تکمیل با مواد شیمیایی، پلیمری و نانوساختار

از دیگر کاربردهای مهم پلی‌کربوکسیلیک اسیدها در صنعت نساجی استفاده از این مواد به عنوان عامل اتصال‌دهنده مواد مختلف شیمیایی معدنی و آلی و همچنین مواد نانوساختار برای بهبود فرآیندهای تکمیل منسوجات می‌باشد. به طورکلی به دلایل مختلف نظیر ماهیت متفاوت الیاف، عدم وجود گروه های عاملی مناسب در سطح الیاف، درجه آبدوستی متفاوت الیاف و غیره، جاذبه بین ذرات معدنی و زنجیرهای پلیمری الیاف بسیار ضعیف می‌باشد، از این رو نیاز به استفاده از مواد اتصال‌دهنده مناسب برای دستیابی به تکمیل های با ثبات مطلوب می‌باشد. نتایج بسیاری از مطالعات اخیر نشان داده است که پلی کربوکسیلیک اسیدها گزینه مناسب برای این منظور می‌باشند. در این بخش مثال‌هایی از کاربردهای این اسیدها در بهبود اتصال مواد مختلف شیمیایی و نانو در فرآیندهای تکمیل منسوجات ارائه می‌شود.

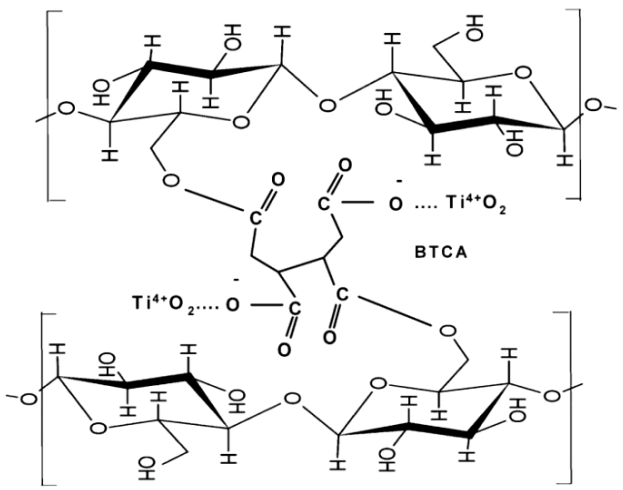
۳-۲-۱- کاربرد کربوکسیلیک اسیدها در بهبود تکمیل با مواد نانو ساختار

در یک مطالعه، از تاثیر کاتالیزوری نانو ذارت TiO_2 در بهبود تکمیل پنبه با سوکسینیک اسید استفاده شد. سوکسینیک اسید به همراه نانو ذرات در آب پخش شد و به مدت زمان‌های مختلف تحت تابش نور فرابنفش با طول موج ۲۵۴ نانومتر قرار گرفت. نتایج بررسی نشان داد که بر اثر تابش فرابنفش، اسید سوکسینیک در حضور نانو ذارت TiO_2 احیا شده و گروه-های آلدهیدی در آن ایجاد می‌شود و رادیکال های آزاد اسید سوکسینیک تاثیر کاتالیزوری در تشکیل اتصال عرضی بین سلولز پنبه و اسید سوکسینیک دارند [۲۵].

در مطالعه دیگر از اسید سوکسینیک برای بهبود اتصال و تثبیت نانو TiO_2 به سطح پنبه به منظور تکمیل خودتمیزشوندگی پنبه استفاده شد. نتایج نشان داد میزان خودتمیزشوندگی پارچه پنبه‌ای با استفاده از اسید سوکسینیک در مقایسه با نمونه شاهد (بدون استفاده از اسید سوکسینیک) به دلیل جذب بیشتر نانو ذرات و توزیع یکنواخت تر آنها در سطح الیاف بسیار بیشتر بود. از این رو نتیجه‌گیری شد که می‌توان از اسید سوکسینیک به عنوان اتصال‌دهنده مناسب و دوست‌دار محیط‌زیست در تکمیل پنبه استفاده نمود [۲۶].

نتایج مطالعه دیگر نشان داد که BTCA و اسید سیتریک می‌توانند جایگزین مناسبی برای متیلول‌ها در تکمیل پنبه با نانو ذرات دی اکسید تیتانیم باشند که باعث بهبود استحکام کششی و سایشی می‌شوند. در شکل ۷ سازوکار تشکیل پیوندهای استری بین BTCA و زنجیرهای سلولز و پیوند الکترواستاتیک بین BTCA و نانو ذرات TiO_2 نشان داده شده است [۲۷].

در مطالعه مشابه دیگر برای بهبود بازده اتصال نانو دی اکسید تیتانیم در تکمیل پنبه از BTCA و اسید سیتریک به عنوان عامل اتصال عرضی و هیپوفسفیت سدیم به عنوان کاتالیزور استفاده شد و پخت با تابش فرابنفش، درجه حرارت بالا و ترکیبی از آن دو انجام شد. نتایج نشان داد



شکل ۷- سازوکار تشکیل پیوندهای استری بین BTCA و زنجیرهای سلولز و تشکیل پیوند الکترواستاتیک بین BTCA و نانو ذرات TiO_2 [۲۷].

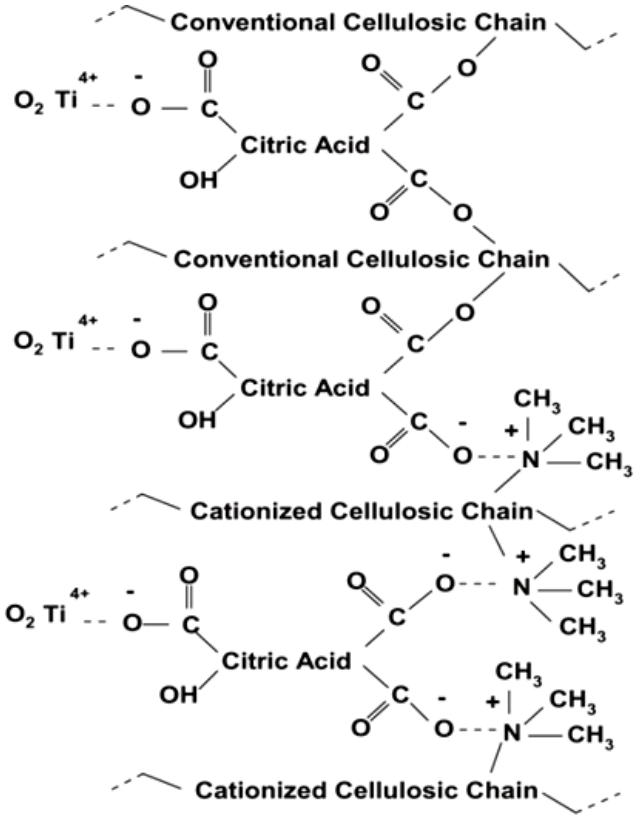
با استفاده از BTCA زردی نمونه تکمیل شده بسیار کمتر از اسید سیتریک بود، در حالی که حفظ مقاومت کششی با اسید سیتریک بیشتر از BTCA بود. همچنین زاویه بازگشت از چروک خشک با استفاده از BTCA نسبت به اسید سیتریک بهبود بیشتری داشت. به علاوه روش پخت ترکیبی (فرابنفش-دمای بالا) نسبت به هر کدام از روش ها بازده بیشتری داشت [۲۸].

در مطالعه دیگر از پلی‌کربوکسیلیک اسیدهای سیتریک، سوکسینیک و بوتان تترا کربوکسیلیک اسید به همراه نانو ذرات TiO_2 جهت تکمیل پارچه پنبه‌ای استفاده گردید. نتایج نشان داد که استفاده از اسیدکربوکسیلیک‌ها موجب بهبود چروک‌پذیری پنبه می‌شود. همچنین مشخص شد به کار بردن نانو ذرات دی اکسید تیتانیم به تنهایی نیز نتیجه خوبی بر بهبود چروک‌پذیری پارچه پنبه‌ای دارد. ترکیب نانو TiO_2 و اسید پلی کربوکسیلیک تأثیر بهتری نسبت به استفاده از هر کدام از مواد به تنهایی داشت که علت آن به نقش اسیدکربوکسیلیک‌ها به‌عنوان ایجادکننده اتصال عرضی بین زنجیره های سلولز و شبکه‌ای شدن سلولز و اثر هم-کاتالیزوری[1] نانو ذرات TiO_2 نسبت داده شد [۲۹].

در مطالعه مشابه دیگر از پلی‌کربوکسیلیک اسیدهای BTCA و اسید سیتریک برای بهبود قابلیت اتصال نانو دی اکسید تیتانیم بر روی پارچه پنبه‌ای کاتیونیزه شده در تکمیل ضدچروک استفاده شد و عوامل موثر به روش آماری بهینه‌سازی گردید. نتایج نشان داد اسید پلی‌کربوکسیلیک‌ها با مقدار زیادی از گروه‌های فعال پنبه در داخل و سطح پنبه کاتیونیزه می‌توانند پیوند یونی و استری تشکیل دهند و باعث بهبود اتصال عرضی شوند (شکل ۸). همچنین این مواد با نانو ذرات دی اکسید تیتانیم پیوند قوی الکترواستاتیک برقرار کرده و به عنوان عامل نگهدارنده و تثبیت‌کننده در سطح پنبه عمل می‌کنند [۳۰].

در مطالعه دیگر از اسید سیتریک برای بهبود قابلیت اتصال نانو TiO_2 در تکمیل پارچه‌های پنبه/پلی استر استفاده شد که مراحل و سازوکار واکنش‌ها در شکل ۹ نشان داده شده است. نتایج نشان داد پارچه تکمیل شده خواص متنوع از جمله کندکنندگی شعله[2]، ضدپرز[3]، آب‌دوستی، خودتمیزشوندگی[4]، ضدباکتری و محافظت در مقابل فرابنفش را دارد. با افزایش غلظت اسید سیتریک هر دو خصوصیت ثبات نوری و شستشویی پارچه عمل‌آوری شده با TiO_2 افزایش پیدا کرد. شرایط بهینه با استفاده از ۰.۵ درصد نانو TiO_2 با ۳۰ گرم بر لیتر اسید سیتریک به دست آمد [۳۱].

