

## بهبود رنگپذیری چرم با استفاده از نانو رنگدانه در محیط مافوق صوت

بشیر کاتوزیان<sup>۱</sup>، امیر کیومرثی<sup>۲\*</sup>، ابوسعید رشیدی<sup>۳</sup>

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد علوم و تحقیقات، باشگاه پژوهشگران جوان شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۹۳۳-۱۴۱۵۵
- ۲- استادیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵
- ۳- دانشیار، گروه نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۹۳۳-۱۴۱۵۵
- تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۱/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۳/۲۷ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۸/۳/۲۸

### چکیده

برای رنگ کردن چرم معمولاً مواد رنگزای آنیونیک مانند رنگزاهای مستقیم، اسیدی و متال کمپلکس به کار می‌رود و تاکنون استفاده از رنگدانه‌ها برای رنگ کردن چرم مرسوم نبوده است. یکی از مشکلات در رنگ کردن چرم، نفوذ کم ماده رنگزا به درون ساختار متراکم آن است. دستیابی به شیده‌های یکنواخت در رنگ کردن چرم یکی از مشکلات اصلی این صنعت می‌باشد. در این تحقیق، تأثیر حمام مافوق صوت در رنگ کردن چرم با نانو رنگدانه با هدف کاهش زمان عملیات و بهبود رمق‌کشی و کیفیت چرم رنگ شده مورد مطالعه قرار گرفته است. طراحی آزمایش‌ها بر مبنای روش تاگوچی انجام شده است. مقدار  $K/S$  به عنوان معیاری برای جذب رنگزا و مشخصه کیفی فرآیند جهت بهینه‌سازی انتخاب شد. بر این اساس سطوح بهینه برای مدت زمان خیساندن کالا، نوع ماده متورم کننده و همچنین عوامل مؤثر در رنگ کردن شامل زمان استفاده از دستگاه مافوق صوت و بهینه میزان مصرف رنگزا به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: نانو رنگدانه، چرم، تاگوچی، رنگ کردن، حمام مافوق صوت.

## Improvement of Dyeability of Leather Using Nano Pigments

B. Katouzian<sup>1</sup>, A. Kiumarsi<sup>2\*</sup>, A. Rashidi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Textile Department, Research & Science Branch, Young Research Club Shahre Rey, Islamic Azad University, P.O. Box: 14155-4933, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Organic Colorants, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box 16765-654, Tehran, Iran

### Abstract

Mainly leather is dyed using anionic dyestuffs such as acid, direct and metal complex dyes, but the use of pigments is not common for leather dyeing. Dye penetration into the inner layers of the leather is a difficult task due to 3D infrastructure of leather. In the present study, an attempt has been made to improve the exhaustion of nano-pigment in dyeing leather by using ultrasound. Optimum dyeing conditions including reduced dyeing time is aimed. Taguchi method was employed for the design of experiments. CIELAB color coordinates reflectance values of dyed leathers were evaluated using a reflectance spectrophotometer. The  $K/S$  values of the samples were considered to be proportional to the absorption of nano-pigment into the leather. The optimum level of the effective parameters namely as: wetting time, type of swelling agent, ultrasonic bath time, and amount of pigment were evaluated and confirmed by complementary experiments. *J. Color Sci. Tech.* 3(2009), 43-51. © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Nano pigment, Leather, Taguchi, Coloration, Ultrasonic bath.

## ۱- مقدمه

کاربرد ماهرانه مواد رنگزا به وسیله چرم‌ساز، نیاز به تلفیق دانش‌های عملی، هنری و تجربه کاری دارد. هدف از رنگرزی، تثبیت یک ماده رنگزا بر روی یک بستر (سطح اتکا) است به طوری که این بستر بتواند به طور دائم به وسیله ماده رنگزا پوشیده شود و در اثر پدیده‌هایی مانند سایش، خراش و ... سطح رنگرزی شده از بین نرود. به طور معمول چرم به روش‌های مختلف مانند در سینی، با برس، در حوضچه، با دست یا پیسوله، روش چاپی، روش روکشی و بالابان رنگ می‌شود. در این تحقیق برای رنگ کردن چرم از مواد نانو رنگدانه به کمک فناوری مافوق صوت استفاده شده است [۶،۷].

نانو رنگدانه‌ها مواد آلی یا معدنی، غیرمحلول با اندازه ذره کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشند. پارامترهایی که در رنگرزی الیاف با رنگدانه‌ها مؤثرند شامل اندازه ذرات رنگدانه، مورفولوژی و شکل ذرات رنگدانه‌ها و روش دیسپرسیون می‌باشد. با کاهش اندازه ذرات رنگدانه، انرژی سطحی، سطح تماس و میزان نفوذپذیری به داخل الیاف در طی فرآیند رنگ کردن افزایش می‌یابد (شکل ۱) [۸-۱۰].

دو دسته از رنگدانه‌های آلی و معدنی در رنگ کردن چرم استفاده می‌شوند. رنگدانه‌های آلی شامل رنگدانه‌های زرد (مونو آزو و دی آزو همچون کمپلکس نیکل، ایزوایندولین، رنگدانه‌های نارنجی (بنزیمیدازولین)، رنگدانه‌های قرمز و بنفش (کیناکریدون و آنتراکینون) و رنگدانه‌های آبی و سبز (اینداترن و فتالوسیانین) می‌باشند [۱۵-۱۱]. رنگدانه‌های غیر آلی مناسب برای رنگ کردن چرم شامل اکسیدها، سولفیدها و کرومات‌های آهن، تیتانیوم، کادمیوم، روی، کروم، نیکل، کبالت و کربن سیاه هستند [۱۶].

