در دسترس بصورت الکترونیک @ www.jscw.icrc.ac.ir
نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ، جلد ۱۱، شماره ۲، (۱۴۰۰)۱۶-۱
نوع مقاله: مروری
نشریه ویژه فرش و رنگ
Dor: 20.1001.1.22517278.1400.11.2.1.1

روش‌های بهبود رنگرزی الیاف پشم با مواد رنگزای طبیعی

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

تاریخ دریافت: ۹۹/۱۲/۰۴ تاریخ بازبینی نهایی: ۰۰/۰۱/۳۱ تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۲/۰۱ در دسترس به‌صورت الکترونیک: ۰۰/۰۶/۱۶

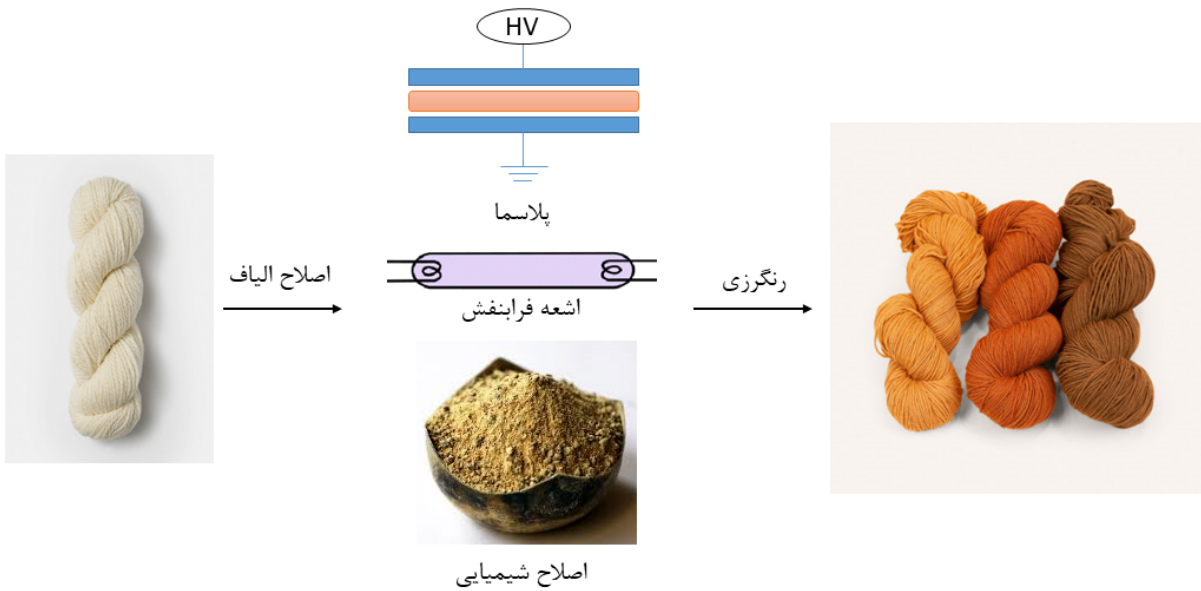
چکیده

امروزه به دلیل مشکلات زیست‌محیطی مربوط به مواد رنگزای مصنوعی، توجه به استفاده از مواد رنگزای طبیعی در رنگرزی منسوجات رو به افزایش نهاده است. مواد رنگزای طبیعی دوست‌دار محیط‌زیست بوده و واجد برخی امتیازات و مشکلات در مقایسه با مواد رنگزای مصنوعی هستند. یکی از مشکلات اصلی در رنگرزی با مواد طبیعی، رمق‌کشی پایین آنها است. برای بهبود رنگرزی با مواد رنگزای طبیعی روش‌های گوناگونی مانند استفاده از دندانه‌های فلزی، دندانه‌های زیستی، نانو رس، کاربرد امواج فراصوت و ریزموج در رنگرزی و یا اصلاح سطح الیاف با پلاسما، پرتو فرابنفش و آنزیم و یا موادی مانند کیتوسان، سیکلودکسترین و دندریمر مورد استفاده قرار گرفته اند. روش‌های فوق باعث بهبود جذب مواد رنگزای طبیعی به الیاف شده و در بیشتر موارد خواص ثباتی رنگرزی حاصله را نیز بهبود می‌بخشند. در این مقاله، انواع روش‌های بکار رفته برای بهبود رنگرزی الیاف پشم با مواد رنگزای طبیعی مختلف مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی

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

چکیده تصویری



*نویسنده مسئول: ahaji@yazd.ac.ir

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

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

Journal of Studies in Color World, Vol. 11, No.2, (2021) 1-16
Type: Review paper
Special issue about color and carpet

Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir

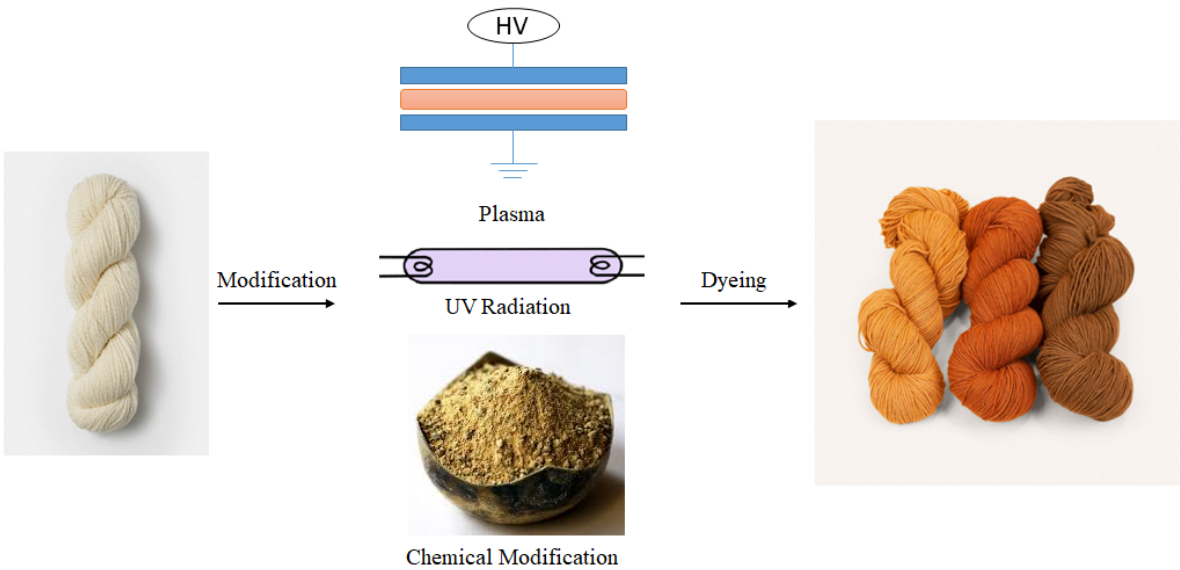
Methods of Improvement of Dyeability of Wool with Natural Dyes

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

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

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

Graphical abstract



Corresponding author: ahaji@yazd.ac.ir

۱- مقدمه

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

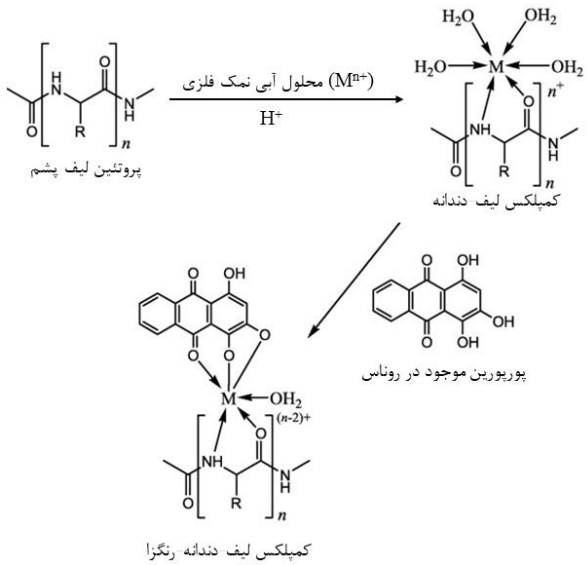
مواد رنگزای طبیعی از قدیم الایام از گیاهان، حشرات، چوب درختان، نرم‌تنان دریایی و یا مواد معدنی طبیعی استخراج می‌شدند. گیاهان زیادی وجود دارند که در آنها مقادیری از مواد رنگی وجود دارد، اما همه آنها مناسب برای استفاده به عنوان ماده رنگزای طبیعی نیستند. یک ماده رنگزای طبیعی مناسب برای رنگرزی باید به سادگی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

متاسفانه در بسیاری از موارد، مواد رنگزای گیاهی فاقد بازده رنگی بالا بوده و به‌علاوه به مقدار کمی جذب الیاف (بخصوص الیاف سلولزی) می‌شوند و برخی از آن‌ها از ثبات شستشویی مناسبی نیز برخوردار نیستند [۳]. در بین الیاف نساجی، مواد رنگزای طبیعی در حال حاضر بیشترین کاربرد را بر روی الیاف پشم دارند. با این‌حال نیاز به روش‌هایی برای افزایش میزان جذب مواد رنگزای طبیعی به الیاف و همچنین بهبود خصوصیات ثباتی کالای رنگرزی شده وجود دارد. برای این منظور، بطور سنتی از دندانه‌های معدنی (نمک‌های فلزاتی مانند کرم، مس، آهن، قلع، آلومینیم و غیره) استفاده می‌شود. این مواد آلوده کننده محیط‌زیست بوده و برخی از آنها مانند کرم و قلع به شدت سمی به حساب می‌آیند [۴]. علاوه بر آن، روش‌های مختلفی از قبیل آماده‌سازی با آنزیم‌ها [۵]، استفاده از امواج فراصوت [۶] و ریزموج [۷]، عملیات قلیایی [۸]، عملیات پلاسما [۴، ۹] و اصلاح شیمیایی بوسیله ترکیبات متنوع طبیعی و مصنوعی [۱۰-۱۲] برای بهبود جذب مواد رنگزای طبیعی به الیاف پشم مورد بررسی قرار گرفته اند. در این مقاله روش‌های گوناگون استفاده شده برای بهبود جذب و ثبات مواد رنگزای طبیعی بر روی الیاف پشم مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- دندانه‌های فلزی

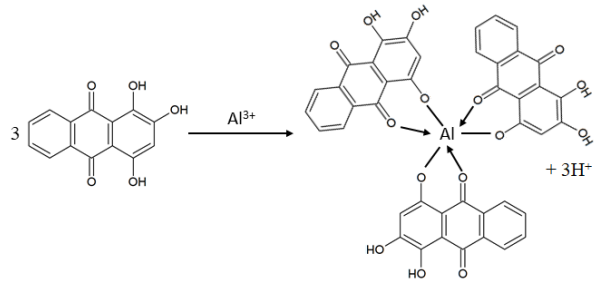
همان‌طور که گفته شد، تمایل بیشتر مواد رنگزای طبیعی به الیاف پشم پایین است و روش‌های متنوعی برای بهبود رمق‌کشی این مواد رنگزا بر روی الیاف پشم مورد بررسی و استفاده قرار گرفته اند. دندانه دادن الیاف پشم با نمک‌های فلزی مختلف مانند زاج سفید (سولفات مضاعف آلومینیم و پتاسیم)، کلرید قلع، سولفات آهن، سولفات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

تحقیقات متعددی در زمینه تاثیر دندانه‌های فلزی متفاوت، بر قدرت، فام و ثبات رنگی الیاف پشم در رنگرزی با مواد رنگزای طبیعی مختلف انجام شده است. یوسف و همکارانش دو ماده رنگزای طبیعی روناس و حنا را بر روی الیاف پشم به کار بردند و تاثیر دندانه کلرید قلع (۱٪ owf) به روش دندانه دادن قبل از رنگرزی) بر قدرت رنگی و ثبات‌های شستشویی و سایشی کالای رنگرزی شده را بررسی کردند.



