NEBOJŠA N. RISTIĆ

Viša tehnička tekstilna škola, Leskovac

STRUČNI RAD

677.494.675+677.027.423.1:661.185

UTICAJ TENZIDA NA BOJENJE POLIAMIDNIH VLAKANA KISELIM BOJAMA

Bojenje poliamidnih vlakana posebno ili u mešavinama sa drugim vlaknima vrši se pretežno kiselim bojama. Posebna karakakteristika ovog sistema je nagla adsorpcija boje odmah po potapanju materijala u rastvor za bojenje pri relativno niskim temperaturama, što često dovodi do neravnomernih obojenja. Zbog toga su u praktičnim sistemima bojenja u rastvoru za bojenje pored boje i elektrolita prisutna i pomoćna sredstva za egalizovanje na bazi površinski aktivnih materija–tenzida.

U radu je proučavan uticaj nejonogenih tenzida različite hidrofilnosti i anjonskog tenzida na adsorpciju i difuziju kisele boje u poliamid 6 vlakno.

Kisele boje u bojenju amfoternih vlakana (poliamid, vuna, prirodna svila) zauzimaju posebno mesto. Ovim bojama postižu se obojenja u širokoj paleti nijansi (od žute do crne) koja se karakterišu zavidnom briljantnošću, čistoćom i manje-više dobrim mokrim postojanostima zavisnim od strukture boje. Po hemijskom sastavu kisele boie su natrijumove soli sulfonskih kiselina u vodi dobro rastvorne i disosovane na obojeni anjon i natrijumov katjon. Karakteristična osobina asortimana kiselih boja predstavlja velika međusobna razlika u brzini iscrpljenja, migracionoj i egalizacionoj sposobnosti i postojanosti obojenja prema mokrim obradama, a što je posledica termodinamičkih i kinetičkih karakteristika kiselih boja. Afinitet kiselih boja prema poliamidnim vlaknima varira u širokoj oblasti od 42-113 kJ/mol i zavisi od broja i položaja sulfo grupa u molekulu boje i prirode alkilnih ostataka. Prema sposobnosti ravnomernog bojenja i drugim kolorističkim svojstvima kisele boje su svrstane u tri grupe: ekvalizing, miling i supermiling [1,2].

Poliamidna (PA) vlakna su kondenzacioni proizvodi aminokarbonskih kiselina ili dikarbonskih kiselina i diamina. Poliamid 6 je kondenzacioni proizvod β-aminokapronske kiseline, odn. njenog laktama. Po svojim hemijskim i fizičko-mehaničkim svojstvima poliamidna vlakna predstavljaju most između hidrofilnih-prirodnih i hidrofobnih-sintetičkih vlakana. Upravo zbog toga bojenje ovih vlakana moguće je izvesti širokim asotrimanom boja u velikom spektru nijansi. Sadržaj funkcionalnih amino grupa preko kojih se boje fiksiraju za poliamid je znatno manji u poređenju sa vunom, tako da je i maksimalna količina apsorbovane boje srazmerno manja* [3]. Takođe, strukturu poliamida karakteriše anizotropna raspodela funkcionalnih amino grupa što se u bojenju ma-

Adresa autora: N. Ristić, Viša tehnička tekstilna škola, V. Pušmana 17, 16000 Leskovac Red primlian: April 36, 2000

Rad primijen: April 26, 2000. Rad prihvaćen: Februar 20, 2001. nifestuje negativnom pojavom tzv. "efekta prugavosti". Problem prugavog bojenja je naročito osetljiv kada se za nijansiranje koristi mešavina boja različitog afiniteta. Tendencija ka neegalnostima je dodatno podstaknuta relativno niskom temperaturom ostakljivanja i sniženim stepenom kristalnosti PA vlakana na povišenim temperaturama, što veći deo unutrašnjosti vlakna čini pristupačnim jonima boja već pri niskim temperaturama vodenog rastvora [4]. Stoga u cilju dobijanja egalnog obojenja u praktičnim sistemima bojenja poliamida često je prisutno pomoćno egalizaciono sredstvo različitog sastava, preporučeno od strane mnogobrojnih proizvođača, u čijem sastavu osnovnu komponentu čini tenzid [5].

