

# Uticaj upotrebe različitih kiselina za podešavanje pH vrednosti flote za bojenje na obojenje poliestarske pletenine bojom Disperse Yellow 23

Milena N. Miljković<sup>1</sup>, Milovan M. Purenović<sup>1</sup>, Dragan M. Đorđević<sup>2</sup>, Milica M. Petrović<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Odsek za hemiju, Prirodno–matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš, Srbija

<sup>2</sup>Tehnološki fakultet u Leskovcu, Univerzitet u Nišu, Leskovac, Srbija

## Izvod

Cilj ovog rada bio je da se ispita uticaj korišćenja mravlje i oksalne kiseline za podešavanje pH vrednosti flote za bojenje na obojenje poliestarske pletenine bojom Disperse Yellow 23. Određene su CIELAB koordinate uzoraka bojenih uz dodatak ispitivanih kiselina i poređene sa koordinatama uzorka bojenog uz dodatak sirćetne kiseline. Površine obojenih poliestarskih vlakana su ispitane skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i međusobno poređene. Nađeno je da su razlike u obojenjima između uzoraka bojenih uz dodatak mravlje i oksalne kiseline, i uzorka bojenog uz dodatak sirćetne kiseline, prihvatljive prema M&S 83A, kao i prema CMC (2:1) standardu. Na površinama obojenih vlakana su uočeni izvesni mikrodepoziti, koji su bili grupisani na drugačiji način u prisustvu različitih kiselina.

**Ključne reči:** poliestar; bojenje; disperzne boje; pH; mravlja kiselina; oksalna kiselina.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Poliestarski materijali su najčešće korišćeni sintetički materijali zbog odličnih tekstilnih osobina i visoke hemijske otpornosti u tipičnim uslovima bojenja i dorade. Zbog kompaktne i prilično uređene kristalne strukture ovih hidrofobnih vlakana, brzina difuzije boje unutar vlakana je veoma niska [1,2], pa se bojenje vrši na visokim temperaturama (obično 115–135 °C) i pod pritiskom. Poliestarska vlakna se boje disperznim bojama, koje su u osnovi nejonske i slabo rastvorne u vodi [1,3], pa se stoga moraju dispergovati dodatkom sredstva za dispergovanje i primenjivati u vidu vodenih disperzija. Bojenje se u praksi najčešće vrši postupkom iscrpljenja u vodenom kupatilu za bojenje i obično traje 15–60 min [3,4].

Prema literaturnim podacima, poliestarski materijali se boje u slabo kiseloj sredini. Sama poliestarska vlakna su veoma stabilna u razblaženim kiselinama i bazama, ali mnoge disperzne boje se degradiraju ako u toku procesa nije podešena odgovarajuća pH vrednost; neke boje su podložne hidrolizi, naročito u alkalnoj sredini, a hidrolizovani oblik boje može imati drugačiju nijansu i, u nekim slučajevima, drugačiji afinitet prema vlaknu u odnosu na nehidrolizovanu boju. Da bi se minimizirala mogućnost hidrolize boje, bojenje se vrši u slabo kiseloj sredini, obično u pH području 4,5–5,5. Za podešavanje pH flote za bojenje najčešće se koristi sirćetna kiselina, mada ima i primera korišćenja pufera koji sadrži mravlju kiselinu i amonijum-sulfat [1,3,5,6].

STRUČNI RAD

UDK 677.494.674:66

Hem. Ind. 65 (3) 257–261 (2011)

doi: 10.2298/HEMIND110124015M

U ovom radu je ispitan uticaj mravlje i oksalne kiseline na obojenje poliestarske pletenine, bojene disperznom bojom Disperse Yellow 23 (*p*-phenylazoaniline → phenol) [7,8], kada se ove dve kiseline koriste za podešavanje pH flote za bojenje umesto uobičajene sirćetne kiseline. Ispitan je i uticaj kiselina na neobojevu poliestarsku pleteninu. Razlike u boji su ispitane snimanjem refleksionih spektara uzoraka i prikazane u vidu razlika između njihovih CIELAB koordinata. Uticaj kiselina na morfološka svojstva površine poliestarskih vlakana ispitan je tehnikom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) [9,10].

## EKSPERIMENTALNI RAD

### Materijali

U postupku bojenja je korišćena poliestarska pletenina (100% PES), čiji je proizvođač Nitex, Niš. Karakteristike pletenine prikazane su u tabeli 1.