نتایج مطالعات نشان داده است که در تکمیل پشم برای جذب مناسب نانو ذرات Fe_3O_4 نیاز به پیش عمل آوری با آنزیم پروتئاز در شرایط قلیایی برای بهبود فعالیت سطحی و افزایش قابلیت جذب نانو مواد می‌باشد. در حالی که عمل‌آوری پشم با پروتئاز در محیط قلیایی موجب کاهش قابل توجه در خواص مکانیکی نظیر استحکام و ازدیاد طول آن می‌شود. نتایج بررسی‌ها نشان داد که اسید سیتریک به‌عنوان



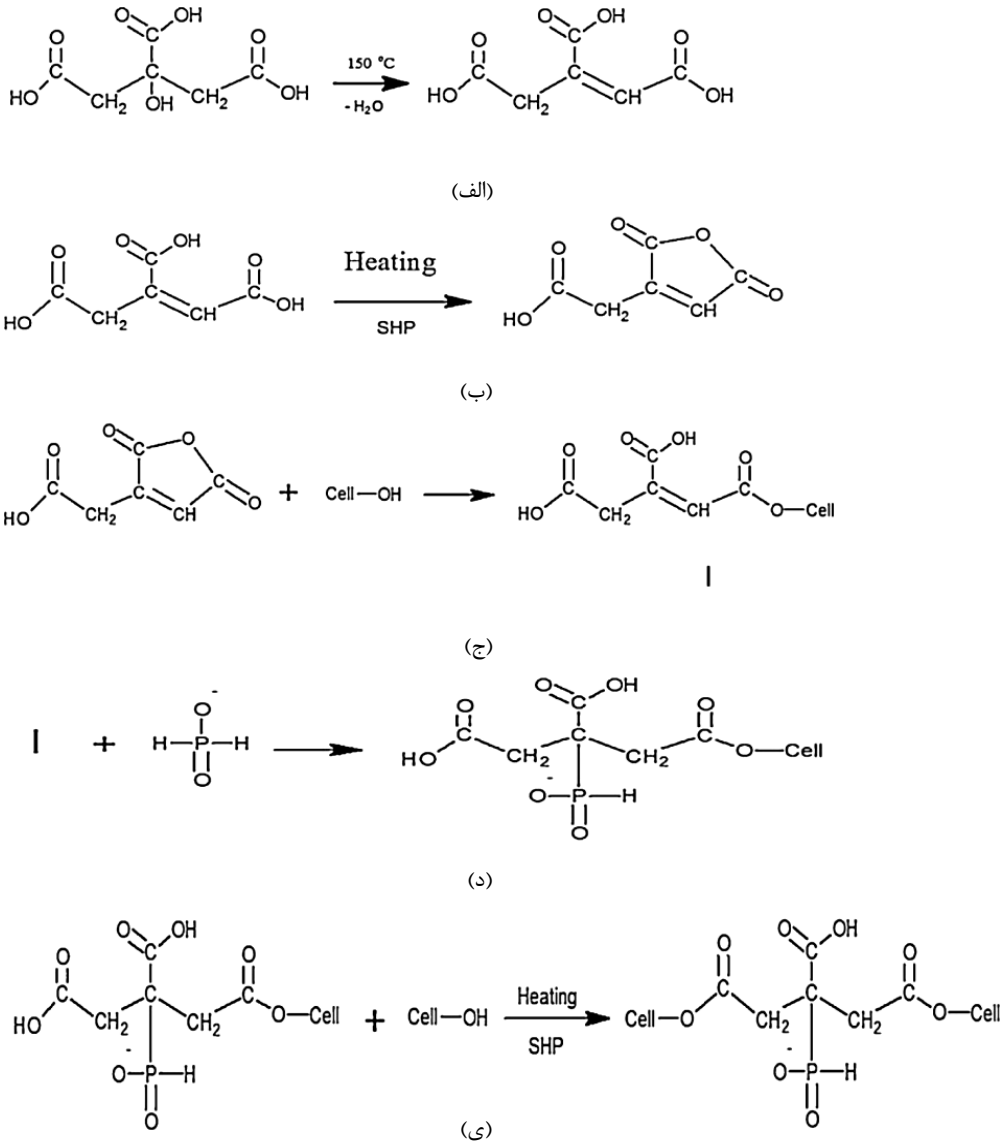
شکل ۸- تشکیل پیوند استری و یونی بین اسید سیتریک و زنجیر های پلیمری سلولز و پیوند الکترواستاتیک بین اسید سیتریک و نانو ذرات TiO_2 [۳۰].

یک عامل موثر می‌تواند برای اتصال نانو ذرات به سطح پشم و همچنین جبران بخشی از افت خواص مکانیکی و افزایش پایداری در مقابل مواد قلیایی استفاده شود [۳۲]. در مطالعه مشابه دیگر تاثیر استفاده از اسید سیتریک و BTCA برای بهبود قابلیت اتصال نانو TiO_2 به سطح الیاف پشم پس از عمل‌آوری با آنزیم پروتئاز بررسی شد. در شکل ۱۰ سازوکار بر هم‌کنش اسید سیتریک و BTCA با نانو TiO_2 و زنجیرهای پروتئینی پشم و تشکیل پیوندهای کووالانسی آمیدی و استری و یونی نشان داده شده است. نتایج نشان‌دهنده نقش موثر پلی کربوکسیلیک اسیدهای استفاده شده در بهبود کارایی تکمیل ضدمیکروبی و محافظت در برابر تابش فرابنفش بود [۳۳].

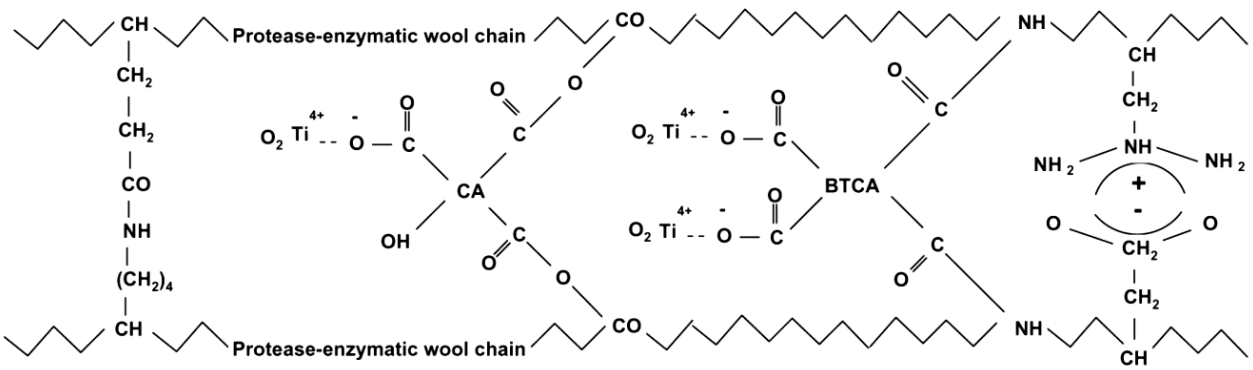
در مطالعه‌ای که برای تکمیل چند منظوره پارچه پنبه‌ای توسط نانولوله‌های کربنی انجام شد، از BTCA به عنوان اتصال‌دهنده عرضی غیرفرمالدئیدی برای تثبیت نانو مواد روی کالای پنبه‌ای و هیپوفسفیت سدیم به عنوان کاتالیزور استفاده شد. نتایج آزمون‌های رامان نشان دهنده اتصال عرضی موثر بین گروه‌های کربوکسیلیک اسید BTCA و سلولز پنبه و تشکیل گروه‌های استر و اتر در حضور نانو لوله‌های کربنی بود. تکمیل مذکور موجب بهبود قابل توجه پایداری حرارتی و مقاومت در برابر اشتعال‌پذیری پنبه شد که به تاثیر مقاومت در برابر حرارت بالای نانولوله‌های کربنی و عملکرد آنها به عنوان عایق حرارت نسبت داده شد [۳۴].

[1] Co-catalyst
[2] Flame retardancy
[3] Anti-pilling
[4] Self-cleaning

مقاله



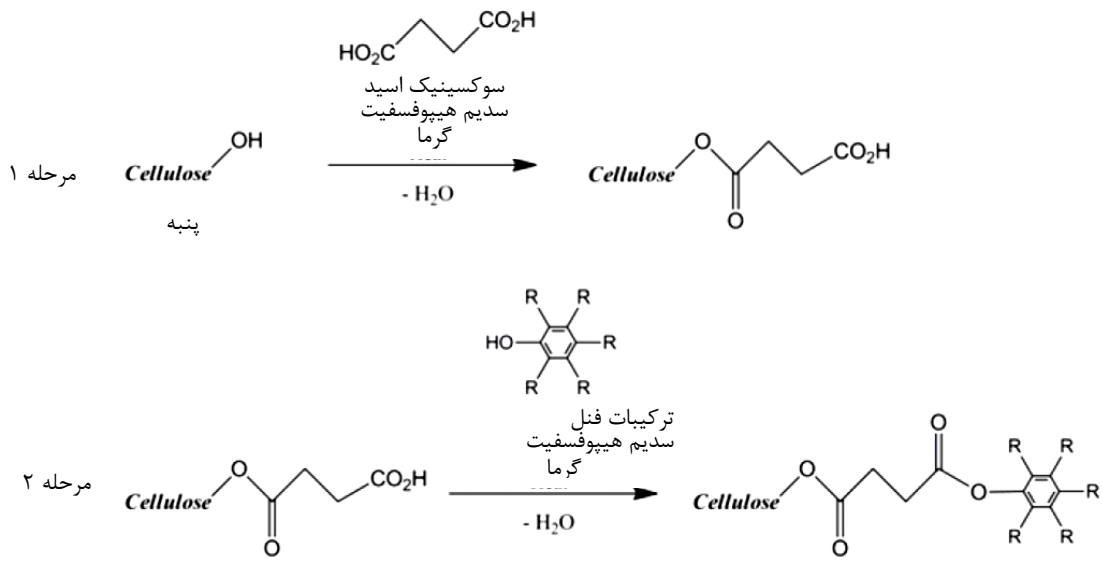
شکل ۹- سازوکار و مراحل واکنش اسید سیتریک با سلولز در حضور کاتالیزور سدیم هیپوفسفیت: (الف) تشکیل آکونیتیک اسید در دمای بالا، (ب) تشکیل ترکیب واسط حلقوی با حرارت‌دهی در حضور کاتالیزور سدیم هیپوفسفیت، (ج) واکنش ترکیب واسط با سلولز، (د) واکنش سدیم هیپوفسفیت با ترکیب (I)، (ی) تشکیل اتصال عرضی در سلولز [۳۱].



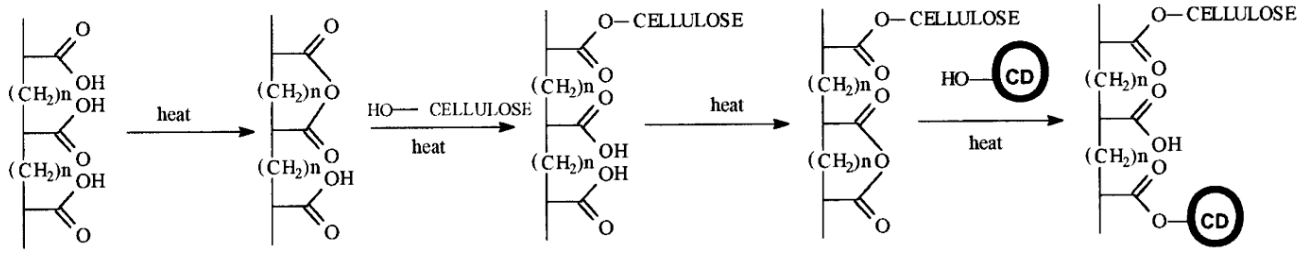
شکل ۱۰- تشکیل پیوند استری بین اسید سیتریک و BTCA با زنجیرهای پروتئینی پشم و پیوند یونی بین نانو TiO_2 با اسید سیتریک و BTCA [۳۳].