امروزه با کمک روش‌های مختلف اندازه ذرات رنگدانه‌ها می‌تواند به ابعاد نانو کاهش یابد. روش‌هایی مانند استفاده از همزن‌ها با دور زیاد، دیسپرسر کننده‌ها، فرآیند مافوق صوت، اصلاح سطحی و میکروکپسول کردن رنگدانه‌ها از آن جمله هستند. مطابق تئوری Mie میزان جذب و قدرت رنگی رنگدانه‌ها با کاهش اندازه ذرات آنها به ابعاد نانو افزایش می‌یابد (شکل ۱). مورفولوژی و شکل ذرات رنگدانه نیز بر نحوه رسوب و انباشتگی و نفوذپذیری رنگدانه در الیاف مؤثر می‌باشد. طبق شکل ۱ با افزایش اندازه ذره، جذب نور رنگدانه‌ها کاهش و انتشار نور ابتدا افزایش، سپس کاهش می‌یابد [۱۹-۱۷]. استفاده از حمام مافوق صوت در رنگرزی سبب افزایش ۴۰ درصدی در میزان رمق کشی رنگ و کاهش ۵۵ درصدی در زمان رنگرزی در مقایسه با شرایط معمول رنگرزی می‌گردد [۲۰].

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و وسایل

- چرم گوسفندی دباغی شده با مواد کرومی از کارخانه چرم‌سازی در چرم شهر ورامین.

چرم بافتی طبیعی است که ساختار سه بعدی ویژه‌ای دارد. افزون بر عایق بودن در برابر گرما، در برابر هوا، آب و عرق بدن نیز مقاوم بوده و در عین حال، بخار آب را از خود عبور می‌دهد و انعطاف‌پذیری قابل توجهی دارد. بیشتر چرم مورد نیاز، از پوست حیواناتی مانند گاو، گوسفند، بز و خوک به دست می‌آید. پوست‌های به دست آمده از دام‌ها (چهارپایان)، به دو گروه کلی تقسیم می‌شوند که عبارتند از:

گروه نخست شامل پوست‌های سبک نظیر گوسفند، بز، بزغاله و بره است. چرم تولید شده از این نوع پوست‌ها را چرم سبک می‌نامند. این چرم‌ها در تولید آستری، کفی کفش، کت، پالتو، کلاه و دستکش کاربرد دارند. گروه دوم شامل پوست‌های گاو، گوساله، گاو میش و شتر است که چرم ساخته شده از این نوع پوست‌ها را چرم سنگین می‌نامند. این پوست‌ها از نظر میزان سنگینی به دسته‌های متوسط، سنگین و بسیار سنگین تقسیم می‌شوند. چرم ساخته شده از این نوع پوست‌ها، استحکام و استقامت بیشتری دارند و بیشتر به مصرف زیره و روبه کفش، پوتین و تسمه‌های ماشین‌آلات صنعتی می‌رسند [۳-۱].

چرم، مهم‌ترین فرآورده‌ای است که در فرآیند دباغی<sup>۱</sup> از تأثیر برخی مواد شیمیایی بر پوست به دست می‌آید. از جمله خصوصیات چرم می‌توان به نرمی، نفوذپذیری در برابر هوا، نفوذناپذیری در برابر آب، مقاومت در برابر باکتری‌ها و عوامل فیزیکی و شیمیایی محیط، فسادناپذیری، مقاومت در برابر فشار، کشش و انعطاف‌پذیری اشاره نمود. این فرآورده برای تهیه بسیاری از اشیاء و کالاهای مورد نیاز زندگی مناسب می‌باشد [۳-۵].

رنگرزی چرم به دلیل سه‌بعدی بودن رشته‌های آن دشوار است و نفوذ مواد رنگزا به بخش درونی آن به سختی صورت می‌گیرد. رنگرزی یکنواخت و مطلوب چرم اهمیت زیادی در صنعت دارد. البته لازم بذکر است که نحوه رنگرزی چرم با توجه به نوع مصرف آن متفاوت است. برای مثال چرم‌هایی که به مصرف مبلی می‌رسند طوری رنگ می‌شوند که تنها سطح آنها رنگرزی گردد و نیازی نیست که مواد رنگزا به بخش‌های درونی نفوذ کنند، در حالی که در چرم‌های لباسی و کفش مواد رنگزا باید بدون چرم نفوذ کنند در غیر این صورت در اثر استفاده مداوم از آنها سبب می‌شود تا رنگ از روی کالا جدا شده و لکه‌های روشنی بر روی کالا ظاهر شود. از این رو، در مورد این نوع فرآورده‌ها، رنگزا باید به طور عمقی در الیاف چرم نفوذ کند. از آنجا که چرم از مواد پروتئینی تشکیل شده است، ماهیت شیمیایی آن تا حد زیادی بر اثر عمل دباغی تغییر می‌کند. میزان تثبیت رنگزا بر روی چرم تا حدود زیادی به مواد به کار رفته برای دباغی و همچنین وجود مواد دیگر ترکیب شده با پروتئین، بستگی دارد. از این رو، تثبیت رنگزا در چرم فرآیندی پیچیده و آمیزه‌ای از پدیده‌های مختلف است و

1- Tanning

ممانعت شود.

**فرآیند خیساندن:** در این فرآیند نمونه‌های چرم در حمامی حاوی مواد متورم کننده مشخص و آب مقطر در  $L:G = 70:1$  و  $pH=7$  به مدت معینی قرار داده شدند تا خیس بخورد.

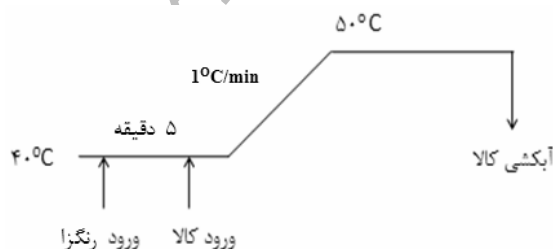
**فرآیند رنگ کردن:** محلول نانو رنگدانه قرمز با استفاده از همزن با دور بالا به مدت ۳ ساعت هم زده شد تا ذرات تا حد امکان به خوبی در محلول دیسپرس شوند. نمونه‌های چرم به دو روش توسط نانو رنگدانه رنگ شدند:

۱- حمام حاوی غلظت مشخص رنگدانه و ماده متورم کننده و دیسپرس کننده معین توسط هیتر الکتریکی تا دمای  $40^{\circ}C$  گرم شده و نمونه چرم به وزن ۲ گرم به حمام اضافه شد. سپس دمای حمام تا  $50^{\circ}C$  با شیب یک درجه سانتیگراد در دقیقه افزایش یافت. نمونه به مدت یک ساعت در این دما در حمام رنگ شده و سپس خارج و آبکشی شد.

