

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۴/۰۳

تاریخ پذیرش نهایی: ۱۳۹۶/۱۲/۱۹

مطالعه سازگاری مواد رنگزای طبیعی در رنگرزی نخ پشمی بدون دندانه و دندانه‌شده با سولفات مضاعف آلومینیوم و پتاسیم

محمدرضا شاه‌پروری (نویسنده مسئول)

دانشجوی دکتری پژوهش هنر، دانشگاه هنر، شاهد

Email: mrshahparvari@yahoo.com

دکتر سیامک صفاپور

استادیار دانشکده فرش، دانشگاه هنر اسلامی تبریز

دکتر کمال‌الدین قرنجیگ

استاد، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش
قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش

چکیده:

برای افزایش گستره فام رنگی منسوجات، نیاز است رنگرزی با ترکیب دو یا چند ماده رنگزا انجام شود. اما پیش از رنگرزی به صورت مخلوط باید قابلیت یا عدم امکان ترکیب مواد رنگزا، که با معیار درجه سازگاری مطرح می‌شود، مورد بررسی قرار گیرد. با توجه به لزوم تولید فام رنگی متنوع در فرش دستباف و اهمیت سازگاری مواد رنگزا، این پژوهش به بررسی و مطالعه سازگاری مواد رنگزای طبیعی روناس، اسپرک، جاشیر و پوست گردو روی نخ پشمی می‌پردازد. بدین منظور ابتدا قابلیت رنگرزی هر یک از مواد رنگزا روی نخ پشمی بدون دندانه و دندانه‌شده با سولفات آلومینیوم به عنوان یکی از شیوه‌های رایج تخمین سازگاری اندازه‌گیری شد. نتایج محاسبه بدین شیوه نشان داد منحنی قابلیت رنگرزی سه ماده رنگزای روناس، اسپرک و جاشیر مشابه یکدیگر است. در حالی که قابلیت رنگرزی نخ پشمی با ماده رنگزای پوست گردو در مقایسه با سه ماده رنگزای دیگر متفاوت است. بدین ترتیب تشابه قابلیت رنگرزی سه ماده رنگزای روناس، اسپرک و جاشیر نشان از سازگاری نسبی این مواد رنگزا دارد. در حالی که تفاوت میان منحنی قابلیت رنگرزی پوست گردو بیانگر سازگاری پایین این ماده در ترکیب با روناس، اسپرک و جاشیر است.

پس از محاسبه قابلیت رنگرزی هر یک از مواد رنگزا، نخ پشمی با ترکیب دوتایی چهار ماده رنگزا با سه نسبت متفاوت رنگرزی شد. سپس درجه سازگاری مواد رنگزا از طریق روابط محاسباتی رایج اندازه‌گیری شد. نتایج محاسبات نشان داد که رنگزای روناس، اسپرک و جاشیر در ترکیب با یکدیگر درجه سازگاری خوب تا عالی دارند. در حالی که ترکیب پوست گردو با هر یک از سه ماده رنگزای دیگر موجب بروز سازگاری پایین با درجه خیلی ضعیف تا ضعیف می‌شود. علاوه بر آن، نتایج تحقیقات نشان داد دو عامل غلظت هر یک از مواد رنگزا در حمام مخلوط و استفاده از دندانه بر سازگاری تأثیر داشته و موجب تغییر درجه سازگاری مواد رنگزا می‌شود. به طور کلی نتایج این پژوهش نشان داد که مواد رنگزای روناس، اسپرک و جاشیر سازگاری بالایی در مقایسه با یکدیگر دارند و از قابلیت ترکیب در یک حمام برای رنگرزی نخ پشمی برخوردارند. در حالی که امکان ترکیب سه ماده رنگزای مذکور با پوست گردو به دلیل وجود درجه سازگاری ضعیف وجود ندارد. روش تحقیق این مقاله کاربردی است و شیوه جمع‌آوری اطلاعات آن کتابخانه‌ای و آزمایشگاهی است.

واژه‌های کلیدی: سازگاری مواد رنگزا، رنگرزی طبیعی، مواد رنگزای طبیعی، قابلیت رنگرزی، الیاف پشم.



دوفصلنامه
علمی - پژوهشی
انجمن علمی
فرش ایران
شماره ۳۲
پاییز و زمستان ۱۳۹۶

۱۴۵

■ مقدمه

در دوره‌های زمانی متفاوت همانند عصر نوسنگی، ساسانیان و پس از اسلام از مواد رنگزای طبیعی در رنگرزی الیاف پشمی و پنبه استفاده می‌شده است (Mansour, et al, 2013: 789). این مواد رنگزا افزون بر سازگاری با محیط زیست، مزایای بسیاری همچون عدم ایجاد آلرژی‌های پوستی، زیست تخریب‌پذیری، تولید فام‌های رنگی منحصر به فرد، خواص بوزدایی، محافظ فرابنفش و برخی از آن‌ها خواص ویژه‌ای همانند ضد باکتری بودن دارند (Mirjalili et al, 2011: 1045). بدین دلیل این گروه از مواد رنگزا پس از دوره‌ای رکود مجدداً به عنوان جایگزین مواد رنگزای شیمیایی در رنگرزی الیاف مصرفی فرش مورد توجه قرار گرفته‌اند. اما محدودیت‌هایی همانند بازده پایین، فقدان وجود اطلاعات کافی رنگرزی در شرایط بهینه و هزینه‌های بالای تهیه مواد رنگزا مشکلاتی بر کاربرد تجاری و صنعتی این گروه از مواد رنگزا پدید آورده است (Islam et al, 2013: 6).

امکان پایین بازتولید فام رنگی یکسان از دیگر محدودیت‌هایی است که کاربرد مواد رنگزای طبیعی در چرخه صنعت را با مشکل و محدودیت روبه‌رو می‌کند. این در حالی است که به دست آوردن فام رنگی یکسان در برخی از صنایع همانند فرش دستباف به شدت حائز اهمیت است و عدم امکان بازتولید فام رنگی خسارات جبران‌ناپذیری برای تولیدکنندگان فرش ایجاد می‌کند.

این محدودیت برای ایجاد تنوع فام رنگی با ترکیب چندین ماده رنگزا به شیوه رنگرزی دو یا چند حمامه تشدید می‌شود. رنگرزی بدین شیوه افزون بر کاهش قابلیت بازتولید فام رنگی از معایب دیگری همانند افزایش زمان فرایند رنگرزی، اتلاف انرژی و مواد اولیه، افزایش هزینه‌های عملیات رنگرزی و تشدید تخریب الیاف بر اثر افزایش مدت حرارت دادن در حمام رنگرزی برخوردار است؛ لذا تنها راهکاری که در آن می‌توان معایب مذکور را کاهش داد و زمینه افزایش بازده رنگرزی و قابلیت رنگ همانندی فام رنگی را فراهم کرد، استفاده از ترکیب مواد رنگزا در یک حمام رنگرزی است. این شیوه مزایایی نظیر امکان ایجاد فام

رنگی جدید، افزایش ثبات عمومی مواد رنگزای طبیعی بر اثر ایجاد واکنش مواد رنگزا در داخل الیاف، کاهش زمان انجام فرایند رنگرزی در مقایسه با شیوه چند حمامه، کاهش مقادیر مواد مصرفی، افزایش منفعت اقتصادی و رنگ همانندی را در پی دارد (Samanta et al., 2009: 566). اما پیش از ترکیب مواد رنگزا لازم است قابلیت ترکیب مواد رنگزا با یکدیگر در حمام رنگرزی مشترک سنجیده شود. برای امکان سنجی ترکیب مواد رنگزا از اصطلاح درجه سازگاری مواد رنگزا استفاده می‌شود. سازگاری مواد رنگزا به ترکیب دو یا چندین ماده رنگزا در یک حمام رنگرزی اطلاق می‌شود که سرعت نفوذ و جذب برابر روی الیاف داشته باشند و در اثر ترکیب مواد رنگزا در حمام مخلوط هیچ تغییری حتی به صورت جزئی بر فام رنگی پیش نیاید. بدین ترتیب درجه سازگاری مواد رنگزا نشان‌دهنده افزایش یا کاهش رنگ همانندی الیاف رنگرزی شده به روش مخلوط مواد رنگزاست (خلیلی، ۱۳۸۸: ۴). سازگاری مواد رنگزا به عوامل متعددی نظیر سرعت نفوذ ماده رنگزا، نقطه اشباع الیاف، ساختار و وزن مولکولی ماده رنگزا بستگی دارد. افزون بر این شرایط انجام فرایند رنگرزی نظیر غلظت هر یک از مواد رنگزای موجود در حمام ترکیبی، مواد تعاونی و افزودنی‌ها، تغییرات PH و دما در قابلیت بازتولید فام رنگی و مقدار سازگاری مواد رنگزا نقش مؤثری بر عهده دارد (همان: ۵).

برای محاسبه درجه سازگاری مواد رنگزا شیوه‌های متنوعی همانند بررسی قابلیت رنگرزی، سرعت رنگرزی، تغییرات غلظت ماده رنگزا بر روی الیاف و خواص رنگی نمونه‌ها ارائه شده که عموم آن‌ها برای شناسایی درجه سازگاری مواد رنگزای شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته است (Khalili & Amirshahi, 2010; Beckmann et al, 1972). در حالی که تاکنون تحقیقات کمی به قابلیت ترکیب و سازگاری مواد رنگزای طبیعی پرداخته است؛ لذا با توجه به اهمیت سازگاری مواد رنگزا برای تولید فام‌های رنگی متنوع، در این پژوهش سازگاری چهار ماده رنگزای روناس، جاشیر، اسپرک و پوست گردو در مقایسه با یکدیگر محاسبه می‌شود.



