
NEW KNOWLEDGE ABOUT POLYAMIDE FILAMENT DYEING WITH ANIONIC DYE

Milena Nikodijevic

Higher Technological and Artistic Professional School Leskovac, Serbia,

Nemanja Vuckovic

Higher Technological and Artistic Professional School Leskovac, Serbia,

Miodrag Smelcerovic

Higher Technological and Artistic Professional School Leskovac, Serbia, msmelcerovic@yahoo.com

Dragan Djordjevic

Higher Technological and Artistic Professional School Leskovac, Serbia

Abstract: The new knowledge through a concrete scientific study of the dyeing process of polyamide filament yarns (nylon yarn) with anionic dye in slightly acidic medium without any other additives (electrolyte, yeast, equalizer, etc.) in order to transfer the process in industrial conditions have investigated in this study. Generally, polyamide fibers (nylon, PA) have a different but similar chemical composition, depending on the base materials used for their synthesis. Anionic dye is usually used for dyeing cellulosic materials, but in special cases it can also be used for dyeing other textile raw materials. In this study, samples of polyamide filament yarn of linear density of 151 Nm have dyed with anionic dye at a temperature of 95 °C. Acetic acid was added in the dyeing solution to adjust the pH of the medium. The used dye is marked like C.I. Direct Red 1. The used dye concentrations for dyeing the samples were 5, 10, 15 and 20 mg/dm³, while the time of the dyeing process were 5, 10, 15, 25 and 40 minutes. At the end of dyeing, the absorbance measuring at the maximum wavelength (520 nm) was performed using a spectrophotometer (Cary 100 Conc UV-VIS, Varian). From the results, the degree of exhaustion dye and the amount adsorbed dye are obtained. The degree of dye exhaustion compared to initial dye concentration for different dyeing time, after 40 min was 70 %. The influence of the contact length between adsorbate (dye) and adsorbent (polyamide yarn) on dye is evident i.e. a longer time contributes to a bigger degree of exhaustion. Changing the adsorbed amount of adsorbate on the adsorbent for different initial concentrations and dyeing time shows continuity in changes during initial concentration and time growth, i.e. a bigger amount of dye in the solution or longer dyeing time cause a bigger amount of adsorbed dye per unit mass of the adsorbent. Isotherms of adsorption are of big importance for the study of the dyeing process, so more of them were used in this study, but the isothermal Halsey model was the most effective for clarifying process of dyeing. High functionality of the variables was detected with Halsey model (coefficient of determination=0,995). The process of dyeing polyamides with used dye solves the problem of large quantities of electrolytes and surfactants in wastewater after dyeing. The results show that the addition of acetic acid in solution, gives a bigger dye adsorption to the fiber. For better results, it is necessary to carefully select to the appropriate of the bath (appropriate acid, mineral-organic, some additives, etc.), the temperature-time regime of dyeing process, as well as the dyeing stage itself. For better results, it is necessary to carefully select the appropriate composition of the bath (appropriate acid, mineral-organic, some additives, etc.), the temperature-time regime of the dyeing process, as well as the dyeing phase.

Keywords: anionic dye, polyamide yarn, dyeing, Halsey's model.

NOVA SAZNANJA O BOJENJU POLIAMIDNOG FILAMENTA ANJONSKOM BOJOM**Milena Nikodijević**

Visoka tehnološko umetnička strukovna škola Leskovac, Srbija

Nemanja Vučković

Visoka tehnološko umetnička strukovna škola Leskovac, Srbija

Miodrag Šmelcerović

Visoka tehnološko umetnička strukovna škola Leskovac, Srbija, msmelcerovic@yahoo.com

