بررسی اثر کیتوسان بر خصوصیات نخ پشمی

بابک نوروزی[*1]، کامران محفوظی[2]، رضا خواهشی[3]، میرحامد متولی[3]

[1] : دانشجوی دکتری نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر.
[2] : مربی و عضو هیات علمی دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه گیلان.
[3]: کارشناس نساجی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه گیلان.

چکیده

در این تحقیق اثر پلیمر طبیعی کیتوسان روی برخی از خواص فیزیکی و رنگپذیری نخ پشمی با ماده رنگزای اسیدی مورد بررسی قرار گرفته است. ابتدا کیتوسان از طریق استیل زداییِ کیتینِ استخراج شده از پوسته میگو تهیه گردید و سپس نخ پشمی در محیط اسیدی با کیتوسان عمل شد. عوامل مورد بررسی شامل غلظت محلول کیتوسان، زمان و دمای عمل بودند. برای ارزیابیِ نتایج، استحکام، ازدیاد طول تا حد پارگی و رطوبت بازیافتی نخ عمل شده با کیتوسان و همچنین مقدار رمق کشی، K/S و ثبات شستشویی نخ پشمی رنگرزی شده اندازه گیری شد. نتایج نشان داد که عمل نمودن با کیتوسان سبب افزایش رمق کشی و عمق رنگی می گردد و در ضمن ثبات شستشویی نیز کاهش پیدا نمی کند. هیچگونه کاهش استحکام نیز در نمونه ها مشاهده نگردید.

واژه های کلیدی: کیتوسان، پشم، رنگرزی، ماده رنگزای اسیدی.

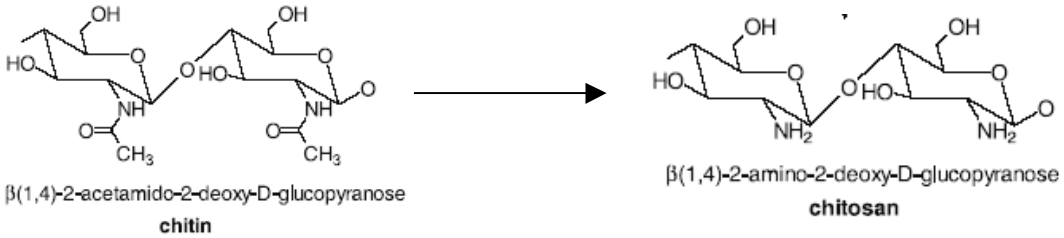
مقدمه

امروزه با توجه به مسایل زیست محیطی، مصرف پلیمرهای طبیعی به عنوان یک ایدهٔ خوب علمی و تجاری به منظور جانشین ایده‌ال برای مواد شیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است. یکی از این پلیمرهای طبیعی، پلی ساکارید کیتوسان (cghsnr`m) است که ساختاری مشابه کیتین (chitin) و سلولز دارد. کیتین دومین پلیمر طبیعی فراوان است که به طور گسترده‌ای در طبیعت یافت می‌شود. ساختار شیمیایی آن مشابه سلولز است با این تفاوت که تنها در موقعیت کربن دوم، گروههای آمینواستیل جایگزین گروههای هیدروکسیل شده‌اند[۱-۴]. کیتوسان توسط استیل‌زدایی کیتین در محلول گرم و غلیظ سدیم هیدروکساید بدست می آید، البته عمل تبدیل به طور کامل انجام نمی‌شود (شکل ۱)[۴]. کیتوسان در حضور اسیدهای معدنی رقیق و اسیدهای آلی، در آب محلول است. در شکل پروتونه شده رفتاری مانند پلی الکترولیت کاتیونی را نشان داده، محلول ویسکوز تشکیل داده و می تواند با ملکولها و سطوحی که بار مخالف دارند برهمکنش نماید[۲].