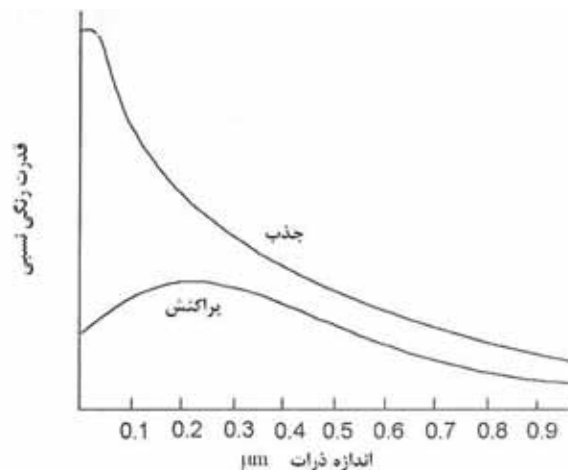
۲- با استفاده از روش مافوق صوت با توان (۱۶۰,۳۲۰ وات) نمونه‌های چرمی رنگ شدند. در این روش محلول حاوی نانو رنگدانه با غلظت مشخص به همراه ماده متورم کننده معین تهیه شد. نسبت حجم حمام رنگ کردن به وزن کالا برابر  $L:G = 70:1$  بوده و نمونه‌ها طبق نمودار شکل ۳ رنگ شدند.

در ابتدای فرآیند رنگ کردن اجازه داده شد تا دمای حمام مافوق صوت به دمای  $40^{\circ}C$  برسد، سپس نمونه وارد حمام شده و بمدت ۱۰ دقیقه با شیب خطی یک درجه سانتیگراد در دقیقه به دمای  $50^{\circ}C$  رسید. پس از زمان معینی رنگ کردن در این دما، نمونه‌ها خارج و آبکشی شدند.

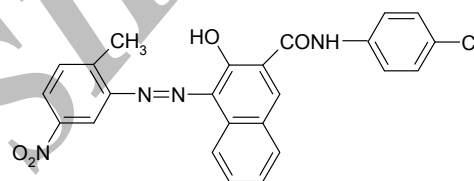
**رنگ سنجی:** پس از عملیات رنگ کردن، کالا خشک شده و مختصات رنگی آن تحت سیستم CIELAB محاسبه شد. اندازه‌گیری مقادیر انعکاس توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر انعکاسی ساخت شرکت Gretag Macbeth مدل Color-Eye 7000 A تحت منبع نوری  $D_{65}$  و زاویه مشاهده کننده استاندارد ۱۰ درجه در طول موج‌های ۳۶۰-۷۶۰ نانومتر (محدوده طیف مرئی) با فواصل ۱۰ نانومتری انجام گردید.



شکل ۳: نمودار رنگ کردن نمونه‌های چرم.



شکل ۱: تأثیر اندازه ذرات بر جذب و تفرق نور توسط رنگدانه‌ها.



شکل ۲: ساختار رنگدانه ۵- نیترو- تولوئیدین-۴' - کلو ۳- هیدروکسی ۲- نفتانیلید.

- رنگدانه نانو با نام Reso-Nano Red/C. I Pigment Red 8 ساخت کشور پاکستان با نام علمی ۵- نیترو- تولوئیدین-۴' - کلو - هیدروکسی ۲- نفتانیلید نیز می‌نامند (شکل ۲).  
- شوینده غیر یونی Rockapon RCP-5 برای عملیات شستشوی کالا، ساخت شرکت SDL انگلستان.  
- اسید استیک صنعتی (جهت تنظیم pH).  
- هیدروکسید سدیم (NaOH) ساخت شرکت مرک (جهت تنظیم pH).  
- اوره، آنیلین، اتیلن گلاکول، ساخت شرکت مرک (به عنوان مواد متورم کننده).

## ۲-۲- روش کار

**آماده سازی چرم:** با توجه به اینکه نمونه‌های چرم دارای ناخالصی‌هایی نظیر چربی، واکس و... می‌باشند. برای تمیزی کالا آنها در دمای  $40^{\circ}C$  به مدت ۳۰ دقیقه شسته شده و نهایتاً در دمای محیط خشک گردید. به منظور جلوگیری از جمع شدگی چرم لازم است که دقت شود تا در حین عملیات شستشو دمای حمام از  $50^{\circ}C$  تجاوز ننماید. همچنین آبکشی باید به طور کامل صورت پذیرد تا از بروز مشکلات بعدی از جمله نایکناختی در رنگ کردن حتی‌المقدور

به کارگیری روش‌های مختلف رنگ کردن (حمام مافوق صوت، هیتر الکتریکی). در هر مورد، انعکاس در طول موج ۵۶۰ نانومتر و مقادیر  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ ,  $h$  نمونه‌های چرم رنگ شده با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتری انعکاسی اندازه‌گیری شد.

پس از محاسبه و مقایسه مقادیر K/S نمونه‌های چرمی رنگ شده به روش‌های مختلف عمدتاً نتایج نامطلوب ارزیابی گردید. انجام این آزمایشات مبنای تعیین نوع و سطوح فاکتورهای مؤثر جهت ادامه آزمایشات اصلی به روش طراحی آزمایشات تاگوچی قرار گرفت.

لازم به ذکر است بررسی عوامل مؤثر به طور جداگانه و به روش هر بار یک عامل ضمن اتلاف زمان، انرژی و منابع مالی پروژه، قادر به بررسی تأثیرات متقابل عوامل بر روی یکدیگر نمی‌باشد.