Dragan Đorđević

Visoka tehnološko umetnička strukovna škola Leskovac, Srbija

Apstrakt: U radu su predstavljena nova saznanja kroz konkretno naučno istraživanje procesa bojenja poliamidne filamentne pređe (najlonska pređa) anjonskom bojom u blago kiseloj sredini bez ikakvih drugih dodataka (elektrolit, kvasioc, egalizator i sl.) u cilju prenošenja procesa u industrijskim uslovima. Generalno, poliamidna vlakna (najlon, PA) imaju različit ali sličan hemijski sastav, u zavisnosti od polaznih sirovina koje su upotrebene za njihovu sintezu. Anjonska boja se obično koristi za bojenje celuloznog materijala, ali se u posebnim slučajevima može upotrebiti i za bojenje drugih tekstilnih sirovina. U ovom radu su korišćeni uzorci poliamidne filamentne pređe podužne mase 151 Nm, a bojenje je realizovano anjonskom bojom na temperaturi od 95 °C. Rastvoru za bojenje dodata je sirćetna kiselina radi regulisanja pH sredine. Upotrebena boja nosi oznaku C.I. Direct Red 1. Koncentracije boje, koje su korišćene za bojenje uzoraka, iznosile su 5, 10, 15 i 20 mg/dm³, dok je vreme trajanja procesa bojenja iznosilo 5, 10, 15, 25 i 40 minuta. Po završetku bojenja, vršeno je merenje apsorbance na maksimumu talasne dužine (520 nm) korišćenjem spektrofotometra (Cary 100 Conc UV-VIS, Varian). Od rezultata, dobijeni su stepen iscrpljena boje i količina adsorbovane boje. Stepem iscrpljenja boje u odnosu na početnu koncentraciju boje, za različito vreme bojenja, posle 40 minuta iznosi 70 %. Uticaj dužine kontakta između adsorbata (boja) i adsorbenta (poliamidna pređa) na bojenje je evidentno, tj. duže vreme doprinosi većem stepenu iscrpljenja. Promena adsorbovane količine adsorbata na adsorbentu, za različite početne koncentracije i vreme bojenja, pokazuje kontinuitet u promenama tokom rasta početne koncentracije i vremena, tj. veća količina boje u rastvoru ili duže vreme bojenja uzrokuju veću količinu adsorbovane boje po jedinici mase adsorbenta. Izoterme adsorpcije su od velikog značaja za istraživanje procesa bojenja, pa je u ovom istraživanju korišćeno više njih, od kojih se izotermni model Halsey-a pokazao kao najefikasniji za pojašnjenje procesa bojenja. Kod Halsey modela, uočena je visoka funkcionalnost promenljivih (koeficijent determinacije=0,995). Postupkom bojenja poliamida odabranom anjonskom bojom delom rešava problem velike količine elektrolita i površinski aktivnih materija u otpadnoj vodi posle bojenja. Rezultati pokazuju da dodavanjem sirćetne kiseline u rastvor za bojenje dolazi do veće adsorpcije boje na vlaknu.

Ključne reči: anjonska boja, poliamidna pređa, bojenje, Halsey-eva izoterma.

1. UVOD

Poliamidna vlakna (najlon, PA) imaju različiti hemijski sastav, u zavisnosti od polaznih sirovina koje su upotrebene za njihovu sintezu. Dobijeni krajnji proizvod, čija srednja molekulska masa iznosi 10.000-12.000, na krajevima može da sadrži podjednaki broj karboksilnih i amino-grupa [1].

Kvantitativna proučavanja bojenja stabilizovanog poliamidnog materijala pokazala su da postoji zavisnost između strukture vlakana i adsorpcije boje. Količina adsorbovane anjonske boje, kao i brzina bojenja, zavise od sadržaja krajnjih amino-grupa [1,2].

Bojenje anjonskom bojom se izvodi u neutralnom ili kiselom kupatilu u zavisnosti od afiniteta boje i dubine nijanse koja se želi postići. Anjonske boje ispoljavaju dihiroizam na poliamidu, što ukazuje da su molekuli boje vezani vodoničnim mostovima sa amidnim grupama u poliamidnom lancu [3,4].

Anjonske boje su po hemijskom sastavu sulfonovana azo-jedinjenja: koja su izvedena iz benzidina i njegovih derivata ili amina tipa diaminostilbena i dr. Anjonske boje su rastvorljive u vodi. Rastvorljivost anjonskih boja u velikoj meri zavisi od hemijskog sastava, posebno od sadržaja sulfonskih grupa u molekulu. Rastvorljivost se povećava sa povišenjem temperature rastvora, a kada se temperature snizi, dobija se stabilni rastvor [4].