از خواص مهم و مفید زیستی کیتوسان می‌توان به خاصیت زیست سازگاری، غیر سمّی بودن، قابلیت تجزیه زیستی و فعالیت ضدمیکروبی آن اشاره نمود. از این رو استفاده ازکیتوسان در زمینه‌های مختلف علوم مانند شیمی، بیوشیمی، دارویی، پزشکی، آرایشی و بهداشتی، کشاورزی، بیوتکنولوژی، علوم غذایی و نساجی پیشنهاد شده است[۴-۷]. تقریباً تمامی خواص کیتین و کیتوسان به دو پارامتر اصلی بستگی دارد؛ درجه استیلاسیون و توزیع جرم مولکولی[۴]. اخیراً کیتوسان به عنوان یک پلیمر کاربردی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. کیتوسان مصارف زیادی در صنعت نساجی دارد، که برای نمونه می توان به موارد زیر اشاره نمود: الیاف کیتوسان[۸و۹]، کاربرد کیتوسان روی پشم برای بهبود جمع شدگی و رنگپذیری[۱-۴و۱۰]، عملیات

* مسئول مکاتبات، پیام نگار: bnoroozi@aut.ac.ir

حذف رنگ از پساب[۱۱و۱۲]، کاربرد بر روی کالای پنبه ای برای پوشاندن نپ و بهبود خواص رنگپذیری[۱۳-۱۵]، عامل ضد میکروبی بر روی پارچه پنبه ای و بی بافت[۴-۶]، کاربرد در چاپ[۱۶] و... .



شکل ۱. تهیه کیتوسان از کیتین در حضور سدیم هیدروکساید[۴].

با توجه به تحقیقات انجام گرفته، کیتوسان قابلیت رنگ شدن با مواد رنگزای مستقیم، اسیدی و راکتیو را به خوبی داراست[۱۷]. عقیده بر اینست که استفاده از کیتوسان باعث افزایش رمق کشی و عمق رنگی در رنگرزی کالای پنبه ای با مواد رنگزای مستقیم[۱۲-۱۴] و راکتیو[۱۴] می گردد. کیتوسان به صورت یک محلول اسیدی رقیق می‌تواند روی پشم عمل شود و مقداری از آن‌جذب لیف گردد. این مقدار بستگی به غلظت کیتوسان و تعداد گروههای آنیونیک روی سطح پشم دارد بطوری که اگر قبل از عملیات، پشم با یک اکسید کننده مانند آب اکسیژنه یا پرمنوسولفوریک اسید تحت شرایط قلیایی به همراه بی سولفیت سدیم عمل شود، خاصیت آبدوستی سطح پشم و تمایل کیتوسان به جذب شدن روی آن افزایش می‌یابد. علاوه بر این، کالای عمل شده با کیتوسان دارای مقاومت نسبتاً بالایی در برابر شستشو خواهد بود که شاید به خاطر پیوند یونی قوی مابین کیتوسان و کراتین پشم باشد. مشاهده شده است که پشم عمل شده با کیتوسان دارای سرعت و درصد رمق‌کشی بالاتری در رنگرزی با ماده رنگزای راکتیو است، این خاصیت را می‌توان به تمایل بالای کیتوسان به رنگزاهای آنیونیک نسبت داد[۲و۳و۱۰]. در تحقیق حاضر، ابتدا کیتوسان از طریق استیل زدایی کیتین استخراج شده از پوست میگو تهیه شده و سپس اثر کیتوسان بر برخی از خصوصیات فیزیکی و رنگرزی نخ پشمی عمل شده با آن مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است.

کار آزمایشگاهی

مواد مورد استفاده: نخ پشمی دارای مشخصات مندرج در جدول (۱)، پوست میگوی تهیه شده از شیلات، کلریدریک اسید، سدیم هیدروکساید، استیک اسید و سدیم سولفات مرک آلمان و رنگزای اسیدی F M Rdkk`m Qdc و Rdkk`mAkt d 1Q از شرکت FARBCHEMIE BRAUN.

جدول ۱. مشخصات نخ پشمی مورد استفاده.