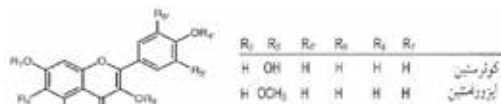
دوفصلنامه
علمی - پژوهشی
انجمن علمی
فرش ایران
شماره ۳۲
پاییز و زمستان ۱۳۹۶

۱۴۷

با نام علمی پرانگوس فرولاسه^۵ شناخته می‌شود، مناطق مرکزی و جنوبی ایران همانند فارس، اصفهان، کرمانشاه، همدان و اهواز است. این گیاه در مناطق مرکزی ایران برای رنگرزی الیاف پشم و ابریشم مورد استفاده قرار می‌گیرد. جاشیر حاوی تعداد متنوعی مواد رنگزای فلاونوئیدی کوئرستین^۶، ایزورامتین^۷ و پران فرین^۸ است که تمامی ساختارهای مذکور غالباً رنگ زرد تولید می‌کنند (قرنجیگ، ۱۳۸۷: ۷۲).

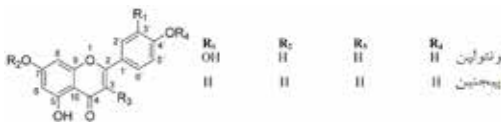
اصلی‌ترین مواد رنگزای موجود در جاشیر کوئرستین با فرمول کلی $C_{15}H_{10}O_7$ و ایزورامتین با فرمول کلی $C_{16}H_{12}O_7$ است که ساختار شیمیایی آن در تصویر ۲ نشان داده شده است. وزن مولکولی ماده رنگزای موجود در جاشیر ۴۷۸ گرم بر مول است. (Mouri et al., 2014: 137)

اسپرک از دیگر مواد رنگزای پرکاربرد در رنگرزی الیاف پشم است که علاوه بر فام رنگی زرد، برای تولید انواع فام رنگی همانند نارنجی و



تصویر ۲: ساختار شیمیایی کوئرستین و ایزورامتین (مأخذ: Mouri et al, 2014)

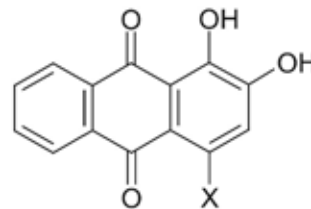
سبز با سایر مواد رنگزا در رنگرزی خامه فرش دستباف مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده رنگزا از گیاهی با نام انگلیسی ولد^۹ و نام گیاه‌شناسی رزدا لوتئولا^{۱۰} به دست می‌آید. این ماده رنگزا در راهنمای رنگی با عنوان رنگزای طبیعی زرد ۲ و شماره ۷۵۵۹۰ و ۷۵۵۸۰ شناخته می‌شود (منتظر و همکاران، ۱۳۸۸: ۱۰۴).



تصویر ۳: ساختار شیمیایی لوتئولین و ایزوئین (مأخذ: Moiteiro, 2008)

5. prangos ferulaceae
6. Quercetin
7. Isorhamnetin
8. Pranfrin
9. Weld
10. Reseda Luteola

روناس یکی از مواد رنگزای پرکاربرد در صنعت فرش دستباف است که برای تولید انواع فام رنگی قرمز و نارنجی بر روی الیاف پشمی و پنبه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده رنگزا از ریشه‌های گیاه روناس که به انگلیسی مدر^۱ نامیده می‌شود و نام علمی آن رویا تینکتروم^۲ است، به دست می‌آید (منتظر و همکاران، ۱۳۸۸: ۹۲). طبق تحقیقات انجام‌شده، در ریشه این گیاه ۲۳ ماده آلی بر پایه آنتراکینون وجود دارد که اغلب آن‌ها دارای گروه‌های هیدروکسیل و تعدادی حاوی گروه‌های کربوکسیل هستند. اما علی‌رغم وجود این تنوع، آلزارین^۳ و پورپورین^۴ دو ماده رنگزای مهم با بیشترین مقدار در ریشه روناس هستند (Sadeghi-Kiakhani, 2015: 2362). آلزارین یکی از این دو ماده رنگزا با فرمول بسته $C_{14}H_8O_4$ و وزن مولکولی ۲۴۰ گرم بر مول است. همچنین ماده رنگزای پورپورین با فرمول $C_{14}H_8O_5$ با وزن مولکولی ۲۵۶ گرم بر مول است. از این رو، عموماً وزن مولکولی ماده رنگزای روناس از مجموع وزن مولکولی دو ماده رنگزای آلزارین و پورپورین تخمین زده می‌شود (Zhang et al., 2008: 1099). جاشیر از گیاهان علفی و چندساله است که

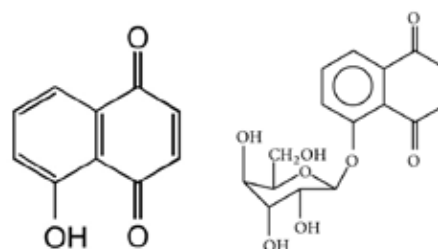


تصویر ۱: ساختار شیمیایی آلزارین (X=H) و پورپورین (X=OH) (مأخذ: Sadeghi-Kiakhani, 2015)

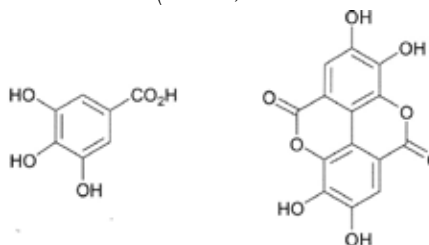
برای تولید فام رنگی زرد در رنگرزی انواع الیاف کاربردی در صنعت فرش دستباف مورد استفاده قرار می‌گیرد. محل رویش عمده این گیاه، که

1. Madder
2. Rubia tinctorum
3. Alizarin
4. Porpurine

اصلی ترین ماده رنگزای موجود در اسپرک لوتئولین^۱ با فرمول بسته $C_{15}H_{10}O_6$ و آپیجنین^۲ با فرمول بسته $C_{15}H_{10}O_5$ است Cerrato et al, ۲۰۰۲: ۱۱۸۹)) که مجموع وزن مولکولی مواد رنگزای موجود در اسپرک ۴۴۸ گرم بر مول است (Zhang & Laursen, 2009: 113). تصویر ۳ ساختار شیمیایی دو ماده رنگزای لوتئولین و آپیجنین را نشان می دهد. از دیگر مواد رنگزای مصرفی در رنگرزی خامه فرش دستباف پوست گردو است که از میوه درخت این گیاه به دست می آید و با نام انگلیسی والنات^۳ و نام گیاهی جوگلان داسه^۴ شناخته می شود. پوست میوه این گیاه حاوی مقادیر بسیاری ماده رنگزای جاگلون^۵ است (قرنجیگ، ۱۳۸۷: ۴۷). از این ماده رنگزا در رنگرزی خامه فرش دستباف برای تولید انواع فام رنگی قهوه ای تا مشکی و همچنین کاهش جلای فام رنگی برخی از مواد رنگزا همانند اسپرک یا روناس استفاده می شود. جاگلون دارای وزن مولکولی ۱۷۴/۱۵ گرم بر مول با فرمول بسته $C_{10}H_6O_3$ است. اما اتصال



تصویر ۴: ماده رنگزای جاگلون و ترکیبات متصل به آن (مأخذ: Mirjalili & kermani, 2013)



تصویر ۵: گالیک اسید (راست) و الژیک اسید (چپ) موجود در پوست گردو (مأخذ: Ferreira et al., 2004)

1. Luteolin
2. Apigenin
3. Walnut
4. Jugondacea
5. Juglone

مواد قندی به ماده رنگزا و همچنین وجود درشت مولکول های تاننی در پوست گردو، موجب افزایش وزن مولکولی در حدود ۶۶۴ گرم بر مول این ماده رنگزا می شود. به طوری که سرعت رنگرزی این ماده رنگزا پایین است (زنگنه، ۱۳۸۵: ۷۳). تصویر ۴ و ۵ به ترتیب ساختار شیمیایی رنگزای جاگلون و مهم ترین مواد تاننی موجود در پوست گردو یعنی الژیک اسید و گالیک اسید را نشان می دهد.

جدول ۱ ویژگی های منحصر به فرد هر یک از مواد رنگزا همانند متوسط وزن مولکولی ماده رنگزا، زمان ایجاد تعادل ماده رنگزا در رنگرزی نخ پشمی و ضریب نفوذ را نشان می دهد. نیاز به توضیح است که منظور از زمان تعادل مدت زمانی است که رنگرزی نخ پشمی با ماده رنگزا به طور پیوسته ادامه یابد تا سرانجام جذب ماده رنگزا بر روی الیاف متوقف شود و ادامه رنگرزی پس از مدت زمان معینی تأثیری بر جذب ماده رنگزا بر روی الیاف نداشته باشد. جدول ۱ نشان می دهد سه ماده رنگزای روناس، جاشیر و اسپرک به سبب برخورداری از وزن مولکولی مشابه زمان تعادل یکسانی دارند. اما ماده رنگزای پوست گردو به سبب برخورداری از وزن مولکولی بالا در مقایسه با سه رنگزای پیشین، برای ایجاد زمان تعادل به انجام رنگرزی طی مدت زمان بیشتری نیاز دارد.