EKSPERIMENTALNI DEO

Upotrebljeni materijal i opis eksperimenta

Kao supstrat za bojenje korišćeno je PA 6 vlakno finoće 4,2 dtex i štapelne dužine 80 mm. Uzorci su dobro oprani destilovanom vodom u Linitest aparatu uz dodatak 1g/dm³ Na₂CO₃ calc. pri modulu rastvora 1:40. Pranje je vršeno na temperaturi od 60°C u trajanju od 30 minuta. Na kraju uzorci su isprani destilovanom vodom i osušeni na sobnoj temperaturi. Tako pripremljen materijal bojen je kiselom bojom–Orbanol Crvena RG (C.I. Acid Red 114) M_R 830 (Chromos–Zagreb):

$$H_3C - \bigcirc SO_2 O - \bigcirc N = N - \bigcirc OH - \bigcirc OH - N = N - \bigcirc OH -$$

Kao pomoćna sredstva za bojenje korišćena su dva nejonogena tenzida i jedan anjonski.

- Nejonogeni tenzidi:

Nonilfenoletilenoksid sa 10 molekula EtO FN-10 (Merima-Kruševac) M_R 660

$$CH_3(CH_2)-CH_2$$
 O $O(CH_2 - CH_2O)_{10}H$

^{*}Sadržaj amino grupa u PA vlaknima je 1/16 - 1/20 deo od sadržaja istih kod vune

Nonilfenoletilenoksid sa 20 molekula EtO FN-20 (Merima-Kruševac) $M_{\rm R}$ 1100

$$CH_3(CH_2).CH_2 \leftarrow O \rightarrow O(CH_2 - CH_2O)_{20}H$$

Nejonogeni tenzidi su primenjeni kao "tehnički čisti" sa navedenim srednjim stepenom etoksilovanja. FN-10 je viskozna, svetla i prozirna tečnost dok je FN-20 u čvrstom stanju.

 Anjonski tenzid: Laurilpoliglikoletar sulfat Etopon LSP (Teol – Ljubljana), bezbojna viskozna tečnost koja sadrži min. 27% aktivne supstance.

Bojenje je izvedeno u laboratorijskom aparatu Linitest-Original Hanau, postupkom iscrpljenja pri odnosu kupatila 1:80. Masa uzorka bila je 1 g a koncentracija boje 1%, uz promenjljiv sadržaj tenzida i to: 0; 0,4; 1 i 3 g/dm³. Proces bojenja vođen je izotermno (t = 70°C) do uspostavljanja ravnotežnog stanja (max. vreme bojenja 300 min.). Rastvori za bojenje puferovani su sistemom CH₃COOH/CH₃COONa, a pH vrednost (pH 5) proveravana digitalnim pehametrom HI-9025 (Hanna Instruments – Singapur).

Određivanje relativnog iscrpljenja

Relativno iscrpljenje (I) se u odnosu na rastvor pre bojenja određuje merenjem apsorbancije rastvora za bojenje pre bojenja (A_0) i po završenom bojenju posle određenog vremenskog perioda t (A_t) , i izračunava prema jednačini:

$$I = \frac{(A_o - A_t) \cdot 100}{A_o} [\%] \tag{1}$$

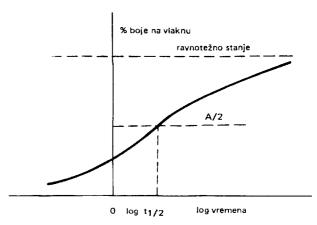
Apsorbancija rastvora za bojenje merena je na VIS spektrofotometru SPEKOL 21 (Iskra, Slovenija) u vremenskim intervalima 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 120, 180 i 240 minuta od početka bojenja, i na kraju bojenja na talasnoj dužini maksimuma apsorpcije ($\lambda = 515$ nm).

