
NEWS ABOUT DYEING NATURAL CELLULOSE FABRIC WITH DIRECT DYE

Milena Nikodijević

University of Niš, Faculty of Technology, Leskovac, Republic of Serbia, nikmilena94@gmail.com

Nemanja Vuckovic

University of Niš, Faculty of Technology, Leskovac, Republic of Serbia, vucko989@gmail.com

Dragan Djordjevic

University of Niš, Faculty of Technology, Leskovac, Republic of Serbia, drdrag64@gmail.com

Abstract: In this paper was investigated the influence of various factors on the dyeing of natural cellulose fabric with direct dye. The dyeing was realized in laboratory's conditions with the tendency to transfer and apply results in the industry. The applied fabric is 100% natural cellulose fabric derived from linen fibers was used. In this study, the samples of natural cellulose fabric of linear density of warp and weft 73 and 63 tex (units for fineness) and surface mass of the fabric 238 g·m⁻² have used. Flax is a natural cellulose fiber and is one of the oldest textile fibers that people used to make fabrics for clothing and other needs. The fibers has dyed with a direct dye with specific structure that has a predisposition to connect to this fiber. Direct dyes, by chemical composition, are mainly sulfonated azo compounds which are derived from benzidine and its derivatives or amines type like diaminostilbene. All direct dyes are soluble in water, but some of them are soluble in low-alcohol solution. Samples were dyed at a temperature of 80 °C. The dependent variable is the dye concentration on the fiber, ie. the concentration of the dye in the solution after dyeing, while the factors that influence one the dyeing of the fabric, such as: color choice, temperature, time, additives-salts, etc., are taken as independent variables. The results reveal the flow of the direct dye adsorption process on the fabric, as well as the capacity and energy of the adsorption to optimize the dyeing process with maximum performance and minimum cost. With the increase in dye concentration during dyeing, the degree of exhaustion decreases while the longer dyeing time gives a higher degree of dye exhaustion. The variation in adsorbed amount of adsorbate increases with increasing initial concentrations and time. Longer dyeing time causes a higher amount of adsorbed dye per unit mass of natural cellulose fabric. At the highest concentrations of dye and the longest dyeing time, the highest absorption occurs. By modeling the fabric dyeing process, it was found that the Freundlich nonlinear and linear isotherms are most effective in simulating isothermal adsorption. The parameters of the Freundlich model depend on the amount of adsorbent and the temperature. Temperature can affect several aspects of adsorption: color solubility, adsorbent-fabric swelling ability, and equilibrium position relative to the exotherm of the adsorption phenomenon. According to the results of research in laboratory conditions and statistics, more economical dyeing of natural cellulose fabric can also be achieved in industry, which of course requires the adaptation of recipes to the new space and equipment. Modeling the dyeing process, new data are emerging that relate dye concentration, temperature, the presence of electrolytes, and the efficacy of the dyes achieved on the fabric, that is, the amount of waste dye remaining in the bath after dyeing.

Keywords: direct dye, linen fabric, dyeing, modelling, Freundlich's isotherm

NOVINE KOD BOJENJA TKANINE OD PRIRODNE CELULOZE DIREKTNOM BOJOM

Milena Nikodijević

Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet, Leskovac, Republika Srbija, nikmilena94@gmail.com

Nemanja Vučković

Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet, Leskovac, Republika Srbija, vucko989@gmail.com

Dragan Đorđević

Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet, Leskovac, Republika Srbija, drdrag64@gmail.com

Izvod: U radu je istražen uticaj različitih faktora na bojenje tkanine od prirodne celuloze direktnom bojom. Bojenje je realizovano u laboratorijskim uslovima sa težnjom da se rezultati prenesu i primene u industriji. Korišćena je 100 % tkanina od prirodne celuloze koja potiče od lanenih vlakana. Poduzna masa osnove i potke tkanine je 73 tex i 63 tex, gustina žica osnove i potke je 17 i 16 cm⁻¹ dok je površinska masa tkanine bila 238 g·m⁻². Lan je prirodno celulozno vlakno i predstavlja jedno od najstarijih tekstilnih vlakana koje su ljudi koristili za izradu tkanina za

odevanje i druge potrebe. Vlakna su bojena direktnom bojom specifične strukture koja ima predispoziciju vezivanja za vlakno.