همچنین در این جدول ضرایب نفوذ مواد رنگزای مورد مطالعه بر روی نخ پشمی در رنگرزی با دمای $95^{\circ}C$ نشان داده شده است. منظور از ضریب نفوذ تخمین نسبی سرعت نفوذ ماده رنگزا از حمام رنگرزی به درون لیف است. این معیار بیانگر سرعت نفوذ مولکولی، ناشی از انتقال جرم از فازی به فاز دیگر است (جعفری، ۱۳۹۱: ۳۶ و ۳۷). بدین ترتیب ضریب نفوذ مواد رنگزای روناس، اسپرک و جاشیر به سبب نزدیکی وزن مولکولی مشابه یکدیگر است. در حالی که ضریب نفوذ پوست گردو بر روی الیاف پشم پایین تر از سه ماده رنگزای روناس، جاشیر و اسپرک است که به دلیل وزن مولکولی بالای این ماده رنگزا است.

در این پژوهش با توجه به اهمیت بررسی سازگاری مواد رنگزای طبیعی در فرایند رنگرزی، میزان سازگاری چهار ماده رنگزای روناس، جاشیر،

جدول ۱: خواص شیمیایی و رنگزی مواد رنگزای مورد مطالعه

ماده رنگزا و ویژگی	ساختار مواد رنگزا	متوسط وزن مولکولی ماده رنگزا ^۱ (گرم بر مول)	زمان ایجاد تعادل در رنگزی نخ پشمی در دمای جوش (در دقیقه)	ضرایب نفوذ ماده رنگزا بر روی الیاف پشم بدون دندان ^۳ (در دمای ۹۵°C)	منابع
روناس	آلیزارین، پورپورین	۴۹۶	۹۰	۱۱/۴۱×۱۰-۱۱	^{۳،۲،۱} شاهپوری، ۱۳۹۴
جاشیر	کوئرستین، ایزورامنتین	۴۷۸	۹۰	۱۴/۷×۱۰-۱۱	^{۳،۱} شاهپوری، ۱۳۹۴ Mouri et al., 2014 ^۲
اسپرک	لوتئولین، آپیجنین	۴۴۸	۹۰	۱۶/۷۲×۱۰-۱۱	^۱ Farizadeh et al, 2009 ^{۳،۲} شاهپوری، ۱۳۹۴
پوست گردو	جاگلون	۶۶۴	۱۲۰	۲۵/۱۲×۱۰-۱۲	^{۳،۲،۱} شاهپوری، ۱۳۹۴

• روش آزمایش‌ها استخراج مواد رنگزا

به منظور کاهش میزان خطای ناشی از تغییر میزان رنگزای موجود در مواد گیاهی نخست عملیات استخراج ماده رنگزا انجام شد. برای استخراج مواد رنگزای موجود در ریشه گیاه روناس از تحقیق قرنجیگ و همکاران (۱۳۹۰) استفاده شد. برای انجام دادن این کار، یک گرم از پودر گیاهی روناس در 50ml آب و اتانول به نسبت ۱:۱ قرار گرفت. فرایند استخراج در دمای ۲۵°C به مدت ۲۴ ساعت با همزن مغناطیسی انجام گرفت. در پایان، عصاره ماده رنگزا برای جداسازی از پسماند گیاهی با کاغذ صافی فیلتر شد. سپس عصاره حاصل در دستگاه تبخیرساز چرخشی تحت خلأ تغلیظ شد. ماده غلیظ‌شده در آن با دمای ۶۰°C به طور کامل خشک شد. وزن پودر به دست آمده برابر ۰/۰۵۲g بود. به ازای هر گرم پودر گیاهی ریشه روناس بوده است.

برای استخراج ماده رنگزای اسپرک از تحقیق سراتو و همکاران (۲۰۰۲: ۱۱۸۹-۱۱۹۹) استفاده شد. بر مبنای این تحقیق از متانول خالص به عنوان حلال ماده رنگزا استفاده شد. فرایند استخراج در دمای ۳۰°C به مدت ۱۶ ساعت با نسبت ۱:۴۰ به کمک همزن مغناطیسی انجام گرفت. در پایان، عصاره به دست آمده با کاغذ صافی فیلتر شد. سپس عصاره حاصل در دستگاه تبخیرساز چرخشی

اسپرک و پوست گردو روی نخ پشمی مورد بررسی قرار می‌گیرد. بدین منظور نخست قابلیت رنگزی هر یک از مواد رنگزای طبیعی که از معیارهای بررسی سازگاری مواد رنگزای طبیعی به شمار می‌آید، مورد بررسی قرار می‌گیرد. سپس نخ پشمی با چهار ماده رنگزای مذکور به روش مخلوط دوتایی در مقادیر متفاوت رنگزی می‌شود و با استفاده از روابط محاسباتی درجه سازگاری مواد رنگزا در مقایسه با یکدیگر اندازه‌گیری و تعیین می‌شود.

■ تجربیات

• مواد مصرفی

در این مطالعه از نخ پشمی مرینوس دو لا ۱۵۰ تکس برای آزمایش‌های رنگزی استفاده شد. سولفات مضاعف آلومینیوم و پتاسیم (زاج سفید) برای دندانده دادن نخ پشمی مورد کاربرد قرار گرفت. همچنین پودر روناس، جاشیر، اسپرک و پوست گردو از منابع تجاری، شوینده غیریونی ساخت شرکت نیک‌فام‌شیمی برای شستشوی نخ پشمی، اتانول و متانول با خلوص ۹۶٪ برای استخراج مواد رنگزا و اسید استیک برای تنظیم pH حمام رنگزی ساخت شرکت مرک آلمان تهیه شد.



تحت خلأ تغلیظ شد. سپس ماده رنگزای غلیظ‌شده در آن با دمای 60°C قرار گرفت. وزن پودر به‌دست‌آمده برابر $0/28\text{g}$ به ازای هر گرم پودر گیاهی اسپرک بوده است.

برای استخراج ماده رنگزای جاشیر از نسخه ارائه‌شده اسپرک استفاده شد. دلیل کاربرد این نسخه در استخراج ماده رنگزای موجود در جاشیر وجود عامل رنگزای مشابه بر پایه مواد فلاونوئیدی موجود در این گیاه است. از این رو، در پژوهش حاضر تنها از متانول به عنوان حلال با نسبت $40:1$ (به ازای هر گرم پودر گیاهی جاشیر، چهل میلی لیتر حلال متانول) استفاده شد و فرایند استخراج در دمای 30°C به مدت ۲۴ ساعت به کمک دستگاه همزن مغناطیسی انجام گرفت. در پایان

عصاره به‌دست‌آمده با کاغذ صافی فیلتر شد. عصاره ماده رنگزا در دستگاه تبخیرساز چرخشی تحت خلأ قرار گرفت تا حلال از آن جدا شود. به منظور تبخیر کامل حلال و پودرسازی ماده رنگزا، ماده به‌دست‌آمده در آن با دمای 60°C قرار گرفت. وزن پودر به‌دست‌آمده برابر $0/22\text{g}$ به ازای هر گرم پودر گیاهی جاشیر بوده است. همچنین برای استخراج ماده رنگزای موجود در پوست گردو از مطالعه ارائه‌شده زنگنه (۱۳۸۵) استفاده شد. بر مبنای این مطالعه، از آب با نسبت $30:1$ استفاده شد و فرایند استخراج به مدت ۲۴ ساعت در دمای 40°C به کمک همزن مغناطیسی انجام گرفت. سپس عصاره به‌دست‌آمده با کاغذ صافی فیلتر شده و به منظور جداسازی حلال از ماده رنگزا، عصاره ماده رنگزا در دستگاه تبخیرساز چرخشی تحت خلأ قرار گرفت. در پایان برای پودرسازی کامل، ماده تغلیظ‌شده رنگزا در دستگاه آن با دمای 60°C قرار گرفت. وزن پودر به‌دست‌آمده از این روش برابر $0/36\text{g}$ به ازای هر گرم پودر گیاهی ریشه پوست گردو بوده است.

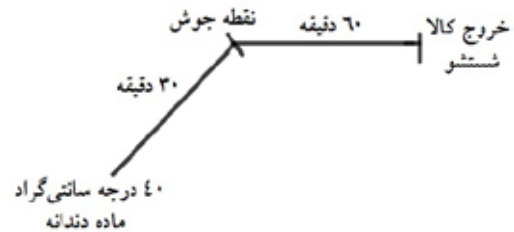
• آماده‌سازی نخ پشمی

برای رنگرزی نخ پشمی نیاز است تا واکس، مواد چربی و زائد از سطح الیاف پشم زدوده شود. بدین منظور نخ پشمی مصرفی در این پروژه با صابون غیریونی شستشو داده شد. برای انجام این عملیات حمامی با $1:40\text{L:R}$ حاوی صابون غیریونی

با غلظت ۵ گرم بر لیتر تهیه شد. شستشوی کلاف‌های پشمی در دمای 60°C و به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد. سپس، کلاف‌های پشمی از حمام خارج، آبکشی و در دمای محیط خشک شد.

• دندانده دادن نخ پشمی

از محدودیت‌های استفاده از مواد رنگزای طبیعی، ثبات پایین، عدم تنوع در فام رنگی و تمایل پایین به نفوذ در الیاف است. بدین منظور از مواد کمکی موسوم به دندانده، که عمدتاً از نمک‌های فلزی هستند، برای استحکام پیوند بین رنگزا و لیف، افزایش تمایل ذاتی ماده رنگزا و ایجاد تنوع فام رنگی استفاده می‌شود (Bulut et al., 2014, 560). در این پروژه از سولفات مضاعف آلومینیوم و پتاسیم برای دندانده دادن نخ پشمی استفاده می‌شود و تأثیر آن بر سازگاری نخ پشمی مورد مطالعه قرار می‌گیرد. غلظت سولفات آلومینیوم در این مطالعه میزان ۵٪ نسبت به وزن نخ پشمی (گرم) است. عملیات دنداندهی به شیوه پیش‌دندانده و طبق



تصویر ۶: گراف دندانده دادن کالای پشمی (مأخذ: نگارندگان)

تصویر ۶ انجام گرفت. بر مبنای این شکل نخست حمامی با $1:40\text{L:R}$ (به ازای یک گرم نخ پشمی، چهل میلی لیتر آب) فراهم شد. پس از انحلال کامل ماده دندانده در حمامی با دمای 40°C ، نخ پشمی داخل حمام قرار گرفت و با اعمال حرارت طی مدت زمان ۳۰ دقیقه دمای حمام به نقطه جوش رسانده شد. سپس با ثابت نگاه داشتن شرایط، فرایند دندانده دادن به مدت ۶۰ دقیقه ادامه داده شد. پس از گذشت مدت زمان مذکور، نخ پشمی از حمام خارج، برای خروج مواد سطحی جذب‌شده آبکشی و در دمای محیط خشک شد.