Tabela 1. Karakteristike neobojene poliestarske pletenine  
Table 1. Characteristics of the undyed polyester knitwear

Parametar	Vrednost
Gustina po horizontali, cm <sup>-1</sup>	15
Gustina po vertikali, cm <sup>-1</sup>	18,5
Masa po kvadratnom metru, g m <sup>-2</sup>	130
Skupljanje pri kuvanju, %	Po dužini: 1 Po širini: 1,5

Uzorci pletenine su bojani komercijalnom disperznom bojom Disperse Yellow 23, koja je kupljena od Chemapol-a (Češka Republika). Za podešavanje pH korišćene su sirćetna (Sinex Laboratory), mravlja i oksalna kiselina (Superlab).

Prepiska: M.N. Miljković, Odsek za hemiju, Prirodno–matematički fakultet, Višegradska 33, Univerzitet u Nišu, 18 000 Niš, Srbija.

E-pošta: milenabmv@gmail.com

Rad primljen: 24. januar, 2011

Rad prihvaćen: 23. februar, 2011

### Priprema pletenine za bojenje

Poliestarska pletenina je oprana u floti koja je sadržala 1g/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , sredstvo za kvašenje i sredstvo za pranje (Jugopon 50) na 70 °C tokom 30 min. Posle pranja pletenina je isprana hladnom vodom. Poslednji tragovi tečnosti za pranje su neutralisani dodatkom 0,1 g/L sirćetne kiseline u poslednjem ciklusu ispiranja. Step beline ovako pripremljene pletenine je iznosio 62,80% po CIE '82 sistemu za izvor svetlosti D65 (koji odgovara podnevnoj svetlosti na temperaturi boje 6500 K), 10° standardnog posmatrača i 79,20% po Bergeru za izvor svetlosti C2.

### Bojenje pletenine

Bojenje poliestarske pletenine je izvršeno postupkom iscrpljenja, u laboratorijskoj mašini za bojenje Ahiba Texomat (GVII); odnos flote bio je 30:1, a flota je sadržala boju koncentracije 1% i Kortamol NNO koncentracije 1g/L kao sredstvo za dispergovanje; pH vrednost flote je iznosila 4,5, a podešen je sirćetnom kiselinom za standardni uzorak i mravljom, odnosno oksalnom kiselinom, za ispitivane uzorke. pH flote je meren pH-metrom Radiometer, tip PHM 29, sa kombinovanom elektrodom GK 2311C. Bojenje je započeto na 50 °C i vršeno na toj temperaturi 40 min. Zatim je temperatura flote povećana na 135 °C i održavana na toj vrednosti narednih 60 min. Kada je bojenje završeno, temperatura je smanjena na 90 °C, a obojeni uzorci pletenine uklonjeni iz flote i isprani toplom vodom (70 °C) koja je sadržala 1 g/L Jugopona 50. Uzorci su ispirani toplom, pa hladnom vodom do neutralne reakcije, i osušeni na sobnoj temperaturi.

### Ispitivanje površine obojenih vlakana

Za ispitivanje površine obojenih vlakana korišćen je skenirajući elektronski mikroskop (SEM, JSM-5300, Jeol, Japan). Napon ubrzanja elektrona je iznosio 30 kV, uz uvećanje od 3500 puta. Uzorci su prethodno pripremljeni za SEM analizu tako što su postavljeni na aluminijumske držače pomoću dvostrano lepljive trake i napareni zlatom. Za tu svrhu korišćen je uređaj JFC – 1100E Ion Sputter (Jeol).

### Tretiranje neobojenih uzoraka pletenine ispitivanim kiselinama

Da bi se ispitao uticaj izabranih kiselina na neobo-

jenju poliestarsku pleteninu, serija neobojenih uzoraka je tretirana u floti koja je sadržala po jednu od ispitivanih kiselina na pH 4,5 pod istim uslovima pod kojima je vršeno i bojenje (temperatura, odnos flote, vreme tretmana, dodaci, način ispiranja), samo bez prisustva boje u flotama.

### Refleksioni spektri i merenja boje

Refleksioni spektri obojenih i neobojenih, ali tretiranih uzoraka poliestarske pletenine snimljeni su na Update Color Eye 3000 spektrofotometru (ICS – TEXICON) uz D65 kao izvor svetlosti i 10° standardnog posmatrača. CIELAB koordinate uzoraka su izračunate primenom metričkog programa "Super Match 6 Supplement".