U radu su prikazana novija saznanja proistekla iz praktičnog istraživanja bojenja poliamidne filamentne pređe odabranom anjonskom bojom koja ima veliki afinitet prema ovom vlaknu, u blago kiseloj banji bez dodataka.

Cilj istraživanja je razvoj postupka bojenja poliamidnog filameta anjonskom bojom bez ikakvih dodatih materija u vodenom rastvoru za bojenje na laboratorijskom nivou sa težnjom da se to primeni u industriji.

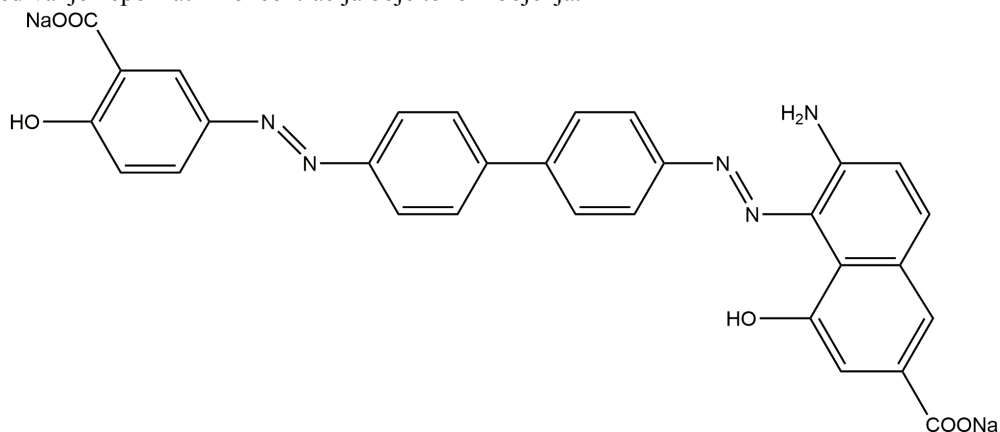
2. EKSPERIMENTALNI DEO

Materijal: U eksperimentalnom delu vršeno je po jedno merenje po svakom uzorku. Korišćena je neobojena filamentna poliamidna (PA) pređa, podužne mase 151 Nm.

Postupak bojenja: Rastvor za bojenje sadržao je sirćetnu kiselinu i anjonsku boju. Količina CH₃COOH iznosila je 0,1 cm³. Upotrebena je boja C.I. Direct Red 1 sa strukturom prikazanom na slici 1. Koncentracije boje koje su korišćene za bojenje uzoraka iznosile su 5, 10, 15 i 20 mg/dm³. Temperatura bojenja uzorka iznosila je konstantno 90-95 °C. Vreme trajanja procesa bojenja je vršeno u trajanju od 5, 10, 15, 25 i 40 minuta.

Po završetku obrade, pređa se vadi iz rastvora i posle brzog hlađenja rastvora meri apsorbance na maksimumu talasne dužine za boju, korišćenjem spektrofotometra (Cary 100 Conc UV-VIS, Varian). Apsorpcioni maksimum za korišćenu anjonsku boju je 520 nm.

Takođe, izmerena je apsorbanca rastvora poznatih koncentracija za pravljenje kalibracione krive koja služi za kasnije određivanje nepoznatih koncentracija boje tokom bojenja.



Slika 1 Struktura primenjene boje Direct Red 1

Svojstva i primena boje: Plavi-crveni do ljubičasti prah. Rastvorljiva u vodi daje svetlo žuto crvenu nijansu, rastvorljivost 40 g/dm^3 (85°C), slabo rastvorljiva u etanolu, acetonu, rastvorljivi vlaknasti elementi, nerastvorljiva u drugim organskim rastvaračima. Pod uticajem sumporne kiseline daje plavo obojenje, razređena daje crveno obojenje, u azotnoj kiselini od braon do crvene nijanse. Kada se u rastvoru za bojenje nalazi hlorovodonična kiselina daje svetlo crveno smeđe obojenje, dodati gusti rastvor natrijum hidroksida daje narandžastu nijansu. Za bojenje celuloznih vlakana, obojenost je dobra, na maksimalnoj temperaturi od $80\text{-}100^\circ\text{C}$. Koristi se za bojenje pamuka ili viskoze, takođe se može koristiti za direktnu štampu pamuka ili viskoze i za odlaganje boje za štampanje, koristi se i za svilu, vunu, bojenje kože i celuloze i u proizvodnji pigmenta organske boje.