• رنگرزی نخ پشمی با مواد رنگزا

به منظور بررسی و محاسبه درجه سازگاری، رنگرزی نخ پشمی به دو شیوه در حمام رنگرزی منفرد و مخلوط دوتایی مواد رنگزا انجام شد تا بدین طریق بتوان درجه سازگاری مواد رنگزای طبیعی را در مقایسه با یکدیگر محاسبه و تعیین کرد.

ابتدا قابلیت رنگرزی هر یک از مواد رنگزا، که از معیارهای تخمین سازگاری به شمار می آید، مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور رنگرزی با هر یک از مواد رنگزا در غلظت‌های متفاوت (نسبت به وزن کالا) انجام شد. حمام رنگرزی با $L:R=1:40$ (تناسب وزن کالا به حجم حمام رنگرزی) فراهم و از اسید استیک برای تنظیم $pH=5$ استفاده شد.



تصویر ۷: گراف رنگرزی با مواد رنگزا (ماخذ: نگارندگان)

سپس عملیات رنگرزی طبق شکل ۷ و بدین شرح انجام شد که با رسیدن دمای حمام رنگرزی به $40^{\circ}C$ نخ پشمی داخل حمام قرار گرفت. سپس دمای حمام رنگرزی افزایش یافت تا طی مدت زمان ۳۰ دقیقه به نقطه جوش رسید. با رسیدن دمای حمام به این نقطه، رنگرزی با ثابت نگاه داشتن شرایط به مدت ۶۰ دقیقه ادامه یافت. پس از گذشت مدت زمان مذکور، نخ پشمی از حمام رنگرزی خارج و به منظور خروج مواد رنگزای سطحی و جذب نشده به طور کامل شستشو داده و در دمای محیط خشک شد.

پس از انجام رنگرزی، برای اطمینان از نتایج شیوه فوق و بررسی تغییر غلظت مواد رنگزا در حمام بر درجه سازگاری، رنگرزی نخ پشمی با ترکیب دو ماده رنگزا با سه نسبت متفاوت ۲۵٪: ۷۵٪، ۵۰٪: ۵۰٪ و ۲۵٪: ۷۵٪ انجام شد. همچنین مواد

رنگزا به صورت روناس: اسپرک، روناس: جاشیر، اسپرک: جاشیر، پوست گردو: روناس، پوست گردو: اسپرک و پوست گردو: جاشیر ترکیب شدند. نیاز به توضیح است که برای انجام رنگرزی با مقادیر برابر (۱:۱) از ۴۰٪ ماده رنگزا بر حسب وزن نخ پشمی استفاده شد. بدین ترتیب در مجموع ۰/۴ گرم (به ازای ۱ گرم نخ پشمی) از دو ماده رنگزا استفاده شد که با تغییر نسبت‌های مواد رنگزا، مقادیر مصرفی هر یک از مواد رنگزا کاهش یا افزایش می‌یابد. برای انجام رنگرزی حمامی با $L:R=1:40$ فراهم و از اسید استیک برای تنظیم $pH=5$ استفاده شد. رنگرزی کالای پشمی مطابق تصویر ۷ و به شرح شیوه فوق انجام شد.

• محاسبه قابلیت رنگرزی نخ پشمی با مواد

رنگزا

پس از انجام رنگرزی با هر یک از مواد رنگزا در حمام رنگرزی منفرد، قابلیت رنگرزی مواد رنگزا محاسبه و تعیین شد. برای بررسی قابلیت رنگرزی، قدرت رنگی^۱ نخ‌های پشمی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر انعکاسی MiniScan Ez شرکت Hunter Lab و از طریق رابطه کیوبلکا-مانک طبق رابطه ۱ محاسبه شد. در این رابطه K ضریب جذب، S ضریب انتشار و R کمترین مقدار انعکاس هر نمونه (بیشترین مقدار جذب) در محدوده طول موج مرئی ۷۰۰-۴۰۰ نانومتر است. همچنین بیانگر بیشترین طول موج مختص به هر فام رنگی است که در محدوده طول موج مرئی ۷۰۰-۴۰۰ نانومتر ظاهر می‌شود.

$$\left(\frac{K}{S}\right)_{\lambda} = \frac{(1-R_{\lambda})^2}{2R_{\lambda}} \quad \text{رابطه ۱}$$

• محاسبه درجه سازگاری مواد رنگزا

پس از محاسبه قابلیت رنگرزی هر یک از مواد رنگزا، درجه سازگاری آن‌ها با رنگرزی به شیوه حمام رنگرزی مخلوط دوتایی از طریق رابطه پیشنهادی آرتون و همکاران^{۱۷} (۱۹۵۸) مطابق رابطه ۲ تعیین شد.

$$\log \frac{C_{1,S}(t)}{C_{1,S}(0)} = K \log \frac{C_{2,S}(t)}{C_{2,S}(0)} \quad \text{رابطه ۲}$$

1. Color strength

جدول ۲: مقادیر و میزان درجه سازگاری مواد رنگزا (مأخذ: Atherton et al, ۱۹۵۸)

مقادیر سازگاری (K)	۰	زیر ۰/۵	۰/۵-۰/۶	۰/۶-۰/۷	۰/۷-۰/۸	۰/۸-۰/۹	۰/۹-۱
درجه سازگاری	ناسازگار	خیلی ضعیف	ضعیف	متوسط	خوب	خیلی خوب	عالی

$$\%E = \frac{A_1 - (A_2 + A_3)}{A_1} \times 100 \quad \text{رابطه ۳}$$

نتایج و بحث

• بررسی قابلیت رنگرزی

پس از انجام رنگرزی نخ پشمی بدون دندان و دنداندار با مواد رنگزای حاصل از استخراج روناس، منحنی قابلیت رنگرزی محاسبه و در شکل ۷ ترسیم شد. همان گونه که شکل نشان می دهد، با افزایش غلظت ماده رنگزا در حمام رنگرزی، مقادیر قدرت رنگی نیز افزایش یافته است. اما با افزایش تدریجی غلظت ماده رنگزا در حمام رنگرزی به مرور از شدت جذب ماده رنگزا کاسته شده و به صورت بسیار جزئی ادامه یافته است که نشان از ایجاد حالت اشباع نخ پشمی دارد. بروز این حالت در رنگرزی به سبب اشغال مکان ها و نقاط جاذب الیاف پشم است که در اثر آن پس از گذشت غلظت مشخصی از ماده رنگزا، جذب کاملاً متوقف یا به صورت جزئی ادامه می یابد (Bishop, 1955: 170). این رفتار برای رنگرزی نخ پشمی با ماده رنگزای روناس در غلظت ۶۰٪ ماده رنگزا نسبت به وزن نخ پشمی ایجاد شده است. اما همان طور که در شکل مشاهده می شود، استفاده از دندان به موجب افزایش قدرت رنگی نمونه ها شده است. دلیل بروز چنین نتیجه ای افزایش تمایل ذاتی ماده رنگزا در الیاف بر اثر کاربرد دندان است (Feiz & Norouzi, 2014: 2508). سولفات آلومینیوم قابلیت ایجاد پیوند کوئوردینانسی با مواد رنگزای روناس در محیط اسیدی (pH=4-5) دارد که در نتیجه موجب افزایش انتقال مواد رنگزا از حمام رنگرزی بر روی لیف خواهد شد (دودانگه و قرنجیگ، ۱۳۹۱: ۱۶۵). اما، چنان که در شکل مشاهده می شود، رفتار جذب دو نمونه نخ پشمی بدون دندان و دنداندار مشابه است و اختلاف موجود تنها در مقادیر جذب است. همچنین نتایج بررسی قابلیت رنگرزی ماده رنگزای اسپرک، که در شکل ۸ درج شده، نشان

در این رابطه $Ci(t)$ و $Ci(0)$ به ترتیب بیانگر غلظت ماده رنگزای موجود در حمام پیش و پس از رنگرزی برای هر یک از مواد است. همچنین مقادیر K ، که مقادیری مابین یک و صفر است، بیان کننده درجه سازگاری مواد رنگزا خواهد بود. بنابراین طبق جدول ۲، عدد یک بیانگر سازگاری کامل مواد رنگزا و عدد صفر برابر ناسازگاری مواد رنگزا خواهد بود. بدین ترتیب مواد رنگزایی که درجه سازگاری مخلوط آن ها برابر خوب تا عالی باشد، از قابلیت ترکیب برخوردار است و با یکدیگر سازگارند. در حالی که مواد رنگزایی که درجه سازگاری آن ها ناسازگار تا ضعیف است، قابلیت ترکیب و رنگرزی در حمام مخلوط را ندارند. همچنین انجام رنگرزی یک حمامه برای ترکیب مواد رنگزا با درجه سازگاری متوسط به دلیل احتمال تغییر فام رنگی بر اثر تکرار دفعات رنگرزی توصیه نمی شود.