ازدیاد طول تا حد پارگی (٪)	استحکام (g/den)	رطوبت بازیافتی (٪)	تاب(TPM)	نمره نخ (den)
۲۱/۸	۰/۶۴	۱۳/۸	۱۶۰	۱۱۴۰

تجهیزات مورد استفاده: اسپکتروفتومتر انتقالی مدل F AB Blmsq` 0/ TU,Uhr، اسپکتروفتومتر انعکاسی مدل @,///6 ESHQ،L `badsg مدل 56/ Mhbnkds Mdwt r و دستگاه اندازه گیری استحکام شرکت SDL مدل 14/ l hbqn.

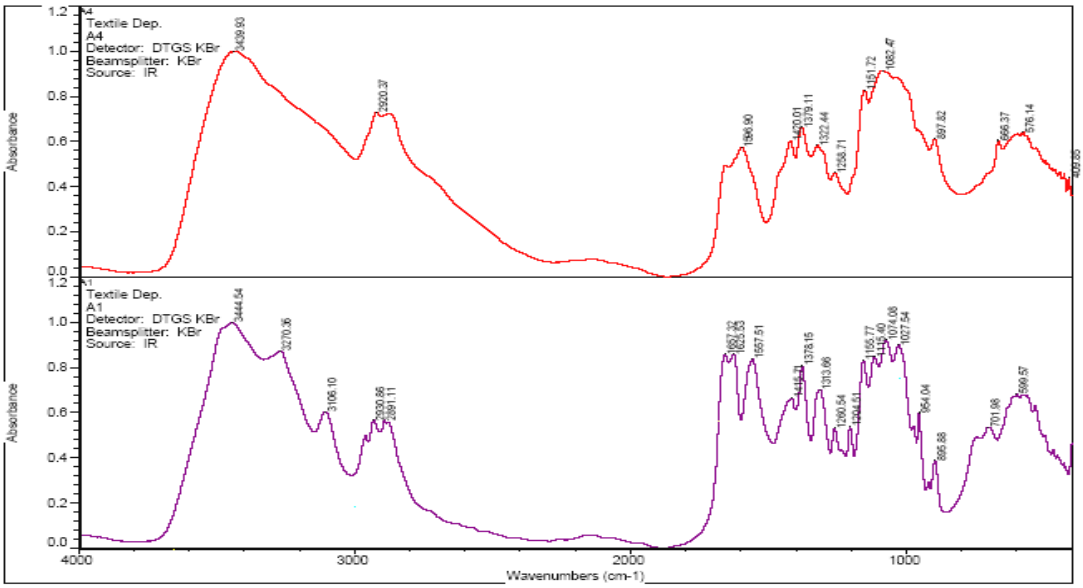
روش کار

ابتدا پوسته های میگو شسته شده و با کلریدریک اسید ۱N مورد عمل کانی زدایی قرار گرفت. سپس با استفاده از محلول سود ۵۰٪ عملیات پروتئین زدایی در دمای ۱۱۰ ^{o}c انجام شد. طیف FTIR کیتوسان بدست آمده در شکل(۲) نشان داده شده است که دارای درجه داستیلاسیون ۸۴/۴٪ (محاسبه شده با استفاده از فرمول [$DD=97/67-[26/486\times(A_{1655}-A_{3450})$][۱۸]) می باشد. در مرحله بعد، نخهای پشمی با توجه به جدول (۲) شسته شد و سپس با محلولهای ۳ و ۶ گرم در لیتر کیتوسان در استیک اسید ۰/۴٪ در زمانهای ۱ ، ۲ و ۵ ساعت در دمای محیط مورد عمل قرار گرفت. پس از آب کشی در آب مقطر به مدت ۱۰ دقیقه و خشک کردن، درصد ازدیاد وزن، رطوبت بازیافتی، استحکام و ازدیاد طول تا حد پارگی نمونه های عمل شده با کیتوسان اندازه گیری شده و مورد ارزیابی قرار گرفت. نمونه های

عمـل شـده، طـبق جـدول (۲) به مدت ۱ ساعت در دمای جوش با دو رنگزای اسیدی قرمز و آبی رنگرزی شده و میزان رمق کشی و K/S نمونه ها با هم مقایسه گردید.

جدول ۲. روش اجرای شستشو و رنگرزی نخ پشمی.