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

[1] Purpurin



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

نتایج نشان داد که کالای دندانه داده شده با قلع قدرت رنگی بالاتری نسبت به کالای دندانه داده نشده پس از رنگرزی با روناس و حنا حاصل می‌کند. همانطور که شکل ۳ نشان می‌دهد، دندانه قلع تاثیر بیشتری بر روی قدرت رنگی کالای پشمی رنگرزی شده با روناس در مقایسه با حنا داشته است. ثبات‌های شستشویی و سایشی کالای رنگرزی شده با هر دو ماده رنگزای روناس و حنا در اثر دندانه دادن با قلع بهبود یافته و کالای دندانه داده شده با قلع و رنگرزی شده با حنا خاصیت ضدقارچ نیز از خود نشان داده است [۱۳].

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

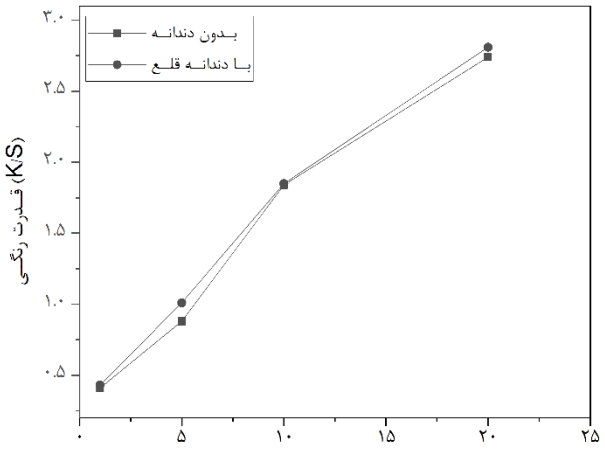
دندانه داده نشده < مس-آلومینیم < آهن-مس < آهن-آلومینیم

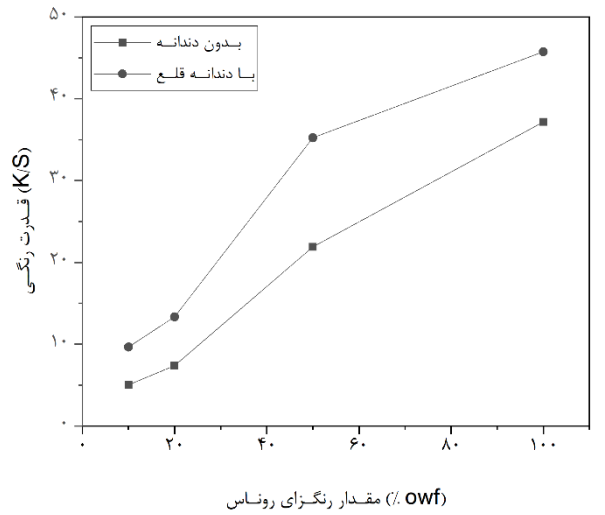
جیانگ و همکارانش از مواد رنگزای پلی‌فنلی و فلاونوئیدی موجود در ساقه گیاه Caulis spatholobi برای رنگرزی الیاف پشم استفاده کرده و تاثیر دندانه‌های آهن، مس، روی و آلومینیم بر قدرت رنگی را بررسی کرده‌اند.

[1] Cinnamomum camphora

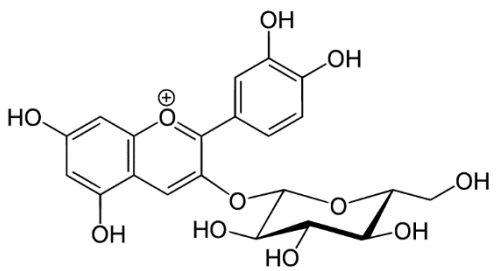
تتایج نشان داد که به جز دندانه آلومینیم، استفاده از سایر دندانه‌ها منجر به افزایش قدرت رنگی نمونه رنگرزی شده در مقایسه با نمونه فاقد دندانه شده‌اند و ترتیب قدرت رنگی بصورت زیر گزارش گردید.

سولفات آلومینیم< بدون‌دندانه < سولفات روی< سولفات آهن< سولفات مس





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



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

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

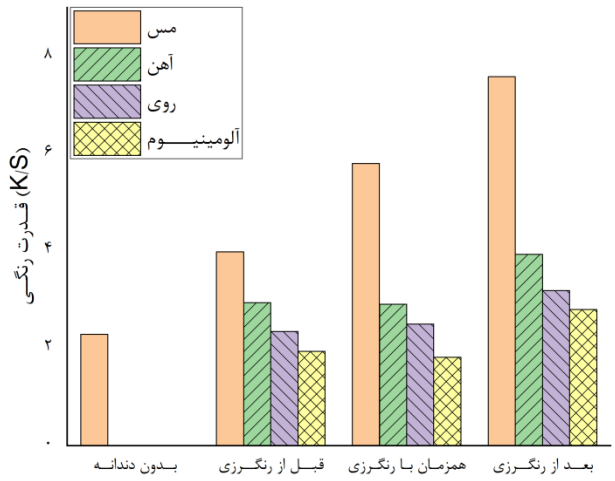
۳- دندانه‌های زیستی

از آنجا که دندانه‌های فلزی اکثرا با مشکلات آلودگی محیط‌زیست همراه هستند، استفاده از دندانه‌های آلی (زیستی[1]) که از منابع گیاهی حاوی تانن بدست می‌آیند یک راهکار مناسب به نظر می‌رسد. تانن‌ها ترکیبات پلی فنلی هستند و می‌توانند هم با ملکول‌های ماده رنگزا و هم با کراتین الیاف پشم پیوند هیدروژنی برقرار کنند و منجر بهبود جذب ماده رنگزا به لیف شوند. تانن‌ها ترکیبات پلی فنلی با وزن ملکولی مابین ۵۰۰ Da تا ۳۰۰ هستند و در برخی قسمت‌های بعضی گیاهان نیز وجود دارند. تانیک اسید یک جامد بیرنگ تا زرد کم‌رنگ است. از لحاظ شیمیایی، تانن‌ها به دو نوع قابل آبکافت[2] (مانند پلی استرهای اسید گالیک و اسید هگزاهیدروکسی دیفنیک[3] شامل گالوتانن‌ها[4] و الاجی تانن‌ها[5]) و متراکم[6] (یا پروآنتوسیانیدین‌ها[7]) تقسیم می‌شوند [۲۸]. شکل ۶ ساختار شیمیایی دو تانن قابل آبکافت (اسید گالیک[8] و اسید الاجیک[9]) و دو تانن تانن متراکم (کاتچین[10] و اپی کاتچین[11]) را نشان می‌دهد. تانن‌های قابل آبکافت، به سادگی به ملکول‌های کوچک‌تر تجزیه می‌شوند.

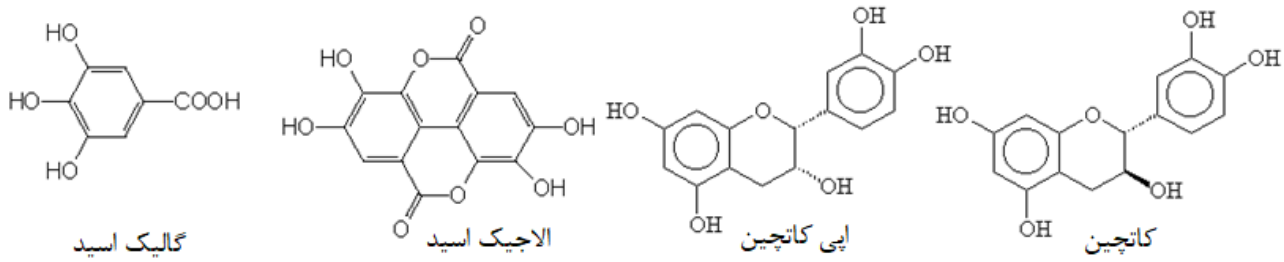
جهانگیری و همکارانش از سماق، برگ اکالیپتوس، هلیله سیاه، میوه بلوط و پوست انار به عنوان دندانه طبیعی بر روی الیاف پشم استفاده کرده و تاثیر هریک را بر قدرت رنگی کالای رنگرزی شده با روناس مقایسه کرده اند. نتایج نشان داده است که دندانه دادن با owf ۱۰٪ سماق و برگ اکالیپتوس و owf ۵٪ هلیله سیاه، میوه بلوط و پوست انار قدرت رنگی مشابه نمونه دندانه داده شده با owf ۳٪ زاج سفید ایجاد می‌کند و تفاوت معناداری نیز از لحاظ خواص ثباتی بین نمونه‌ها مشاهده نشده است [۲۹].

[1] Biomordants
[2] Hydrolysable tannins

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



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



شکل ۶- ساختار شیمیایی برخی تانن‌های قابل هیدرولیز و متراکم [۱].