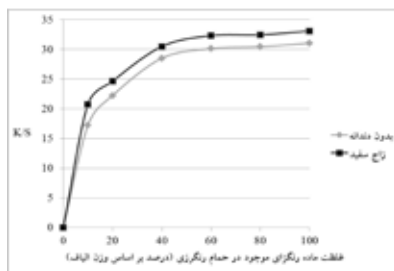
از آن جا که پس از رنگرزی غلظت ماده رنگزای باقیمانده در پساب، محلول و نامشخص است، برای تخمین غلظت ماده رنگزا پس از رنگرزی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر انتقالی درصد رمق کشی مطابق رابطه ۳ تعیین شد. سپس نتیجه نهایی از غلظت اولیه ماده رنگزا کسر و به عنوان غلظت ماده رنگزای موجود در پساب در نظر گرفته شد. در رابطه ۳، E بیانگر میزان رمق کشی نهایی (درصد)، A_1 نشان دهنده میزان جذب حمام رنگرزی اولیه (بدون انجام رنگرزی)، A_2 مقادیر جذب پساب رنگرزی و A_3 میزان جذب مواد رنگزای موجود در حمام شستشو نخ پشمی پس از رنگرزی است. نیاز به توضیح است که در فرایند رنگرزی پدیده جذب سطحی رخ می دهد که پس از خروج نخ پشمی از حمام رنگرزی با شستشو از سطح لیف خارج می شود. برای تعیین مقدار صحیح رمق کشی، نخ های رنگرزی شده با آب مقطر شستشو داده و پس از خروج کامل مواد رنگزای سطحی تعیین شد. سپس مقادیر آن بر جذب موجود پساب رنگرزی افزوده و از حمام

جذب ماده رنگزا تا غلظت ۶۰٪ (نسبت به وزن کالا) در حمام با جذب توسط الیاف همراه است. اما پس از گذشت از این نقطه جذب ماده رنگزا توسط الیاف کاهش میابد. چنانکه شکل ۹ نشان می دهد، رفتار جذب دو نمونه بدون دندان و دنداندار مشابه است و نقاط اشباع مشترکی دارند. اما استفاده از سولفات آلومینیوم به عنوان دندان به سبب افزایش تمایل ماده رنگزا موجب افزایش جذب ماده رنگزا در مقایسه با نمونه بدون دندان شده است (Ahmed, 2009: 34).

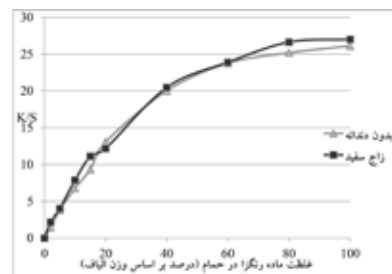
نتایج محاسبه قابلیت رنگریزی نخ پشمی با ماده رنگزای پوست گردو در شکل ۱۰ نشان می دهد با افزایش غلظت ماده رنگزا در حمام رنگریزی، مقادیر قدرت رنگی افزایش یافته است. ولی پس از افزایش غلظت ماده رنگزا تا میزان ۴۰٪ نسبت به وزن کالا جذب به صورت بسیار جزئی ادامه داشته است. مقایسه نتایج این نمودار با منحنی قابلیت رنگریزی روناس، اسپرک و جاشیر نشان می دهد کاربرد پوست گردو در رنگریزی با نقطه اشباع پایین تری در مقایسه با سه رنگزای

می دهد افزایش غلظت ماده رنگزا در حمام رنگریزی تا میزان ۶۰٪ نسبت به وزن کالا با افزایش مقادیر رمق کشی و قدرت رنگی همراه است. اما پس از آن، منحنی رمق کشی روندی تقریباً یکنواخت داشته است. از این رو غلظت ۶۰٪ ماده رنگزای اسپرک در حمام رنگریزی را می توان نقطه اشباع نخ پشمی با ماده رنگزای اسپرک به شمار آورد. همچنین کاربرد دندان به سبب افزایش تمایل ذاتی ماده رنگزا با افزایش مقادیر جذب ماده رنگزا در الیاف و در پی آن مقادیر قدرت رنگی همراه است (Farizadeh et al., 2009: 408).

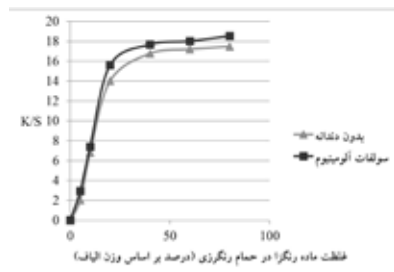
نتایج حاصل از اندازه گیری قابلیت رنگریزی نخ پشمی با ماده رنگزای جاشیر در شکل ۹ آورده شد. نتایج نشان می دهد افزایش غلظت ماده رنگزا تا محدوده مشخصی با مقادیر افزایش میزان برداشت رنگ و در پی آن قدرت رنگی در الیاف همراه است. اما با افزایش غلظت ماده رنگزا در حمام رنگریزی پس از محدوده مشخصی به سبب اشغال گروه های فعال الیاف پشم، جذب توسط الیاف متوقف شده است. شکل ۹ نشان می دهد



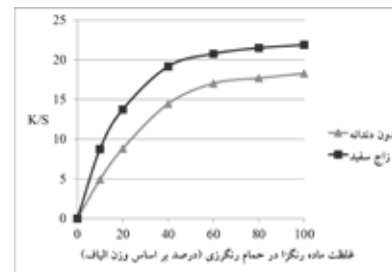
شکل ۹: قابلیت رنگریزی نخ پشمی رنگریزی شده با ماده رنگزای اسپرک (مأخذ: نگارندگان)



شکل ۸: قابلیت رنگریزی نخ پشمی رنگریزی شده با ماده رنگزای روناس (مأخذ: نگارندگان)



شکل ۱۱: قابلیت رنگریزی نخ پشمی رنگریزی شده با ماده رنگزای پوست گردو (مأخذ: نگارندگان)



شکل ۱۰: قابلیت رنگریزی نخ پشمی رنگریزی شده با ماده رنگزای جاشیر (مأخذ: نگارندگان)

دیگر همراه است. این نتیجه را می‌توان به وزن مولکولی بالای ناشی از وجود مواد گلوکزیدی و تاننی متصل به این رنگزا نسبت داد که باعث اشغال سریع مکان‌های جاذب الیاف می‌شود. در نتیجه نقطه اشباع پوست گردو در مقایسه با دو ماده رنگزای روناس و اسپرک پایین‌تر است (زنکنه، ۱۳۸۵: ۱۹ و Julkunen- tutto & Haggman, 2009: 211).

همچنین مقایسه مقدار برداشت ماده رنگزا در دو نمونه نخ پشمی بدون دندان و دندان‌شده نشان می‌دهد کاربرد سولفات آلومینیوم تأثیر چشمگیری بر میزان جذب ماده رنگزا بر روی نخ پشمی نداشته است. به نظر می‌رسد این نتیجه به دلیل حضور تانن‌ها در این ماده رنگزاست. زیرا گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل موجود در تانن‌ها، علاوه بر آن‌که موجب افزایش تمایل ذاتی ماده رنگزا برای نفوذ در نخ پشمی می‌شود، قابلیت ایجاد واکنش و برقراری پیوندهای مستحکم با پشم بدون دندان را هموار می‌کند. این عامل باعث می‌شود تا بتوان از پوست گردو و مواد رنگزای حاوی تانن به عنوان دندان در رنگرزی نخ پشمی استفاده کرد (Shahmoradi ghaheh et al., 2012: 3).

نتایج بررسی قابلیت رنگرزی نشان می‌دهد سه ماده رنگزای روناس، اسپرک و جاشیر رفتار مشابهی در میزان جذب و قابلیت رنگرزی نخ پشمی دارند. این عامل را می‌توان به وزن مولکولی و ساختار شیمیایی مشابه سه ماده رنگزا نسبت داد که باعث می‌شود نقاط اشباع برابری بر روی الیاف پشمی داشته باشند. در حالی که منحنی قابلیت رنگرزی پوست گردو به سبب وزن مولکولی بالا، بزرگی ساختارهای مولکولی مواد تاننی و اشباع سریع مکان‌های جاذب نخ پشمی، متفاوت‌اند. حال با توجه به آن‌که وجود تشابه در نقطه ایجاد حالت اشباع و قابلیت رنگرزی مواد رنگزا از شیوه‌های تخمین و اصول اولیه سازگاری دو ماده رنگزا در مقایسه با یکدیگر به شمار می‌آید، انتظار می‌رود ترکیب دوتایی هر یک از مواد رنگزای روناس، اسپرک و جاشیر به سبب برخورداری از وزن مولکولی و قابلیت رنگرزی مشابه از سازگاری نسبی با یکدیگر برخوردار باشند. در

حالی که مخلوط هر یک از مواد رنگزای روناس، اسپرک و جاشیر در حمام ترکیبی با پوست گردو موجب بروز سازگاری پایین و یا ناسازگاری کامل می‌شود.

با این حال اظهار نظر در مورد سازگاری مواد رنگزا از طریق قابلیت رنگرزی با حدس همراه است و پیش از محاسبه دقیق از طریق روابط اثبات‌شده نمی‌توان به درجه و میزان دقیق سازگاری مواد رنگزا پی برد. به این دلیل در ادامه سازگاری مواد رنگزا از طریق روابط محاسباتی ارزیابی می‌شود.