Određivanje vremena polubojenja

Vreme polubojenja, t_{1/2} predstavlja vreme koje je potrebno da vlakno apsorbuje polovinu količine boje koja se apsorbuje pri ravnotežnom stanju. Vreme polubojenja određeno je grafičkom metodom (Slika 1) po Bulton–u i Riding–u [6]. Po ovoj metodi najpre se odredi ravnotežno iscrpljenje A praćenjem apsorpcije boje u zavisnosti od vremena, i to dovoljno dugo da bi se uspostavilo pravo ravnotežno stanje. Rezultat se grafički ilustruje kao zavisnost iscrpljenja od logaritma vremena. Na osnovu ravnotežnog iscrpljenja izračuna se vrednost A/2 i sa dijagrama odredi vreme t_{1/2}.

Određivanje koeficijenta difuzije

Za izračunavanje koeficijenta difuzije primenjena je jednačina koju su Rais i Militky [7] na osnovu Krankove jednačine pripremili za računsku obradu:



Slika 1. Određivanje vremena polubojenja po Bultonu Figure 1. Determination of half-dyeing time by the Bulton method

$$\frac{Dt}{r^2} = \left[\frac{-4,255 \cdot 10^{-3} E_p + 0,4276478}{(C_t^{\text{fel}})^{-1} - 5,6045 \cdot 10^{-3} - 0,2846605} \right]^2$$
(2)

gde je: D = koeficijent difuzije, (cm^2/min) ; t = vreme bojenja, (min); E_p = iscrpljenje boje, (%); C_t^{rel} = relativna prosečna koncentracija boje u vlaknu u vremenu t (gradijent koncentracije boje u vlakno), pri čemu je:

$$C_t^{\text{rel}} = \frac{Ct}{C_{\infty}}$$
; C_t = koncentracija boje u vlaknu posle

vremenat, (mg/g)

C∝ = koncentracija boje u momentu uspostavljanja ravnotežnog stanja, (mg/g)

r = poluprečnik vlakna, (cm)

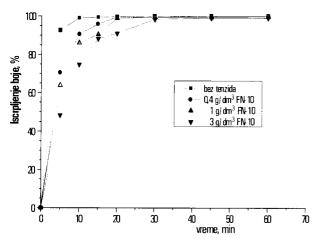
Određivanje relativnog koeficijenta difuzije

Relativni koeficijent difuzije D_{rel} , dobijen je iz grafičke ilustracije odnosa gradijenta koncentracije boje u vlaknu u zavisnosti o drugom korenu vremena. Prema Vikerstaf-u [8,9] kvadrat tangensa ugla u bilo kojoj tački krive u vremenu t predstavlja relativni koeficijent difuzije i mera je brzine difuzije boje u vlakno kao i propustljivosti vlakna.

PRIKAZ I DISKUSIJA REZULTATA

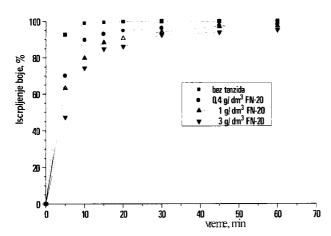
Na slikama 1, 2 i 3 prikazani su dijagrami iscrpljenja boje C.l. Acid Red 114 u zavisnosti od koncentracije tenzida i vremena bojenja, za prvih 60 min bojenja. Zapaža se da bez prisustva tenzida dolazi do nagle adsorpcije kisele boje na poliamidu, tako da iscrpljenje posle 5 min bojenja iznosi preko 90%, da bi posle 15 min bilo potpuno. Ovakva nagla adsorpcija kisele boje na poliamidu tumači se visokoelastičnim stanjem vlakna pri temperaturi rastvora za bojenje od 70°C. Za ovakvo stanje karakteristična je visoka pokretljivost segmenata makromolekula čime se stvara prostor za adsorpciju i difuziju boje u nastala prazna prostranstva vlakna.