## REZULTATI

### Obojena vlakna

Razlike između CIELAB koordinata uzorka bojenog uz dodatak sirćetne kiseline, koji je uzet kao standard, i uzoraka bojenih uz dodatak ispitivanih kiselina date su u tabeli 2, gde je  $\Delta E^*$  ukupna razlika u boji,  $\Delta H^*$  razlika u tonu ili nijansi boje,  $\Delta C^*$  razlika u zasićenosti boje,  $\Delta L^*$  razlika u svetlini boje,  $\Delta a^*$  razlika na crveno-zelenoj koordinati,  $\Delta b^*$  razlika na plavo-žutoj koordinati i  $\Delta h^*$  razlika u uglu tona boje [11].

Na slici 1 vide se površine vlakana bojenih uz dodatak različitih kiselina, snimljene SEM tehnikom.

### Neobojena, ali tretirana vlakna

Krive refleksije neobojenih uzoraka poliestarske pletenine, tretiranih u flotama na isti način kao i obojeni, samo bez prisustva boje, prikazane su na Slici 2, a njihov stepen beline prema CIE '82 i Bergeru, u Tabeli 3.

## DISKUSIJA

Kao što se vidi sa slika i iz tabela, javile su se male razlike u ispitivanim parametrima i obojenih i neobojenih uzoraka.

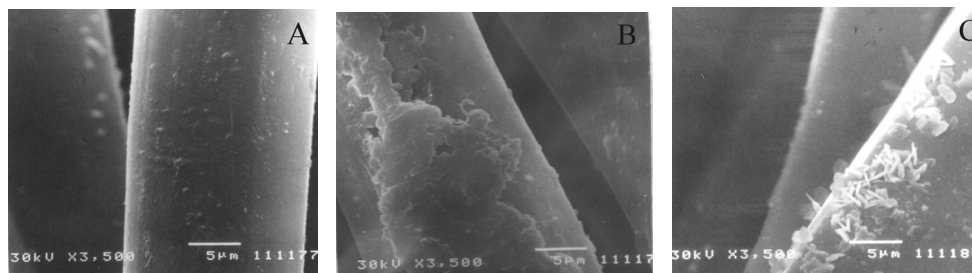
### Razlike u CIELAB koordinatama obojenih uzoraka

Mogućnost zamene sirćetne kiseline nekom od ispitivanih za podešavanje pH flote za bojenje određivana je na osnovu ukupne razlike u boji,  $\Delta E^*$ , između uzo-

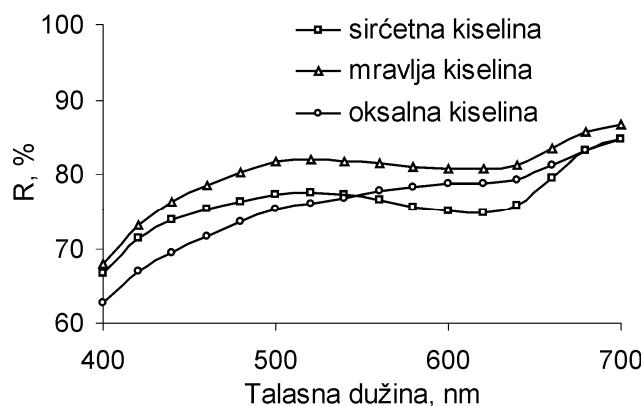
Tabela 2. Razlike u boji prema CIELAB, M&S 83A i CMC (2:1) sistemu između ispitivanih uzoraka, bojenih uz dodatak mravlje i oksalne kiseline i standardnog uzorka, bojenog uz dodatak sirćetne kiseline

Table 2. Color differences according to CIELAB, M&S 83A and CMC (2:1) system between the test samples dyed with the addition of formic and oxalic acids, and the standard, dyed with the addition of acetic acid

Kiselina	CIELAB							M&S 83A		CMC (2:1)			
	$\Delta E^*$	$\Delta H^*$	$\Delta C^*$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta h^*$	$\Delta E^*$	$\Delta E^*$	$\Delta H^*$	$\Delta C^*$	$\Delta L^*$	
Mravlja	0.67	0.44	-0.3	-0.40	0.33	-0.42	-1.0	0.47	0.37	0.33	-0.09	-0.16	
Oksalna	1.0	–	-0.5	0.9	-0.5	-0.3	1.0	0.41	0.44	0.24	-0.15	0.34	



Slika 1. Poliestarska vlakna obojena bojom Disperse Yellow 23 uz dodatak: A) sirćetne, B) mravlje i C) oksalne kiseline.  
Figure 1. Polyester fibers dyed with Disperse Yellow 23 with the addition of A) acetic, B) formic and C) oxalic acid.