■ بررسی سازگاری مواد رنگزا

پس از محاسبه قابلیت رنگرزی، سازگاری مواد رنگزا در حمام مخلوط دوتایی بررسی می‌شود. از آن‌جا که سازگاری مواد رنگزا به غلظت هر یک از مواد رنگزا در حالت ترکیب، وزن مولکولی و رفتار جذب مواد رنگزا بر روی الیاف بستگی دارد، بدین منظور برای بررسی درجه سازگاری، الیاف پشم با ترکیب دوتایی مواد رنگزا در سه نسبت متفاوت رنگرزی شد. سپس میزان رمق‌کشی و غلظت باقیمانده هر یک از مواد رنگزا در پساب اندازه‌گیری و سازگاری ترکیب دو رنگزا از طریق روابط آرتون و همکاران (۱۹۵۸) محاسبه شد. در رابطه مذکور با محاسبه لگاریتم از کسر غلظت هر یک از مواد رنگزا در زمان معین (پس از انجام رنگرزی) بر روی مقادیر غلظت اولیه ماده رنگزا (پیش از انجام رنگرزی) در حمام رنگرزی مقادیر سازگاری قابل اندازه‌گیری خواهد بود. پس از رنگرزی در حمام مخلوط، درجه سازگاری هر سه نسبت متفاوت با رابطه فوق اندازه‌گیری و نتایج آن در جدول ۳ درج شد.

به طور کلی نتایج این جدول نشان می‌دهد که ترکیب دوتایی مواد رنگزای روناس، اسپرک و جاشیر درجه سازگاری خوب تا عالی دارد. بروز این علت ریشه در وزن مولکولی، قابلیت رنگرزی و رفتار و در نتیجه جذب ماده رنگزا بر روی الیاف دارد که از معیارهای اصولی سازگاری مواد رنگزا به شمار می‌آید. افزون بر این، نتایج در جدول ۳ نشان می‌دهد تغییر نسبت ترکیب هر یک از مواد رنگزا موجب تغییر در مقادیر

جدول ۳: ترکیب مواد رنگزا، نوع نخ پشمی و مقادیر سازگاری در غلظت‌های متفاوت ترکیب مواد رنگزا (مأخذ: نگارندگان)

ترکیب مواد رنگزا	نمونه	مقادیر سازگاری			درجه سازگاری
		۷۵:۲۵	۵۰:۵۰	۲۵:۷۵	
روناس: جاشیر	بدون دندان	۰/۸۸۹	۰/۹۰۵	۰/۹۳۱	خیلی خوب - عالی
	دنداندار (زاج سفید)	۰/۹۵۲	۰/۹۳۳	۰/۹۹۰	عالی
روناس: اسپرک	بدون دندان	۰/۸۱۸	۰/۸۳۳	۰/۹۱۸	خیلی خوب - عالی
	دنداندار (زاج سفید)	۰/۸۹۲	۰/۸۲۵	۰/۹۳۹	خیلی خوب - عالی
اسپرک: جاشیر	بدون دندان	۰/۷۹۸	۰/۹۸۵	۰/۸۴۴	خوب - عالی
	دنداندار (زاج سفید)	۰/۹۳۰	۰/۹۴۹	۰/۹۲۲	عالی
پوست گردو: اسپرک	بدون دندان	۰/۴۲۶	۰/۴۴۷	۰/۵۹۱	خیلی ضعیف - ضعیف
	دنداندار (زاج سفید)	۰/۴۴۲	۰/۴۷۰	۰/۵۲۵	خیلی ضعیف - ضعیف
پوست گردو: جاشیر	بدون دندان	۰/۴۹۸	۰/۵۱۹	۰/۵۴۸	خیلی ضعیف - ضعیف
	دنداندار (زاج سفید)	۰/۴۷	۰/۵۱۱	۰/۵۳۳	خیلی ضعیف - ضعیف
پوست گردو: روناس	بدون دندان	۰/۵۳۳	۰/۵۶۳	۰/۶۶۵	خیلی ضعیف - ضعیف
	دنداندار (زاج سفید)	۰/۵۱۷	۰/۵۴۹	۰/۶۴۲	ضعیف - متوسط

درجه سازگاری می‌شود. دلیل بروز این نتیجه را می‌توان تغییر سرعت رنگرزی و جذب در الیاف بر اثر تغییر نسبت هر یک از دو ماده رنگزای کاربردی در حمام رنگرزی اظهار داشت. زیرا در ترکیب دوتایی مواد رنگزا در حمام مخلوط، اصولاً ماده رنگزا با بالاترین نسبت غلظت به سبب سطح تماس بیشتر با الیاف، از سرعت رنگرزی بالاتری در مقایسه با رنگزای دیگر برخوردار است (شاه‌پوری، ۱۳۹۴: ۸۶). اگرچه نتایج این مطالعه نشان می‌دهد با تغییر نسبت هر یک از مواد رنگزا در حالت مخلوط، مقادیر سازگاری افزایش یا کاهش می‌یابد، این تغییر جزئی است و تغییر چشمگیری در درجه سازگاری نشان نمی‌دهد. بدین ترتیب نتایج درجه سازگاری در نسبت‌های مختلف ثابت و مشترک است.

نتایج رنگرزی مخلوط با روناس و جاشیر نشان می‌دهد، مخلوط دو ماده رنگزا با نسبت سه به یک (۷۵:۲۵) ماده رنگزا نسبت به وزن کالا) با بالاترین مقدار سازگاری مواد رنگزا یعنی ۰/۹۳۱ برای نمونه بدون دندان و ۰/۹۹۰ برای نمونه دنداندار همراه است که نشان‌دهنده سازگاری عالی این دو رنگزا با غلظت مذکور است. اما، همان‌طور که این جدول نشان می‌دهد، استفاده از تناسب برابر یا یک به سه (روناس: جاشیر) برای نمونه بدون دندان موجب کاهش مقادیر سازگاری

مواد رنگزا شده است. اما تغییر مقادیر بسیار جزئی است و چنان‌که نتایج مندرج در جدول نشان می‌دهد تأثیری بر درجه سازگاری و در نتیجه قابلیت ترکیب مواد رنگزا در یک حمام رنگرزی ندارد. بروز تغییرات جزئی در مقادیر سازگاری به دلیل وجود اختلاف جزئی در وزن مولکولی دو رنگزاست که باعث اختلاف در سرعت جذب هر یک از مواد رنگزا در مقایسه با دیگری می‌شود، زیرا جاشیر به سبب وزن مولکولی پایین (۴۷۸ گرم بر مول) در مقایسه با وزن مولکولی روناس (۴۹۶ گرم بر مول) سرعت جذب بالاتری دارد. بدین ترتیب استفاده از غلظت مساوی یا سه برابری ماده رنگزای جاشیر در حمام مخلوط، موجب ثابت نگاه داشتن یا افزایش سرعت نفوذ این ماده در مقایسه با روناس شده و در نتیجه سبب کاهش مقادیر سازگاری می‌شود. در حالی که کاربرد سه برابری روناس نسبت به جاشیر در حمام رنگرزی موجب تقویت سرعت نفوذ روناس می‌شود و در نتیجه باعث افزایش جزئی مقادیر سازگاری شده است. اما به طور کلی نتایج این جدول نشان می‌دهد تغییرات مقادیر سازگاری روناس و جاشیر در اثر تغییر غلظت هر یک از مواد رنگزا در حمام مخلوط بسیار جزئی است. بدین ترتیب دو ماده رنگزا در سه غلظت متفاوت از درجه سازگاری خیلی خوب تا عالی برخوردارند. نیاز به توضیح

است که کاربرد دندانۀ زاج سفید در مخلوط مذکور باعث بروز اختلافاتی در رفتار سازگاری در مقایسه با نمونۀ بدون دندانۀ شده است. بدین ترتیب در نمونۀ دندانۀ دار مشاهده می شود که رنگرزی با نسبت سه به یک (روناس: جاشیر) در مقایسه با نسبت برابر از مقادیر سازگاری بیشتری برخوردار است که این نتیجه در مقایسه با نمونۀ بدون دندانۀ ترکیب روناس و جاشیر و همچنین مخلوط های دوتایی روناس و اسپرک در تناقض است. اما با این حال تغییر مقادیر سازگاری نمونۀ دندانۀ شده همانند نمونۀ بدون دندانۀ جزئی و از درجۀ سازگاری عالی برخوردار است.

شرایط مشابهی بر سازگاری ترکیب دوتایی روناس و اسپرک حاکم است. این دو ماده رنگزا اختلاف پایینی در مقادیر وزن مولکولی و ضرایب نفوذ دارند. بدین سبب دو ماده رنگزا در غلظت های متفاوت از درجۀ سازگاری خیلی خوب تا عالی برخوردارند. اما از آنجا که اسپرک سرعت نفوذ بالاتری دارد، افزایش غلظت این ماده رنگزا در حمام رنگرزی مخلوط در مقایسه با ماده رنگزای روناس باعث کاهش جزئی مقادیر درجۀ سازگاری می شود، اما تأثیر چشمگیری بر درجۀ سازگاری مواد رنگزا ندارد.

همچنین مطابق نتایج جدول ۳، ترکیب دو ماده رنگزای اسپرک و جاشیر در غلظت های مختلف از درجۀ سازگاری خوب تا عالی برخوردار است. اما رنگرزی در تناسب برابر، موجب استحصال بیشترین مقادیر سازگاری در مقایسه با دو تناسب دیگر می شود. دلیل بروز این نتیجه وزن مولکولی دو ماده رنگزای اسپرک و جاشیر است که موجب جذب و نفوذ همزمان دو ماده رنگزا بر روی الیاف می شود. اما بررسی سه نسبت مخلوط مورد بررسی نشان می دهد تغییر نسبت هر یک از مواد رنگزا نسبت به غلظت کل تأثیر بسزایی در درجۀ سازگاری ندارد و تغییرات مقادیر سازگاری بسیار جزئی و کم اهمیت است. لذا ترکیب دو ماده رنگزای اسپرک و جاشیر با یکدیگر درجۀ سازگاری مناسبی دارد و قابل ترکیب در یک حمام رنگرزی است.