شستشو		رنگرزی	
شوینده غیر یونی	۱٪	شوینده غیر یونی	۱٪
دما	۴۰ °C	دما	۴۰ °C
زمان	۱۵ min	زمان	۱۵ min
L.R	۱:۳۰	L.R	۱:۳۰



شکل ۲. طیف **FTIR** کیتین (پایین) و کیتوسان (بالا) استخراج شده از پوست میگو.

نتایج و بحث

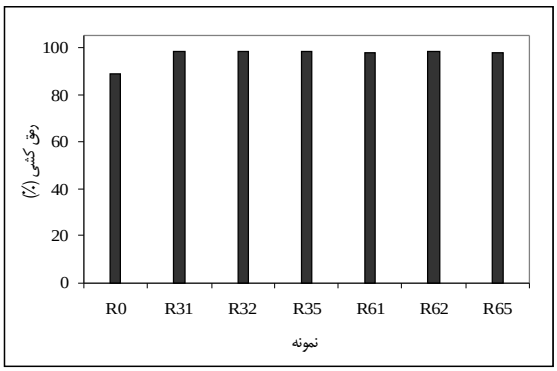
تغییـر وزن نمونه های نخ پشمی عمل شده با کیتوسان در جدول (۳) نشان می دهد که با طولانی تر شدن زمان عمل، مقدار بیشتری از کیتوسـان بـر روی پشـم خواهـد نشست. لازم به ذکر است که درصد ازدیاد وزن برای نمونه ها قبل از آب کشی اندازه گیری شده است. مقادیـر ازدیـاد طـول و نیروی پارگی با افزایش زمان عمل با کیتوسان افزایش یافته است (جدول (۵)) که می توان آن را به سخت تر بودن ماکـرومولکول کیتوسـان در مقـابل پشـم نسبت داد. نمونه های عمل شده با غلظت g/l ۶ دارای زیردست سخت تری نسبت به نمونه های g/l ۳ ،به دلیل جذب بیشتر کیتوسان، بودند. مقادیر جدول (۴) بیانگر اینست که رطوبت بازیافتی نخ با جذب بیشتر کیتوسان کاهش می یابد کـه دلـیل آن پوشـش سـطح پشـم بـا پلیمر می باشد که جذب رطوبت کمتری دارد. برای بررسی مؤثر بودن زمان عملِ بیشتر و یا غلظت محلول کیتوسان، رنگرزی با دو رنگزای اسیدی آبی و قرمز انجام شد و مقدار رمق کشی نمونه ها اندازه گیری شد. جدول (۶) و نمودار های (۱) و (۲) نشـان مـی دهـد کـه رمـق کشـی تمامـی نمونـه ها برای دو رنگزا نسبت به پشم عمل نشده بیشتر است (که می تواند به تمایل کیتوسان برای جذب مواد رنگزای آنیونی نسبت داده شود) و افزایشی در حدود ٪ ۹-۷ را نشان می دهد اما رمق کشی نمونه های عمل شده بـا کیتوسـان تفاوتـی را نسبت به هم نشان نمی دهد که می تواند نمایانگر عدم تاثیر جذب بیشتر کیتوسان در مدت زمان طولانی تر توسط پشـم باشـد. لـذا اثـر دمـای محلـول کیتوسان و همچنین اندازه گیری مقادیر K/S و ثبات شستشویی تنها برای نمونه هایی که به مدت ۱ ساعت مورد عمل قرار گرفته بودند بررسی شد.

جدول ۳. درصد ازدیاد وزن نمونه های نخ پشمی عمل شده با کیتوسان.

جدول ۴. رطوبت بازیافتی نمونه های پشم خام و عمل شده با کیتوسان(۱ساعت).

غلظت محلول کیتوسان (g/l)	زمان عمل کردن (ساعت)		
	۱	۲	۵
۳	۱/۵	۲/۲	۴/۱
۶	۳/۴	۴/۵	۵/۶

نمونه	رطوبت بازیافتی (٪)
پشم شسته شده	۱۳/۸
پشم شسته شده عمل شده با کیتوسان (۳g/l)	۱۳/۶
پشم شسته شده عمل شده با کیتوسان (۶g/l)	۱۳/۴



نمودار ۱. رمق کشی نمونه های پشم رنگرزی شده با ماده رنگزای اسیدی قرمز.