۳-۲-۲- کاربرد کربوکسیلیک اسیدها در بهبود تکمیل با مواد شیمیایی

در پژوهش دیگر، از سوکسینیک اسید به عنوان اتصال دهنده مواد فنلی استخراج شده از گیاهان در تکمیل پارچه‌های پنبه‌ای استفاده شد. بدین منظور ابتدا سوکسینیک اسید به سلولز توسط پیوند استری متصل گردید. در مرحله دیگر دومین گروه عاملی سوکسینیک اسید با گروه‌های هیدروکسیل ترکیب فنلی واکنش داده و توسط پیوند استری به سلولز متصل گردید (شکل ۱۱) که توسط آزمون های FT-IR و SEM تایید شد. پارچه پنبه‌ای تکمیل شده بهبود قابل توجه در خواص ضد میکروبی و آنتی اکسیدانی نشان داد. نتایج بررسی ها نشان دهنده نقش بسیار موثر سوکسینیک اسید در بهبود قابلیت اتصال و ماندگاری تکمیل انجام شده روی پارچه پنبه‌ای بود [۳۵]. از پلی‌کربوکسیلیک اسیدها همچنین در تکمیل پشم و پنبه با ترکیب بتاسیکلو دکسترین به منظور بهبود قابلیت اتصال آن استفاده شده است. بدین منظور بتاسیکلو دکسترین به همراه اسید سیتریک، BTCA و پلی اکریلیک اسید به روش پد-خشک-پخت روی پشم و پنبه به کار برده شد که ساز و کار واکنش های مربوطه در شکل ۱۲ نشان داده شده است. مزایای استفاده از پلی‌کربوکسیلیک اسیدها غیرسمی بودن، سازگاری با محیط‌زیست و کاهش هزینه‌ها عنوان شد [۳۶]. در مطالعه مشابه دیگر، از اسید سیتریک به عنوان عامل اتصال عرضی و نمک‌های فسفر مانند هیپوفسفیت سدیم و سدیم دی هیدروژن فسفات به عنوان کاتالیزور در تکمیل پارچه پشمی با ترکیب بتاسیکلو دکسترین و بتا کلرو تری آزینیل سیکلودکسترین استفاده شد. نتایج بررسی‌ها نشان داد اسید سیتریک با گروه‌های هیدروکسیل سیکلودکسترین از یک سو و گروه‌های آمینو انتهایی پشم از سوی دیگر برای تشکیل اتصال عرضی استری یا آمیدی واکنش می‌دهد. پارچه‌های پشمی عمل‌آوری شده با اسید سیتریک (به تنهایی) و یا ترکیب دوتایی (اسید سیتریک و بتا سیکلو دکسترین) بهبود در خواص ضد میکروبی، زاویه برگشت پذیری چروک در حالت خشک، قدرت رنگی و استحکام کششی نشان داد. با این وجود، تکمیل مذکور موجب افزایش درجه زردی کالای پشمی شد [۳۷]. بررسی مقالات نشان می‌دهد که از پلی‌کربوکسیلیک اسیدها هم به عنوان مواد اتصال‌دهنده تکمیلی ضدآتش و هم به تنهایی برای تکمیل کندکنندگی شعله در منسوجات استفاده شده است. نتایج مطالعه‌ای که در این خصوص انجام شد، نشان داده است که پلی‌کربوکسیلیک اسیدهای سیتریک و BTCA به عنوان عوامل اتصال‌دهنده مواد تکمیلی ضدآتش روی پنبه جایگزین مناسبی برای اتصال‌دهنده‌های بر پایه فرمالدهید هستند. ترکیب ماده ارگانوفسفر، پلی‌کربوکسیلیک اسید و کاتالیزور بر پایه فسفر (هیپوفسفیت سدیم) باعث تکمیل ضدآتش موثر پارچه پنبه‌ای شد. مقایسه کارایی پلی‌کربوکسیلیک اسیدها با مواد



شکل ۱۱- (مرحله ۱) سازوکار اتصال اسید سوکسینیک به پنبه، (مرحله ۲) پیوند ترکیبات فنلی به اسید سوکسینیک [۳۵].



شکل ۱۲- سازوکار واکنش پیوند سیکلوکودکسترین به سلولز توسط پلی کربوکسیلیک اسیدها [۳۶].

مقاله

اتصال‌دهنده عرضی متداول بر پایه ملامین فرمالدهید، نشان دهنده اتصال کووالانسی محکم مواد تکمیلی به سطح پنبه توسط پلی-کربوکسیلیک اسیدها و پایداری مناسب آن در برابر شستشو بود. همچنین دیگر مزیت استفاده از اسیدهای آلی به عنوان اتصال دهنده مواد تکمیلی کاهش خطرات زیست محیطی می باشد [۳۸].

در مطالعه دیگری تکمیل ضدآتش پنبه مرسریزه شده با نانو ذرات اکسید روی انجام شد. اسید سیتریک به عنوان اتصال‌دهنده نانو ذرات و هیپوفسفیت سدیم به عنوان کاتالیزور استفاده شد. نتایج نشان‌دهنده اتصال مناسب نانو ذرات به سطح پنبه توسط اسید سیتریک و بهبود کارایی تکمیل ضدآتش از طریق تاثیر هم افزایی مواد مذکور بود [۳۹].

در مطالعه دیگری در تکمیل کندکنندگی شعله و محافظت در برابر UV پارچه‌های پنبه و پنبه- پلی استر از اسید سوکسینیک و BTCA جهت اتصال نانو ZnO استفاده شد. استفاده از اسیدهای پلی‌کربوکسیلیک مذکور باعث بهبود قابل توجه کندکنندگی شعله و همچنین پایداری عملیات تکمیلی در برابر شستشو شد[۴۰].

۳-۲-۳- کاربرد کربوکسیلیک اسیدها در بهبود تکمیل با مواد پلیمری

اسید پلی‌کربوکسلیک‌ها به عنوان مواد اتصال‌دهنده مناسب و دوست‌دار محیط‌زیست با پلیمرهای طبیعی نظیر کیتوسان، آلجینات و مشتقات مختلف آنها در تکمیل منسوجات استفاده شده‌اند. در یک مطالعه از اسید سیتریک برای بهبود اتصال پلیمر کیتوسان به پشم به روش پد-خشک-پخت استفاده شد. تایج بررسی‌ها نشان دهنده اتصال گروه‌های عاملی اسید سیتریک با گروه‌های هیدروکسیل و آمینی پشم و تشکیل پیوندهای استری و آمیدی بود که منجر به بهبود خواص ضد میکروبی پشم شد [۴۱].

در مطالعه مشابه دیگر، برای تکمیل چند منظوره پارچه پنبه‌ای با کیتوسان و N-(۲-هیدروکسی) پروپیل-۳-تری متیل کلرید آمونیم کیتوسان از مواد اتصال عرضی اسید سیتریک، BTCA و گلوتارآلدئید استفاده شد. تشکیل پیوند کووالانسی بین عامل اتصال عرضی، عامل ضدمیکروبی و زنجیره سلولزی باعث بهبود دوام شستشویی و خاصیت ضدمیکروبی و از طرفی موجب افزایش خواص مقاومت در برابر چروک‌پذیری شد. نتایج نشان داد که عمل‌آوری نمونه‌ها با گلوتارآلدئید نسبت به اسید سیتریک از نظر فعالیت ضد میکروبی در مدت زمان زیاد و پس از چندین مرحله شستشو نتیجه بهتری را به همراه دارد. مشکل استفاده از گلوتارآلدهید افزایش درجه زردی نمونه‌ها و بوی نامطبوع پارچه‌های تکمیل شده بود. با این حال، BTCA در مقایسه با اسید سیتریک و گلوتارآلدئید برتری‌هایی نظیر ثبات شستشویی بالاتر، عدم وجود بو بدون افزایش در درجه زردی را نشان داد [۴۲]. در مطالعه دیگری از اسید کربوکسیلیک‌ها در فرایند تکمیل پنبه با ترکیب کیتوسان- نانو نقره استفاده شد.

نتایج نشان داد استفاده از اسید کربوکسیلیک‌ها باعث بهبود کارایی مواد تکمیلی می‌شوند. استفاده از نانو ذارت نقره و کیتوسان همراه با اسید سیتریک با یکدیگر و به صورت توالی‌های مختلف نسبت به دو روش قبل (استفاده از هر یک از دو ماده به تنهایی) تاثیر بهتری بر بهبود خواص ضدمیکروبی و چروک‌پذیری دارد [۴۳].

در مطالعات مشابه دیگر، از اسید سیتریک به عنوان ماده زیست سازگار و اتصال‌دهنده مناسب برای اتصال مشتق کیتوسان (ترکیب کیتوسان-دندریمر پلی پروپیلن ایمین) به روی منسوجات مختلف نظیر پشم [۴۴-۴۷]، پنبه [۴۸، ۴۹] و نایلون [۵۰] استفاده شده است.

۳-۳- کاربرد در تکمیل ضد میکروبی منسوجات

برخی از اسید پلی کربوکسیلیک‌ها از خود فعالیت ضدمیکروبی نشان داده و قابلیت مهار رشد میکروب‌ها را دارند. نتایج مطالعه‌ای که در خصوص بررسی خواص ضدمیکروبی اسید سیتریک بر روی پارچه پنبه‌ای انجام شد، نشان داد که می‌توان از اسید سیتریک به عنوان عامل ضدمیکروبی موثر برای پیشگیری از عفونت‌های بیمارستانی در منسوجات پنبه‌ای بیمارستانی یکبار مصرف و دائمی نظیر لباس، ماسک و سایر مواردی که نیاز به شستشوی مداوم دارند، استفاده کرد [۵۱].

در مطالعه مشابه دیگر، از اسید سیتریک به عنوان ترکیب زیست فعال مناسب در جلوگیری از رشد میکروب‌ها، باکتری‌ها و قارچها روی منسوجات پنبه‌ای با هدف کاربردهای پزشکی استفاده شد. تعیین اثرات ضدمیکروبی محصولات تکمیل شده قبل از شستشو و پس از ۱۰ مرتبه شستشو بر اساس استاندارد انجام شد. فعالیت ضدباکتری در برابر باکتری گرم منفی، E. coli، باکتری گرم مثبت، S. aureus و مخمر کاندیدا آلبیکنس[1] (که یک قارچ و مخمر دو دیپلوئیدی است و معمولاً عامل ایجاد عفونت‌های برفک دهان و واژینیت قارچی است) مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج به دست آمده امکان استفاده از اسید سیتریک سازگار با محیط‌زیست، به منظور تکمیل ضدمیکروبی منسوجات پزشکی پنبه را تایید کرد [۵۲].

در مطالعه دیگر، از اسید سیتریک و BTCA برای بهبود اتصال تری کلوسان[2] به عنوان عامل ضدمیکروبی در تکمیل پنبه استفاده شد. نتایج نشان داد استفاده از پلی اسید کربوکسیلیک‌ها باعث بهبود پایداری شستشویی و ماندگاری تری کلوسان روی منسوج پنبه‌ای شد. به علاوه، استفاده از اسید سیتریک به تنهایی نیز موجب ایجاد خاصیت ضدمیکروبی در برابر باکتری‌های E. coli و S. aureus شد [۵۳].

۳-۴- کاربرد در رنگرزی و تکمیل منسوجات

اسیدهای آلی در مراحل مختلف رنگرزی منسوجات با اهداف گوناگون استفاده می‌شوند. در مطالعه‌ای، تاثیر پیش عمل‌آوری پشم با اسیدهای آلی مختلف نظیر اسید استیک، سیتریک، مالئیک، اگزالیک و فرمیک بر قابلیت رنگپذیری الیاف پشم با ماده رنگزای طبیعی برگ گردو بررسی شد. نتایج

[1] Candida albicans
[2] Triclosan

نشان داد که هر کدام از اسیدهای آلی به طور متفاوت بر قابلیت رنگ‌پذیری، خواص رنگی و ثبات های رنگی پشم تاثیر می‌گذارد [۵۴].