### ۳-۲- بررسی تأثیر عوامل مؤثر در رنگ کردن چرم

استفاده از یک نانو رنگدانه مناسب با طول زنجیر کوتاه می‌تواند در نفوذ سریع و مؤثر در درون لایه‌های به هم فشرده کالای چرمی و رسیدن به یکنواختی مورد نظر روی کالا کمک زیادی نماید. طبق تحقیقات گزارش شده حمام مافوق صوت با افزایش ثابت نفوذ ظاهری در حین فرآیند به بهبود سینتیک فرآیند رنگ کردن چرم کمک می‌کند [۲۰].

نتایج حاصل از روش‌های غیر از حمام مافوق صوت به صورت جداول زیر می‌باشند. جهت رنگ کردن چرم با نانو رنگدانه از روش طراحی آزمایشات تاگوچی مطابق جدول ۱ استفاده گردید. با استفاده از این الگو می‌توان اثر چهار فاکتور مؤثر در سه سطح را مطابق جدول زیر بررسی نمود. این فاکتورها بر اساس مطالعات علمی و تجربیات مقدماتی انتخاب شدند. هدف از انتخاب آرایه  $L_9$  آن است که با

تعیین ثابت نوری کالا: ثابت نوری نمونه‌های رنگ شده طبق استاندارد ISO 105-B01 تعیین شد. برای این کار نمونه‌ها بر روی قطعه مقوایی به اندازه معیار استاندارد پیچیده و همراه با یک ورقه از معیار آبی (Blue Scale) در دستگاه ثابت نوری AUTONICS-FS4E با رطوبت ۱۰-۱۵٪ و دمای ۲۰-۲۵°C قرار داده شدند.

میکروسکوپ الکترونی پویشی: قطعه‌ای از هر نمونه چرمی پس از اعمال پوشش با طلا با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس کشور هلند مورد بررسی قرار گرفت.

میکروسکوپ نوری پلاریزان: سطح و سطح مقطع قطعه‌ای از نمونه چرم خام و نمونه رنگ شده با نانو رنگدانه مصرفی در آزمایشات را در زیر میکروسکوپ نوری پلاریزان BEL Photonics مدل MPL-15 ساخت کشور ایتالیا مورد بررسی قرار گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تعیین نوع و سطوح فاکتورهای مؤثر

در تحقیق حاضر ابتدا به منظور شناخت عوامل تأثیرگذار در رنگ کردن چرم با استفاده از روش هر بار یک عامل فاکتورهای متعددی مورد بررسی قرار گرفت. نوع و سطوح تغییرات این فاکتورها عبارتند از: میزان مصرف نانو رنگدانه (۱٪، ۳٪، ۵٪، ۱۰٪)، نوع متورم کننده (بنزوئیل پروکساید، اتیلن گلاکول، اوره، ایزوپروپیل الکل، آنیلین)، مقدار مصرفی متورم کننده (۳٪، ۵٪، ۱۰٪)، نوع عامل دیسپرس کننده (BAYER، BASF)، زمان استفاده از حمام مافوق صوت (۱، ۲، ۳، ۴ ساعت)، زمان خیساندن (۲، ۱۲، ۱۳، ۱۸، ۲۴، ۲۶ ساعت) و

جدول ۱: آرایه استاندارد  $L_9$  در روش تاگوچی.

نمونه	A	B	C	D	۵۶۰ (K/S)
۱	۱	۱	۱	۱	۱۲,۲۱
۲	۱	۲	۲	۲	۲۵,۷۵
۳	۱	۳	۳	۳	۱۳,۹۴
۴	۲	۱	۲	۳	۱۲,۶۱
۵	۲	۲	۳	۱	۶,۶۰
۶	۲	۳	۱	۲	۸,۸۳
۷	۳	۱	۳	۲	۱۵,۸۵
۸	۳	۲	۱	۳	۹,۰۶
۹	۳	۳	۲	۱	۹,۴۸

**جدول ۲:** مقادیر محرکه‌های رنگی در طرح «L» برای نمونه‌های رنگ شده در سیستم CIE LAB.

شماره نمونه	a*	b*	L*
نمونه خام	-۴/۳۹۷	۱,۰۲۲	۷۰,۳۲۷
۱	۴۳,۳۹۵	۱۶,۴۶۶	۳۸,۸۸۵
۲	۴۹,۰۶۷	۳,۴۸۲	۳۳,۶۳۲
۳	۴۵,۲۲۴	۱۰,۲۲۴	۳۸,۴۲۸
۴	۴۴,۵۸۴	۱۲,۱۰۲	۳۹,۴۵۲
۵	۳۶,۴۳۲	۷,۷۲۰	۴۴,۳۱۹
۶	۴۷,۲۴۱	۱۱,۲۱۶	۴۲,۲۷۹
۷	۴۶,۵۲۵	۱۲,۷۰۰	۳۶,۵۴۱
۸	۳۹,۱۰۵	۲۷,۳۰۴	۴۲,۸۰۸
۹	۴۱,۳۷۷	۹,۲۸۷	۴۲,۰۷۴

**جدول ۳:** تعیین سطوح بهینه فاکتورهای انتخابی در رنگ کردن چرم با نانو رنگدانه.

فاکتورها	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
A	۱۷,۳۱۶	۹,۳۴۳	۱۱,۴۶۵
B	۱۳,۵۵۵	۱۳,۸۱۹	۱۰,۷۵۱
C	۱۰,۰۳۴	۱۵,۹۶۲	۱۲,۱۲۹
D	۹,۴۳۰	۱۶,۸۲۴	۱۱,۸۷۰



**شکل ۴:** نمودار تعیین سطوح بهینه فاکتورهای انتخابی در رنگ کردن چرم با نانو رنگدانه.

کمترین تعداد آزمایش بیشترین فاکتور مؤثر در عملیات رنگ کردن چرم مورد بررسی قرار گیرد. فاکتورهای قابل کنترل مؤثری که در این مرحله انتخاب شد عبارتند از:

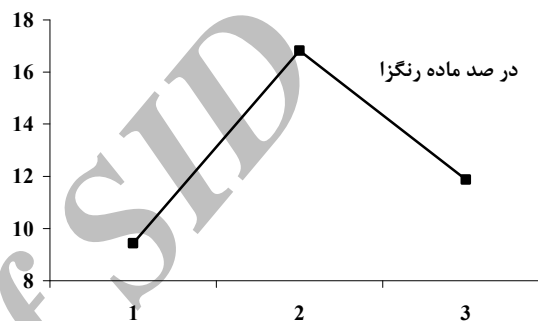
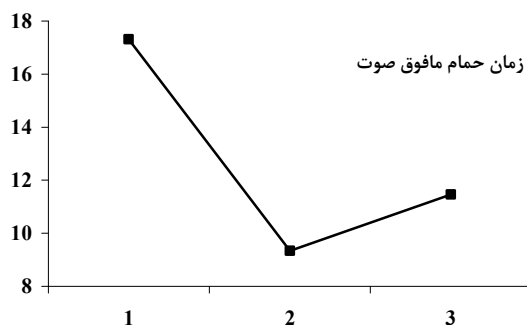
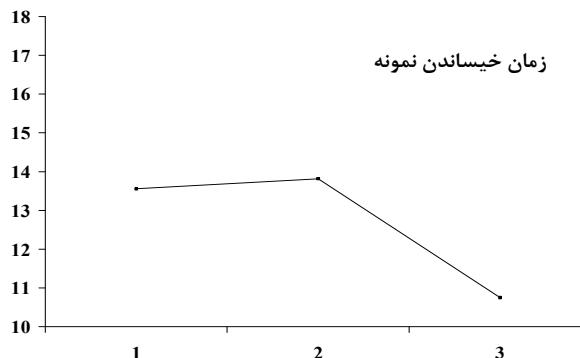
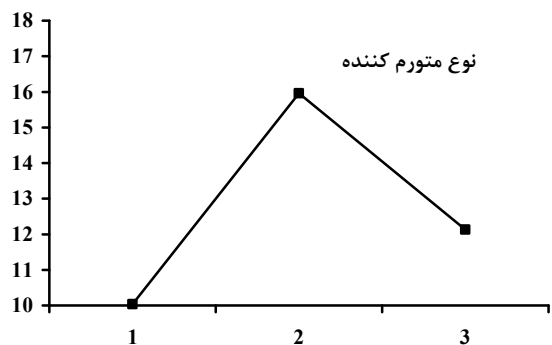
- فاکتور A، معرف مدت زمان استفاده از دستگاه مافوق صوت می‌باشد که در سه سطح (۲، ۳ و ۴ ساعت) مورد بررسی قرار گرفت.
- فاکتور B، معرف مدت زمان خیساندن نمونه در حمام می‌باشد که در سه سطح (۲، ۱۲ و ۲۴ ساعت) مورد بررسی قرار گرفت.
- فاکتور C، معرف نوع متورم کننده مصرفی در این تحقیق می‌باشد که اثر آن در میزان جذب رنگزا برای سه ماده اتیلن گلیکول، آنیلین و اووه با غلظت ثابت ۱۰٪ مورد بررسی قرار گرفت.
- فاکتور D، این فاکتور تاثیر درصد رنگزای مصرفی در سه سطح، (۵، ۱۰ و ۱۵) درصد نسبت به وزن کالا را بر روی مشخصه کیفی فرآیند، نشان می‌دهد.

نتایج آزمایش رنگ سنجی نمونه‌های چرمی رنگ شده با نانو رنگدانه در جدول ۲ خلاصه شده است. با استفاده از کمترین مقدار انعکاس که در طول موج حداکثر جذب ۵۶۰ نانومتر رخ داد مقادیر K/S که به عنوان معیاری از میزان جذب رنگزا بر روی کالا می‌باشد با استفاده از فرمول زیر محاسبه گردید و نتایج در جدول ۱ نشان داده شده است.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

مقادیر عددی بزرگ به دست آمده برای قرمزی (a\*) در نمونه‌های چرمی رنگ شده گواه اینست که استفاده از روش مافوق صوت به افزایش جذب و رسیدن به فام قرمزتر کمک می‌کند. همچنین میزان جذب نانو رنگدانه بر روی کالا با مقدار روشنایی (L\*) نسبت عکس دارد لذا با توجه به نتایج مشاهده می‌گردد استفاده از حمام مافوق صوت در رنگ کردن باعث افزایش جذب نانو رنگدانه بر روی چرم شده است. تحلیل نتایج بدست آمده از رنگ سنجی و مقایسه K/S نمونه‌ها به کمک نرم افزار 4- Qualitek انجام شد جدول ۳ و اشکال ۴ و ۵ نتایج به دست آمده از نرم‌افزار را نشان می‌دهد.

شکل ۴ میزان اختلاف بین سطوح مختلف هر فاکتور را نشان می‌دهد، به عنوان مثال در فاکتور A که به عنوان مؤثرترین فاکتور در مرحله قبل تعیین شد، بیشترین اختلاف معنی‌دار در بین سطوح مختلف مشاهده شد. این مطلب نشانگر آن است که میزان جذب رنگزا نسبت به تغییرات فاکتور A (زمان حمام مافوق صوت) بسیار حساس می‌باشد.



شکل ۵: نمودارهای تعیین سطوح بهینه فاکتورهای انتخابی در رنگ کردن چرم با نانو رنگدانه.

جدول ۵: جدول تحلیل واریانس در رنگ کردن چرم با نانو رنگدانه.