Stepen iscrpljenja boje izračunat je pomoću obrasca [4]:

$$\text{Stepen iscrpljenja} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \text{ (\%)} \quad (1)$$

gde su: C_0 i C_t (mg/dm^3), početna i koncentracija boje u vremenu t .

Količina apsorbovane boje dobijena je uz pomoć jednačine [4]:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{w} \times V \quad \text{i} \quad q_e = \frac{C_0 - C_e}{w} \times V \quad (2)$$

gde su q_t (mg/g), masa apsorbovane boje po jedinici mase u vremenu bojenja t ; q_e (mg/g), masa apsorbovane boje po jedinici mase u ravnoteži, C_0 (mg/dm^3), početna koncentracija boje; C_t (mg/dm^3), koncentracija boje u rastvoru u vremenu bojenja t , C_e (mg/dm^3), ravnotežna koncentracija boje u rastvoru; w (g), masa uzorka i V (dm^3), zapremina rastvora za bojenje.

Posle provere više modela za tumačenje procesa adsorpcije boje tokom bojenja poliamida, nađeno je da najbolji rezultata daje Halsey-eva izoterma.

Halsey je predložio izraz za kondenzaciju višeslojeva na relativno velikom rastojanju od površine [5], pa jednačina pretpostavlja višeslojno ponašanje za sorpciju adsorbata na adsorbent.

Posebno, fitovanje eksperimentalnih podataka ovim modelom svedoči o heteroporožnoj prirodi adsorbenta i jednačina može biti predstavljena u formi kao:

$$\ln q_e = \frac{1}{n_H} \cdot \ln K_H - \frac{1}{n_H} \cdot \ln \frac{1}{C_e} \quad (3)$$

gde su: q_e (mg/g), adsorbovana količina adsorbata po jedinici mase adsorbenta, K_H , Halsey-eva izotermna konstanta (empirijska konstanta), odnosi se na adsorpcioni kapacitet, n_H , Halsey-eva izotermna konstanta (empirijska

konstanta), odnosi se na intenzitet adsorpcije, C_e (mg/dm^3), ravnotežna koncentracija adsorbata. Crtanjem dijagrama $\ln(q_e)$ protiv $\ln(1/C_e)$, omogućava se određivanje n_H i K_H iz nagiba i odsečka fitovane prave linije.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

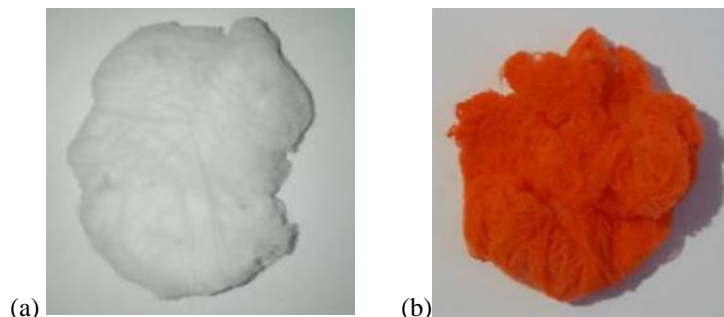
Sposobnost bojenja PA novom bojom podrazumeva poznavanje postojećih mehanizama bojenja komercijalnim bojama, kao stvaranje pretpostavki kako bi to bilo sa novom bojom drugačije strukture. Poznato je da poliamidno vlakno obično ima srednju molekulsku masu od 10.000-12.000 a na svojim krajevima može da sadrži podjednaki broj karboksilnih i amino grupa. U praksi obično sadrži slobodne karboksilne grupe i manji broj slobodnih amino grupa. Prisustvo ovih krajnjih grupa je od velikog značaja i uticaja na bojenje poliamidnih vlakana [6].