اخیراً برخی مطالعات با استفاده از اسیدهای آلی در فرآیند رنگرزی و تکمیل همزمان منسوجات انجام شده است. برای نمونه می‌توان به تکمیل و رنگرزی همزمان پارچه‌های پنبه‌ای با مواد رنگزای راکتیو و اسید سیتریک به صورت یک‌مرحله‌ای (در یک حمام) اشاره کرد. رنگرزی و تکمیل همزمان پارچه پنبه‌ای با مواد رنگزای راکتیو و اسید سیتریک به عنوان عامل تکمیل به روش پد-خشک-پخت انجام شد، سپس ویژگی‌های پارچه‌های رنگرزی و تکمیل شده ارزیابی شد. نتایج نشان داد قدرت رنگی، زاویه برگشت‌پذیری از چروک و استحکام کششی متاثر از عوامل مختلف از قبیل غلظت ماده رنگزای راکتیو، اسید سیتریک، کاتالیزور، قلیایی و همچنین درجه حرارت پخت می‌باشد [۵۵].

در مطالعه مشابه دیگر پارچه پنبه‌ای با مواد رنگزای راکتیو و اسید سیتریک رنگرزی و تکمیل همزمان شد. نتایج نشان دهنده بهبود قابل توجه قدرت رنگی، زاویه برگشت‌پذیری از چروک، استحکام کششی و ثبات رنگی نمونه‌ها در مقایسه با نمونه شاهد بود. به علاوه، مشخص شد که استفاده از سدیم هیپوفسفیت به عنوان کاتالیزور نسبت به سدیم دی هیدروژن فسفات نتیجه بهتری را حاصل می‌نماید [۵۶].

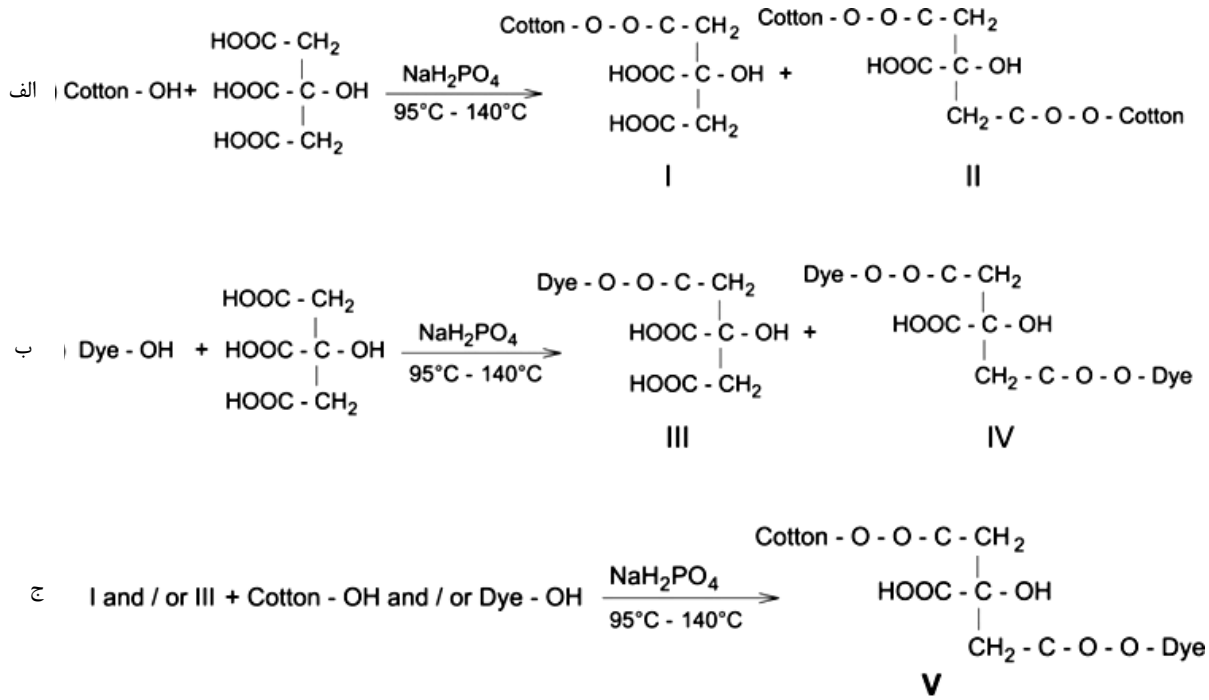
پس از آن، در مطالعه دیگر به منظور کاهش مراحل رنگرزی و تکمیل و توسعه روش دوستدار محیط‌زیست، رنگرزی و تکمیل همزمان بر روی پارچه پنبه‌ای با مواد رنگزای طبیعی چای و پوست انار و اسید سیتریک به عنوان ماده تکمیلی و سدیم دی هیدروژن فسفات به عنوان کاتالیزور انجام شد که مراحل و سازوکار واکنش در شکل ۱۳ نشان داده شده است. تجزیه و تحلیل FT-IR نشان داد که عمل‌آوری پنبه با اسید سیتریک و هر کدام از رنگ های مذکور تحت تأثیر یک کاتالیزور منجر به استری‌شدن گروه‌های کربوکسیل اسید سیتریک و گروه‌های هیدروکسیل سلولز پنبه می‌شود.

نتایج بهبود چروک‌پذیری و ثبات‌های رنگی در برابر نور، شستشو و مالش به دلیل اتصال مناسب ماده رنگزا به کالا توسط پیوندهای استری و همچنین اتصالات عرضی زنجیرهای پلیمری سلولز پنبه با حفظ بیش از ۷۰ درصد استحکام اولیه را نشان داد [۵۷].

در مطالعه مشابه دیگر رنگرزی و تکمیل همزمان بر روی ابریشم با مواد رنگزای طبیعی پوست انار و ایتاکونیک اسید به عنوان ماده اتصال عرضی، پتاسیم سدیم تارتارات به عنوان کاتالیزور فرآیند استری‌شدن و پتاسیم پراکسو دی سولفات به عنوان کاتالیزور پلیمریزاسیون رادیکال آزاد به روش آغشته‌سازی-خشک-پخت انجام شد. نتایج نشان‌دهنده بهبود قابل توجه در قدرت رنگی، چروک‌پذیری و ثبات‌های رنگی مواد رنگزای طبیعی بدون آسیب به خواص مکانیکی (حفظ ۹۰ درصد استحکام اولیه ابریشم) بود [۵۸].

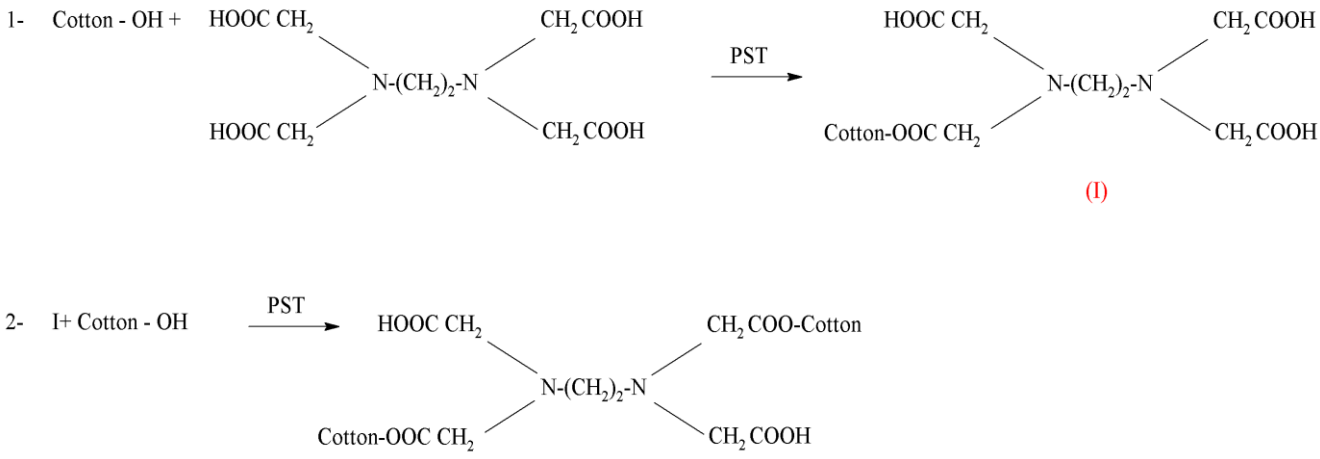
در مطالعه مشابه دیگر، از مالئیک انیدرید برای رنگرزی و تکمیل همزمان پارچه پنبه با دو ماده رنگزای طبیعی استفاده شد. نتایج نشان‌دهنده تشکیل پیوندهای استری مالئیک انیدرید با گروه‌های هیدروکسیل مواد رنگزای طبیعی از یک سو و گروه‌های هیدروکسیل سلولز پنبه از سوی دیگر بود. در نتیجه بهبود در چروک‌پذیری، جذب ماده رنگزا و عمق رنگی و ثبات‌های رنگی حاصل شد [۲۱].

گروه‌های عاملی اسیدی EDTA می‌تواند با گروه هیدروکسیل پنبه تحت شرایط مناسب استری شود. در مطالعه جالب اخیر، پارچه پنبه‌ای با EDTA در حضور نمک پتاسیم سدیم تارتارات به عنوان کاتالیزور به روش پد-خشک-پخت اصلاح شد و سپس با مواد رنگزای راکتیو رنگرزی شد.



شکل ۱۳- واکنش سلولز پنبه با اسید سیتریک و مواد رنگزای طبیعی چای و پوست انار در حضور سدیم دی هیدروژن فسفات به عنوان کاتالیزور [۵۷].

مقاله



شکل ۱۴- سازوکار اصلاح پنبه با EDTA در حضور سدیم پتاسیم تارتارات به عنوان کاتالیزور [۵۹].

نتایج نشان داد که اصلاح پنبه با EDTA به طور موثری باعث افزایش قابل توجه رمق‌کشی[1] مواد رنگزای راکتیو شد. در حقیقت EDTA یک ترکیب آمین‌دار است که با ایجاد بار مثبت بر روی پنبه اصلاح شده می‌تواند در pH های اسیدی پروتونه‌شده و موجب افزایش جذب مواد رنگزای راکتیو شود (شکل ۱۴) [۵۹].

۳-۵- کاربرد به‌عنوان دندانه زیستی

اخیراً استفاده از دندانه‌های زیستی به عنوان مواد جایگزین دوستدار محیط‌زیست و ایمن برای دندانه‌های فلزی و شیمیایی متداول در صنایع رنگرزی و تکمیل بسیار مورد توجه قرار گرفته است و تحقیقات مختلفی در خصوص شناسایی و معرفی دندانه‌های زیست سازگار و یا بهبود خواص دندانه‌های طبیعی شناخته شده انجام می‌شود. یکی از کاربردهای اسیدهای آلی و به خصوص پلی‌کربوکسیلیک اسیدها استفاده از آنها به عنوان دندانه زیستی می‌باشد که در این بخش مثال‌هایی در این خصوص آورده می‌شود.