Direktne boje su po hemijskom sastavu uglavnom sulfonovana azo-jedinjenja koja su izvedena iz benzidina i njegovih derivata ili amina tipa diaminostilbena i dr. Sve direktne boje su rastvorljive u vodi, ali neke od njih su rastvorljive i u slabo alkalnom rastvoru. Uzorci su bojeni pri temperaturi od 80 °C. Zavisna promenljiva je koncentracija boje na vlaknu, tj. koncentracija boje u rastvoru posle bojenja, dok su kao nezavisne promenljive uzeti faktori koji utiču na bojenje tkanine, a to su: izbor boja, temperatura, vreme, dodaci-soli i dr. Rezultati otkrivaju tok procesa adsorpcije direktne boje na tkaninu, kao i kapacitet i energiju adsorpcije na osnovu kojih se vrši optimizacija procesa bojenja uz maksimalne performanse i minimalne troškove. Sa povećanjem koncentracije boje tokom bojenja, stepen iscrpljenosti se smanjuje dok duže vreme bojenja daje veći stepen iscrpljenosti boje. Varijacija u adsorbovanoj količini adsorbata raste sa povećanjem početnih koncentracija i vremena. Duže vreme bojenja uzrokuje veću količinu adsorbovane boje po jedinici mase tkanine od prirodne celuloze. Pri najvećim primenjenim koncentracijama boje i najdužem vremenu bojenja, dešava se i najveća adsorpcija. Modelovanjem procesa bojenja tkanine utvrđeno je da su *Freundlich-ova* nelinearna i linearna izoterma najefikasnije u simuliranju izotermne adsorpcije. Parametri *Freundlich-ovog* modela zavisni su od količine adsorbenta i temperature. Temperatura može uticati na nekoliko aspekata adsorpcije: rastvorljivost boje, sposobnost bubrenja adsorbenta-tkanine i položaj ravnoteže u odnosu na egzotermnost fenomena adsorpcije. Prema rezultatima istraživanja u laboratorijskim uslovima i statističkim podacima, ekonomičnije bojenje prirodne celulozne tkanine se može ostvariti i u industriji, što naravno zahteva prilagođavanje receptura novom prostoru i opremi. Modelovanjem procesa bojenja, dolazi se do novih podataka koji povezuju koncentraciju boje, temperaturu, prisustvo elektrolita i efikasnost postignutih obojenja na tkanini, odnosno količinu otpadne boje koje zaostane u kupatilu posle bojenja.

Ključne reči: direktna boja, prirodna celulozna tkanina, bojenje, modelovanje, Freundlich-ova izoterma

1. UVOD

Celuloza je jedna od najrasprostranjenijih materija. U celulozna vlakna se ubrajaju pamuk, kapok, akon, lan, juta, ramija, konoplja. Zbog svojih specifičnih prednosti, celulozna vlakna, poput lana, bila su u centru pažnje zbog sposobnosti ojačanja u kompozitnim materijalima u poslednjih nekoliko decenija. Prirodna vlakna nude niz prednosti koje uključuju smanjenje emisije CO₂, manju zavisnost od stranih izvora nafte, niska cena, dostupnost, smanjenje potrošnje energije i, što je najvažnije, biorazgradivost. Lan predstavlja jedno od najstarijih vlakana koje su ljudi koristili za odeću i druge potrebe [1].