U prisustvu FN-10 dolazi do usporavanja iscrpljenja za prvih 30 min. bojenja da bi zatim bilo potpuno (pri svim koncentracijama tenzida) što ukazuje na malu efi-

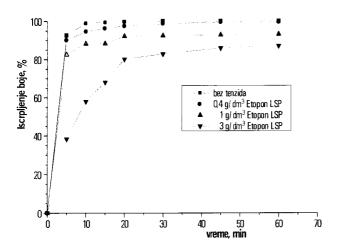


Slika 2. Iscrpljenje boje C.I.Acid Red 114 na PA 6 u zavisnosti od koncentracije FN-10 i vremena bojenja

Figure 2. The dependence of the dye exhaustion of C.I. Acid Red 114 on the FN-10 concentration and time dyeing



Slika 3. Iscrpljenje boje C.I.Acid Red 114 na PA 6 u zavisnosti od koncentracije FN-20 i vremena bojenja Figure 3. The dependence of the dye exhaustion of C.I Acid Red 114 on the FN-20 concentration and time dyeing



Slika 4. Iscrpljenje boje C.I.Acid Red 114 na PA 6 u zavisnosti od koncentracije Etopon–a LSP i vremena bojenja Figure 4. The dependence of the dye exhaustion of C.I. Acid Red 114 on the Etopon LSP concentration and dyeing time

kasnost FN-10 u proučavanom sistemu. Hidrofilniji tenzid FN-20 ima jači inhibirajući uticaj na kinetiku iscrpljenja u poređenju sa FN-10. Njime se bitnije ne smanjuje završno iscrpjenje ali se produžava vremenski interval do potpunog iscrpljenja, što omogućava lakšu kontrolu procesa bojenja sa ciljem dobijanja uniformnih obojenja. Najznačajnije promene u brzini bojenja uočavaju se primenom anjonskog tenzida pri povećanim koncentracijama.

Manja brzina adsorpcije u prisustvu dodataka odražava se i na brzinu difuzije boje kroz vlakno, što je potvrđeno određivanjem vrednosti vremena polubojenja i relativnog koeficijenta difuzije (Tabela 1). I ovde su promene zavisne od hemijskog sastava dodatka. Kod nejonogenih tenzida vreme polubojenja raste za 1,4 do 2,4 puta a uz anjonski tenzid preko 3 puta. Primetna je obrnuta proporcionalanost između vremena polubojenja i difuzije boje u vlakno, tj. sa povećanjem vremena polubojenja relativni koeficijent difuzije opada. Može se konstatovati da kod sistema sa anjonskim tenzidom usporenje adsorpcije ima snažniji retardacioni uticaj na kasniju difuziju boje u vlakno u poređenju sa efektom koji se postiže uz nejonogene tenzide.

Tabela 1. Vreme polubojenja $(t_{1/2})$ i relativni koeficijent difuzije $(D_{\rm rel})$ Table 1. Time of half-dyeing $(t_{1/2})$ and relative diffusion coefficient $(D_{\rm rel})$

Tenzidi	, g/dm ³	t _{1/2} (min)	D _{rel}	
Bez te	enzida	2,82	5,77	
	0,4	3,99	5,55	
FN-10	1	4,47	5,04	
	3	6,77	4,60	
	0,4	4,00	4,59	
FN-20	1	4,49	4,20	
	3	6,80	3,88	
ETOPON LSP	0,4	2,95	4,77	
	1	3,02	4,60	
	3	8,82	3,72	

I vrednosti koeficijenta difuzije (Tabela 2) sugerišu na ozbiljne promene u kinetici proučavanog sistema dodatkom tenzida. Numerički koeficijent difuzije pokazuje brzinu promene koncentracije boje u vlaknu koja zavisi od reaktivnosti sistema. Uočavaju se velike vrednosti koeficijenta difuzije na početku bojenja i često su najveće u vremenu polubojenja (Dt1/2). Sa vremenom koeficijent difuzije monotono opada i kod sistema sa nejonogenim tenzidima ima vrednosti bliske nuli, što ukazuje na uspostavljanje ravnotežnog stanja. U prisustvu dodataka uočljive su veće vrednosti koeficijenta difuzije a tumače se postojanjem većeg koncentracijskog gradijenta boje usled produženog nagomilavanja boje u perifernim slojevima vlakna i sporije penetracije u njegovu unutrašnjost.