نمودار ۲. رمق کشی نمونه های پشم رنگرزی شده با ماده رنگزای اسیدی آبی.

جدول ۵. ازدیاد طول تا حد پارگی و استحکام نمونه های پشم.

نمونه	زمان عمل (ساعت)	ازدیاد طول تا حد پارگی (٪)	نیروی پارگی g/den
پشم شسته شده	–	۲۱/۸	۰/۶۲
پشم عمل شده با محلول کیتوسان ۳ g/l	۱	۲۴/۷	۰/۶۴
	۲	۲۸/۲	۰/۶۸
	۵	۲۹/۵	۰/۷۹
پشم عمل شده با محلول کیتوسان ۶ g/l	۱	۲۴/۳	۰/۶۵
	۲	۲۶/۶	۰/۶۸
	۵	۲۷/۳	۰/۷۵

جدول ۶ رمق کشی نمونه های پشم رنگرزی شده با ماده رنگزای اسیدی قرمز و آبی.

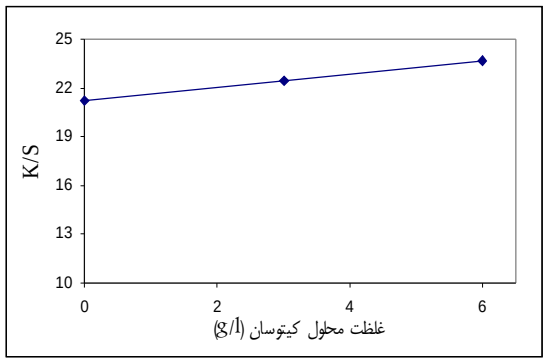
نمونه	زمان عمل (ساعت)	رنگزای قرمز		رنگزای آبی	
		کد نمونه	رمق کشی (٪)	کد نمونه	رمق کشی (٪)
پشم شسته شده	–	R0	۸۸/۹	B0	۹۰/۵
پشم عمل شده با محلول کیتوسان ۳ g/l	۱	R31	۹۸/۲	B31	۹۷/۸
	۲	R32	۹۸/۱	B32	۹۷/۶
	۵	R35	۹۸/۴	B35	۹۷/۹
پشم عمل شده با محلول کیتوسان ۶ g/l	۱	R61	۹۷/۹	B61	۹۷/۵
	۲	R62	۹۸/۲	B62	۹۶/۵
	۵	R65	۹۷/۷	B65	۹۶/۹

نمودارهـای (۳) و (۴) اثـر غلظت محلول کیتوسان را بر مقادیر K/S نخهای رنگرزی شده با دو رنگزای اسیدی نشان می دهد. همانطور که مشخص است در مورد رنگزای قرمز مقدار K/S با عمل کردن نخ با محلول کیتوسان افزایش یافته است. این افزایش به ترتیب ۱/۲ و ۱/۴ واحـد بـرای غلظـتهای ۳ و ۶ گرم در لیتر کیتوسان می باشد. افزایش مقادیر K/S بیانگر افزایش عمق رنگی می باشد. این افزایش را شاید