حسین نژاد و همکارانش از مخلوط هلیله زرد و سیاه به عنوان دندانه سبز برای رنگرزی پشم با روناس استفاده کرده و نشان دادند که بالاترین قدرت رنگی با استفاده از owf ۴٪ هلیله زرد و owf ۶٪ هلیله سیاه در مرحله دندانه‌دادن و owf ۴۰٪ روناس در مرحله رنگرزی حاصل شده است [۳۰]. همچنین استفاده از میوه بلوط به عنوان دندانه زیستی بر روی الیاف پشم، قدرت رنگی و درجات ثباتی را در رنگرزی با روناس و اسپرک بهبود داده است [۳۱]. محققان دیگری نیز از گیاهان مختلف حاوی تانن به عنوان دندانه برای بهبود رنگ‌پذیری الیاف پشم با مواد رنگزای طبیعی متفاوت استفاده کرده اند [۳۴-۳۲]. شکل ۷ نحوه اتصال مابین دندانه تاننی حاصل از پوست تمرهندی و ماده رنگزای آنتوسیانینی استخراج شده از گل درخت کاپوک را نشان می‌دهد [۳۵].

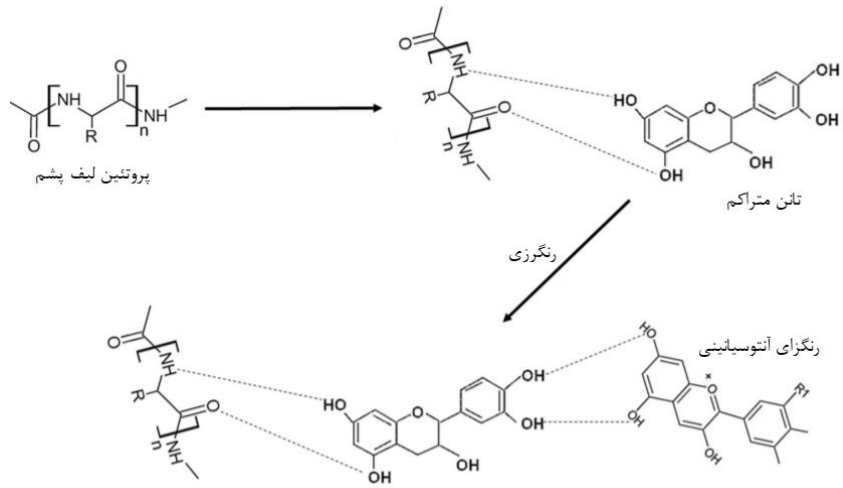
۴- استفاده از آنزیم‌ها

آنزیم‌ها پروتئین‌های تخصص یافته ای هستند که هریک می‌توانند بر روی بستر خاص خود فعالیت کنند. آنزیم‌های پروتئین کافت[1]، می‌توانند به الیاف پشم حمله کرده و ساختار آنرا تغییر دهند. شدت تغییرات به فعالیت آنزیم بستگی دارد که خود نیز تابعی از شرایط عملیات است. از آنجا که آنزیم عمدتا به اپی‌کوتیکل الیاف پشم حمله می‌کند، لذا عملیات آنزیمی‌می‌تواند واکنش‌پذیری و خصوصیات رنگرزی لیف پشم را تحت تاثیر قرار دهد. تحقیقات مختلف ثابت کرده است که استفاده از آنزیم پروتئاز بر روی پشم خواص رنگ‌پذیری آن‌را بهبود می‌بخشد [۳۶]. در تحقیقی که توسط پروین زاده انجام شده، آنزیم پروتئاز باعث بهبود جذب آب الیاف پشم شده و میزان جذب ماده رنگزای روناس به این لیف نیز افزایش یافته است. ضمن اینکه این عملیات تغییر خاصی در خواص ثباتی کالای رنگرزی شده ایجاد نکرده است. این افزایش، به اثر تخریبی پروتئاز بر روی فلس‌های سطحی پشم و در نتیجه افزایش نفوذ ماده رنگزا به داخل لیف مربوط است [۳۷]. آماده سازی الیاف پشم توسط تریپسین (یک آنزیم پروتئین کافت[2])، جذب مواد رنگزای زعفران و زردچوبه بر روی این لیف را بهبود بخشیده است [۳۸]. آنزیم‌های ترانس‌گلوتامیناز و پروتئاز[3] توانسته اند رنگرزی الیاف پشم با ماده رنگزای حاصل از چوب ساپان را نیز بهبود بخشند. در این مورد، ثبات شستشویی کالاهای عمل شده با آنزیم تغییر خاصی نشان نداده در حالی‌که ثبات سایش (در حالت مرطوب) نمونه عمل شده با پروتئاز، کاهش اندکی نشان داده است [۳۹]. استفاده از آنزیم پانکراتین[4] (حاوی آنزیم‌های تریپسین، آمیلاز، لیپاز، ریبونوکلئاز و پروتئاز[5]) بر روی الیاف پشم، قدرت رنگی آن را در رنگرزی با پوست انار و گیاه خون ریشه[6] بهبود قابل‌توجهی داده است [۴۰].

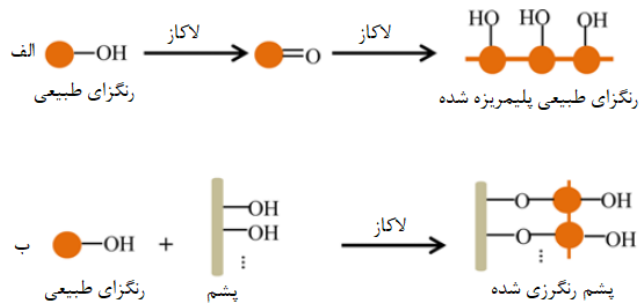
لاکازها نوعی از آنزیم‌های متعلق به خانواده مولتی-کاپر اکسیدازها[7] هستند که از منابع مختلفی مانند قارچ‌ها، گیاهان، باکتری‌ها، گل‌سنگ‌ها و جانوران به دست می‌آیند. آنزیم لاکاز می‌تواند ترکیبات پلی‌فنلی کوچک را پلیمری نموده و ملکول‌های رنگی و بزرگتر ایجاد نماید. به عنوان مثال، در تحقیقی از آنزیم لاکاز به همراه گال درخت بلوط چینی بر روی الیاف پشم استفاده شده که منجر به بهبود قدرت رنگی کالای پشمی‌شده است [۴۱]. همانطور که در شکل ۸ به صورت طرح واره نشان داده شده، ابتدا گروه هیدروکسل ترکیبات فنلی حاوی گروه‌های ارتو یا پارا دی هیدروکسی از طریق یک سازوکار رادیکالی، به ترکیب واسطه کینون تبدیل شده و در ادامه این ترکیبات می‌توانند، تحت تاثیر لاکاز و اکسیژن محلول در آب به یکدیگر متصل شده و ملکول‌های رنگی بزرگ‌تری را تشکیل دهند و یا با سازوکار افزایش نوکلئوفیلی به گروه‌های آمین، هیدروکسیل و یا تیول آزاد لیف پشم الیاف پشم پیوند برقرار نمایند [۴۴-۴۱].

[1] Proteolytic enzymes

[2] Proteolytic
[3] Protease and transglutaminase
[4] Pancreatin Enzyme
[5] Trypsin, amylase, lipase, ribonuclease, and protease
[6] Bloodroot
[7] Multi-copper oxidases



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



شکل ۸- طرح واره مراحل اتصال ملکول‌های ماده رنگزای پلی فنلی و الیاف پشم در حضور لاکاز [۴۱].

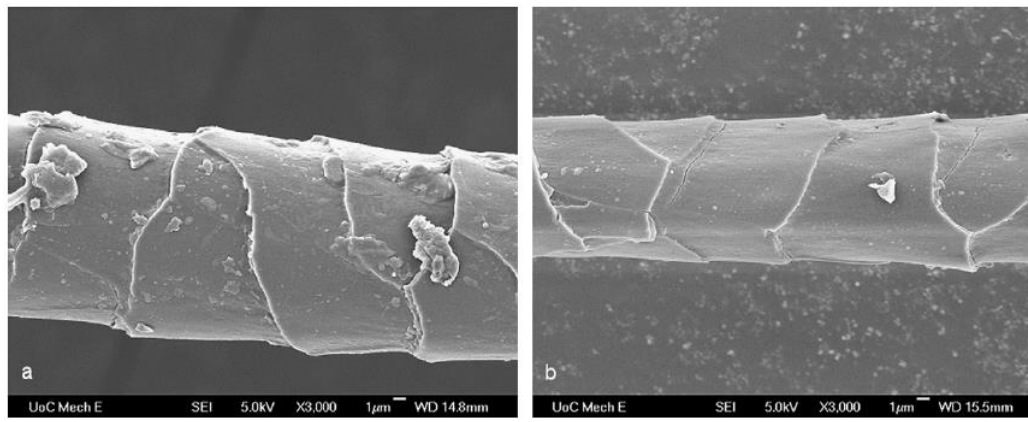
نصیری و همکارانش نشان دادند که با استفاده از لاکاز، وزن ملکولی ماده رنگزای طبیعی حاصل از اسپرک افزایش یافته و عمق رنگی کالای پشمی رنگرزی‌شده با آن افزایش یافته و درصد تثبیت و ثبات رنگی نیز بهبود یافته است [۴۲].