Tabela 2. Koeficijent difuzije za boju C.I. Acid Red 114 u PA 6 vlakno u prisustvu tenzida
Table 2. The coefficient of diffusion for the dye C.I. Acid Red 114 in PA 6 fiber in the presence of surfactants
•

Tenzidi, g/dm ³		D (cm ² /min) 10 ⁻⁹ t (min)						Dt _{1/2} 10 ⁻⁹	
		5	10	15	20	30	45	60	(cm ² /min)
Bez tenzida		1,02	0,17	0,08	0,03	0,01	0,01	0,005	9,34
FN-10	0,4	3,56	2,22	0,63	0,05	0,03	0,02	0,005	6,50
	1	6,68	2,81	1,46	0,09	0,04	0,02	0,008	5,89
	3	5,04	3,68	1,71	0,31	0,11	0,04	0,03	3,90
FN-20	0,4	7,30	2,51	1,21	0,70	0,33	0,15	0,07	6,70
	2	7,18	3,68	1,95	1,25	0,55	0,16	0,12	6,06
	3	5,41	4,12	2,44	1,76	0,79	0,44	0,27	4,09
ETOPON LSP	0,4	4,59	1,34	0,60	0,26	0,08	0,02	0,01	8,92
	1	7,05	3,71	2,46	1,48	0,92	0,62	0,43	9,46
	3	4,74	4,26	3,36	2,79	1,88	1,21	0,90	3,44

Za sistem poliamid-kisela boja smanjenje brzine bojenja, posmatrane kroz procese adsorpcije i difuzije boje u vlakno u prisustvu nejonogenih tenzida posledica je stvaranja solvatisanih asocijata boja/tenzid koji su robusni i sporo se kreću kroz rastvor ka površini vlakna, a takvi i nisu u mogućnosti (zbog sternih ometanja) da difunduju u njegovu unutrašnjost. Ranija istraživanja ukazuju na mogućnost interakcije nejonogenih tenzida sa anjonskim bojama, i formiranja metastabilnih asocijata boja/tenzid. Interakcija između anjonskih boja i nejonogenih tenzida može dati više različitih vrsta asocijata, u zavisnosti od koncentracije boje i tenzida, kao i hidrofilno-lipofilnih svojstava boja i tenzida. Pri niskim koncentracijama tenzida formira se hidrofobni kompleks smanjene rastvorljivosti u odnosu na svoje komponente (ionska interakcija), dok pri visokim koncentracijama tenzida nastaie hidrofilni kompleks (hidrofobna interakcija). Predpostavlja se da su oba mehanizma interakcije neophodna da bi se izgradio asocijat boja/tenzid [10,11]. Vremenom (i sa povećanjem temperature) dolazi do destrukcije labilnih asocijata, i pomeranja ravnoteže u pravcu nastajanja pojedinačnih jona koji mogu da penetriraju u vlakno. Na taj način joni boje laganije prelaze na bojeni materijal i ravnomernije se raspodeljuju po njegovoj površini.

Način delovanja Etopon-a LSP može se opisati kao dejstvo nekog usporivača koji blokira protonizovane amino grupe preko kojih se kisela boja veže za poliamidno vlakno jonskom vezom. Ova vrsta tenzida ima supstantivnost za bojeni supstrat, tj. jonskom interakcijom može se fiksirati za aktivne centre vlakna identičnim načinom kao i boja. Mehanizam delovanja anjonskih tenzida objašnjava se konkurencijom boje i tenzida u stvaranju veze sa vlaknom. Molekuli tenzida su pokretljiviji i brže penetriraju unutar vlakna pri čemu selektivno zauzimaju najpre pristupačnija mesta, čime smanjuju razlike u brzini adsorpcije i difuzije boje između više i manje pristupačnih mesta povećavajući egalnost obojenja [12,13]. U procesu bojenja, zbog manjeg afiniteta, joni

anjonskog tenzida bivaju istisnuti sa aktivnih mesta vlakna i zamenjeni anjonima boje. Mehanizmom zamene jona anjonski tenzid usporava adsorpciju i difuziju boje, i omogućava dobijanje egalnih obojenja, i za proučavani sistem pokazao se efikasnijim u odnosu na nejonogene preparate.