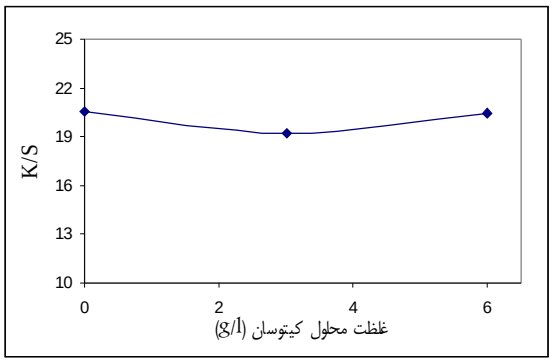
بتوان به تمایل جذب کیتوسان نسبت به مواد رنگزای آنیونی نسبت داد. در مورد رنگزای آبی در غلظت ۶ گرم بر لیتر تغییری در مقدار K/S حاصل نشده است و در غلظت ۳ گرم در لیتر کاهش محسوسی مشاهده می گردد. تفاوت در موثر بودن کیتوسان برای افزایش عمق رنگی در دو رنگزا را ممکن است بتوان در متفاوت بودن ساختمان شیمیایی دو رنگزا جستجو نمود. به دلیل مؤثر بودن کیتوسان در افزایش رمق کشی و عمق رنگی در رنگرزی با رنگزای قرمز، بررسی اثر دمای محلول کیتوسان، قابلیت رنگرزی بدون مواد کمکی و همچنین ثباتهای شستشویی کالای عمل شده با کیتوسان، تنها برای ماده رنگزای قرمز انجام شد. جدول (۷) و نمودارهای (۵) و (۶) اثر دمای محلول کیتوسان را روی رمق کشی و عمق رنگی نخ پشمی نشان می دهد. همانطور که مشخص است بیشترین مقدار K/S در دمای محیط و جوش مشاهده می گردد. همچنین امکان عدم استفاده از مواد کمکی در رنگرزی نیز مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور دو آزمایشِ رنگرزی با ماده رنگزای قرمز انجام شد. در آزمایشِ نخست، نخ پشمی عمل شده با کیتوسان بدون حضور سدیم سولفات رنگرزی گردید و در آزمایشِ دوم رنگرزی بدون حضور مواد تعاونی و تنها در محلول کیتوسان انجام شد. در واقع رنگرزی و عمل نمودن با کیتوسان به طور همزمان صورت گرفت. نتایج بدست آمده در نمودار (۷) نشان می دهد که عمق رنگی، بخصوص برای نمونه F4، به شدت کم شده و اختلاف رنگی بین نمونه ها و پشم عمل نشده رنگرزی شده بسیار زیاد می باشد. بنابراین در رنگرزی با مواد رنگزای اسیدی استفاده از مواد تعاونی اجتناب ناپذیر است. اگرچه عمل کردن پشم با کیتوسان سبب افزایش رمق کشی و بهبود رنگپذیری آن می شود اما سؤالی مطرح می شود که آیا کالای رنگرزی شده بصورت ذکر شده دارای ثباتهای لازم می باشد؟ برای پاسخ گویی به این سؤال ثبات شستشویی نخهای رنگرزی شده تعیین گردید. البته از آزمایش استاندارد استفاده نشد و تنها برای مقایسه نمونه ها طبق روش شستشوی جدول (۲) شسته شده و ثباتهای شستشویی طبق مقیاس خاکستری و زیر نور لامپ D65 عددگذاری گردید که در جدول (۸) آورده شده است. نتایج نشان داد که عمل کردن با کیتوسان هیچگونه اثرمنفی بر ثبات شستشویی کالای رنگرزی شده ندارد و سبب کاهش آن نمی گردد. دلیل عدم کاهش ثبات شستشویی می تواند در تشابه اتصالهای مواد رنگزا به پشم و کیتوسان باشد. در مورد دمای عمل با محلول کیتوسان باید گفت که افزایش دما سبب کاهش ثبات شستشویی شده است که شاید به دلیل سست شدن پیوند برقرار شده بین پشم و کیتوسان باشد. گرچه عمق رنگی نمونه های عمل شده در دمای محیط و جوش یکسان است ولی ثبات شستشویی نمونه عمل شده در دمای محیط بالاتر می باشد.

جدول ۷. بررسی اثر دمای عمل کردن پشم با محلول کیتوسان بر رمق کشی در رنگرزی با رنگزای قرمز (غلظت محلول کیتوسان g/l ۳ و زمان عمل ۱ ساعت).