اما علی رغم مواد رنگزای پیشین، نتایج جدول ۳ نشان می دهد ترکیب پوست گردو با هر یک

از مواد رنگزای روناس، اسپرک و جاشیر موجب بروز درجۀ سازگاری ضعیف و خیلی ضعیف می شود. بروز این نتیجه در اثر وجود مواد تاننی در پوست گردوست که باعث تبدیل آن به یک درشت مولکول و در نتیجه باعث افزایش وزن، کاهش سرعت رنگرزی و ضریب نفوذ بر روی الیاف پشم می شود؛ لذا ترکیب پوست گردو با هر یک از سه ماده رنگزای دیگر به سبب اختلاف بالا در سرعت جذب و نفوذ در الیاف موجب بروز ناسازگاری می شود.

بدین ترتیب در نمونۀ اسپرک و پوست گردو درجۀ سازگاری مواد رنگزا در غلظت های مختلف در محدوده خیلی ضعیف تا ضعیف قرار دارد. سازگاری پایین مخلوط این دو ماده رنگزا در اثر اختلاف بالای وزن مولکولی، سرعت رنگرزی و ضریب نفوذ دو ماده رنگزا در مقایسه با یکدیگر است. ماده رنگزای اسپرک به سبب دارا بودن وزن مولکولی پایین از سرعت رنگرزی و ضریب نفوذ بالاتری در مقایسه با ماده رنگزای پوست گردو برخوردار است. وجود اختلافات مذکور باعث کاهش درجۀ سازگاری به درجۀ ضعیف و خیلی ضعیف می شود. نتایج تأثیر غلظت بر میزان سازگاری نشان داد، استفاده از نسبت سه به یک مواد رنگزا (پوست گردو: اسپرک) موجب افزایش مقادیر درجۀ سازگاری می شود. در حالی که با افزایش نسبت ماده رنگزای اسپرک به پوست گردو مقادیر درجۀ سازگاری مخلوط دوتایی کاهش یافته است. این عامل را می توان به افزایش سرعت رنگرزی ماده رنگزای اسپرک و کاهش سرعت رنگرزی پوست گردو نسبت داد که موجب افزایش اختلاف جزئی مقادیر سازگاری مخلوط در مقایسه با دو نسبت دیگر می شود. اما به طور کلی تغییر نسبت دو ماده رنگزا تأثیری بر بهبود درجۀ سازگاری ندارد و اسپرک و پوست گردو قابلیت رنگرزی به صورت مخلوط را ندارند. با تغییر ماده رنگزای اسپرک به جاشیر در ترکیب با پوست گردو مقادیر سازگاری افزایش جزئی یافته است. تغییر مقادیر سازگاری مخلوط، در اثر افزایش وزن مولکولی جاشیر در مقایسه با اسپرک و کاهش اختلاف میان وزن مولکولی جاشیر با پوست گردو نسبت داد. اما مطابق نتایج مندرج

در جدول ۳ رنگرزی با مخلوط دوتایی پوست گردو و جاشیر همانند ترکیب پیشین رفتار مشابهی نشان می‌دهد. افزایش نسبت پوست گردو تا سه برابر در ترکیب با جاشیر (۷۵:۲۵) ماده رنگزا نسبت به وزن کالا) به سبب افزایش سرعت رنگرزی پوست گردو و کاهش اختلاف نفوذ دو ماده رنگزا، موجب افزایش مقادیر سازگاری در مقایسه با سایر نسبت‌ها می‌شود. اما طبق نتایج، تغییر مقادیر سازگاری در نسبت‌های مختلف جزئی است و به طور کلی درجه سازگاری این دو ماده رنگزا خیلی ضعیف- ضعیف است.

نتایج ترکیب ماده رنگزای روناس با پوست گردو نشان می‌دهد، مقادیر سازگاری این مخلوط در مقایسه با دو ترکیب پیشین به طور نسبی افزایش یافته است. درجه سازگاری مخلوط این دو ماده رنگزا در سه نسبت متفاوت، ضعیف تا متوسط و تغییر مقادیر سازگاری مواد رنگزا بسیار جزئی است. همچنین مقایسه درجه سازگاری سه نسبت متفاوت ترکیب این مخلوط رفتاری مشابه با دو ترکیب پیشین را نشان می‌دهد. مقادیر سازگاری این دو رنگزا با کاهش نسبت پوست گردو کاهش یافته است. در حالی که کاربرد نسبت سه به یک (پوست گردو: روناس) در حمام ترکیبی موجب افزایش جزئی مقادیر سازگاری می‌شود. اما با وجود این، نتایج نشان می‌دهد تغییر مقادیر سازگاری بر اثر تغییر نسبت مخلوط دو رنگزا جزئی است و باعث بروز تغییر چشمگیری در درجه سازگاری نمی‌شود. بدین ترتیب مخلوط دو ماده رنگزای روناس و پوست گردو موجب استحصال درجه سازگاری ضعیف تا متوسط می‌شود.

نتایج فوق نشان می‌دهد، ترکیب پوست گردو با هر یک از مواد رنگزای روناس، اسپرک و جاشیر در حمام رنگرزی مخلوط با درجه خیلی ضعیف- متوسط همراه است که این عامل باعث عدم امکان بازتولید فام رنگی و کاهش بازده رنگرزی می‌شود. به عبارت دیگر، با افزایش اختلاف در وزن مولکولی درجه سازگاری میان مخلوط مواد رنگزا افزایش می‌یابد. بدین دلیل نتایج فوق نشان می‌دهد که افزایش اختلاف وزن مولکولی هر یک از مواد رنگزا در ترکیب با پوست گردو

موجب افزایش ناسازگاری می‌شود. بنابراین درجه سازگاری پوست گردو در ترکیب با مواد رنگزای روناس، جاشیر و اسپرک به ترتیب کاهش می‌یابد. افزون بر نتایج فوق مشاهده می‌شود کاربرد نخ پشمی دندان‌شده با سولفات آلومینیوم در ترکیب دوتایی مواد رنگزای روناس، اسپرک و جاشیر باعث بهبود نسبی سازگاری مواد رنگزا شده است. دلیل بروز این رفتار به افزایش تمایل ماده رنگزا به نفوذ در الیاف بازمی‌گردد. افزایش تمایل دو ماده رنگزا باعث ایجاد واکنش همزمان سولفات آلومینیوم با گروه‌های فعال مواد رنگزا و در نتیجه باعث جذب همزمان دو ماده رنگزا در الیاف می‌شود. اما علی‌رغم این نتایج کاربرد نخ پشمی دندان‌دار در رنگرزی با ترکیب ماده رنگزای پوست گردو نتیجه منفی بر سازگاری دو ماده رنگزا دارد. دلیل بروز این نتیجه را می‌توان چنین توضیح داد که کاربرد دندان سولفات آلومینیوم موجب اشغال برخی از نقاط جاذب الیاف می‌شود. حال حضور تان‌های مختلف در پوست گردو (گالیک اسید و الازیک اسید)، که خود وزن مولکولی بالایی دارند، بر روی نخ پشمی دندان‌دار موجب کاهش و نقص فرایند نفوذ ماده رنگزا در الیاف می‌شود و این عامل تشدید ناسازگاری میان دو ماده رنگزا را به همراه دارد (Moiz et al, 2010: 76).

بنابراین نتایج محاسبات فوق نشان می‌دهد به طور کلی سه ماده رنگزای روناس، اسپرک و جاشیر به دلیل وجود سازگاری مناسب از قابلیت ترکیب در یک حمام رنگرزی برخوردارند. در حالی که امکان ترکیب رنگزای پوست گردو به سبب ساختار شیمیایی و وزن مولکولی متفاوت با روناس، اسپرک و جاشیر وجود ندارد. بدین دلیل می‌توان برای تولید فام رنگی جدید در رنگرزی این سه رنگزای سازگار از شیوه یک حمام استفاده کرد. در حالی که برای تولید فام‌های رنگی که نیاز به ترکیب با پوست گردو دارد، ناگزیر باید از شیوه رنگرزی دو حمام استفاده کرد تا بدین ترتیب مشکلاتی همانند کاهش بازتولید فام رنگی با یکدیگر به وجود نیاید.

■ نتیجه گیری

برای تولید برخی از فام‌های رنگی بر روی الیاف لازم است تا دو یا چند ماده رنگزای طبیعی در رنگرزی ترکیب شوند. اما مشکلی که وجود دارد این است که نمی‌توان هر ماده رنگزای طبیعی را با یکدیگر مخلوط کرد و در یک حمام رنگرزی به کار برد. بدین سبب نیاز است امکان ترکیب مواد رنگزا با یکدیگر سنجیده شود. برای بررسی میزان قابلیت ترکیب مواد رنگزا از معیار درجه سازگاری استفاده می‌شود. اهمیت و لزوم تولید فام‌های رنگی متنوع در صنعت فرش دستباف، زمینه شناسایی و معرفی درجه سازگاری مواد رنگزای طبیعی را فراهم می‌کند. بدین منظور در این پژوهش، نخست سازگاری مواد رنگزای طبیعی روناس، اسپرک، جاشیر و پوست گردو از طریق مطالعه قابلیت رنگرزی هر یک از مواد رنگزا به تفکیک بر روی نخ پشمی بررسی شد. نتایج این بررسی‌ها نشان داد، سه ماده رنگزای روناس، اسپرک و جاشیر از منحنی قابلیت رنگرزی مشابهی در مقایسه با یکدیگر برخوردارند و نقاط اشباع مشترکی دارند. در حالی که منحنی قابلیت رنگرزی و نقطه اشباع متفاوتی رنگرزی پوست گردو در مقایسه با سه ماده رنگزای دیگر متفاوت است. بدین دلیل تشابه قابلیت رنگرزی سه ماده رنگزای روناس، اسپرک و جاشیر نشان از سازگاری نسبی این مواد رنگزا در مقایسه با یکدیگر دارد. در حالی که وجود تفاوت میان منحنی قابلیت رنگرزی پوست گردو بر روی نخ پشمی بیانگر سازگاری پایین میان ترکیب این ماده رنگزا با روناس، اسپرک و جاشیر است.