Nedavno su kompoziti ojačani prirodnim vlaknima stekli sve veću prihvaćenost u oblasti inženjerstva. Zbog niske gustine prirodnih vlakana, kompoziti ojačani prirodnim vlaknima mogu rezultirati laganim strukturama koje bi bile korisne za automobilsku industriju. Glavni nedostatak prirodnih kompozitnih vlakana je njihova niska termička otpornost što predstavlja problem ako se temperatura koristi za poboljšavanje tokom obrade ovih sistema [2].

Lanena vlakna zbog svojih mikro-morfoloških karakteristika, imaju hrapavu površinu, manju gustinu i specifičnu slojevitost strukturu i odlinu propustljivost na vazduh i zato ne mogu izazvati neke alergijske reakcije. Imaju slična mehanička svojstva kao i neka ugljenična i staklena vlakna [3].

Vremenom, zahtevi stepena beline lana postaju veći i najvećim delom utiče kvalitet žetve jer od toga zavisi belina lana. Danas se željena belina lana postiže beljenjem hloritom i beljenje vrućim peroksidom. Kombinacija ova dva procesa obezbeđuje kraće vreme obrade na efikasan način [4].

Hemijska struktura sirovih lanenih vlakana je vrlo heterogena i uključuje oko 70% celuloze i ostatak su ne-celulozne materije, kao što su hemiceluloza, lignin, pektin, male količine masti i voskova, pigmenta i zaostali pepeo. Ove ne-celulozne materije negativno utiču na preradu lanenog materijala u toku nekog procesa (predenje, tkanje, bojenje, štampanje i dorada), i utiču na njihovu belinu, sorpciona i adhezijska svojstva i ograničavaju primenu lanenih vlakana [5].

Za bojenje celuloznih vlakana koriste se najčešće direktne, reaktivne, redukcione, estri redukcione i sumporne boje. Direktne boje su uglavnom sulfonovana azo-jedinjenja: koja su izvedena iz bendizidina i njegovih derivata ili amina tipa diaminostilbena. Direktne boje imaju najmanju sposobnost obojenja celuloznih vlakana, što rezultira oštećenjem vlakna, tj. neravnomernom bojom i nijansom, razlikom u postojanosti proizvoda, kada se mešaju i međusobno spajaju određena vlakna. Takođe, neke azo komponente u direktnim bojama uzorkuju štetu za svog korisnika zbog čega se ograničava izvoz i upotreba direktnih boja [6].

Naziv direktna boja aludira na činjenicu da ovakva boja vezuje direktno supstancu na celulozna vlakna. Prednosti direktnih boja su otpornost na izbledeost i laka upotreba [7].

Razlozi komercijalne upotrebe direktnih boja uključuju jednostavan postupak uranjanja, nisku cenu i postojanost na svetlost svetlih nijansi. Iako bojenje celuloznih vlakana ovim bojama daje slabu postojanost na pranje, nakon bojenja, dodaje se katjonsko sredstvo pri čemu se poboljšava postojanost [8].

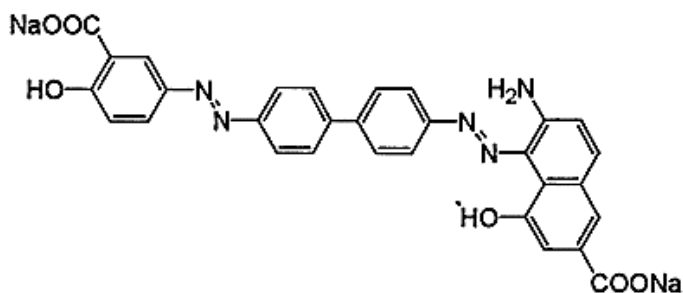
2. EKSPERIMENTALNI DEO

Materijal: U eksperimentalnom delu korišćena je 100% tkanine od prirodne celuloze, pođužne mase osnove i potke 73 i 63 tex, gustina žica osnove i potke je 17 i 16 cm⁻¹ dok je površinska masa tkanine bila 238 g·m⁻².