فاکتور	DOF	مجموع مربعات	واریانس	مجموع خالص	درصد
۱	۲	۱۰۲,۳۰۳	۵۱,۱۵۱	۱۰۲,۳۰۳	۳۹,۴۹۵
۲	۲	۱۷,۳۴۱	۸,۶۷۰	۱۷,۳۴۱	۶,۶۹۴
۳	۲	۵۴,۲۰۴	۲۷,۱۰۲	۵۴,۲۰۴	۲۰,۹۲۶
۴	۲	۸۵,۱۷۵	۴۲,۵۸۷	۸۵,۱۷۵	۳۲,۸۸۲
خطا	۰	-----	-----	-----	-----
کل	۸	۲۵۹,۰۲۴			۱۰۰,۰۰۰%

همان‌طور که در نمودارهای بالا مشاهده می‌شود تأثیر هر یک از فاکتورها به صورت مستقل برآورد شده است. این محاسبات قادر است کمترین تفاوت بین مقادیر حاصل از هر سطح را نشان دهد. به عنوان مثال تغییرات حاصل از سطوح مختلف فاکتور A (زمان حمام مافوق صوت) بصورت یک تابع خطی می‌باشد. بیشترین مقدار عددی K/S مربوط به سطح اول یعنی ۲ ساعت حمام مافوق صوت در رنگ کردن می‌باشد. تغییرات حاصل از سطوح مختلف فاکتور B (زمان خیساندن) نیز

بیشترین مقدار را در سطح دوم (یعنی ۱۲ ساعت خیساندن) از خود نشان داده است. حداکثر جذب رنگزا در سطح دوم فاکتور C (نوع متورم کننده) یعنی آنیلین تجربه شده است (شکل ۵). تغییرات حاصل از فاکتور D (درصد رنگزا مصرفی) بیشترین مقدار جذب را در سطح دوم (۱۰٪ وزنی) نشان می‌دهد. جهت ارزیابی اهمیت نسبی فاکتورها، از محاسبات واریانس خطا و فواصل اطمینان اثرات فاکتورها تحلیل واریانس (ANOVA) استفاده شد (جدول ۵). ستون‌های این جدول به ترتیب شامل درجه آزادی هر

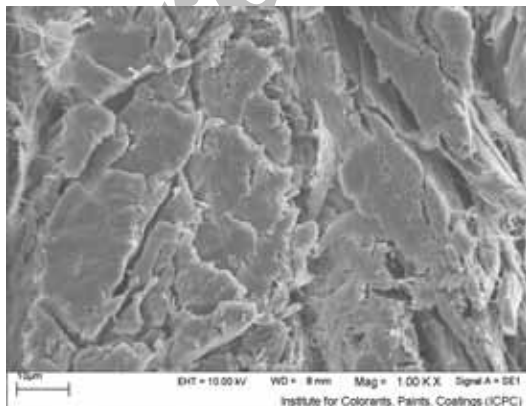
### ۳-۳- بررسی ثبات نوری و شستشویی نمونه‌های چرم رنگ شده

بر طبق نتایج، اکثر نمونه‌های چرم رنگ شده با نانو رنگدانه از ثبات نوری مناسب و قابل قبول ۶-۷ برخوردار بودند. در طبقه‌بندی معیار آبی<sup>۱</sup> حداکثر ثبات نوری عدد ۸ می‌باشد. همچنین بررسی ثبات شستشویی (لکه‌گذاری) نمونه‌های چرم در مقایسه با معیار خاکستری<sup>۲</sup> نشان‌دهنده ثبات بسیار خوب (۵) بود. در این طبقه‌بندی حداکثر ثبات شستشویی عدد ۵ می‌باشد. نانو رنگدانه‌ها حلالیت کمی در آب دارند و لذا در فرآیند شستشوی نمونه‌های چرم رنگ شده، رنگدانه‌ها تمایل کمی به خارج شدن از چرم و وارد شدن به حمام شستشو دارند. ثبات شستشویی بالای کالای چرمی رنگ شده با نانو رنگدانه را می‌توان به این امر نسبت داد.

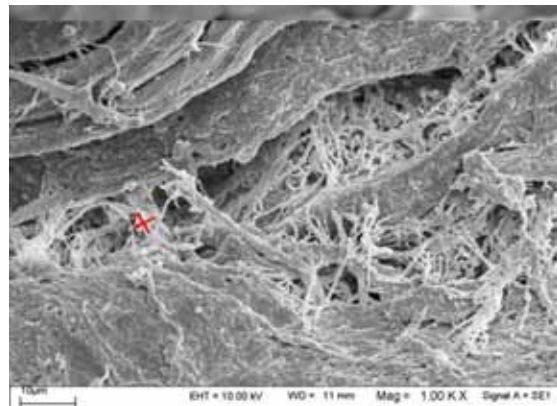
### ۳-۴- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی

به منظور بررسی سطح نمونه‌های رنگ شده و مشاهده تجمع نانو رنگدانه مصرفی و نحوه تشکیل آنها به صورت آمورف یا بلور بر روی سطح چرم از میکروسکوپ الکترونی پویشی استفاده شد.

- 1- Blue scale  
2- Gray scale



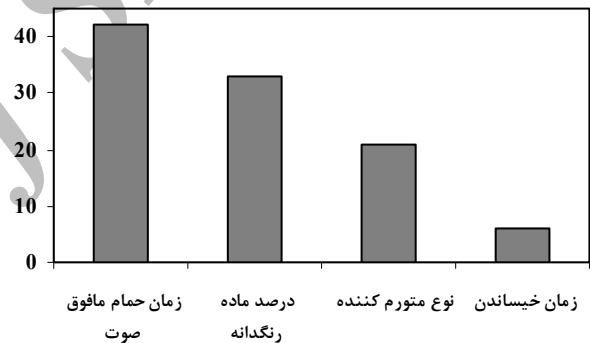
(ب)