Slika 2. Krive refleksije uzoraka neobojene poliestarske pletenine tretiranih u flotama uz dodatak sirćetne, mravlje i oksalne kiseline.  
Figure 2. The reflectance curves of the undyed polyester knitwear samples treated in the bath with the addition of acetic, formic and oxalic acid.

Tabela 3. Stepen beline prema C.I.E '82 i Berger-u neobojenih uzoraka poliestarske pletenine: netretirani uzorak (0); uzorci tretirani: sirćetnom (1), mravljom (2) i oksalnom kiselinom (3).

Table 3. The degree of whiteness values (%) according to C.I.E '82 and Berger of the undyed polyester knitwear samples: untreated sample (0); samples treated with acetic (1), formic (2) and oxalic acid (3).

Uzorak	Stepen beline prema C.I.E '82, % (izvor svetlosti D65)	Stepen beline prema Berger-u, % (izvor svetlosti C2)
0	62.87	79.32
1	68.71	87.85
2	66.68	86.14
3	52.46	68.79

raka bojenih uz dodatak ispitivanih kiseline i standardnog uzorka, bojenog uz dodatak sirćetne kiseline. Prihvatljivost pomenutih razlika je utvrđivana prema M&S 83A i CMC (2:1) standardu. M&S 83A je standard za određivanje prihvatljivosti razlika u boji, uspostavljen od strane M&S (Marks and Spencer); prema ovom standardu, prihvatljive razlike u boji se kreću u opsegu (1,2–1,5)  $\Delta E^*$  jedinica. CMC (2:1) jeste formula za računanje razlika u boji predložena od strane CMC-a (Color Measurement Committee). Prema CMC (2:1) standardu o prihvatljivosti razlika u boji, prihvatljiva razlika iznosi do 1,4  $\Delta E^*$  jedinica [11-13].

Prema podacima iz tabele 2, ukupna razlika u boji,  $\Delta E^*$ , između uzorka bojenog uz dodatak mravlje kiseline i standardnog uzorka iznosi 0,47 prema M&S 83A standardu i 0,37 prema CMC (2:1) standardu. Za uzorak bojen uz dodatak oksalne kiseline, ukupna razlika u boji

u odnosu na standard iznosi 0,41 prema M&S 83A standardu i 0,44 prema CMC (2:1) standardu, što znači da se u opisanom procesu bojenja poliestarske pletenine sirćetna kiselima može zameniti i mravljom i oksalnom kiselinom, pošto su sve dobijene razlike u boji prihvatljive na osnovu oba standarda.

Ukupne razlike u boji uzoraka su male i rezultat su, takođe malih, razlika u tonu ili nijansi boje,  $\Delta H^*$ , svetlini,  $\Delta L^*$ , i zasićenosti boje,  $\Delta C^*$ . Određenom kombinacijom ove tri vrednosti dobija se ukupna razlika u boji,  $\Delta E^*$  [11]. Uzorak bojen uz dodatak mravlje kiseline je imao pozitivnu vrednost  $\Delta H^*$ , negativnu vrednost  $\Delta C^*$  i negativnu vrednost  $\Delta L^*$  prema CIELAB i CMC (2:1) sistemu u odnosu na standardni uzorak, što znači da je ton boje Disperse Yellow 23 na poliestarskoj pletenini dobijen uz dodatak mravlje kiseline bio blago pomeren ka zelenom delu spektra, a obojenje neznatno mutnije i

tamnije od obojenja standardnog uzorka. Uzorak bojen uz dodatak oksalne kiseline nije pokazao razliku u tonu  $\Delta H^*$  prema CIELAB sistemu, ali je imao pozitivnu vrednost prema CMC (2:1) sistemu. Vrednost  $\Delta C^*$  je bila negativna, a  $\Delta L^*$  pozitivna prema oba sistema u odnosu na standardni uzorak, što znači da je ton boje Disperse Yellow 23 na poliestarskoj pletenini dobijen uz dodatak oksalne kiseline bio takođe blago pomeren ka zelenom delu spektra, a obojenje neznatno mutnije i svetlije od obojenja standardnog uzorka, bojenog uz dodatak sirćetne kiseline. Može se uočiti i da je obojenje dobijeno uz dodatak oksalne kiseline bilo žuće, mutnije i svetlije od obojenja dobijenog uz dodatak mravlje.