۵- استفاده از امواج فراصوت[1] و ریزموج[2]

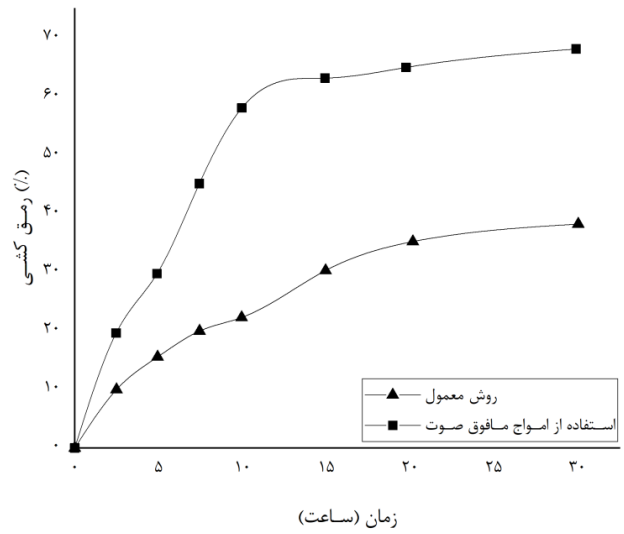
محدوده فرکانس شنوایی گوش انسان از ۱۶ Hz تا ۱۶ kHz است و امواج با فرکانس مابین ۲۰ kHz تا ۵۰۰ MHz که برای انسان غیر قابل شنیدن هستند، فراصوت نامیده می‌شوند. فراصوت از لحاظ فیزیکی صدایی است که از طریق ارتعاش مکانیکی محیط الاستیک تولید می‌شود. مولدهای رایج فراصوت، امواجی در محدوده ۲۰-۴۰ kHz تولید می‌کنند. در بسیاری از فرآیندهای نساجی، از حرارت یا برخی مواد شیمیایی برای افزایش سرعت و بازده فرآیند استفاده می‌شود. امواج فراصوت می‌توانند به کاهش زمان فرآیند، مصرف انرژی و مصرف مواد کمکی و بهبود کیفیت محصول کمک کنند. این امواج دارای فرکانس بالا، در برخورد با محیط آبی حباب‌ها و حفره‌های بسیار ریزی[3] در آن ایجاد می‌کنند که در اثر ترکیدن این حباب‌ها، شوک‌های موجی[4] بسیار ریز و قوی در مایع ایجاد می‌شود. امواج فراصوت می‌توانند باعث گرمایش موضعی، افزایش تورم الیاف در آب، کاهش دمای انتقال شیشه‌ای، بهبود جذب و نفوذ مواد رنگزا از فاز آبی به فاز الیاف، شکستن میسل‌ها و تجمعات مواد رنگزا و توزیع یکنواخت ملکول‌های ماده رنگزا در حمام رنگرزی شوند.

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

[1] Ultrasound
[2] Microwave
[3] Microscopic bubbles, or cavitations
[4] Shock waves



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



شکل ۱۰- تاثیر امواج فراصوت بر رمق‌کشی ماده رنگزای Malus sikkimensis برروی الیاف پشم [۴۸].

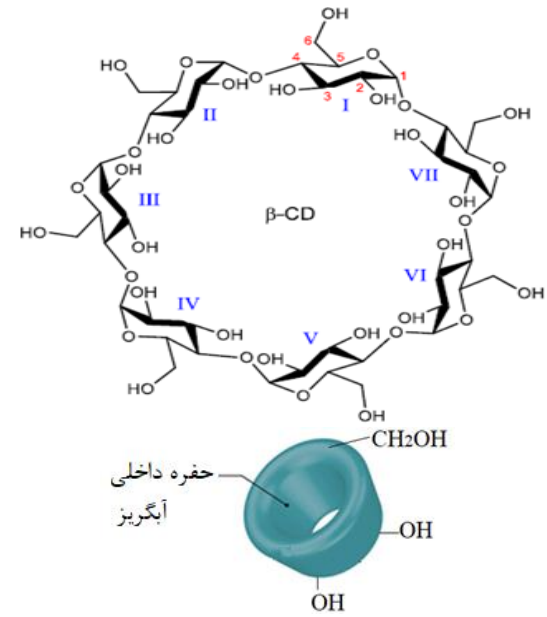
تابش ریزموج (۳۰۰ MHz تا ۳۰۰ GHz) یکی از فناوری‌های قدرتمند برای حرارت دهی غیرتماسی به حساب می‌آید. معمولا دستگاه‌های ریزموج آزمایشگاهی و خانگی از فرکانس ۲۴۵۰ MHz استفاده می‌کنند. انرژی این امواج در حدی نیست که بتوانند بر ساختار ملکولی یا آرایش الکترونی مواد اثر بگذارند. هنگامی‌که مواد در معرض تابش ریزموج قرار می‌گیرند ممکن است سه حالت اتفاق بیفتد. برخی مواد آنرا انعکاس می‌دهند، برخی عبور می‌دهند و برخی آنرا جذب می‌کنند. تابش ریزموج امواج الکترومغناطیس هستند که از دو میدان نوسانی عمود برهم (میدان الکتریکی و میدان مغناطیسی) تشکیل شده اند. در این روش، حرارت از طریق ارتعاش و چرخش دوقطبی‌های دایمی مولکولی در میدان الکترومغناطیسی ایجاد می‌شود. وقتی یک مولکول قطبی در یک میدان الکتریکی قرار می‌گیرد، تمایل دارد که در جهت میدان سمت‌گیری کند. حالا اگر این میدان به صورت موج باشد، دائماً جهت مولکول عوض می‌شود. اصطکاک ما بین مولکول‌ها در اثر این تغییر جهت‌های سریع و پرتکرار، باعث ایجاد حرارت در ماده می‌شود. حرارت‌دهی به وسیله ریزموج در مقایسه با روش معمول حرارت دهی، سریع، موثر و یکنواخت است، زیرا انرژی ریزموج به سهولت به تمام ذرات ماده نفوذ کرده و حرارت‌دهی به‌صورت فوری و یکنواخت انجام می‌شود.

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

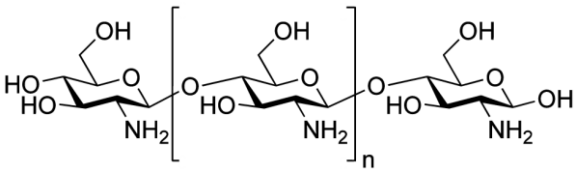
۶- اتصال بتا سیکلودکسترین[3]، کیتوسان[4] و دندریمر[5] به الیاف

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

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



شکل ۱۱- ساختار شیمیایی آلفا سیکلودکسترین [۵۷].



شکل ۱۲- ساختار شیمیایی کیتوسان [۵۹].

کیتوسان از خود خاصیت ضدباکتری نشان می‌دهد و اتصال آن به منسوجات، به آنها نیز خاصیت ضدباکتری می‌بخشد [۵۹]. در تحقیقی که توسط حاجی و همکارانش انجام شده، بتا سیکلودکسترین به الیاف پشم متصل شده و کالای اصلاح شده توسط ماده رنگزای بربرین استخراج شده از ریشه زرشک رنگرزی شده است. نتایج نشان داده که الیاف اصلاح شده با بتاسیکلودکسترین در مقایسه با الیاف خام مقدار بیشتری ماده رنگزا جذب کرده است. کالای رنگرزی شده با این ماده رنگزا خاصیت ضدباکتری نیز نشان داده است [۵۷]. اتصال کیتوسان به الیاف پشم می‌تواند رنگ‌پذیری آن با مواد رنگزای طبیعی آنیونیک را به طور قابل‌ملاحظه‌ای بهبود بخشد و نیاز به دندانه‌های فلزی را به حداقل برساند. حاجی و همکارانش کیتوسان را بر روی پارچه پشمی آماده‌سازی شده با پلاسمای اکسیژن به روش آغشته کردن-خشک کردن به کار برده و با مواد رنگزای غوزه پنبه، قرمزدانه و گلرنگ، رنگرزی نمودند. نتایج نشان داد که اصلاح الیاف پشم با کیتوسان، تاثیر قابل‌ملاحظه ای بر جذب هر سه ماده رنگزای مذکور بر روی الیاف پشم دارد [۶۲-۶۰]. در تحقیق دیگری توسط حاجی نشان داده شد که استفاده از پلاسما و کیتوسان، جذب مواد رنگزای طبیعی پوست گردو و اسپرک را نیز بر روی پارچه پشمی بهبود می‌بخشد. گروه‌های آمین کیتوسان متصل شده به الیاف پشم، در محیط اسیدی پروتونه شده و دارای بار مثبت می‌شوند. این مکان‌های کاتیونی، محل‌های جذب جدیدی را برای جذب مواد رنگزای حاوی گروه‌های OH و COOH فراهم می‌نمایند [۶۳]. گروهی دیگر از محققان نیز الیاف پشم را با کیتوسان پوشش داده و خاصیت ضدباکتری و جذب ماده رنگزای حنا را بر روی آن بهبود داده‌اند [۱۲]. اصلاح پشم با کیتوسان رنگ‌پذیری آن با چای را نیز بهبود داده است [۶۴]. صادقی و همکارانش نیز کیتوسان اصلاح شده با کلرید سیانور و دندریمر پلی پروپیلن ایمین[1] را به الیاف پشم اتصال داده و نشان دادند که خاصیت ضدباکتری و رنگ‌پذیری الیاف پشم با قرمزدانه بهبود پیدا کرده است [۶۵، ۶۶]. اتصال دندریمر پلی پروپیلن ایمین به الیاف پشم فعال شده با پلاسمای اکسیژن، جذب ماده رنگزای قرمزدانه را به این الیاف به طور قابل‌ملاحظه‌ای افزایش داده است. تعداد زیاد گروه‌های آمین موجود در ملکول دندریمر و پروتونه‌شدن این گروه‌ها در محیط اسیدی، منجر به جذب بیشتر ماده رنگزای آنیونی اسید کارمینیک موجود در قرمزدانه به الیاف پشم پیوند زده شده با این ماده در مقایسه با الیاف پشم معمولی می‌شود [۶۷].

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

ماده خام ضروری برای تهیه نانو رس (کلی)، مونتموریلونیت[3] نام دارد، که که یک ماده معدنی به حساب می‌آید. البته انواع دیگر کلی[4] نیز مانند بنتونیت[5] وجود دارد که برای مطالعه بیشتر و دقیق‌تر می‌توان به منابع رجوع نمود [۶۸]. اصولا از نانورس برای جداسازی مواد رنگزا از محیط آبی استفاده می‌شده است [۶۹]، اما تحقیقات نشان داده است درصورتی‌که الیاف پشم در ابتدا توسط نانو رس (به عنوان یک ماده دوستدار محیط‌زیست) آماده‌سازی شود، این ماده نقشی شبیه به نقش دندانه ایفا نموده و باعث افزایش جذب ماده رنگزای طبیعی روناس به الیاف پشم (به میزان ۵ تا ۱۵ درصد) می‌شود. البته استفاده از این ماده تاثیر منفی بر استحکام و ثبات شستشویی داشته است که نیاز به تحقیقات بیشتر برای بهینه‌سازی فرآیند را ایجاب می‌کند [۱۱]. بارانی، از بنتونیت اصلاح شده با چند نوع ماده سطح فعال بر روی الیاف پشم استفاده نمود و نشان داد که بنتونیت اصلاح شده با پلی اتیلن گلیکول بیشترین بهبود را در جذب ماده رنگزای طبیعی روناس بر روی الیاف پشم ایجاد نموده است [۷۰].