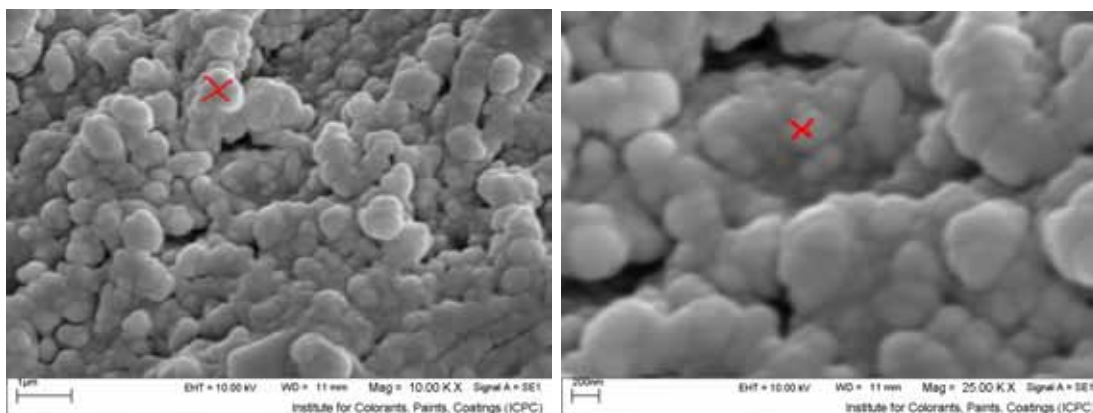
(الف)

شکل ۷: تصاویر میکروسکوپی (الف) سطح چرم خام و (ب) چرم رنگ شده با نانو رنگدانه در بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر.

فاکتور (DOF) (۱- تعداد سطوح)، مجموع مربعات (SS)، واریانس، مجموع مربعات خالص (Pure Sum) و درصد تأثیر هر عامل می‌باشد. همان‌طور که در جدول فوق مشاهده می‌شود طی عملیات رنگ کردن چرم با نانو رنگدانه فاکتور A (زمان حمام مافوق صوت) که در سه سطح (۲، ۳ و ۴ ساعت) مورد بررسی قرار گرفته است بالاترین درصد تأثیر (۳۹،۴۹۵٪) را در فرآیند رنگ کردن به خود اختصاص داده است و فاکتور B با تأثیر کمتر از (۶،۶۹۴٪) کمترین تأثیر را در جذب میزان رنگزا داراست. به بیان دیگر تغییرات فاکتور B، اختلاف معنی‌داری در متغیر پاسخ (میزان جذب رنگزا روی کالا در مقایسه با فاکتورهای دیگر) ایجاد نمی‌کند. فاکتور D که به منظور بررسی تأثیر درصد رنگزا مصرفی در سه سطح (۵، ۱۰ و ۱۵٪) استفاده شد از نظر اهمیت دومین عامل (۳۲،۸۸۲) در فرآیند رنگ کردن بود. با کمک نرم‌افزار همچنین تاثیر عوامل انتخاب شده به صورت نمودار ارزیابی می‌شود (شکل ۶).



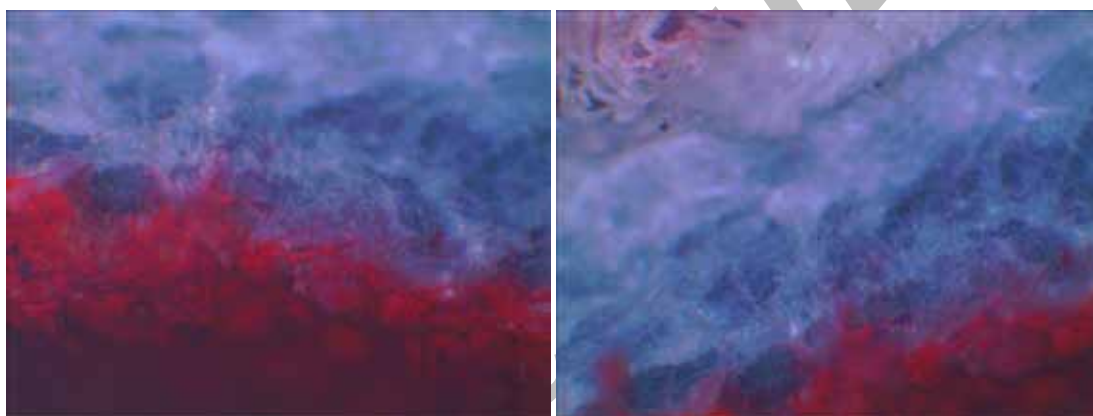
شکل ۶: نمودار ستونی تاثیرات بر همکنش و فاکتورهای مهم رنگ کردن چرم با نانو رنگدانه.



(ب)

(الف)

شکل ۸: تصاویر میکروسکوپی سطح چرم عمل شده با نانو رنگدانه با بزرگنمایی‌های (الف) ۲۵۰۰۰ و (ب) ۱۰۰۰۰ برابر.



شکل ۹: دو تصویر از سطح مقطع چرم عمل شده با نانو پیگمنت با بزرگنمایی ۵۰ برابر\*.

می‌رود و در تصویر نیز مشهود است مغز کالا به صورت رنگ نشده باقی مانده است. عدم نفوذ رنگدانه در عمق چرم را می‌توان به کیفیت و نوع چرم مصرفی، غلظت اندک نانو رنگدانه مصرفی و مقدار درصد متورم کننده مصرفی نسبت داد.

#### ۴- نتیجه گیری

ارزیابی رنگ نمونه‌ها در وسیله سیستم CIELAB نشان داد که جذب رنگزا بر روی چرم در روش استفاده از حمام مافوق صوت افزایش یافت. بیشترین مقدار  $a^*$  و کمترین مقدار  $L^*$  مربوط به نمونه شماره ۲ بود که نشان می‌دهد استفاده از حمام مافوق صوت به ترتیب در رسیدن به قرمزی بیشتر رنگدانه مصرفی و جذب بیشتر رنگدانه بر روی کالا کمک می‌کند [۲۰، ۲۱]. طبق جدول K/S، بیشترین مقدار

در مقایسه تصاویر میکروسکوپی چرم رنگ شده با نانو رنگدانه و چرم خام در بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر (شکل ۸، الف و ب) همان گونه که مشاهده می‌شود رنگدانه بر روی سطح کالای چرمی جذب شده است. این مورد در تصاویر میکروسکوپی با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ و ۲۵۰۰۰ برابر (شکل ۹) نیز به وضوح مشهود است. همان گونه که مشاهده می‌شود این نانو رنگدانه به طور یکنواخت بر روی سطح تجمع یافته و اندازه ذرات الگومره نانو رنگدانه ۲۰۰ nm تعیین گردید.