در یک مطالعه، از اسید سیتریک و تارتارات سدیم به عنوان دندانه زیستی در رنگرزی دوستدار محیط‌زیست پنبه با مواد رنگزای مختلف طبیعی استفاده شد. نتایج نشان داد اسید پلی‌کربوکسیلیک‌های استفاده شده باعث بهبود محسوس قدرت رنگی و ثبات‌های نوری، شستشویی، مالشی و تعرق با مواد رنگزای مختلف طبیعی می‌شود [۶۰].

در مطالعه دیگری از نمک تارتاریک اسید (کرم تارتار) به عنوان دندانه آلی به تنهایی و در ترکیب با سایر دندانه‌های فلزی و آلی در رنگرزی ابریشم با مواد رنگزای طبیعی پوست پیاز استفاده شده است. نتایج بررسی‌ها نشان‌دهنده بهبود قدرت رنگی و ثبات‌های رنگی مواد رنگزای پوست پیاز بر روی ابریشم در مقایسه با نمونه شاهد بود [۶۱].

در مطالعه دیگر، از اسید اگزالیک و فرمیک برای بهبود قابلیت اتصال دندانه کلرید زیرکونیم به الیاف پشم در رنگرزی با ماده رنگزای طبیعی روناس استفاده شد. نتایج نشان داد که رنگرزی الیاف دندانه‌دار شده با اسید فرمیک نسبت به اسید اگزالیک باعث تخریب بیشتر فلس‌های پشم شده است. همچنین استفاده از اسیدهای آلی موجب بهبود قدرت رنگی و ثبات‌های رنگی می‌شود [۶۲].

در مطالعه دیگری، از اسید سیتریک و کرم تارتار (نمک اسید تارتاریک) به تنهایی و در ترکیب با سایر دندانه‌های فلزی و طبیعی در رنگرزی نخ پشمی مصرفی در فرش دستباف با استفاده از ماده رنگزای طبیعی قرمزدانه شد. نتایج بررسی‌ها نشان داد که اسیدهای آلی به دلیل عملکرد آنها به عنوان دندانه زیستی موجب بهبود ثبات‌های رنگی شد. همچنین استفاده از دو اسید مذکور باعث تولید شیدهای رنگی جدید شد. در نهایت نتیجه‌گیری شد که اسیدهای آلی می‌توانند به عنوان دندانه زیستی جایگزین ایمن و دوستدار محیط‌زیست برای دندانه‌های فلزی متداول در رنگرزی پشم استفاده شوند [۶۳].

در مطالعه دیگری از اسید سوکسینیک به عنوان ماده زیست سازگار و دوستدار محیط زیست در فرایند رنگرزی پنبه با ماده رنگزای طبیعی آنتوسانین میوه درخت توت استفاده شد. برای ایجاد مکان‌های رنگ‌پذیر آنیونی، ابتدا پنبه با غلظت‌های مختلفی از اسید سوکسینیک اصلاح شد. بررسی‌ها نشان داد که اسید سوکسینیک از طریق پیوندهای استری با گروه‌های هیدروکسیل اتصال مناسب برقرار می‌کند. اصلاح پنبه از یک سو باعث افزایش قابل توجه جذب ماده رنگزای طبیعی و قدرت رنگی و از سوی دیگر موجب بهبود ثبات‌های رنگی به میزان ۰/۵ تا ۲ درجه شد [۶۴].

۳-۶- کاربرد به عنوان مواد احیاکننده

برخی از اسیدهای آلی خاصیت احیاکنندگی داشته و از این رو در بسیاری از موارد مورد استفاده قرار می‌گیرند. اسید تارتاریک برای دندانه‌دهی الیاف پشمی با دندانه آلومینیم استفاده می‌شود. این اسید به انحلال بیشتر نمک‌های آلومینیم کمک کرده و در آب سخت مانع از رسوب آنها می‌شود.

[1] Exhaustion

رنگ‌های حاصله با استفاده از اسید تارتاریک نسبت به سایر مواد اسیدی درخشان تر و یکنواخت‌تر هستند. در روش دندانه‌دهی احیا کرم برای احیای دندانه دی کرومات پتاسیم، اسید تارتاریک یا نمک آن، پتاسیم هیدروژن تارتارات (کرم دوتارتر)، به عنوان یک اسید با خاصیت احیاکنندگی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶۵]. در رنگرزی الیاف ابریشم با مواد رنگزای طبیعی نیز از اسید تارتاریک استفاده می‌شود [۶۶].

مثال دیگر برای کاربرد احیاکنندگی اسیدهای آلی استفاده از تارتاریک اسید در فرآیند دندانه‌دهی پشم با دندانه کرم (دی کرومات پتاسیم) می‌باشد. دی‌کرومات پتاسیم ترکیب اکسیدکننده است، از این رو، در فرآیند دندانه‌دهی پشم برای جلوگیری از اکسایش پیوندهای دوگوگردی و کاهش استحکام پشم پیشنهاد شده است که ترکیبات آسان اکسیدشونده (احیاکننده) نظیر اسید تارتاریک باید به فرآیند دندانه‌دهی اضافه شود. اگرچه تمام ترکیباتی که به صورت تجاری در غلظت‌های متعارف استفاده می‌شوند (برای مثال پتاسیم هیدروژن تارتارات، اسید فرمیک، اسید اگزالیک، اسید لاکتیک) حتی در زمان زیاد و در جوش به درستی قادر به احیای کرم نمی‌باشند و فقط زمانی قادر به احیای کرم (IV) به کرم (III) هستند که به مقدار کافی مورد استفاده قرار گیرند. اسید اگزالیک نیز به عنوان اسید احیاکننده اهمیت زیادی در فرآیند دندانه دهی پشم با کرم دارد. وقتی پشم با کرم دندانه داده می‌شود، در عمل کرم به دلیل تمایل ذاتی کم کرم به پشم، مقدار نمک کرم استفاده شده بسیار بیشتر از مقدار استوکیومتری مورد نیاز می‌باشد، در حالی‌که، کمپلکس ۱:۲ بین رنگ و فلز روی پشم تشکیل می‌شود. کرم ترکیب نشده با مواد رنگزا در سطح پشم باقی مانده و باعث کدرشدن رنگ می‌شود و جلوه نامطلوب پشم رنگی را موجب می‌شود. در این صورت استفاده از اسید اگزالیک به عنوان اسید احیاکننده برای حذف کرم مازاد موجب تولید رنگ‌های بسیار درخشان‌تر نسبت به حالتی می‌شود که کرم (III) مازاد روی پشم باقی مانده و حذف نشده باشد [۶۷].

در نسخه‌های قدیمی ذکر شده است که از اسید فرمیک برای احیای دندانه کرم استفاده شده است. با افزودن ۲ درصد اسید فرمیک (عامل احیاکننده) به حمام دندانه‌دهی، مقدار آلاینده‌های فلزی پس از دندانه‌دهی تا حد زیادی کاهش پیدا می‌کند. همچنین اسید فرمیک به عنوان یک عامل احیاکننده باعث احیای کرم شش ظرفیتی به کرم سه ظرفیتی می‌شود [۶۸].

۳-۷- کاربرد به عنوان مواد آنتی اکسیدان

امرزوه آنتی اکسیدان‌ها کاربردهای متنوعی در صنایع مختلف دارند. آنتی اکسیدان‌ها به دو دسته سنتزی و طبیعی تقسیم‌بندی می‌شوند. از میان آنتی اکسیدان‌های سنتزی که بیشترین استفاده را در صنایع غذایی دارند، می‌توان به بوتیل هیدروکسی آنیزول[1]، بوتیل هیدروکسی تولوئن[2] و و دیگر مواد نظیر تری هیدروکسی بوتیروفنون[3] و ترت-بوتیل-هیدروکینون[4] که سرطان‌زایی و اثرات منفی این مواد بر سلامت انسان کاملاً مشخص شده است، اشاره کرد. علاوه بر مواد مذکور در صنایع غذایی برخی از اسیدهای آلی نیز به عنوان مواد آنتی اکسیدان طبیعی و زیست سازگار مورد مطالعه قرار گرفته اند [۶۹].

بسیاری از منسوجات رنگی هنگامی که برای مدت زیادی در معرض نور قرار می‌گیرند دچار رنگ‌پریدگی و یا تغییر رنگ می‌شوند که دلیل آن تخریب نوری مواد رنگزا می‌باشد [۷۰]. در این میان، پارچه های رنگرزی شده با برخی از مواد رنگزای طبیعی حساسیت بیشتری نسبت به نور دارند [۷۱]. از این رو رویکردی مناسب جهت بهبود ثبات نوری مواد رنگزا و منسوجات رنگرزی شده مورد نیاز است. نتایج مطالعات نشان داده است که رنگ‌پریدگی در برابر نور منسوجات رنگی را می‌توان با استفاده از برخی آنتی اکسیدان‌ها کاهش داد و بهبود بخشید. آنتی اکسیدان‌ها مهار کننده‌های اکسایش، نامیده می‌شوند. این ترکیبات آلی که به دلیل خود اکسیدشوندگی باعث کاهش سرعت روند تخریب می‌شوند برای بهبود پایداری ترکیبات اکسید شونده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۷۲]. مواد آنتی اکسیدانی با سازوکار و روش‌های مختلف نظیر رادیکال‌زدایی[5]، هم افزایی[6] و غیره از اکسیدشدن مواد پیشگیری می‌کنند. در این میان نتایج مطالعات در خصوص اسیدهای آلی و اسیدپلی کربوکسیلیک‌ها نشان داده است که اسیدهایی نظیر اسید لاکتیک، اسید سیتریک، اسید تارتاریک و تارتارات ها و EDTA با سازوکار هم‌افزایی که عمدتاً به‌عنوان عوامل کمپلکس‌دهنده با فلز، تجزیه پراکسید و یا فعال‌سازها[7] برای ایجاد واکنش‌های خود-اکسایش عمل می‌کنند، موجب ایجاد خاصیت آنتی اکسیدانی می‌شوند [۷۳، ۷۲].

۳-۸- کاربرد به عنوان لیگاند

اسید اگزالیک نیز با خاصیت کی‌لیت‌شونده به عنوان یک لیگاند اهمیت زیادی در فرایند دندانه‌دهی پشم با دندانه کرم (دی کرومات پتاسیم) دارد. در فرایند دندانه‌دهی پشم کاتیون‌های کرم (III) نسبت به آنیون‌های کرم (IV) بسیار آهسته تر واکنش می دهند. واکنش با آنیون‌های کرم (IV) یک فرایند آنیونی و کنترل کننده سرعت بوده که در آن نفوذ کرم (IV) به داخل لیف پشم اتفاق می‌افتد. در اصل اتصالات کووالانسی بین کرم (III) در پشم اتفاق می‌افتد. یکی از مهم‌ترین خواص کمپلکس‌های کرم (III) خنثی بودن سینتیکی به صورت عدم توانایی یک کمپلکس جهت واکنش تعریف می‌شود که به صورت ترمودینامیکی قابل انجام و مطلوب است (به بیان دیگر شامل کاهش سطح انرژی آزاد است)، چون انرژی فعال‌سازی برای چنین واکنشی آنقدر زیاد است که این واکنش به صورت بسیار آهسته انجام می‌شود. از این رو آلومینیم (III) که مشابه کرم (III) یک یون

[1] Buthylhydroxyanisol (BHA)
[2] Butylhydroxytoluene (BHT)
[3] Trihydroxybutyrophenon (THBP)
[4] Tert-Butyl-Hydroquinone (TBHQ)
[5] Radical Scavenging
[6] Synergisting
[7] Reactivators

مقاله

دارای ۳ بار مثبت است به راحتی از سطح پشم شسته شده و جدا می‌شود. به طور مشابه انتظار می‌رود که حذف یون‌های کرم (III) از پشم توسط شستشو از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر باشد. با این حال به دلیل بی‌اثر بودن سینتیکی کرم (III) تنها به میزان کمی شسته شده و از سطح پشم جدا می‌شود و یک لیگاند کی‌لیت‌شونده نظیر اسید اگزالیک باید برای حذف کامل آن استفاده شود [۶۷].