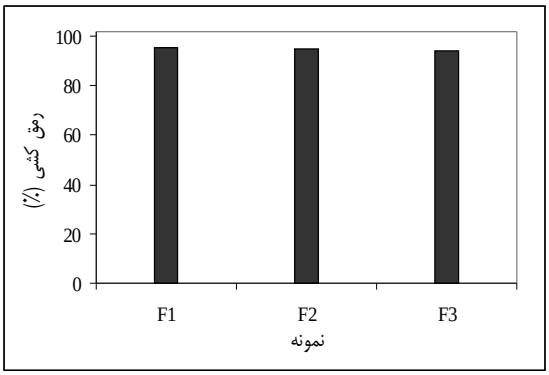
دمای عمل با کیتوسان	رمق کشی (٪)	کد نمونه
دمای محیط	۹۵/۶	F1
$60^{\circ}C$	۹۵/۱	F2
جوش	۹۴/۴	F3



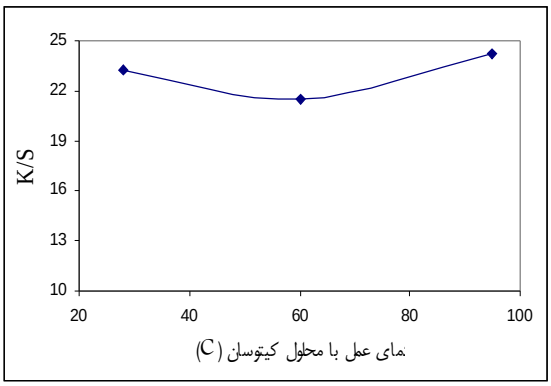
نمودار ۳. اثر غلظت محلول کیتوسان بر عمق رنگی نمونه های رنگ شده (R. J) (رنگزای اسیدی قرمز).



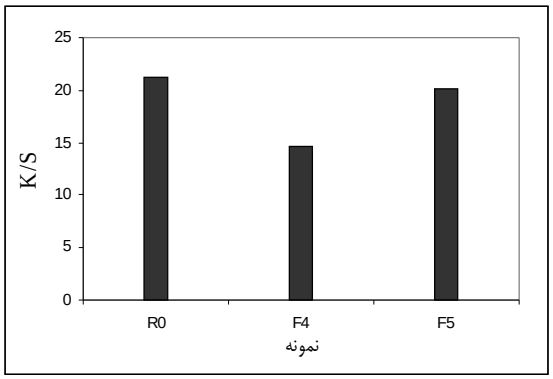
نمودار ۴. اثر غلظت محلول کیتوسان بر عمق رنگی نمونه های رنگ شده (R. J) (رنگزای اسیدی‌آبی).



نمودار ۵. اثر دمای عمل کردن پشم با محلول کیتوسان بر رمق کشی در رنگرزی با رنگزای اسیدی قرمز.



نمودار ۶. اثر دمای عمل کردن پشم با محلول کیتوسان بر عمق رنگی نخ پشمی رنگرزی شده با رنگزای اسیدی قرمز.



نمودار ۷. مقادیر K/S برای نمونه پشمی عمل شده با کیتوسان و رنگرزی شده بدون سدیم سولفات (F4) و نمونه رنگرزی شده در محلول کیتوسان ۳g/l (F5).

جدول ۸. ثبات شستشویی نمونه های پشم رنگرزی شده با ماده رنگزای اسیدی قرمز.

نمونه	ثبات شستشویی	نمونه	ثبات شستشویی	نمونه	ثبات شستشویی
R0	۴-۵	F2	۴	B0	۴
R31	۴-۵	F3	۴	B31	۴-۵
R61	۴-۵	F4	۴-۵	B61	۴
F1	۴-۵	F5	۴-۵		