#### ۳-۵- بررسی تصاویر میکروسکوپ پلاریزان

در شکل ۹ تصاویر سطح مقطع چرم رنگ شده در زیر میکروسکوپ نوری پلاریزان با بزرگنمایی ۵۰ برابر مشاهده می‌شود. در این تصویر چرم خام عمل شده با کروم به رنگ آبی مشاهده می‌شود. چرم استفاده شده به قطر متوسط ۱ میلی‌متر است و نفوذ نانو رنگدانه در چرم تا عمق ۰٫۱ میلی‌متر مشهود می‌باشد. همان‌طور که انتظار

\*عکس رنگی در نشانی [www.jcst.icrc.ac.ir](http://www.jcst.icrc.ac.ir) قابل دسترس است



برای بهبود رنگ کردن چرم و جلوگیری از رگه رگه شدن نمونه‌ها و افزایش نفوذ رنگدانه به لایه‌های درونی چرم، انتخاب سطوح آزمایش شماره ۲ (۲ ساعت استفاده از حمام مافوق صوت، خیساندن چرم به مدت ۱۲ ساعت، استفاده از آنیلین، ۱۰٪ رنگدانه) می‌باشد. تصاویر میکروسکوپی به وضوح جذب رنگزا بر روی سطح چرم را نشان داد، اندازه ذرات نانو رنگدانه حدود  $200 \mu\text{m}$  می‌باشد (شکل‌های ۸ و ۹). بر اساس تصاویر میکروسکوپ پلاریزان میزان نفوذ کم رنگدانه در چرم به علت ساختار ویژه کالا و محدودیت‌های روش رنگ کردن با نانو رنگدانه تأیید می‌شود.

K/S برای نمونه شماره ۲ (۲۵،۷۵) و کمترین مقدار برای نمونه شماره ۵ (۶،۶۰) گزارش شده است. بر این اساس بیشترین مقدار جذب نانو رنگدانه تحت شرایط آزمایش ۲ حاصل می‌شود. با توجه به نتایج به دست آمده از نرم افزار (شکل‌های ۴ و ۵) سطوح بهینه به ترتیب، در فاکتور اول سطح اول (۲ ساعت حمام مافوق صوت)، فاکتور دوم سطح دوم (۱۲ ساعت خیساندن)، فاکتور سوم سطح دوم (آنیلین)، فاکتور چهارم سطح دوم (۱۰٪) بوده و بیشترین تأثیر در جذب رنگدانه بر روی کالا را داشته است. با توجه به نتایج آزمون تاگوچی و جدول آن ( $L_9$ ) و آزمایش‌های انجام شده بعد از رنگ کردن نمونه‌های چرمی و مقایسه نمونه‌ها به صورت بصری، نتیجه می‌شود که بهترین نسخه

## ۵- مراجع

- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol 8, -6<sup>th</sup> Ed., Published by Wiley-VCH, (1980), 394, 402-405.
- Kirk-othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Published in Canada (1985), 212-214.
- P. Thometzek, Leather, Leather like Materials, Encyclopedia of polymer science and technology. 8(1989), 30-35.
- H. R. Procter. Methods of Leather Manufacture, Neill and CO. (1950)
- United Nations, 1987, Manual on Technology Transfer in the Leather Industry.
- H. S. Freeman, A. T. Peters, Colorants for Non-Textile Application, Edited by Elsevier (2000), 443-445.
- K. Merkle, Hides, Skins and Leather Development Project – Tehran- Iran, terminal report, United Nations development programmer, Food and Agriculture Organization of the United Nations, (1987).
- J. Schulte, Nanotechnology – Global Strategies, Industry Trends and Applications. (2005), 45-75, 137-169.
- L. Qian, J. P. Hinestroza, Application of Nanotechnology for High Performance Textiles. JTATM- 4(2004), 12.
- R. Abrams, M. Ali, J. A. Igualada, E. Gschwind, Coloring plastics: fundamentals and trends. *Plastics, Additives & Compounding*. 4(2001), 18-25.
- P. Gunthert, P. Hauser, V. Radtke, Effect of pigment particle size on application properties. *Review of Progress in Coloration*. 19(1989), 41-48.
- J. Karger-Kocsis, Polypropylene. Kluwer Pub. Dordrecht, (1999), 637-639.
- P. A. Lewis, Colored organic pigments for coating fabrics. *Journal of Industrial Textiles*. 1(1994), 166-201.
- Z. Hao, A. Iqbal, Some aspects of organic pigments. *Chemical Society Reviews*. 26(1997), 203-213.
- B. L. Kaul, Coloration of plastics using organic pigments. *Review of Progress in Coloration*. 23(1993), 19-35.
- S. Schwarz, H. Endriss, Inorganic color pigments and effect pigments- technical and environmental aspects. *Review of Progress in Coloration*. 25(1995), 6-17.
- G. Buxbaum, G. Pfaff, Industrial inorganic pigments. Wiley-VCH, Weinheim, (2005), 11-15.
- W. Herbst, K. Hunger, Industrial organic pigments, production, properties, applications. Wiley-VCH, Weinheim, (2004), 73-89.
- Z. W. Wicks, F. N. Jones, S. P. Pappas, D. A. Wicks, Organic coatings: Science and technology. Wiley-VCH, Weinheim, (2007), 445-459.
- V. Sivakumar, P. G. Rao, Studies on the use of power ultrasound in leather dyeing. *Ultrason. Sonochem*. 10(2003), 85-94.
- S. V. Kanth, R. Venba, B. Madhan, N. K Chandrababu, Studies on the influence of bacterial collagenase in leather dyeing. *Dye Pigments*. 76(2008), 338-347.