Po jednom mehanizmu vezivanja boja za poliamidna vlakna, pokazuje se da u ovom sistemu dolazi do uspostavljanja vodoničnih veza između karbonilnih grupa poliamidnih lanaca i odgovarajućih grupa molekula boja. Sa povećanjem kiselosti, amidne grupe poliamidnih lanaca se naelektrišu pozitivno i time stvaraju nova aktivna mesta sposobna da vežu anjon boje. Adsorpcija anjona boje za pozitivno naelektrisane amidne grupe izaziva mehaničko slabljenje vlakna što se može objasniti smanjenom pokretljivošću poliamidnih lanaca usled uspostavljanja novih sonih veza [6,7].

Pri razmatranju mehanizma bojenja najlona npr. kiselim bojama koje ispoljavaju manji ili veći afinitet prema vlaknu, ukazuje da adsorpcija kiselih boja za vlakno može da se odigra na tri načina u zavisnosti od prirode boje i pH rastvora za bojenje. Imajući u vidu aktivna mesta na kojima se adsorbuje boja, vezivanje boje može se organizovati na sledeće načine: vezivanje za amino grupe, vezivanje za amidne grupe i vezivanje za pozitivno naelektrisane amidne grupe. Ne treba izgubiti iz vida da je kod najlona, zbog ograničene sposobnosti vezivanja boje, tj. malog broja amino grupa teško postići tamnije nijanse pomenutim kiselim bojama [6].

Takođe prisutno vezivanje boje, uspostavljanjem vodoničnih mostova između odgovarajućih grupa poliamidnog lanca i molekula boje takođe je moguće u rastvorima pri pH 2-7, ali za grupe boja koje pokazuju veliki afinitet prema najlonu u neutralnim rastvorima [6].

Slika 2 prikazuje fotografije poliamidne (PA) filamentne pređe pre bojenja (a) i posle bojenja (b) u rastvoru kiseline i anjonske boje. Primetno je značajno obojenje na najlonu koje direktno zavisi od koncentracije boje u rastvoru i temperature bojenja.



Slika 2 Izgled najlona pre bojenja (a) i posle bojenja (b) anjonskom crvenom bojom

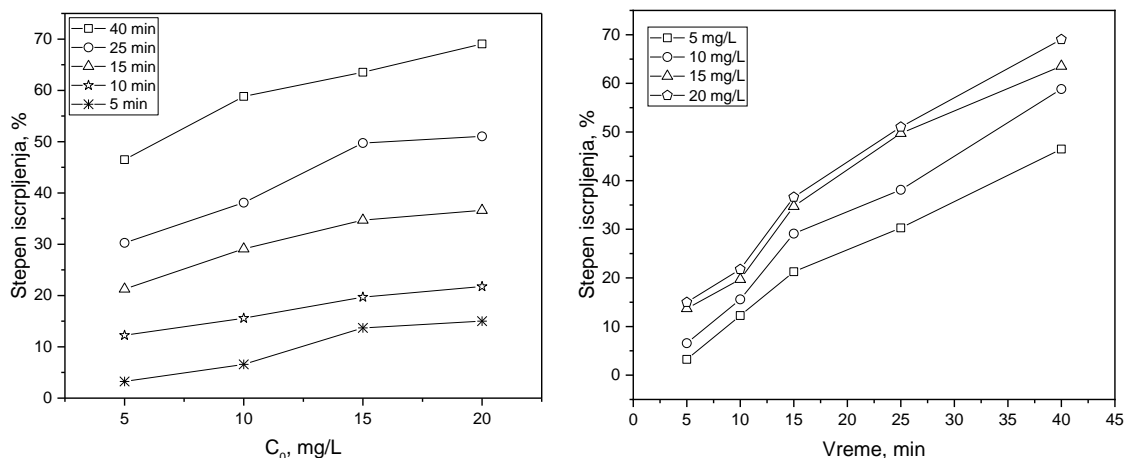
Slika 3 dijagramom prikazuje stepen iscrpljena u odnosu na početnu primenjenu koncentraciju, za različito vreme obojenja kao i uticaj dužine kontakta između adsorbata (boja) i adsorbenta (najlon vlakno) na adsorpciju-iscrpljenje boje pri bojenju, za različite početne koncentracije anjonske boje.

Posle 40 minuta bojenja PA filamentne pređe, iscrpljenje iznosi blizu 70 %, što je veoma slično standardnom načinu bojenja (bojenje sa svim dodacima) sirove PA filamentne pređe na višoj temperaturi.