نتیجه گیری

با توجه به آزمایشهای انجام شده و نتایج بدست آمده، عمل کردن نخ پشمی با کیتوسان علاوه بر افزایش محسوس استحکام و ازدیاد طول تا حد پارگی (به سبب حضور زنجیره های سخت تر کیتوسان)، سبب افزایش رمق کشی و عمق رنگی نمونه های رنگرزی شده با ماده رنگزای اسیدی (به دلیل تمایل کیتوسان به جذب مواد رنگزای آنیونی) شده است. دمای مناسب برای عمل کردن با محلول کیتوسان بر اساس عمق رنگی و ثباتهای شستشویی دمای محیط پیشنهاد می گردد. در رنگرزی پشمِ عمل شده با کیتوسان توسط ماده رنگزای اسیدی بدون مواد کمکی نتیجه مطلوب حاصل نگردید و عمق رنگی به شدت کاهش یافت. دلیل این امر را شاید بتوان به عدم باردار شدن پشم و کیتوسان با بار مثبت برای جذب بیشتر ماده رنگزا و همچنین عدم حضور نمک برای بهبود رمق کشی از طریق کاهش دافعه بارهای همنام نسبت داد. با افزایش غلظت محلول کیتوسان، زیر دست نمونه نخ عمل شده سخت تر ولی K/S نمونه های رنگرزی شده بیشتر بود.

مراجع

1- Erra. P., Molina. R., Jocic. D. and Julia. M. R., "Shrinkage properties of wool treated with low temperature plasma and chitosan biopolymer", Textile Research Journal, 69, 811-815, 1999.
2- Jocic. D., Julia. M. R. and Erra. P., "Application of a chitosan/nonionic surfactant mixture to wool assessed by dyeing with a reactive dye ", Journal of the Society of Dyers and Colourists, 113/1, 25-31, 1997.
3- Julia. M. R., Pascual. E. and Erra. P. "Influence of the molecular mass of chitosan on shrink-resistance and dyeing properties of chitosan-treated wool", Journal of the Society of Dyers and Colourists, 116, 62-67, 2000.
4- Esther. P. and Maria. R. J., "The role of chitosan in wool finishing", Journal of Biotechnology, 89, 289–296, 2001.
5- Lee. S., Cho. J. S. and Cho. G., "Antimicrobial and blood repellent finishes for cotton and nonwoven fabrics based on chitosan and fluoropolymers", Textile Research Journal, 69, 104-112, 1999.
6- Yong. S. C., Kwang. K. L., and Jin. W. K., "Durable press and antimicrobial finishing of cotton fabrics with a citric acid and chitosan treatment", Textile Research Journal, 68, 772-775, 1998.
7- Seong. H. S., Kim. J. P. and Ko. S. W., "Preparing chito-oligosaccharides as antimicrobial agents for cotton", Textile Research Journal, 69, 483-488, 1999.
8- East. G. C. and Qin. Y., "Wet spinning of chitosan and the acetylation of chitosan fibres", Journal of Applied Polymer Science, 50, 1773-1779, 1993.
9- Qin. Y., "The chelating properties of chitosan fibres", Journal of Applied Polymer Science, 49, 727-731,1993.
10- Jovancic. P. and Jocic. D., "Shrinkage properties of peroxide-enzyme-biopolymer treated wool", Textile Research Journal, 71, 948-953, 2001.
11- Smith. B., Koonce. T. and Hudson. S., "Decolorizing dye wastewater using chitosan", American Dyestuff Reporter, 82, 18-36,1993.
12- Bhavani. K. D. and Dutta. P. K., "Physico-chemical adsorption properties on chitosan for dyehouse effluent", American Dyestuff Reporter, 88, 53-58, 1999.
13- Mehta. R. D. and Combs. R., "Coverage of immature cotton neps in dyed fabrics using chitosan aftertreatment", American Dyestuff Reporter, 86, 43-44, 1997.
14- Rippon. J. A., "Improving the dye coverage of immature cotton fibres by treatment with chitosan", Journal of the Society of Dyers and Colourists, 100, 298-303, 1984.
15- Mehta. R. D. and Combs. R. N., "Improved process for nep coverage in dyeing cotton", American Dyestuff Reporter, 80, 74-79, 1991.
16- Bahmani. S. A., East. G. C. and Holme. I., "The application of chitosan in pigment printing", Journal of the Society of Dyers and Colourists, 116, 94-99, 2000.
17- Carlough. M., Hudson. S., Smith. B. and Spadgenske. D., "Diffusion coefficients of direct dyes in chitosan ", Journal of Applied Polymer Science, 42, 3035-3038, 1991.