۸- استفاده از تابش فرابنفش و پرتو گاما

تابش فرابنفش[6] شامل امواجی با طول موج در محدوده ۴۰۰-۱۰۰ nm می‌باشد که معمولا به سه محدوده کوچک‌تر UV-A (۴۰۰-۳۱۵ nm)، UV-B (۳۱۵-۲۸۰ nm) و UV-C (۲۸۰-۱۰۰ nm) تقسیم می‌شود. امواج با طول موج پایین‌تر (فرکانس بالاتر) دارای انرژی بیشتری هستند، بنابراین در بین انواع تابش فرابنفش، بالاترین انرژی مربوط به UV-C و

[1] Polypropylene imine dendrimer (PPI)
[2] Nano Clay
[3] Montmorillonite
[4] Clay
[5] Bentonite
[6] Ultraviolet (UV)

کمترین انرژی مربوط به UV-A می‌باشد. پرتو گاما[1] نیز امواج با طول موج بسیار پایین (کمتر از ۱۰ پیکومتر[2]) و انرژی بسیار بالا هستند و از واکنش‌های هسته ای تولید می‌شوند. یکی از منابع مهم تولید اشعه گاما ایزوتوپ کبالت ۶۰ می‌باشد. این پرتو در پزشکی در درمان سرطان کاربرد دارد. شکل ۱۳ محدوده طیف الکترومغناطیس و انواع تابش فرابنفش را نشان می‌دهد. تابش‌های فرابنفش و گاما می‌توانند بر روی الیاف و مواد رنگزای طبیعی تاثیر گذاشته و با ایجاد تغییرات شیمیایی در آنها، خواص رنگرزی آن را نیز تغییر دهند. قرار دادن کالای پشمی در معرض امواج فرابنفش برای مدت کوتاه منجر به اکسیدشدن سطحی الیاف موجود بر روی کالای مورد نظر شده و مقدار گروه‌های SO_3^- بر روی سطح الیاف افزایش می‌یابد. از آنجا که امواج فرابنفش نمی‌توانند به داخل نخ نفوذ کنند، الیافی که در لایه‌های داخلی نخ قرار گرفته اند، بدون تغییر باقی مانده و تاثیر قابل‌توجهی بر خواص مکانیکی کالا مشاهده نمی‌شود. این مسئله، تابش فرابنفش را به عنوان یک روش محدود به سطح[3] مطرح کرده و می‌توان از آن بر روی کالای پشمی در عملیاتی مانند حذف پرزهای سطحی و بهبود رنگ‌پذیری استفاده کرد. پرتو گاما به اندازه تابش فرابنفش محدود به سطح نیست و قرارگرفتن کالای نساجی در معرض میزان زیاد این پرتو منجر به تخریب ساختار پلیمری و کاهش استحکام خواهد شد. اما از این تابش با شدت کنترل شده، در فرآیندهایی مانند تکمیل ضدجمع‌شدگی، تثبیت ابعادی و بهبود رنگ‌پذیری کالای پشمی استفاده شده است [۷۱].

صادقی و همکارانش نخ پشمی را تحت تابش فرابنفش با طول موج‌های ۲۵۴ nm (UV-C) و ۳۱۲ nm (UV-B) قرار داده و تاثیر آن بر جذب ماده رنگزای قرمزدانه را مورد بررسی قرار دادند. قرار دادن نخ پشمی در معرض تابش UV-B تا ۶۰ ساعت تاثیر چندانی بر جذب ماده رنگزا نداشته و افزایش زمان تابش به ۱۲۰ ساعت، قدرت رنگی کالای رنگرزی شده با قرمزدانه را به میزان ۲۰٪ افزایش داد. در مورد تابش UV-C، با افزایش زمان تابش از ۳ ساعت تا ۷۲ ساعت، بطور آهسته قدرت رنگی کالای رنگرزی شده افزایش نشان داد. کالاهای پشمی‌که در معرض تابش فرابنفش قرار گرفته اند، در مقایسه با کالای تابش داده نشده خواص ثبات رنگ بالاتری نشان دادند. استحکام نخ پشمی در اثر قرارگرفتن در معرض تابش UV-B تا ۱۲۰ ساعت کاهش نیافته و حتی افزایش اندکی نیز نشان داد. در مورد تابش UV-C، زمان‌های تابش کمتر از ۱۵ ساعت باعث افزایش اندک استحکام و زمان‌های بیشتر از آن منجر به کاهش استحکام شدند. تابش فرابنفش مقدار گروه‌های OH، COOH و NH_2 را بر روی الیاف پشم افزایش داده و بهبود قطبیت سطحی منجر به افزایش استحکام نخ پشمی شد. علت کاهش استحکام در اثر تابش UV-C به مدت طولانی را می‌توان به انرژی بیشتر این نوع تابش مربوط دانست. با استفاده از آماده‌سازی الیاف پشم به وسیله تابش فرابنفش می‌توان رنگرزی پشم را در دمای پایین‌تر و زمان کوتاه‌تر انجام داد [۷۳].

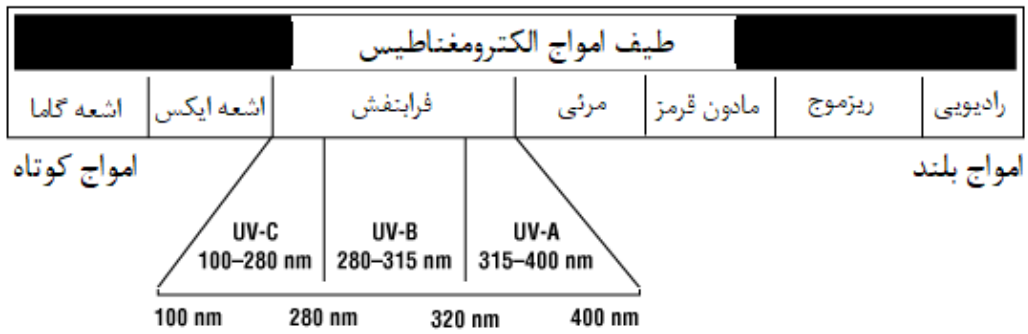
آماده سازی پارچه پشمی با پرتو گاما (۴۰ kGy، ۲۵، ۱۰) باعث بهبود قدرت رنگی کالای رنگرزی شده با ماده رنگزای طبیعی حاصل از پوست انار شده است. در این تحقیق ساختار شیمیایی، خواص ثباتی و مکانیکی کالا تغییر محسوسی نشان نداده و ریخت سطحی الیاف تغییز جزئی نشان داده است [۷۴]. تحقیق دیگری نشان داده که تابش پرتو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

۹- استفاده از فناوری پلاسما

فناوری پلاسما، روشی نوین برای اصلاح خواص سطحی بسیاری از مواد از جمله منسوجات است. در تعریف علمی، پلاسما حالتی از ماده است که در اثر اعمال انرژی کافی (با یکی از روش‌های حرارتی[4]، فشرده‌سازی آدیاباتیک[5]، پرتو دارای انرژی بالا[6] یا میدان الکتریکی[7]) بر یک گاز خنثی خنثی تشکیل می‌شود و می‌توان آنرا به عنوان حالت چهارم ماده در نظر گرفت. هنگامی‌که الکترون‌ها یا فوتون‌های دارای انرژی کافی به ملکول‌های گاز برخورد می‌کنند، پلاسما که مخلوطی شامل الکترون‌های آزاد، نوترون‌ها، یون‌های مثبت، اتم‌ها یا مولکول‌های خنثی، فوتون‌ها، رادیکال‌های آزاد و ملکول‌های تهییج شده است بوجود می‌آید.

[1] Gamma (□) rays
[2] Picometer (pm)
[3] Surface-specific

[4] Thermal Energy
[5] Adiabatic compression
[6] Energetic beams
[7] Electric field



شکل ۱۳- طیف امواج الکترومغناطیس [۷۲].

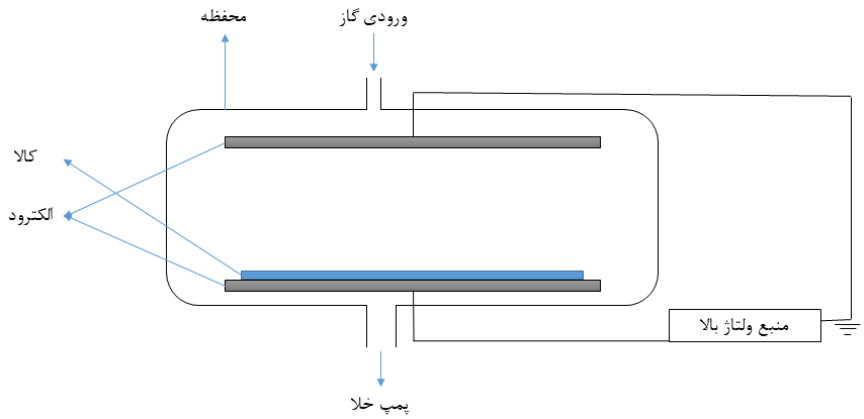
پلاسما به دو نوع داغ و سرد وجود دارد. در نوع داغ، دما در محدوده ۱۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ درجه کلوین است و قاعدتا کاربردی در صنعت نساجی نخواهد داشت [۷۸-۷۶]. دستگاه‌های تولید کننده پلاسما از لحاظ فشار کاری به دو نوع فشار اتمسفریک و فشار پایین تقسیم می‌شوند. در نوع فشار پایین یکنواختی فرآیند بالاتر بوده و می‌توان کالاهایی با هر اندازه و شکل را تحت فرآیند پلاسما قرار داد. پلاسمای اتمسفری از لحاظ طراحی به چندین نوع تقسیم می‌شود که مزیت همه آنها عدم استفاده از پمپ‌های خلا و هزینه کمتر دستگاه است. در شکل ۱۴ قسمت‌های مختلف یک دستگاه پلاسمای فشار پایین به‌صورت طرحواره نشان داده شده است. اطلاعات بیشتر در مورد انواع پلاسما و خصوصیات هر یک در منابع قابل دسترسی است [۷۹].