### Morfološka svojstva površine obojenih vlakana

Uticaj korišćenih kiselina na površinu poliestarskih vlakana obojenih bojom Disperse Yellow 23 predstavljen je na slici 1. Kao što se vidi na mikrografima, na površini vlakana su se pojavili izvesni mikrodepoziti, koji se međusobno razlikuju po veličini, obliku i gustini grupisanja. Na površini vlakna bojenog uz dodatak sirćetne kiseline, mogu se uočiti sitne čestice, veoma male gustine grupisanja. U prisustvu mravlje kiseline, površinski depoziti su se javili u vidu relativno kompaktnog i ravnog sloja, dok su se u prisustvu oksalne kiseline javile kristalaste čestice različitog oblika i veličine i relativno velike gustine grupisanja. Najverovatnije je da je u pitanju izvesna količina oligomera koji potiču iz samog poliestarskog materijala dospela na površinu vlakana i tu se adsorbovala [3,14], mada je moguće i neko drugo objašnjenje ove pojave. Tačni razlozi razlika u načinu grupisanja mikrodepozita na površini vlakana nisu poznati, ali je očigledno da je na ovaj fenomen uticalo prisustvo različitih kiselina (pošto su svi ostali uslovi bojenja bili isti). Sa mikrografa se ne vidi da je došlo do bilo kakvog oštećenja vlakana, ali tu mogućnost ipak ne možemo sasvim da isključimo, jer nisu ispitana mehanička svojstva pletenine nakon bojenja. Ove razlike na površinama vlakana su se, naravno, odrazile na reflektujuće osobine tih površina, a time i na CIELAB koordinate uzoraka.

### Neobojeni uzorci tretirani različitim kiselinama

Kao što se vidi sa slike 2 i iz table 3 razlike u obliku krivih refleksije i stepenu beline su se javile i kod neobojenih vlakana tretiranih uz dodatak različitih kiselina. Ne možemo sa sigurnošću tvrditi šta ih je tačno izazvalo, ali je evidentno da su i one posledica prisustva različite kiseline, tj. anjona u svakom od kupatila. Verovatno su se i u ovom slučaju javile male razlike u strukturi površina, a time i reflektujućih osobina vlakana. Naravno, i u ovom slučaju se mogla javiti agregacija oligomera iz poliestarskog materijala na površini vlakana, a prisustvo različitih kiselina opet uticalo da se oni grupišu na različite načine, a mogući su i drugi razlozi. Pošto su sve uočene međusobne razlike kod obojenih i

neobojenih vlakana bile male, očigledno je da ni uticaj mravlje i oksalne kiseline na proces bojenja nije značajno drugačiji u odnosu na sirćetnu kiselinu i da prisustvo ove dve kiseline ne menja način – mehanizam fiksiranja boje u floti za bojenje.

### ZAKLJUČAK

Za bojenje poliestarske pletenine bojom Disperse Yellow 23 u vodenoj sredini postupkom iscrpljenja, sirćetna kiselina se može adekvatno zameniti i mravljom i oksalnom kiselinom za podešavanje pH vrednosti flote za bojenje, u uslovima bojenja opisanim u radu.

Mravlja i oksalna kiselina su izazvale male morfološke razlike na površini vlakana, u vidu izvesnih mikrodepozita. Ovi mikrodepoziti su se na površini vlakana grupisali na različite načine u prisustvu različitih kiselina, menjajući reflektujuće osobine površina i ovo se smatra glavnim uzrokom ukupnih razlika u boji između uzoraka bojenih uz dodatak različitih kiselina.

Ukupne razlike u boji uzoraka bojenih uz dodatak mravlje i oksalne kiseline i uzorka bojenog uz dodatak sirćetne kiseline su bile vrlo male, što znači da se uticaj ove dve kiseline u procesu bojenja nije značajno razlikovao od uticaja sirćetne kiseline i da one ne izazivaju nikakvu promenu u mehanizmu fiksiranja boje za vlakno u odnosu na onaj poznat iz literature, koji se odnosi na sirćetnu kiselinu.