با توجه به نتیجه فوق، برای دستیابی به درجه سازگاری چهار ماده رنگزای موردی، رنگرزی نخ پشمی با ترکیب دوتایی مواد رنگزا در سه نسبت متفاوت انجام شد. سپس درجه سازگاری مواد رنگزا از طریق روابط محاسباتی اندازه‌گیری شد. نتایج نشان می‌دهد سه ماده رنگزای روناس، اسپرک و جاشیر از درجه سازگاری خیلی خوب تا عالی برخوردارند. در حالی که ترکیب پوست گردو با سه ماده رنگزای دیگر موجب استحصال سازگاری پایین با درجه خیلی

ضعیف تا ضعیف می‌شود. علاوه بر این نتایج نشان داد، تغییر غلظت هر یک از مواد رنگزا در حالت مخلوط دوتایی بر میزان سازگاری مواد رنگزا مؤثر است و موجب کاهش یا افزایش درجه سازگاری مواد رنگزا می‌شود. همچنین استفاده از سولفات آلومینیوم به عنوان دندانه تأثیر مثبتی بر درجه سازگاری مواد رنگزای بدون تانن (روناس، اسپرک و جاشیر) و اثری منفی در صورت وجود مواد رنگزای حاوی تانن (پوست گردو) در ترکیب مواد رنگزا دارد. به طور کلی نتایج این پژوهش نشان می‌دهد، سه ماده رنگزای روناس، اسپرک و جاشیر به سبب برخورداری از سازگاری مناسب از قابلیت ترکیب در یک حمام رنگرزی برخوردارند. در حالی که امکان ترکیب هر یک از مواد رنگزای مذکور با پوست گردو به سبب وجود سازگاری ضعیف وجود ندارد.

منابع

- جعفری، مهدی (۱۳۹۱). «تعیین تابع ضریب نفوذ مواد رنگزای دیسپرس بر پایه نفتالیمیدها بر روی الیاف پلی اتیلن ترفتالات»، پایان‌نامه دکتري، تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ.
- خلیلی، هاله (۱۳۸۸). «ارائه معیاری برای سازگاری مواد رنگزا با استفاده از داده‌های طیفی و رنگی نمونه رنگ‌شده»، پایان‌نامه دکتري، تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی.
- دودانگه، محمد و کمال‌الدین قرنجیگ (۱۳۹۱). «بهنه‌سازی شرایط رنگرزی الیاف پشم با مواد رنگزای روناس و دندانه سولفات آلومینیم بر اساس آزمایش‌های تاگوچی»، نشریه علوم و فناوری نساجی، دوره سوم شماره ۴، ۱۶۶-۱۶۱.
- زنگنه، مریم (۱۳۸۵). «بررسی ایزوترم جذب رنگزاهای طبیعی حنا و پوست گردو بر روی کالای پشمی»، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر ری، دانشکده فنی و مهندسی.
- شاه‌پوری، محمدرضا (۱۳۹۴). «بررسی ضریب نفوذ رنگزاهای طبیعی به منظور شناسایی روش صحیح رنگرزی رنگ‌های ترکیبی در فرش»، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، تبریز، دانشکده فرش، دانشگاه هنر اسلامی تبریز.
- قرنجیگ، کمال‌الدین (۱۳۸۷). «بررسی و مقایسه روش‌های رنگرزی طبیعی خامه قالی به وسیله دستگاه‌های سستی و موجود به منظور ارائه روش بهینه»، طرح پژوهشی، تهران، مرکز ملی فرش ایران.
- _____ (۱۳۹۰). «شناسایی و ارائه بهترین شیوه استخراج مواد رنگزای موجود در گیاه روناس به منظور رنگرزی خامه قالی با تأکید بر آلزارین و پورپورین»، طرح پژوهشی، تهران، مرکز ملی فرش ایران.
- منتظر، مجید، محمد ویسیان، و محمدابراهیم حیدری (۱۳۸۸). «طبیعتگرایی در رنگرزی الیاف پروتئینی، تهران: مرکز ملی فرش ایران.
- Ahmed, H. E (2009). "History of Natural Dyes in North Africa 'Egypt'", In Handbook of Natural Colorants, Bechtold, T., Mussak, R., United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 27- 36.
- Beckmann, W., F. Hoffman, H. G. Otten, (1972). „Practical Significance, Theory and Determination of Compatibility of Dyes on Synthetic-Polymer Fibers”, Journal of Society of Dyers and Colourists, 88 (10), 354-360.
- Bishop, D. P. (1955). "Physical and Chemical Effects of Domestic Laundering Processes, in Chemistry of the Textiles Industry, Carr, C. M., London: Blackie Academic & Professional, 125- 172.
- Bulut, M. O., H. Baydar, E. Akar, (2014). „Ecofriendly Natural Dyeing of Woollen Yarn Using Mordants with Enzymatic Pretreatments”, The Journal of the Textile Institute, 105(5), 559-568.
- Cerrato, A., D. De santis, M. Moresi., (2002). "Production of Luteolin Extracts from Reseda Luteola and Assessment of their Dyeing Properties", Journal of the Science of Food and Agriculture, 82(10) 1189- 1199.
- Farizadeh, K., M. E. Yazdandshenas, M. Montazer, A. Rashidi, R. M. A. Malek, (2009). „Thermodynamics of Adsorption of Iranian Weld Dye on Wool Fabric”, Asian Journal of Chemistry, 21(1), 403-410.
- Feiz, M., H. Norouzi, (2014). "Dyeing Studies of Wool Fibers with Madder (Rubia Tinctorum) and Effect of Different Mordants and Mordanting Procedures on Color Characteristics of Dyed Samples", in Fibers and Polymers, 15(12), 2504-2514
- Ferreira, E. S. B., A. N. Hulme, H. McNab, A. Quye, (2004). "The Natural Constituents of Historical Textile Dyes", The Royal Society of Chemistry, 33, 329- 336.
- Hoffmann, F. (1988). "Compatibility of Dyes, Review of Progress", in Coloration and Related Topics, 18, 56-64.
- Islam, Shahid., M. Shahid, F. Mohammad, (2013). "Perspectives for Natural Product Based Agents Derived from Industrial Plants in Textile Applications", Journal of Cleaner Production, 57, 2-18.
- Julkunen- Tutto, R., H. Haggman, (2009). „Tannins and Tannin agents", In Handbook of Natural Colorant, Bechtold, T., Mussak, R., United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 201-219.
- Khalili, H., S. H. Amirshahi, (2010). "A Novel Method for Determination of Compatibility of Dyes by Means of Principal Component Analysis", in Color Research and Application, 35 (4). 313- 318.
- Mirjalili, M., L. Karimi, (2013). "Extraction and Characterization of Natural Dye from Green Walnut Shells and Its Use in Dyeing Polyamide: Focus on Antibacterial Properties", in Journal of Chemistry, 2013, 1-9.
- Mirjalili, M., K. Nazarpour, L. Karimi, (2011). „Eco-friendly Dyeing of Wool using Natural Dye from Weld as Co-partner with Synthetic Dye", in Journal of Cleaner Production, 19, 1045-1051.
- Moiteiro, C., H. Gaspar, A. I. Rodrigues, J. F. Lopes, V. Carnide, (2008). "HPLC Quantification of Dye Fla-



- vonoids in *Reseda Luteola* L. from Portugal”, *Journal of Separation Science*, 31, 3683- 3687.
- Mouri, C., V. Mozaffarian, X. Zhang, R. Laursen, (2014). “Characterization of Flavonols in Plants Used for Textile Dyeing and the Significance of Flavonol Conjugates, *Dyes and Pigments*, 100, 135-141.
 - Sadeghi-Kiakhani, M. (2015). “Eco-friendly Dyeing of Wool and Nylon using Madder as a Natural Dye: Kinetic and Adsorption Isotherm Studies”, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(7), 2363-2370.
 - Samanta, A. K., P. Agarwal, S. Datta, (2009). “Studies on Color-Strength-Related Parameters and Compatibility for Dyeing of Cotton Fabric with Binary Mixtures of Jackfruit Wood and Other Natural Dyes”, *Journal of Natural Fibers*, 6, 27-45.
 - Samanta, A. K., P. Agarwal, D. Singhee, S. Datta, (2009). “Application of Single and Mixture of Red Sandalwood and Other Natural Dyes for Dyeing of Jute Fabric: Studies on Colour Parameters/ Colour Fastness and Compatibility”, *The Journal of the Textile Institute*, 100 (7), 567-587.
 - Shahmoradi Ghaheh, F., A. Shams Nateri, S. J. Mortazavi, D. Abedi, J. Mokhtari, (2012). “The Effect of Mordant Salts on Antibacterial Activity of Wool Fabric Dyed with Pomegranate and Walnut shell Extracts, *Coloration Technology*, 128, 1-6
 - Zhang, X., I. Good, R. Laursen, (2008). “Characterization of Dye-stuffs in Ancient Textiles from Xinjiang”, *Journal of Archaeological Science*, 35, 1095-1103.
 - Zhang, X., R. Laursen, (2009). “Application of LC-MS to the Analysis of Dyes in Objects of Historical Interest”, *International Journal of Mass Spectrometry*, 284, 108-114.



دوفصلنامه
علمی - پژوهشی
انجمن علمی
فرش ایران
شماره ۳۲
پاییز و زمستان ۱۳۹۶

۱۶۰