ZAKLJUČAK

U jonskom sistemu bojenja poliamid-kisela boja dodatkom nove komponente povećava se broj mogućih interakcija čime se, u zavisnosti od hemijskog sastava tenzida, utiče ili na stanje boje u vodenom rastvoru ili na stanje funkcionalnih grupa bojenog supstrata. Dodatkom nejonogenih tenzida koji imaju supstantivnost prema boji uspostavljaju se nova ravnotežna stanja i to: tenzid/micela tenzida i boja/ asocijat boje i tenzida. Stvoreni asocijati čiju veličinu karakteriše polidisperznost, imaju ograničenu stabilnost zavisnu od energetskih prilika sistema i jačine veze tenzid-boja, vremenom se raspadaju uz nastajanje monojonskih solvata boje sposobnih za difuziju u unutrašnjost vlakna. U prisustvu anjonskog tenzida sa supstantivnošću prema supstratu privremenim blokiranjem funkcionalnih grupa postiže se veća efikasnost, tj. boja se sporije iscrpljuje na vlakno čime se postiže povećana egalnost što ovu vrstu preparata čini prikladnijim za proučavani sistem.

LITERATURA

- C.L. Bird, "The thory and praktike of vool dyeing", 4nd ed., SDC, Bradford, (1972) 60
- [2] N. Ristić i sar., Tekstilna industrija, 47 (3-4) (1999) 19
- [3] V.F. Androsov, I.N. Petrova, "Sintetičeski krasiteli v legkoj promišlenosti", Legprombitizdat, Moskva, (1989) 70
- [4] F. Androsov, "Krašenie sintetičeskih volokon", Legkaja i piščevaja promišlenost, Moskva, (1984) 119
- [5] Katalozi i prospekti proizvođača boja i pomoćnih sredstava: Sandoz, 1303/60; Ciba-Gaigy 3310; 5030; 9191D; ICI 27599 R1A; Chromos 403/62; 901/64
- [6] D. Džokić, "Teorija i tehnologija bojenja tekstilnog materijala", TMF, Beograd, (1989)103

- [7] J. Rais, J. Militky, Melliand Textber., **57** (1976) 152
- [8] T. Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing", Oliver&Boyd, London, (1950)
- [9] D. Parac-Osterman i sar., Tekstil, 37 (9) (1988) 521
- [10] D. Jocić i sar., Tekstilna industrija, 39 (1-2) (1991) 30
- [11] N. Ristić, Lj. Milenković, Tekstilna industrija, 48 (1-2) (2000) 15
- [12] Z. Čavlek, Tekstil, **31** (12) (1982) 883
- [13] K. Hannemann, P. Runser, Melliand Textber., 80 (4) (1999) 278

SUMMARY

THE INFLUENCE OF TENSIDES ON PA FIBERS DYEING WITH ACID DYES

(Professional paper)

Nebojša N. Ristić, High Technical School of Textile, Leskovac

Characteristic of the polyamide-acid dye system is rapid colour adsorption immediately after soaking the fibre in the dyeing solution, which often causes uneven colouration. A tendency to unevenness is further caused by the microstructural heterogeneity of PA fibre, i.e. by the anisotropic distribution of amino groups through which the dye unites with the fibre.

The paper presents an investigation of the influence of surfactants of various chemical composition on the dyeing rate of polyamide fibre with acid dyes, since the structure of these preparations also has influence on colouration quality.

In the experiments, PA 6 fibre dyeing was carried out by using acid dye (C.I. Acid Red 114) in the presence of non-ionic tensides of various hydrophility and anionic tensides. The washed and dried polyamide was dyed isothermally (70°C) with various addition contents, up to the moment of the equilibrium state. By using appropriate instrumental and graphic methods, several kinetic parameters were determined on the basis of which the influence of certain additives on the dyeng kinetics was discussed.

The polyamide dyeing in the presence of tensides was more or less low. Anionic tensides showed stronger delayed action at the same concentrations. To conclude, by adding an appropriate auxiliary agent and with adequate control of other processing parameters, the conditions are optimized for achieving high quality dyeing.

Key words: Acyd dye • Polyamide • Tenside • Dye exhaustion • Diffusion coefficient •

Ključne reči: Kisele boje • Poliamid • Tenzid • Iskorišćenje boje • Koeficijent difuzivnosti •