کاربرد جالب دیگر برای اسیدهای آلی، استفاده از آنها به عنوان لیگاند در فرآیند رنگرزی برای احیای ماده رنگزای نیل می‌باشد. طی مطالعه‌ای که در خصوص بررسی قابلیت احیاکنندگی محلول قلیایی سولفات آهن (II) به عنوان جایگزین احتمالی برای هیدروسولفیت سدیم جهت احیای نیل (ایندیگو) در دمای اتاق برای فرآیند رنگرزی پنبه انجام شد، مشخص شد که افزودن اسیدهای آلی مختلف به عنوان ماده تعاونی به محلول ماده رنگزا، موجب بهبود بازده فرآیند احیای نیل می‌شود. واکنش سولفات آهن (II) با هیدروکسید سدیم منجر به تشکیل هیدروکسید آهن (II) می‌شود که به دلیل حلالیت پایین آن در حمام رنگرزی باعث احیای نامناسب نیل می‌شود. با افزودن اسید سیتریک، اسید تارتاریک و اسید گلوکونیک[1] قابلیت احیای هیدروکسید آهن افزایش می‌یابد. این ترکیبات به عنوان لیگاند موثر در تشکیل کمپلکس با آهن عمل کرده و موجب افزایش قابل توجه حلالیت هیدروکسید آهن که عامل احیای نیل در دمای اتاق می‌باشند، می‌شوند. نتایج نشان می‌دهد که اسید تارتاریک و اسید گلوکونیک موثرتر از اسید سیتریک می‌باشند و مقدار آهن رسوب کرده روی نمونه‌های رنگرزی شده با افزایش غلظت لیگاندهای موثر کاهش می‌یابد [۷۴].

از کاربردهای دیگر اسیدهای آلی به عنوان لیگاند می‌توان به نقش آنها در بهبود جذب یون‌های فلزی روی منسوجات اشاره کرد. در پژوهشی که در این خصوص انجام شد، تاثیر پیش عمل‌آوری پشم با برخی اسید دی-کربوکسیلیک‌ها نظیر اسید اگزالیک، اسید مالئیک، اسید سوکسینیک و اسید آدیپیک بر ظرفیت جذب یون‌های فلزی مانند مس، آهن، کبالت، نیکل و آلومینیم توسط پشم بررسی شد. نتایج این پژوهش نشان داد که پیش عمل‌آوری پشم با دی‌کربوکسیلیک‌ها باعث بهبود جذب نمک‌های فلزی توسط پشم شده و موجب می‌شوند مقاومت در برابر زردی ناشی از پرتو فرابنفش، شاخص سفیدی، فعالیت ضدباکتری و قابلیت رنگ‌پذیری با حفظ خواص مکانیکی بهبود یابد [۷۵].

در مطالعه دیگری، برای افزایش ظرفیت جذب یون‌های مس در فرایند آبکاری الکترولس[2]، پارچه پنبه‌ای با اسید سیتریک اصلاح شد. گروه‌های عاملی ناشی از اسید سیتریک در سطح پنبه موجب بهبود قابل توجه ظرفیت جذب یون‌های مس شد که در نتیجه آن بازده فرآیند آبکاری الکترولس به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت. به علاوه، این فرآیند تولید مقرون به صرفه، به راحتی قابل کنترل و مناسب برای تولید تجاری و دوست‌دار محیط‌زیست معرفی شد [۷۶].

[1] Gluconic acid
[2] Electroless plating

در مطالعه جالب دیگر، از اسید سیتریک به عنوان عامل اصلاح سطح پارچه پنبه‌ای با هدف بهبود ظرفیت کوئوردیناسیون و اتصال با یون‌های Fe(III) استفاده شد. بدین منظور پارچه پنبه‌ای به روش متداول پد-خشک-پخت با اسید سیتریک اصلاح شد و با یون‌های آهن ترکیب شد. ترکیب حاصله به عنوان کاتالیزور ناهمگن فنتون[3] در رنگبری پساب نساجی تحت نور مرئی مورد استفاده قرار گرفت [۷۷].

۳-۹- سایر کاربردها در حوزه نساجی و صنایع وابسته

در یک پژوهش جالب جاذب دو منظوره دوستدار محیط‌زیست جهت تصفیه پساب های نساجی برای جذب هم‌زمان فلزات و مواد رنگزای کاتیونی از ترکیب EDTA و بتا سیکلودکسترین تهیه شد. در ترکیب تهیه‌شده، قسمت‌های حاوی بتا سیکلودکسترین قادر به جذب مواد رنگزای کاتیونی به واسطه تشکیل کمپلکس دربرگیرندگی بوده و کاتیون‌های فلزی توسط گروه‌های کربوکسیل ETDA جذب می‌گردند [۷۸].

گزارش شده است که از اسیدهای آلی برای صمغ‌گیری الیاف نیز استفاده شده است. در مطالعه‌ای از اسید تارتاریک برای صمغ گیری الیاف ابریشمی استفاده شد. نتایج نشان داد که صمغ‌گیری با اسید تارتاریک علاوه بر افزایش قابلیت رنگرزی، خواصی نظیر جذب آب فتیله‌ای[4]، ترشدن[5] ، نگهداری آب[6] و نفوذپذیری[7] بهبود می‌یابد. دوستدار محیط‌زیست بودن این اسید با توجه به کاهش آلودگی، از مزایای دیگر استفاده از این اسید برای صمغ‌گیری ابریشم می باشد [۷۹].

نتایج پژوهشی که اخیراً انجام شده است نشان می‌دهد که از اسیدپلی‌کربوکسیلیک‌ها در تکمیل هم‌زمان ضدچروک و کندکنندگی شعله کالای سلولزی می‌توان استفاده کرد. از BTCA به همراه هیپوفسفیت سدیم به عنوان کاتالیزور برای تکمیل پارچه پنبه استفاده شد. نتایج نشان داد که BTCA به طور موثری موجب تکمیل هم‌زمان ضدچروک و ضدآتش کالای پنبه‌ای شد. البته انتخاب غلظت و ترکیب نسبی آنها با توجه به مسائل اقتصادی و اثری که این مواد بر خصوصیات فیزیکی کالا دارند، مهم است. بهترین مقدار غلظت BTCA و سدیم هیپوفسفیت جهت حصول تکمیل مناسب کالا ۱۰ درصد به دست آمد. کالای تکمیل شده با این روش دارای ثبات شستشویی مناسبی بود [۸۰].

۴- نتیجه گیری

مرور مقالات مختلف نشان داد که پیشرفت‌های قابل توجهی در استفاده از اسیدهای آلی در زمینه‌های مختلف صنعت نساجی انجام شده است. دلیل آن از یک سو دارا بودن چندین ویژگی به طور هم‌زمان نظیر خاصیت اسیدی، احیاکنندگی، آنتی اکسیدانی، ضدمیکروبی، اتصال‌دهنده

[3] Heterogeneous Fenton catalyst
[4] Wicking
[5] Wettability
[6] Water retention
[7] Permeabihty

عرضی، کی‌لیت شوندگی، لیگاند و غیره و از سوی دیگر عدم سمیت، زیست‌سازگاری، تجدیدپذیری، دوست‌دار محیط‌زیست و ارزان بودن اغلب این مواد است. در کاربردهای اتصال عرضی، تثبیت مواد شیمیایی و نانو و تکمیل ضدچروک منسوجات سلولزی و پروتئینی، BTCA بهترین گزینه می‌باشد که مشکلات زیست‌محیطی، سمیت و بوی بد کالای تکمیل شده با استفاده از مواد شیمیایی و زردی ناشی از کاربرد اسید سیتریک را ندارد. با این وجود هنوز قیمت بالای BTCA نسبت به سایر پلی کربوکسیلیک اسیدها مانعی برای استفاده از این ماده در مقیاس تجاری است. استفاده از اسید پلی کربوکسیلیک‌ها به عنوان دندانه زیستی جایگزین مواد شیمیایی اهمیت بسیار زیادی دارد. دندانه زیستی علاوه بر رفع مشکلات زیست‌محیطی و کاهش آلودگی آب و پساب منجر بهتولید منسوجات سبز و کاهش حساسیت‌زایی ناشی از مصرف مواد شیمیایی توسط انسان می شود. اسید پلی کربوکسیلیک‌ها علاوه بر اینکه جایگزین مناسب برای دندانه‌های متداول فلزی مطرح می‌باشند، در مراحل مختلف دندانه‌دهی با نمک‌های فلزی مختلف به منظور بهبود انحلال نمک‌های فلزی کم محلول در آب از طریق نقش لیگاند موثر در تشکیل کمپلکس محلول در آب، جلوگیری از اکسایش و تخریب پشم در دندانه‌دهی با نمک‌های اکسیدکننده نظیر نمک‌های کرم، حذف کرم (III) واکنش نداده با پشم و بهبود جذب یون‌های فلزی مختلف به نحو موثری استفاده می‌شوند.

جلوگیری از رشد باکتری‌ها، میکروب‌ها و دیگر عوامل بیماری‌زا از دیگر مزیت‌های برخی از اسیدپلی کربوکسیلیک‌ها نظیر اسید سیتریک، اسید سوکسینیک و BTCA است که می‌تواند به تنهایی و یا در ترکیب با سایر مواد مناسب در توسعه محصولات بهداشتی موثر باشد. از دیگر مزیت استفاده از اسید پلی کربوکسیلیک‌ها امکان کاهش تعداد مراحل مورد نیاز برای فراوری منسوجات است. می‌توان با استفاده از اسید سیتریک و مالئیک انیدرید در فرآیند رنگرزی با مواد رنگزای مختلف شیمیایی و طبیعی علاوه بر رنگرزی، به طور همزمان برخی فرآیندهای تکمیلی نظیر تکمیل ضدچروک و تکمیل بهبود ثبات‌های رنگی را انجام داد. از پیوند پلی کربوکسیلیک اسیدها به سطح منسوجات نیز می‌توان در ایجاد و یا تغییر بار سطحی الیاف به منظور ایجاد مکان‌های رنگ‌پذیر با بار منفی یا مثبت برای افزایش جذب مواد رنگزای مختلف شیمیایی و طبیعی استفاده کرد. دیگر کاربردهای موردی اسید پلی کربوکسیلیک‌ها استفاده از آنها برای تهیه جاذب‌های چند منظوره (ترکیب EDTA و سیکلودکسترین) و همچنین صمغ‌گیری ابریشم با اسید تارتاریک می‌باشد. به طور کلی نتایج مطالعات مختلف و روند تحقیقات انجام یافته تاکنون نشان‌دهنده اهمیت و جایگاه استفاده از اسید پلی کربوکسیلیک‌ها در بخش‌های مختلف صنایع نساجی بوده و انتظار می رود در سال‌های آتی تحقیقات فزاینده‌ای در خصوص توسعه کاربرد این مواد توسط محققان مختلف انجام شود.