بسیاری از خصوصیاتی که در نساجی نقش مهمی ایفا می کنند از قبیل: قابلیت تر شدن، خاصیت ضدآب، جذب رنگ، زیردست، چسبندگی، خاصیت عدم ایجاد الکتریسیته ساکن و ضریب اصطکاک را با استفاده از پلاسما می‌توان تغییر داد. این عملیات بدون استفاده از آب زیاد، مواد شیمیایی و سطح فعال قابل انجام است. به عبارت دیگر یک فرآیند خشک است که باعث صرفه‌جویی در انرژی و کاهش آلودگی محیط‌زیست می‌شود. برای تغییر خصوصیات سطحی الیاف به کمک فرآیند مرطوب، روش‌های گوناگونی وجود دارد و اکنون سیستم‌های خشک نظیر پلاسما جایگزین آنها شده است. تحقیقات بسیاری در زمینه بررسی تاثیر عملیات پلاسما بر روی خواص فیزیکی، شیمیایی و کاربردی الیاف پشم انجام شده است. در واقع عملیات پلاسما می‌تواند بسته به نوع گاز مصرفی، توان، زمان و سایر شرایط عملیات تاثیرات متفاوتی را بر روی الیاف به جا بگذارد. این عملیات می‌تواند لایه آب‌گریز سطح الیاف پشم را از بین برده و سطح الیاف پشم را آب‌دوست نماید. همچنین با توجه به تخریب فلس‌های سطحی و افزایش زبری سطحی، الیاف پشم نفوذپذیری بیشتری پیدا کرده و به راحتی ملکول‌های ماده رنگزا می‌توانند به داخل آن نفوذ کنند [۴، ۸۰، ۸۱]. شکل ۱۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی الیاف پشم خام و عمل شده با پلاسمای گازهای اکسیژن، آرگون و مخلوط آنها را نشان می‌دهد. در این تصویر به خوبی کنده‌کاری[1] فلس‌های سطحی الیاف پشم در اثر عملیات پلاسما، قابل رویت است [۴].

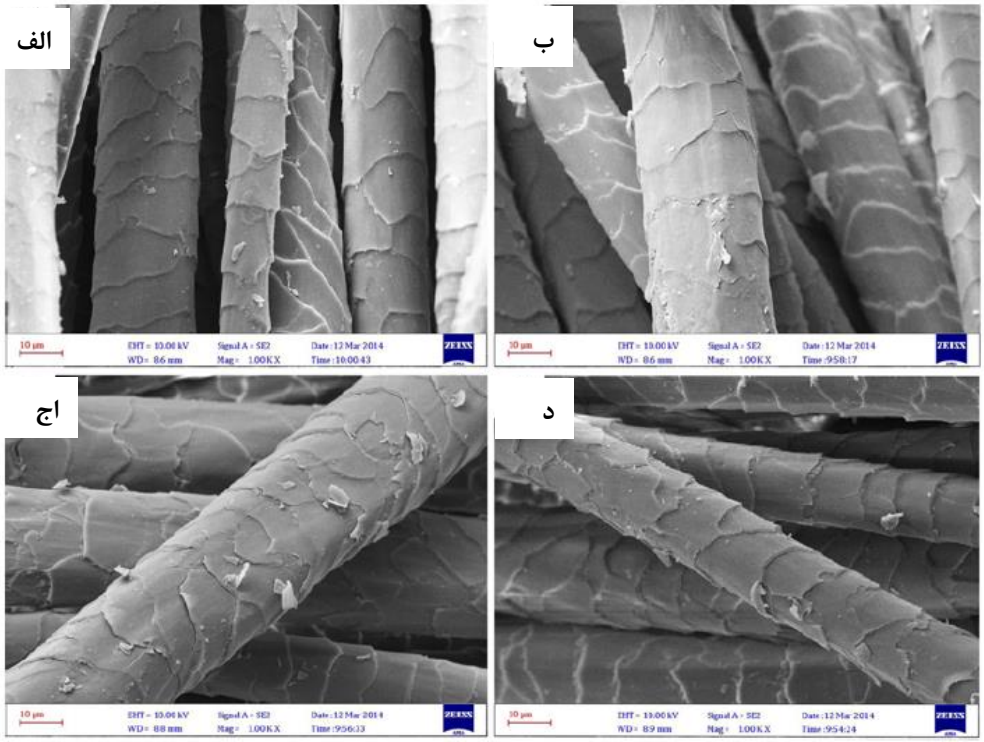
پلاسما می‌تواند بسته به نوع گاز مصرفی، تغییرات شیمیایی نیز بر روی سطح الیاف پشم ایجاد کند. به عنوان مثال پلاسمای اکسیژن، مقدار گروه‌های اکسیژن دار مانند کربونیل و کربوکسیل بر روی سطح الیاف را افزایش داده و از این طریق باعث بهبود آب‌دوستی و در نتیجه افزایش تمایل الیاف به جذب مواد رنگزا و سایر مواد شیمیایی می‌شود [۸۲].

شکل ۱۶ تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ نیروی اتمی از سطح الیاف پشم خام و عمل شده توسط پلاسمای اکسیژن را نشان می‌دهد. سطح الیاف خام نسبتا صاف است، در حالی‌که در نتیجه کنده کاری ایجاد شده در اثر عملیات پلاسما، سطح الیاف کاملا ناصاف شده است. این کنده کاری باعث سهولت نفوذ ماده رنگزا به داخل الیاف شده و جذب مواد رنگزای طبیعی و شیمیایی را به الیاف پشم بهبود می‌بخشد [۸۳، ۸۴]. تحقیقات نشان داده است که ایجاد گروه‌های فعال شیمیایی و تاثیر آن بر افزایش نیروهای بین ملکولی مابین الیاف پشم، افزایش زبری سطحی و تاثیر آن بر چسبندگی و افزایش ضریب اصطکاک مابین الیاف و ایجاد پیوندهای احتمالی جدید در الیاف عمل شده با پلاسما، در مجموع باعث افزایش استحکام نخ پشمی عمل شده با پلاسمای اکسیژن در مقایسه با نمونه خام می‌شود [۸۱، ۸۵].آبدوستی الیاف پشم که تابعی از زبری سطح و گروه‌های شیمیایی سطح الیاف است، نیز در اثر عملیات پلاسما بهبود می‌یابد. میزان بهبود، بستگی به نوع گاز و شرایط عملیات پلاسما دارد [۵۷، ۸۶]. البته تغییرات شیمیایی ایجاد شده بر سطح الیاف (تعداد گروه‌های آبدوست ایجاد شده و افزایش آب‌دوستی) به مرور زمان (بعد از حدود دو هفته) کاهش پیدا می‌کند (اما به مقدار قبل از پلاسما بر نمی‌گردد)، که دلیل آن آرایش مجدد برخی گروه‌های شیمیایی و تغییر جهت آنها به سمت داخل الیاف و در نتیجه کاهش خاصیت آب‌دوستی است. لازم به ذکر است که تغییرات فیزیک ایجاد شده در اثر پلاسما، دائمی بوده و در اثر مرور زمان تغییری نمی‌کنند [۸۷].

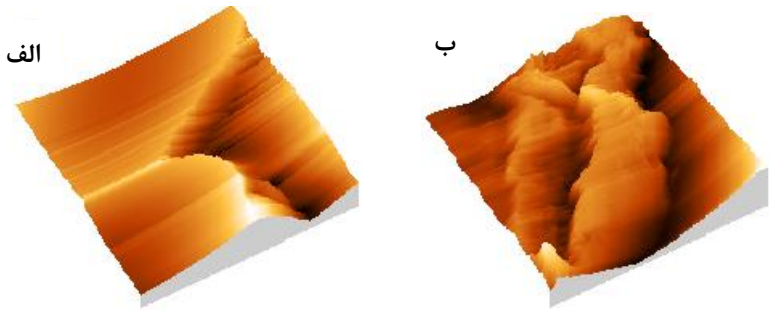
[1] Etching



شکل ۱۴- طرحواره دستگاه پلاسمای تحت فشار پایین [۷۹].



شکل ۱۵- تصاویر میکروسکوپ الف) الیاف پشم خام، ب) پشم عمل‌شده با پلاسمای اکسیژن، ج) آرگون/اکسیژن و د) آرگون [۴].



شکل ۱۶- تصویر AFM از الف) سطح الیاف پشم خام وب) عمل شده توسط پلاسمای اکسیژن [۸۳].

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

پلاسمای فشار پایین با گازهای اکسیژن، آرگون و مخلوط آنها، تاثیر افزایشی بر جذب ماده رنگزای استخراج شده از زیره سبز توسط الیاف پشم نشان داده است. بیشترین تاثیر مربوط به زمانی است که کالای پشمی‌توسط پلاسمای مخلوط گازهای اکسیژن و آرگون آماده‌سازی شده

[1] Pad dyeing

است [۴]. همچنین از پلاسمای اکسیژن برای کاهش یا حذف دندانه از فرآیند رنگرزی پشم با ماده رنگزای استخراج شده از گیاه هواچوبه[1] استفاده شده است. الیاف پشم اصلاح شده با پلاسما، جذب رنگ بهتری نشان داده، و افزایش زمان عملیات پلاسما، سبب افزایش قدرت رنگی کالای رنگرزی شده گردیده است. در این تحقیق شرایط بهینه برای رسیدن به بیشینه قدرت رنگی به‌صورت pH=۹، درصد دندانه آلوم= ۰/۱۴، دمای رنگرزی= ۹۵ درجه، و زمان پلاسما=۵ دقیقه" تعیین گردید. ملاحظه می‌شود که در حضور پلاسما، فقط مقدار بسیار کمی دندانه مورد نیاز است که از لحاظ زیست‌محیطی بسیار حائز اهمیت است [۹۱].

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

۱۰- نتیجه گیری

استفاده از مواد رنگزای طبیعی بر روی الیاف پشم به دلیل ساختار آب‌گریز سطح این لیف و تمایل کم مابین بیشتر مواد رنگزای طبیعی و پروتئین پشم، با مشکلاتی مانند درصد رمق‌کشی پایین همراه است. برای بهبود رمق کشی و خواص ثباتی از روش‌های متعددی مانند دندانه دادن با نمک‌های فلزی و مواد زیستی و اصلاح سطح الیاف با روش‌های شیمیایی و فیزیکی مختلف استفاده می‌شود. برخی از این روش‌ها مانند استفاده از آنزیم، دندریمر، بتاسیکلو دکسترین و کیتوسان مستلزم فرآیندهای تر هستند و برخی روشها مانند استفاده از امواج فرابنفش، گاما و فناوری پلاسما، در محیط خشک و بدون استفاده از مواد شیمیایی انجام می‌شوند. اصلاح سطح الیاف با کمک آنزیم، پلاسما، امواج فرابنفش و گاما، باعث تغییرات فیزیکی و شیمیایی در سطح الیاف شده و به جذب و تثبیت بهتر مواد رنگزا کمک می‌نماید. پیوندزنی ترکیباتی مانند دندریمرها، بتاسیکلو دکسترین و کیتوسان، گروه‌های فعال و جاذب رنگ جدیدی به الیاف پشم اضافه می‌کند که تمایل این الیاف را به جذب مواد رنگزای طبیعی به طور قابل‌ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد. با کمک امواج فراصوت و ریزموج در حین استخراج مواد رنگزای طبیعی و رنگرزی الیاف با این مواد، می‌توان بازده جذب رنگ را بهبود بخشید.