Prisutan je kontinuitet u promenama tokom rasta početne koncentracije boje, tj. sa porastom koncentracije, raste stepen iscrpljena boje, po jedinici mase adsorbenta-filamentna.

Sa rastom koncentracije boje u rastvoru, u početku se javlja nešto veći porast procenta iscrpljene boje, da bi na kraju bojenja ovaj porast bio nešto blaži.

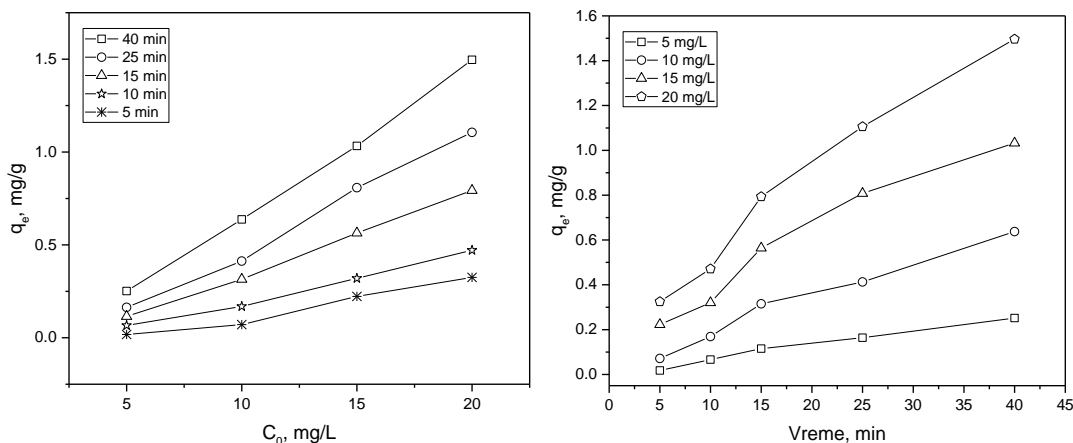
Takođe, prisutan je kontinuitet u promenama tokom vremena, tj. duže vreme doprinosi većem stepenu iscrpljenja. U početku, kod nižih koncentracija, javlja se veći procenat iscrpljene boje i taj trend se održava tokom celog procesa bojenja. Kod većih početnih koncentracija prisutan je veći trend stepena iscrpljenja boje.



Slika 3 Uticaj početne koncentracije anjonske boje i vreme bojenja na stepen iscrpljenja

Za difundovanje molekula boje unutar vlakana, mora biti formirana slobodna zapremina u unutrašnjosti. Takođe, toplotno pomeranje molekulaskih lanaca direktno je povezano sa jačinom polimernog supstrata, tj. brža difuzija boje postiže se u mekšim supstratima polimera, tj. u vlaknima sa većim sadržajem amorfnih područja.

Na slici 4, preko dijagrama, prikazani su rezultati promene adsorbovane količine adsorbata na adsorbentu za različite početne koncentracije i vreme bojenja. Prisutan je kontinuitet u promenama tokom rasta početne koncentracije i vremena, tj. veća količina boje u rastvoru ili duže vreme bojenja pridonose većoj količini adsorbovane boje po jedinici mase adsorbenta, tj. pri najvećim početnim koncentracijama boje i najdužem vremenu bojenja, dešava se i najveća adsorpcija. Veće početne koncentracije primenjene boje donose i veću količinu boje adsorbovane na vlaknu. Pošto je ukupna površina vlakana veća od spoljašnje površine, molekulu boje će se brže adsorbovati u toku bojenja nego prisutni dodaci, kojih u konkretnom slučaju nema. Proces adsorpcije se nastavlja do trenutka dok se ne uspostavi ravnoteža između koncentracije boje u rastvoru i koncentracije boje u vlaknu. Izoterma adsorpcija je od velikog značaja za istraživanje procesa bojenja.