۵- تقدیر و تشکر

این مقاله مستخرج از بخش اول پایان نامه کارشناسی ارشد فرش (گرایش مواد اولیه و رنگرزی) نویسنده اول می باشد که در سال ۹۵-۹۴ در دانشگاه هنر اسلامی تبریز انجام شده است. بدین وسیله، از تمامی حمایت های مادی و معنوی دانشگاه هنر اسلامی تبریز و موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش تهران در طول انجام این پژوهش صمیمانه تشکر و قدردانی می گردد.

۶- مراجع

۷. س. میرنژاد، س. صفاپور، م. صادقی‌کیاخانی، "مروری بر خواص و کاربرد های رنگ طبیعی قرمزدانه در صنایع مختلف" نشریه علمی-ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۵، ۴۶-۳۳، **۱۳۹۴**.

۸. س، اسحق‌لو گلوگاهی، س. صفاپور، م. صادقی‌کیاخانی، س. ه. سیدسعادتی، " بهینه سازی فرآیند استخراج فراصوت رنگزای طبیعی میوه ولیک" نشریه علمی - پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۹، ۳۲۰-۳۱۳، **۱۳۹۴**.

۹. ل. مهرپرور، س. صفاپور، م. صادقی‌کیاخانی، ک، قرنجیگ، "بهبود رنگ-پذیری خامه پشمی مصرفی در فرش دستباف با مشتق زیست‌سازگار کیتوسان: مطالعه خواص رنگرزی و ثبات رنگی با ماده رنگزای طبیعی اسپرک" نشریه علمی - پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۱۰، ۹۶-۸۹، **۱۳۹۵**.

۱۰. س. دوست‌محمدی، س. صفاپور، م. صادقی‌کیاخانی، "مطالعه خصوصیات رنگی و ثباتی نخ پشمی اصلاح شده با کیتوسان سیانوریک کلراید مورد مصرف در فرش دستباف با ماده رنگزای روناس" نشریه علمی - پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۱۰، ۲۲۴-۲۱۷، **۱۳۹۵**.

1. M. Shahid, Shahid-ul-Islam, F. Mohammad, "Recent advancements in natural dye applications: a review", J Clean Prod. 53, 310-331, **2013.**
2. S-u. Islam, Sh. Mohammad, F. Mohammad, "Perspectives for natural product based agents derived from industrial plants in textile applications-a review", J Clean Prod. **2013.**
3. S-u. Islam, Sh. Mohammad, F. Mohammad, "Green chemistry approaches to develop antimicrobial textiles based on sustainable biopolymers-A review", Ind. Eng. Chem. Res. 52, 5245-5260, **2013.**
4. M. B. Kasiri, S. Safapour, "Natural dyes and antimicrobials for green treatment of textiles", Environ Chem Lett.12, 1-13, **2014.**
5. M. B. Kasiri, S. Safapour, "Exploring and exploiting plants extracts as the natural dyes/antimicrobials in textiles processing", Prog. Color Colorants Coat. 8, 87-114, **2015.**

۶. ح. احمدی، س. صفاپور، "مروری بر روش‌های تکمیل حفاظتی فرابنفش منسوجات طبیعی با استفاده از مواد جاذب فرابنفش" نشریه علمی-ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۵، ۷۴-۶۱، **۱۳۹۴**.

محوری برروی برخی از خواص مکانیکی آن"، مجله علمی پژوهشی علوم و تکنولوژی نساجی، شماره دوم، ۷۸-۵۹، **۱۳۸۹**.

30. A. Nazari, M. Montazer, M. B. Moghadam, "Introducing covalent and ionic cross-linking into cotton through polycarboxylic acids and nano TiO_2", J. text. Inter. 103, 985-996, **2012.**
31. S. Hashemikia, M. Montazer, "Sodium hypophosphite and nano TiO_2 inorganic catalysts along with citric acid on textile producing multi-functional properties", Appl. Catal. 417-418, 200-208, **2012.**
32. A. Nazari, "Treatment of enzymatic wool with Fe_3O_4 nanoparticles and citric acid to enhance mechanical properties using RSM", J. text. Inter. 1572-1583, **2016.**
33. A. Nazari, "Proteases pretreatment on wool to enhance durable antimicrobial and UV protection with nano TiO_2 and polycarboxylic acids using RSM", J TEXT I. 105, 620-630, **2014.**
34. F. Alimohammadi, M. Parvinzadeh Gashti, A. Shamei, "Functional cellulose fibers via polycarboxylic acid/carbon nanotube composite coating", JCTR. 10, 123-132, **2013.**
35. K. H. Hong, "Crosslinking phenolic compounds with cotton fabrics using succinic acid to develop functional clothing materials", Fiber Poly. 17, 705-711, **2016.**
36. B. Martel, M. Weltrowski, D. Ruffin, M. Morcellet, "Polycarboxylic acids as crosslinking agents for grafting cyclodextrins onto cotton and wool fabrics: study of the process parameters", J. Appl. Polym. 83, 1449-1456, **2002.**
37. S. M. Gawish, A. M. Ramadan, S. M. Abo El-Ola, A. A. Abou El-Kheir, "Citric acid used as a cross-linking agent for grafting β-cyclodextrin onto wool fabric", Poly Plast Technol Eng. 48, 701-710, **2002.**
38. D. Katović, S. Flinčec Grgac, S. Bischof-Vukušić, A. Katović, "Formaldehyde free binding system for flame retardant finishing of cotton fabrics", FTEE 90, 94-98, **2012.**
39. M. M. Karim-nejad, A. Nazari, A. Davodi-roknabadi, "Efficient flame retardant of mercerized cotton through cross-linking with citric acid and ZnO nanoparticles optimized by RSM models", J. text. Inter. 106, 1115-1126, **2015.**

۴۰. ع. حاجی‌پور، "کند کنندگی شعله و محافظت در برابر UV پارچه پنبه ای با استفاده از نانو ZnO و اسیدهای پلی کربوکسیلیک"، نساجی امروز، شماره ۱۵۷، ۸۶-۹۲، **۱۳۹۴**.

41. S. H. Hsieh, Z. K. Huang, Z. Z. Huang, Z. S. Tseng, "Antimicrobial and physical properties of woolen fabrics cured with citric acid and chitosan", J. Appl. Poly. Sci.94, 1999-2007, **2004.**
42. M. Montazer, M. Gorbanali Afjeh, "Simultaneous X-linking and antimicrobial finishing of cotton fabric", ", J. Appl. Polym. Sci. 103, 178-185, **2007.**

۴۳. ر. خواجوی، پ. حسن‌خان، ل. ملک نیا، "خواص آنتی باکتریال و ضد چروک پارچه پنبه ای عمل شده با پلی کربوکسیلیک اسیدها، کیتوسان و نانو نقره"، مجله علمی پژوهشی فناوری نساجی، شماره اول، ۸۰-۷۱، **۱۳۹۰**.

44. M. Sadeghi-Kiakhani, M. Arami, K. Gharanjig, "Application of a biopolymer chitosan-poly (propylene) imine dendrimer hybrid as an antimicrobial agent on the wool fabrics", Iran Poly. J. 22, 931-940, **2013.**
45. M. Sadeghi-Kiakhani, S. Safapour, "Eco-friendly dyeing of treated wool fabrics with reactive dyes using chitosanpoly (propylene imine) dendreimer hybrid", Clean Technol Environ. 17, 1019-1027, **2015.**
46. 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.**

11. N. Reddy, Y. Yang, "Citric acid cross-linking of starch films", Food Chem. 118(3), 702-711, **2010.**
12. H. Xu, L. Shen, L. Xu, Y. Yang, "Low-temperature crosslinking of proteins using non-toxic citric acid in neutral aqueous medium: Mechanism and kinetic study", Ind Crops Prod. 74, 234-240, **2015.**
13. D. O. S. Ramirez, R. A. Carletto, C. Tonetti, F. T. Giachet, A. Varesano, C. Vineis, "Wool keratin film plasticized by citric acid for food packaging", Food Packaging Shelf Life. 12, 100-106, **2017.**
14. Q. Yang, X. Wang, I. S. Kang, "Ester crosslinking of cotton fabric by polymeric carboxylic acids and citric acid", ", Text. Res. J. 67, 334-342, **1997.**
15. M. Mohsin, U. Farooq, Z. Ali Raza, M. Ahsan, A. Afzal, A. Nazir, "Performance enhancement of wool fabric with environmentally-friendly bio-cross-linker", Clean Prod. 68, 130-134, **2014.**
16. P. Tang, B. Ji, G. Sun, "Whiteness improvement of citric acid crosslinked cotton fabrics: H_2O_2 bleaching under alkaline condition", Carbohydr Polym. 147, 139-145, **2016.**
17. R. Surina, M. Andrassy, "Effect of preswelling and ultrasound treatment on the properties of flax fibers cross-linked with polycarboxylic acids", Text. Res. J.83, 66-75, **2013.**
18. M. Mohsin, N. Ramzan, S. W. Ahmad, A. Afzal, H. G. Qutab, A. Mehmood, "Development of Environment Friendly Bio Cross-Linker Finishing of Silk Fabric", J NAT FIBERS.12, 276-282, **2015.**
19. Z. A. Raza, A. Siddque, M. Mohsin, "Multi-Performance Enhancement of Knitted Wool Fabric with Citric Acid: An Eco-Compatible Cross-Linker", J NAT FIBERS, 1-10, **2017.**
20. C.Q. Yang, Y. Lu, "In-situ polymerization of maleic acid and itaconic acid and crosslinking of cotton fabric", Text. Res. J. 69, 782-789, **1999.**
21. D. Das, D. B. Datta, P. Bhattacharya, "Concurrent Dyeing and Finishing Of Cotton Fabric with Natural Color and Maleic Anhydride", Int. j. recent res. phys. chem. sci., 1(2), 13-23, **2014.**
22. D. Das, D. B. Datta, P. Bhattacharya, "Simultaneous dyeing and finishing of silk fabric with natural color and itaconic acid", Cloth. Textiles Res. 32, 93-106, **2014.**
23. D. Das, A. Mukherjee, P. Bhattacharya, D. Chakrabarty, "Finishing of silk with EDTA under thermal treatment", J TEXT I. 103, 931-936, **2012.**
24. H. Peng, C. Q. Yang, X. Wang, S. Wang. "The combination of itaconic acid and sodium hypophosphite as a new cross-linking system for cotton", Ind. Eng. Chem. Res. 51, 11301-11311, **2012.**
25. C. C. Chen, C. C. Wang, "Crosslinking of cotton cellulose with succinic acid in the presence of titanium dioxide nano-catalyst under UV irradiation", JSST.40, 31-38. **2006.**
26. L. Karimi, M. Mirjalili, M. E. Yazdanshenas, A. Nazari, "Effect of Nano TiO_2 on Self-cleaning Property of Crosslinking Cotton Fabric with Succinic Acid Under UV Irradiation", J. Photochem. Photobiol. 86, 1030-1037, **2010.**
27. A. Nazari, M. Montazer, A. Rashidi, M. Yazdanshenas, M. B. Moghadam, "Optimization of cotton crosslinking with polycarboxylic acids and nano TiO_2 using central composite design", ", J. Appl. Polym117, 2740-2748, **2010.**
28. A. Nazari, M. Montazer, A. Rashidi, M. Yazdanshenas, M. Anary-Abbasinejad, "Nano TiO_2 photo-catalyst and sodium hypophosphite for cross-linking cotton with poly carboxylic acids under UV and high temperature", Appl. Catal. 371, 10-16, **2009.**