### LITERATURA

- [1] S.M. Burkinshaw, *Chemical Principles of Synthetic Fibre Dyeing*, Blackie Academic & Professional, London, 1995.
- [2] K.E. Perepelkin, *Chemistry and technology of chemical fibres, structure and structural mechanics of polymer fibres: current concepts*, *Fibre Chem.* **41** (2009) 9–21.
- [3] J.R. Aspland, *Textile Dyeing and Coloration*, American Association of Textile Chemists and Colorists, Research Triangle Park, 1997.
- [4] M. Fesus-Comelo, M. Clark, S. Parker, *Optimisation of the disperse dyeing process using dyebath analysis*, *Color. Technol.* **121** (2005) 255–257.
- [5] W. J. Lee, J. P. Kim, *The rate of hydrolysis of temporarily solubilised disperse dyes*, *J.S.D.C.* **115** (1999) 270–273.
- [6] J. J. Lee, N. K. Han, W. J. Lee, J. H. Choi, J. P. Kim, *Dispersant-free dyeing of polyester of temporarily solubilised azo disperse dyes from 1-substituted-2-hydroxypyrid-6-one derivatives*, *Color. Technol.* **118** (2002) 154–158.
- [7] *Color Index*, 3rd ed., Society of Dyers and Colorists, Ed., American Association of Textile Chemists and Colorists, Bradford, 1971.
- [8] R.M. Christie, *Colour Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.
- [9] *Modern Textile Characterization Methods*, M. Raheel, Ed., Marcel Dekker, New York, 1996.

- [10] H.F. Qian, X.Y. Song, Adsorption behaviour of azo disperse dyes on polyurethane fibre, *Color.Technol.* **125** (2009) 141–145.
- [11] *Colorimetry: Understanding the CIE system*, J. Chanda, Ed., John Wiley & Sons, New York, 2007.
- [12] *Color Technology in the Textile Industry*, 2nd ed., American Association of Textile Chemists and Colorists, Research Triangle Park, 1997.
- [13] F. Hoffmann, D. Stročka, Möglichkeiten zur Optimierung von Ausziehfarbverfahren durch den Einsatz von Rechnern und Automatisierung, *Textil Praxis Intern.* **35** (1980) 1073–1078.
- [14] S.Y. Vavilova, N.P. Prorkova, Y.A. Kalinnikov, The problem of cyclic oligomers in dyeing and processing polyester and ways of solving it, *Fibre Chem.* **35** (2003) 128–130.

## SUMMARY

### INFLUENCE OF DIFFERENT ACIDS FOR ADJUSTING THE DYEBATH pH VALUE ON THE DYEABILITY OF POLYESTER KNITWEAR DYED WITH DISPERSE YELLOW 23

Milena N. Miljković<sup>1</sup>, Milovan M. Purenović<sup>1</sup>, Dragan M. Đorđević<sup>2</sup>, Milica M. Petrović<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Niš, Niš, Serbia*

<sup>2</sup>*Department of Textile Engineering, Faculty of Technology, University of Niš, Leskovac, Serbia*

(Professional paper)

The influence of formic and oxalic acids, as substances for dyebath pH adjusting, on the dyeability of polyester fabric dyed with disperse dye Disperse Yellow 23 was examined. The undyed polyester knitwear samples were dyed in baths containing the acids under the same dyeing conditions. Color differences of the samples were assessed using the reflectometry technique and expressed in terms of CIELAB coordinates. The influence of the tested acids on the surface structure of dyed polyester fibers was examined using the scanning electron microscopy (SEM). It was found that the differences in obtained dyeabilities, in the presence of both formic and oxalic acid, are acceptable according to both M&S 83A and CMC (2:1) standards. Therefore, acetic acid can be replaced with either formic or oxalic acid as substances for dyebath pH adjusting in the dyeing process described in this paper. SEM micrographs showed small differences in the surface structure of dyed fibers, as well as differences in the shape of undyed samples' reflectance curves in the presence of different acids. Since all of the color differences were quite small, it can be concluded that the influence of formic and oxalic acids on the polyester knitwear dyeability is not significantly different than that of acetic acid.

*Keywords:* Polyester • Dyeing • Disperse dyes • pH • Formic acid • Oxalic acid