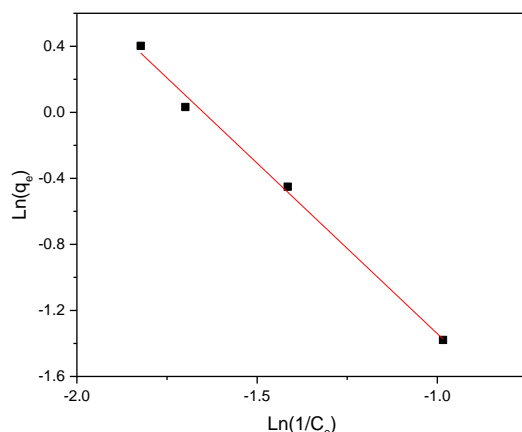


Slika 4 Adsorbovana količina anjonske boje po jedinici mase najlona u odnosu na početnu koncentraciju i vreme bojenja

Analizom izotermnih podataka njihovim fitovanjem preko različitih izotermnih jednačina važe je zbog pronalazanja pogodnog modela koji se može koristiti za kontrolisanje procesa bojenja. U datom istraživanju korišćen je izotermni model Halsey-a, za fitovanje eksperimentalnih tačaka uz pomoć softvera OriginPro, s obzirom da drugi provereni modeli (Langmuir, Freundlich, Jovanovic) nisu dali adekvatan odgovor.

Halsey-ev model može da proceni višeslojnu adsorpciju na relativno velikom rastojanju od površine. Dijagram sa slike 5 predstavljaju Halsey-eve izoterme za adsorpciju boje na adsorbentu.

Vidljiva je relativno visoka funkcionalnost promenljivih, pa su na osnovu ovog dijagrama određene su Halsey-eve konstante, kao i koeficijent determinacije preko kojeg je ocenjena prihvatljivost ovog modela za opisivanje procesa adsorpcije primenjene boje na adsorbent-filament.



Slika 5 Halsey-eve adsorpcione izoterme za sistem anjonska boja–najlon

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata, može se zaključiti da: dodavanjem sirćetne kiseline u rastvor za bojenje dolazi do bolje adsorpcije boje na vlaknu, s obzirom na veze koje se uspostavljaju u interakcijama (+) i (-) naelektrisanih funkcionalnih grupa.

Proces bojenja na višoj temperaturi daje bolje rezultate nego na nižoj temperaturi.

Sa porastom koncentracije, smanjuje se stepen iscrpljenja boje po jedinici mase adsorbenta (najlona).

Pri najvećim primenjenim koncentracijama boje i najdužim vremenom bojenja, dešava se i najveća adsorpcija boje.

Halsey-eva linearna izoterma je efikasna u simuliranju izotermne adsorpcije crvene anjonske boje na PA filamentu.

Za još bolje rezultate, potrebno je pažljivo odabrati adekvatan sastav banje (odgovarajući kiselinu, mineralna-organska) i način bojenja, razraditi fazu bojenja da bi se postiglo bolje obojenje vlakana, odnosno bolje iscrpljenje.

Utvrđeno je da bojenje - adsorpcija zavisi od vremena kontakta, temperature i početne koncentracije boje.

LITERATURA

Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, *Hindawi Journal of Chemistry*, 1-11.

Džokić, D. (1989). *Teorija i tehnologija bojenja tekstilnog materijala*, Beograd.

Gruszka, I., Lewandowski, S., Benko, E., & Perzyna, M. (2005). *Structure and mechanical properties of polyamide fibers*, Institute of textile engineering and polymer materials, University of Bielsko-Biala, Poland.

Makhlouf, C., Ladhari, N., Braham, D., Roudesli, S., & Sakly, F. (2015). The improvement in dyeing properties of modified polyamide 6.6 microfibers with a cationic dye, *International journal of applied research on textile*, 3(1), 44-57.

Novaković, M. (1996). *Teorija i tehnologija oplemenjivanja tekstila bojenjem i štampanjem*, Beograd.

Oliveira, F. R., Zille, A., & Souto, A. P. (2014). Dyeing mechanism and optimization of polyamide 6,6 functionalized with double barrier discharge (DBD) plasma in air, *Applied Surface Science*, 293, 177– 186.

Tayebi, H-A, Yazdanshenas, M.E., Rashidi, A., Khajavi, R., & Montazer, M. (2015). The Isotherms, Kinetics, and Thermodynamics of Acid Dye on Nylon6 with Different Amounts of Titania and Fiber Cross Sectional Shape, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* 10, 97-108.