۲۹. ح. کریمی، م. صابری، پ. میری آهنگرانی، "بررسی اثرات جهت تاب نخ و پارامترهای ساختمانی پارچه حلقوی پودی ساده تحت کشش های تک

47. L. Mehrparvar, S. Safapour, M. Sadeghi-Kiakhani, K. Gharanjig, "A cleaner and eco-benign process for wool dyeing with madder, Rubia tinctorum L., root natural dye", IJEST, 13, 2569-2578, **2016.**
48. M. Sadeghi-Kiakhani, S. Safapour, "Salt-free reactive dyeing of the cotton fabric modified with chitosan-poly (propylene imine) dendrimer hybrid", Fiber Polym. 16, 1075-1081, **2015.**
49. M. Sadeghi-Kiakhani, K. Gharanjig, M. Arami, "Grafting of prepared chitosan–poly (propylene) imines dendrimer hybrid as a biopolymer onto cotton and its antimicrobial property", Ind. Eng. Chem. Res. 28, 78-85, **2015.**
50. M. Sadeghi-Kiakhani, S. Safapour, "Improvement of dyeing and antimicrobial properties of nylon fabrics modified using chitosan-poly (propylene imine) dendreimer hybrid", Color. Technol131, 142-148, **2015.**
51. S. Bischof Vukušić, S. Flinčec Grgac, A. Budimir, S. Kalenić, "Cotton textiles modified with citric acid as efficient antibacterial agent for prevention of nosocomil infections", Croat Med J.52, 68-75, **2011.**
52. A. Budimir, S. B. Vukusic, S. G. Flincec, "Study of antimicrobial properties of cotton medical textiles treated with citric acid and dried/cured by microwaves", Cellulose. 19, 289-296, **2012.**
53. M. Orhan, D. Kut, C. Gunesoglu, "Improving the antibacterial activity of cotton fabrics finished with triclosan by the use of 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid and citric acid", J. Appl. Polym. 111, 1344-1352, **2009.**
54. F. Eser, S. Sanal, C. Temiz, F. Yilmaz, A. Onal, "Effect of acid pretreatment on the dyeing performance of walnut (Juglans regia) leaves on wool fibers", Fiber Poly. 16, 1657-1662, **2015.**
55. Y. Dong, J. Wang, P. Liu, "Dyeing and finishing of cotton fabric in a single bath with reactive dyes and citric acid", Color. Technol.117, 262-265, **2001.**
56. S. K. Malik, S. Kumar, "Simultaneous dyeing and finishing of cotton fabric using reactive dyes and citric acid", INDIAN J FIBRE TEXT. 30, 444-450, **2005.**
57. S. Ray Maulik, D. Das, S. C. Bhattacharya, "Concurrent dyeing and finishing of cotton with natural colour and citric acid in the presence of NaH_2PO_4 as catalyst under thermal treatment", J. text. Inter. 102, 491-499, **2011.**
58. D. Das, D. B. Datta, P. Bhattacharya, "Concurrent dyeing and finishing of silk with natural colour and itaconic acid in the presence of potassium sodium tartrate and potassium persulphate as catalysts under thermal treatment", National Workshop and Seminar on "Vegetable dye and its application on textiles", SilpaSadana,VisvaBharati, 2nd–4th December.pp. 107-112, **2011**.
59. D. Das, S. Bakshi, P. Bhattacharya, "Dyeing of EDTA-Modified Cotton With Reactive Dyes", Cloth. Textiles Res. J 34, 196-206, **2016.**
60. M. Tutak, N. Ebru Korkmaz, "Environmentally friendly natural dyeing of organic cotton", J. Nat. Fiber. 9, 51-59, **2012.**
61. M. G. Uddin, "Effects of different mordants on silk fabric dyed with onion outer skin extracts", J. Textile. 2014, 1-8, **2014.**
62. A. Almasian, L. Maleknia, A. Rashidi, "Effect of Zirconium Chloride as a Mordant on Flammability of Dyeing Wool with Madder", OJC. 31, 57-68, **2015.**
63. L. Ammayappan, D. B. B. Shakyawar, "Dyeing of carpet woolen yarn using natural dye from cochineal", J NAT FIBERS. 13, 42-53, **2016.**
64. H. Wang, Z. Tang, W. Zhou, "A method for dyeing cotton fabric with anthocyanin dyes extracted from mulberry (Morus rubra) fruits", Color. Technol. 132, 1-10, **2016.**

۶۵. م. حیاتی،"رنگرزی الیاف با رنگ‌های طبیعی"، تهران: انتشارات علمی کاربردی جهاد دانشگاهی، **۱۳۸۴.**

66. P. Kongkachuichay, A. Shitangkoon, N. Chinwongamorn, "Studies on dyeing of silk yarn with lac dye: effects of mordants and dyeing conditions", Science Asia. 28,161-166, **2002.**
67. F. R. Hartley, "The chemistry of chrome mordanting of wool", Color. Technol. 85, 66-71, **1969.**
68. T. Abou El-Fetouh Ameen, "Dyeing With locally available natural dyes using green mordant", For the master degree in chemistry. Chemistry Department Faculty of Science Zagazig University, Egypt. **2002.**
69. H. Rostamzad, B. Shabanpour, M. Kashaninejad, A. Shabani, "Inhibitory impacts of natural antioxidants (ascorbic and citric acid) and vacuum packaging on lipid oxidation in frozen Persian sturgeon fillets", IRAN J FISH SCI.9, 279-292, **2010.**
70. H. C. A. Van Beek, P. M. Heertjes, "Fading by light of organic dyes on textiles and other materials", Studies in Conservation. 11,123-132, **1966.**
71. K. Yoshizumi, P. Cox Crews, "Characteristics of fading of wool cloth dyed with selected natural dyestuffs on the basis of solar radiant energy", Dyes and Pigments. 58,197-204, **2003.**
72. D. Cristea, G. Vilarem, "Improving light fastness of natural dyes on cotton yarn", Dyes Pigm. 70, 238-245, **2006.**
73. B. J. F. Hudson, "*Food antioxidants*", Elsevier Sicence Publishers LTD, **1990.**
74. R. B. Chavan, J. N. Chakraborty, "Dyeing of cotton with indigo using iron(II) salt complexes", Color. Technol. 117, 88-94, **2001.**
75. A. Bendak, W. M. Raslan, M. Salama, "Treatment of wool with metal salts and their effects on its properties", J. Vat. Fibers, 5, 251-269, **2008.**
76. H. Zhao, Q. Liang, Y. Lu, "Microstructure and properties of copper plating on citric acid modified cotton fabric", Fiber Poly.16, 593-598**, 2015**.
77. B. Li, Y. Dong, L. Li, "Preparation and catalytic performance of Fe (III)-citric acid-modified cotton fiber complex as a novel cellulose fiber-supported heterogeneous photo-Fenton catalyst", Cellulose. 22, 1295-1309, **2015.**
78. F. Zhao, E. Repo, D. Yin, Y. Meng, S. Jafari, M. Sillanpää, "EDTA-cross-linked β-cyclodextrin: an environmentally friendly bifunctional adsorbent for simultaneous adsorption of metals and cationic dyes", Environ. Sci. Technol. ,10570-10580, **2015.**
79. G. Freddi, G. Allera, G. Candiani, "Degumming of silk fabrics with tartaric acid", Color. Technol, 112, 191-195. **1996.**
80. X. Wu, C. Q. Yang, Q. He, "Flame retardant finishing of cotton fleece: part VII. Polycarboxylic acids with different numbers of functional group", Cellulose. 17, 859-870, **2010.**

۸۱. م. رابرت تورنتون، ب. نیلسون، مترجم ع. سیدی اصفهانی، ع. یاوری، ا. میرشکرایی،"شیمی آلی"، نشر علوم دانشگاهی، تهران، جلد دوم، ویرایش ششم، **۱۳۹۰**.

82. *F*. Ullmann, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" Wiley-VCH, 7th Edition, 40 Volume Set, **2011**.
83. N. V. Hue, G. R. Craddock, F. Adams, "Effect of organic acids on aluminum toxicity in subsoils", Soil Science Society of America Journal. 50.1, 28-34, **1986.**
84. K. Crocker, "*Chemistry of Carboxylic Acid*", Research World, Delhi, **2012.**
85. R. Prasad, Y. S. Shivay, "Oxalic acid/oxalates in plants: from self-defence to phytoremediation", Curr. Sci.112,1665-1667, **2017.**
86. T. Facke, R. Subramanian, M. Dvorchak, S. Feng, "Diethylmalonate blocked isocyanate as crosslinkers for low temperature cure powder coatings", In Proceedings of 31th International Waterborene. High-Solids and Powder Coating Symposium. **2004.**

87. G. Zeikus, M. K. Jain, P. Elankovan, "Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products", Appl. Microbiol. Biotechnol. 51, 545-552, **1999.**
88. L. Solieri, P. Giudici, "Vinegars of the World", Springer-Verlag Italia, **2009.**
89. G. T. Blair, J. J. Defraties, "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", (Hydroxy Dicarboxylic Acids), John Wiley & Sons, Inc, **2000.**
90. M. M. Theron, J. F. R. Lues, "*Organic acids and food preservation*", CRC Press:Taylor & Francis Group, **2011.**
91. B. H. Kim, J. Jang, S. W. Ko, "Durable press finish of cotton fabric using malic acid as a crosslinker", Fiber Polym.1,116-121, **2000.**
92. R. L. Shriner, S. G. Ford, L. J. Roll., "Organic Syntheses", ("Itaconic anhydride and itaconic acid" pp 70), **1931.**
93. H. Hajian, W. M. W. Yusoff, "Itaconic acid production by microorganisms: a review", Current Research Journal of Biological Sciences. 7, 37-42, **2015.**
94. C. Sudarkodi, K. Subha, K. Kanimozhi, A. Panneerselvam, "Optimization and production of itaconic acid using Aspergillus flavus", Adv Appl Sci Res.3, 1126-1131, **2012.**
95. C. R. Soccol, L. P. Vandenberghe, C. Rodrigues, A. Pandey, "New perspectives for citric acid production and application", Food Technol Biotech. 44,141-149, **2006.**
96. T. Furia, "EDTA in Foods – A technical review", Food Technology. 18,1874–1882, **1964.**
97. A. A. Kadry, S. I. Fouda, A. M. Shibl, A. A. A. El-Asrar, "Impact of slime dispersants and anti-adhesives on in vitro biofilm formation of Staphylococcus epidermidis on intraocular lenses and on antibiotic activities", J. Antimicrob. Chemother. 63, 480-484, **2009.**
98. R. S. Lanigan, T. A. Yamarik, "Final report on the safety assessment of EDTA, calcium disodium EDTA, diammonium EDTA, dipotassium EDTA, disodium EDTA, TEA-EDTA, tetrasodium EDTA, tripotassium EDTA, trisodium EDTA, HEDTA, and trisodium HEDTA", Int. j. Toxicol. 21, 95-142, **2002.**