[1] Arnebia euchroma

۱۱- مراجع

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

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

3. D. J. Hill, "Is there a future for natural dyes?", Color. Technol. 27, 18-25, **1997**.

4. A. Haji and S. S. Qavamnia, "Response surface methodology optimized dyeing of wool with cumin seeds extract improved with plasma treatment", Fiber. Polym. 16, 46-53, **2015**.

5. A. Nazari, M. Montazer, F. Afzali, A. Sheibani, "Optimization of proteases pretreatment on natural dyeing of wool using response surface methodology", Clean Techn. Environ. Policy, 16, 1081-1093, **2013**.

6. V. Sivakumar, J. Vijaeeswarri, J. L. Anna, "Effective natural dye extraction from different plant materials using ultrasound", Ind. Crops Prod. 33, 116-122, **2011**.

7. K. Sinha, P. D. Saha, S. Datta, "Response surface optimization and artificial neural network modeling of microwave assisted natural dye extraction from pomegranate rind", Ind. Crops Prod. 37, 408-414, **2012**.

8. M. Montazer, M. Parvinzadeh, "Effect of ammonia on madder-dyed natural protein fiber", J. Appl. Polym. Sci. 93, 2704-2710, **2004**.

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

10. J. Shen, P. Gao, H. Ma, "The effect of tris(2-carboxyethyl)phosphine on the dyeing of wool fabrics with natural dyes", Dyes Pigm. 108, 70-75, **2014**.

11. M. Parvinzadeh Gashti, B. Katozian, M. Shaver, A. Kiumarsi, "Clay nanoadsorbent as an environmentally friendly substitute for mordants in the natural dyeing of carpet piles", Color. Technol. 130, 54-61, **2013**.

12. V. R. Giri Dev, J. Venugopal, S. Sudha, G. Deepika, S. Ramakrishna, "Dyeing and antimicrobial characteristics of

chitosan treated wool fabrics with henna dye", Carbohydr. Polym. 75, 646-650, **2009**.
13. M. Yusuf, M. Shahid ,M. I. Khan, S. A. Khan, M. A. Khan, F. Mohammad, "Dyeing studies with henna and madder: A research on effect of tin (ii) chloride mordant", J. Saudi Chem. Soc. 19, 64-72, **2015**.
14. S. A. Khan, I. Shahid ul, M. Shahid, M. I. Khan, M. Yusuf, L. J. Rather, M. A. Khan, F. Mohammad, "Mixed metal mordant dyeing of wool using root extract of rheum emodi (indian rhubarb/dolu)", J. Nat. Fibers, 12, 243-255, **2015**.
15. M. Feiz, H. Norouzi, "Dyeing studies of wool fibers with madder (rubia tinctorum) and effect of different mordants and mordanting procedures on color characteristics of dyed samples", Fiber. Polym. 15, 2504-2514, **2014**.
16. Ö. Erdem İşmal, E. Özdoğan, L. Yıldırım, "An alternative natural dye, almond shell waste: Effects of plasma and mordants on dyeing properties", Color. Technol. 129, 431-437, **2013**.
17. M. O. Bulut, H. Baydar, E. Akar, "Ecofriendly natural dyeing of woollen yarn using mordants with enzymatic pretreatments", J. Text. Inst. 1-10, **2013**.
18. A. Haji, "Antibacterial dyeing of wool with natural cationic dye using metal mordants", Mater. Sci. Medzg. 18, 267-270, **2012**.
19. F. S. Ghaheh, A. S. Nateri, S. M. Mortazavi, D. Abedi, J. Mokhtari, "The effect of mordant salts on antibacterial activity of wool fabric dyed with pomegranate and walnut shell extracts", Color. Technol. 128, 473-478, **2012**.
20. R.-C. Tang, H. Tang, C. Yang, "Adsorption isotherms and mordant dyeing properties of tea polyphenols on wool, silk, and nylon", Ind. Eng. Chem. Res. 2010, 49, 8894-8901
21. A. Haji, "Functional dyeing of wool with natural dye extracted from berberis vulgaris wood and rumex hymenosepolus root as biomordant", Iran. J. Chem. Chem. Eng. 29, 55-60, **2010**.
22. P. S. Vankar, R. Shanker, D. Mahanta, S. C. Tiwari, "Ecofriendly sonicator dyeing of cotton with rubia cordifolia linn. Using biomordant", Dyes Pigm. 76, 207-212, **2008**.
23. G. Dalby, "Greener mordants for natural coloration", J. Soc. Dyers Colour., 109, 8-9, **1993**.
24. M. Yusuf, F. Mohammad, M. Shabbir," Eco-friendly and effective dyeing of wool with anthraquinone colorants extracted from rubia cordifolia roots: Optimization, colorimetric and fastness assay", J. King Saud Univ. Sci. 29, 137-144, **2017**.
25. M. N. Morshed, H. Deb, S. A. Azad, M. Z. Sultana, A. K. Guha, "Aqueous and solvent extraction of natural colorants from tagetes erecta l., lawsonia inermis, rosa l for coloration of cellulosic substrates", Am. J. Polym. Sci. 2. 34-39, **2016**.
26. L. J. Rather, Q. F .Dar, Q. Zhou, L. Haofan, Q. Li, "Binary mix metal mordant dyeing of merino wool fibers using cinnamomum camphora waste/fallen leaves extract: A brief statistical analysis of color parameters", J. Text. Inst. 1-10, **2020**.
27. H. Jiang, X. Hu, B. I. Meena, A. Khan, M. T. Hussain, J. Yao, J. Wang, "Extraction of natural dyes from the stem of caulis spatholobi and their application on wool", Text. Res. J. 89, 5209-5217, **2019**.
28. E. P. Akçakoca Kumbasar, R. Atav, M. I. Bahtiyari, "Effects of alkali proteases on dyeing properties of various proteinous materials with natural dyes", Text. Res. J. 79, 517-525, **2009**.
29. A. Jahangiri, S. M. Ghoreishian, A. Akbari, M. Norouzi, M. Ghasemi, M. Ghoreishian, E. Shafiabadi, "Natural dyeing of wool by madder (rubia tinctorum l.) root extract using tannin-based biomordants: Colorimetric, fastness and tensile assay", Fiber. Polym. 19, 2139-2148, **2018**.
30. M. Hosseinnezhad, K. Gharanjig, N. Razani, H. Imani, "Green dyeing of wool fibers with madder: Study of combination of two biomordant on k/s and fastness", Fiber. Polym. 21, 2036-2041, **2020**.
31. M. Hosseinnezhad, K. Gharanjig, R. Jafari, H. Imani, "Green dyeing of woolen yarns with weld and madder natural dyes in the presences of biomordant", Prog. Color, Color. Coat. 14, 35-45, **2021**.
32. L. J. Rather, M. A. Khan, F. Mohammad, "Biomordanting potential of acacia nilotica (babul) in conjunction with kerria lacca and rheum emodi natural dyes", J. Nat. Fibers, 16, 275-286, **2019**.
33. Ö. E. İşmal, L. Yıldırım, "*Metal mordants and biomordants*",The impact and prospects of green chemistry for textile technology", Woodhead Publishing, **2019**
34. I. Shahid ul, L. J. Rather, M. Shabbir, J. Sheikh, M. N. Bukhari, M. A. Khan, F. Mohammad, "Exploiting the potential of polyphenolic biomordants in environmentally friendly coloration of wool with natural dye from butea monosperma flower extract", J. Nat .Fibers, 16, 512-523, **2018**.
35. G. Singh, P. Mathur, N. Singh, J. Sheikh, "Functionalization of wool fabric using kapok flower and bio-mordant", Sustainable Chem. Pharm., 14, 100184, **2019**.
36. A. Riva, I. Algaba, R. Prieto, "Dyeing kinetics of wool fabrics pretreated with a protease", Color. Technol. 118, 59-63, **2002**.
37. M. Parvinzadeh, "Effect of proteolytic enzyme on dyeing of wool with madder", Enzyme Microb. Technol. 40, 1719-1722, **2007**.
38. E. Tsatsaroni, M. Liakopoulou-Kyriakides, I .Eleftheriadis, "Comparative study of dyeing properties of two yellow natural pigments—effect of enzymes and proteins", Dyes Pigm. 37, 307-315, **1998**.
39. R.-p. Zhang, Z.-s. Cai, "Study on the natural dyeing of wool modified with enzyme", Fiber. Polym. 12, 478-483, **2011**.
40. M. Z. M. Salem, I. H. M. Ibrahim, H. M. Ali, H. M. Helmy, "Assessment of the use of natural extracted dyes and pancreatin enzyme for dyeing of four natural textiles: Hplc analysis of phytochemicals", Processes. 8, 59, **2020**.
41. R. Bai, Y. Yu, Q. Wang, J. Yuan, X. Fan, "Effect of laccase on dyeing properties of polyphenol-based natural dye for wool fabric", Fiber. Polym. 17, 1613-1620, **2016**.
۴۲. م. نصیری برومند، مجید منتظر، ویکتوریا دوشک، استفاده از واکنش اکسایش ترکیبات پلی‌فنولیک ماده رنگزای اسپرک توسط لاکاز در رنگرزی پشم، نشریه علمی علوم و فناوری رنگ، ۱۳، ۱۱۷-۱۰۷، **۱۳۹۸**.
43. F. Wang, J. Gong, X. Zhang, Y. Ren, J. Zhang, "Preparation of biocolorant and eco-dyeing derived from polyphenols based on laccase-catalyzed oxidative polymerization", Polymers, 10, 196, **2018**.
44. J. Su, J. Fu, Q. Wang, C. Silva, A. Cavaco-Paulo, "Laccase: A green catalyst for the biosynthesis of poly-phenols", Crit. Rev. Biotechnol. 38, 294-307, **2018**.
45. T. J. Mason, F. Chemat, M. Vinatoru, "The extraction of natural products using ultrasound or microwaves", Curr. Org. Chem. 15, 237-247, **2011**.
46. S. J. McNeil, R. A. McCall, "Ultrasound for wool dyeing and finishing", Ultrason. Sonochem. 18, 401-406, **2011**.
47. M. M. Kamel, R. M. El-Shishtawy, B. M. Yussef, H. Mashaly, "Ultrasonic assisted dyeing: Iii. Dyeing of wool with lac as a natural dye", Dyes Pigm. 65, 103-110, **2005**.
48. P. S. Vankar, R. Shanker, S. Dixit, D. Mahanta" ,Sonicator dyeing of cotton, wool and silk with the leaves extract", J. Text. Appar. Technol. 6, 1-11, **2009**.
49. N. Baaka, W. Haddar, M. Ben Ticha, M. T. P. Amorim, M. F. M'Henni, "Sustainability issues of ultrasonic wool dyeing with grape pomace colourant", Nat. Prod. Res. 31, 1655-1662, **2017**.

50. Z. Xue, H. Jin-Xin, "Effect of microwave irradiation on the physical properties and structures of wool fabric", J. Appl. Polym. Sci. 119, 944-952, **2011**.
51. Z. Xue," Study of dyeing properties of wool fabrics treated with microwave", J. Text. Inst. 107, 258-263, **2016**.
52. N. S. Elshemy, "Unconventional natural dyeing using microwave heating with cochineal as natural dyes", Res. J. Text. Apparel. 15, 26-36, **2011**.
53. S. Adeel, M. Hussaan, F. u. Rehman, N. Habib, M. Salman, S. Naz, N. Amin, N. Akhtar, "Microwave-assisted sustainable dyeing of wool fabric using cochineal-based carminic acid as natural colorant", J. Nat. Fibers, 16, 1026-1034, **2018**.
54. S. Adeel, F. Rehman, M. Pervaiz, M. Hussaan, N. Amin, A. Majeed, H. Rehman, "Microwave assisted green isolation of laccaic acid from lac insect (kerria lacca) for wool dyeing", Prog. Color, Color. Coat. 14, 293-299, **2021**.
55. S. Adeel, F. U. Rehman, K. M. Zia ,M. Azeem, S. Kiran, M. Zuber, M. Irfan, M. A. Qayyum, "Microwave-supported green dyeing of mordanted wool fabric with arjun bark extracts", J. Nat. Fibers, 1-15, **2019**.
56. J. Wizi, L. Wang, X. Hou, Y. Tao, B. Ma, Y. Yang, "Ultrasound-microwave assisted extraction of natural colorants from sorghum husk with different solvents", Ind. Crops Prod., 120, 203-213, **2018**.
57. A. Haji, M. Khajeh Mehrizi, R. Akbarpour, "Optimization of β-cyclodextrin grafting on wool fibers improved by plasma treatment and assessment of antibacterial activity of berberine finished fabric", J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem. 81, 121-133, **2015**.
58. A. Haji, "*Functional finishing of textiles with β-cyclodextrin*", in "Frontiers of textile materials: Polymers, nanomaterials, enzymes, and advanced modification techniques", Wiley, **2020**
59. Yuan Gao, R. Cranston, "Recent advances in antimicrobial treatments of textiles", Text. Res. J. 78, 60-72, **2008**
60. A. Haji, S. Ashraf, M. Nasiriboroumand, C. Lievens, "Environmentally friendly surface treatment of wool fiber with plasma and chitosan for improved coloration with cochineal and safflower natural dyes", Fiber. Polym. 21, 743-750, **2020**.
61. A. Haji, M. Khajeh Mehrizi, J. Sharifzadeh, "Dyeing of wool with aqueous extract of cotton pods improved by plasma treatment and chitosan: Optimization using response surface methodology", Fiber. Polym. 17, 1480-1488, **2016**.
62. A. Haji, M. Khajeh Mehrizi, S. Hashemizad, "Plasma and chitosan treatments for improvement of natural dyeing and antibacterial properties of cotton and wool", Vlakna a Textil. 23, 86-89, **2016**.
63. A. Haji, "Plasma activation and chitosan attachment on cotton and wool for improvement of dyeability and fastness properties", Pigm. Resin Technol. 49, 483-489, **2020**.
64. I. Shahid ul, B. S. Butola, A. Roy, "Chitosan polysaccharide as a renewable functional agent to develop antibacterial, antioxidant activity and colourful shades on wool dyed with tea extract polyphenols", Int. J. Biol. Macromol. 120 1999-2006, **2018**.
65. S. Safapour, M. Sadeghi-Kiakhani, S. Dustmohammdi, "Chitosan-cyanuric chloride hybrid as an efficient novel bio-mordant for improvement of cochineal natural dye absorption on wool yarns", J. Text. Inst. 110, 81-88, **2019**.
66. L. Mehrparvar, S. Safapour, M. Sadeghi-Kiakhani, K. Gharanjig, "Chitosan-polypropylene imine dendrimer hybrid: A new ecological biomordant for cochineal dyeing of wool", Environ Chem Lett, 14, 533–539, **2016**.
67. T. Sajed, A. Haji, M. K. Mehrizi, M. Nasiri Boroumand, "Modification of wool protein fiber with plasma and dendrimer: Effects on dyeing with cochineal", Int. J. Biol. Macromol. 107, 642-653, **2018**.
68. F. Uddin, "Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals", Metall, Mat Trans A, 39, 2804-2814, **2008**.
69. Y. Yang, S. Han, Q. Fan, S. C. Ugbolue, "Nanoclay and modified nanoclay as sorbents for anionic, cationic and nonionic dyes", Text. Res. J. 75, 622-627, **2005**
70. H. Barani, "Modification of bentonite with different surfactants and substitute as a mordant in wool natural dyeing", Chiang Mai J. Sci. 45, 492-504, **2018**.
71. K. R. Millington, "Comparison of the effects of gamma and ultraviolet radiation on wool keratin", Color. Technol. 116, 266-272, **2000**.
72. R. H. Wardman, *"An introduction to textile coloration principles and practice"*, John Wiley & Sons Ltd, Hoboken, USA, 2018.
73. M. Sadeghi-Kiakhani, S. Safapour, F. Sabzi, A. R. Tehrani-Bagha, "Effect of ultra violet (uv) irradiation as an environmentally friendly pre-treatment on dyeing characteristic and colorimetric analysis of wool", Fiber. Polym. 21, 179-187, **2020**.
74. L. Chirila, A. Popescu, I. R. Stanculescu, M. Cutrubinis, A. Cerempei, I. Sandu, "Gamma irradiation effects on natural dyeing performances of wool fabrics", Rev. Chim. 67, 2628-2633, **2016**.
75. I. Vujcic, S. Masic, M. Medic, B. Milicevic and M. Dramicanin, "The influence of gamma irradiation on the color change of wool, linen, silk, and cotton fabrics used in cultural heritage artifacts", Radiat. Phys. Chem. 156, 307-313, **2019**.
76. R. Jafari, S. Asadollahi, M. Farzaneh, "Applications of plasma technology in development of superhydrophobic surfaces", Plasma Chem. Plasma Process., 33, 177-200, **2013**.
77. R. Shishoo, *"Plasma technologies for textiles*", Woodhead Publishing, Cambridge, 2007.
78. H. Conrads, M. Schmidt, "Plasma generation and plasma sources", Plasma Sources Sci. Technol. 9, 441-454, **2000**.
79. A. Haji, M. Naebe, "Cleaner dyeing of textiles using plasma treatment and natural dyes: A review", J. Cleaner Prod. 265, 121866, **2020**.
80. R. Zhang, A. Wang, "Modification of wool by air plasma and enzymes as a cleaner and environmentally friendly process", J. Cleaner Prod. 87, 961-965, **2015**.
81. H. Barani, A. Calvimontes, "Effects of oxygen plasma treatment on the physical and chemical properties of wool fiber surface", Plasma Chem. Plasma Process. 34, 1291-1302, **2014**.
82. A. Haji, S. S. Qavamnia, F. K. Bizhaem, "Oxygen plasma as a pretreatment for environmentally friendly low temperature dyeing of wool natural fiber", J. Biodivers. Environ. Sci., 5, 602-607, **2014**.
83. A. Haji, "Natural dyeing of wool with henna and yarrow enhanced by plasma treatment and optimized with response surface methodology", J. Text. Inst. 111, 467-475, **2020**.
84. A. Haji, "Application of d-optimal design in the analysis and modelling of dyeing of plasma-treated wool with three natural dyes", Color. Technol. 136, 137-146, **2020**
85. V. S. Goud, "Influence of plasma processing parameters on mechanical properties of wool fabrics", Indian J. Fibre Text. Res. 37, 292-298, **2012**.
86. C. Wang, Y. Qiu, "Study on wettability improvement and its uniformity of wool fabric treated by atmospheric pressure plasma jet", J. Appl. Polym. Sci. 123, 1000–1006, **2011**.
87. M. Naebe, R. Denning, M. Huson, P. G. Cookson, X. Wang, "Ageing effect of plasma-treated wool", J. Text. Inst. 102, 1086-1093, **2011**.
88. H. Barani, H. Maleki, "Plasma and ultrasonic process in dyeing of wool fibers with madder in presence of lecithin", J. Dispersion Sci. Technol. 32, 1191-1199, **2011**.
89. S. Ratnapandian, L. Wang, S. M. Fergusson, M. Naebe, "Effect of atmospheric plasma treatment on pad-dyeing of

natural dyes on wool", J. Fiber Bioeng. Inform. 4, 267-276, **2011**.
90. A. Haji, A. M. Shoushtari, "Natural antibacterial finishing of wool fiber using plasma technology", Ind. Text. 62, 244-247, **2011**.
91. A. Haji, Z. Amiri, S. S. Qavamnia, "Natural dyeing of wool with arnebia euchroma optimized by plasma treatment and response surface methodology", J. Biodivers. Environ. Sci. 5, 493-498, **2014**.
۹۲. ب. انصاری، م.خواجه مهریزی، ا. الدین حاجی، رنگرزی کالای پشمی‌آماده‌سازی شده به کمک پلاسمای اکسیژن با رنگزای طبیعی گل ریواس، نشریه علمی علوم و فناوری رنگ، ۹، ۱۴۳-۱۳۵، ۱۳۹۴.
93. A. Haji, P. Payvandy, "Application of ann and anfis in prediction of color strength of plasma-treated wool yarns dyed with a natural colorant", Pigm. Resin Technol. 49, 171-180, **2020**.
94. J. Peran, S. Ercegović Ražić, A. Sutlović, T. Ivanković, M. I. Glogar, "Oxygen plasma pretreatment improves dyeing and antimicrobial properties of wool fabric dyed with natural extract from pomegranate peel", Color. Technol. 136, 177-187, **2020**.