Bojenje: Bojenje lanene tkanine izvedeno je direktnom bojom C.I. Direct Red 1, dobijenom od firme Jumko (Vranje) sa strukturom prikazanom na slici 1.C.I. Direct Red 1 je plavo-crveni do ljubičasti prah koji je rastvorljiv u vodi (rastvorljivost 40g·dm⁻³ na 85 °C), slabo rastvorljiva u etanolu, acetonu, nerastvorljiva u drugim organskim rastvaračima. Daje svetlo žutu crvenkastu nijansu.

Bojenje je vršeno direktnom bojom u razmeri banje 1:100, temperatura bojenja uzorka iznosila je 80°C. Koncentracije boje C.I. Direct Red 1, koja je korišćena za bojenje lanenih uzoraka, iznosile su 30, 60, 90, 120, 150 mg·dm⁻³.

Vreme trajanja procesa bojenja je bilo 2, 5, 10, 20, 40 i 60 min. Po završetku bojenja, uzorak tkanine se vadi iz rastvora, ostatak rastvora se hladi i meri apsorbanca na maksimumu talasne dužine za boju, korišćenjem spektrofotometra (Cary 100 Conc UV-VIS, Varian). ApSORPCIONI maksimum za korišćenu direktnu boju je 520 nm.



Slika 1 Struktura primenjene boje Direct Red 1

(molarna masa 591,84 g·mol⁻¹, formula C₃₀H₁₉N₅Na₂O₆, CAS broj 2429-84-7)

Svojstva i primena boje: Direct Red 1 je plavo-crveni do ljubičasti prah koji je rastvorljiv u vodi (rastvorljivost 40g·dm⁻³ na 85°C), slabo rastvorljiva u etanolu, acetonu, nerastvorljiva u drugim organskim rastvaračima. Daje svetlo žutu crvenkastu nijansu.

Pod uticajem sumporne kiseline daje plavo obojenje, razređena daje crveno obojenje, a u azotnoj kiselini od smeđe 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 80-100°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 pigmentata organske boje.

Stepen iscrpljenja boje izračunat je pomoću obrasca [9]:

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

(1)

gde su: C_0 i C_t , mg/dm³, početna i koncentracija boje u vremenu t .

Količina apsorbovane boje dobijena je preko jednačine [9]:

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

(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/dm³), početna koncentracija boje; C_t (mg/dm³) koncentracija boje u rastvoru u vremenu bojenja t , C_e (mg/dm³), ravnotežna koncentracija boje u rastvoru; w (g) masa uzorka i V (dm³) zapremina rastvora za bojenje.

Freundlich-ov model-izoterma je prikazan sledećom jednačinom [10]:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (3)$$

gde su: K_f (mg/g)·(dm³/mg)^(1/n) i n konstante karakteristične za predviđeni sistem: adsorbent, adsorbat i rastvarač.

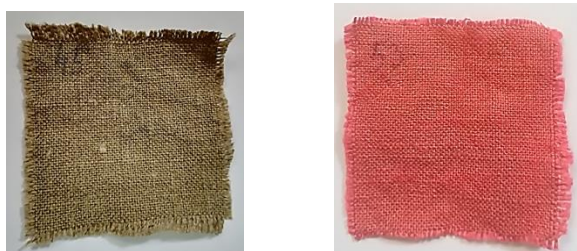
3. REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 2 prikazane su fotografije 100 % sirove tkanine od prirodne celuloze pređe pre bojenja (a) i posle bojenja (b) direktnom bojom. Primetno je da je tkanina ravnomerno obojena.

Na slici 3 prikazan je dijagram uticaja vremena ili dužine kontakta između adsorbata (boja) i adsorbenta (lanena tkanina) na adsorpciju–iscrpljenje boje pri bojenju, za različite početne koncentracije direktne boje. Primetan je kontinuitet u promenama tokom vremena.

Kod svih početnih koncentracija, u početku, javlja se naglo povećanje iscrpljenja boje da bi posle desetak minuta bojenja taj trend bio dosta blaži do kraja bojenja.

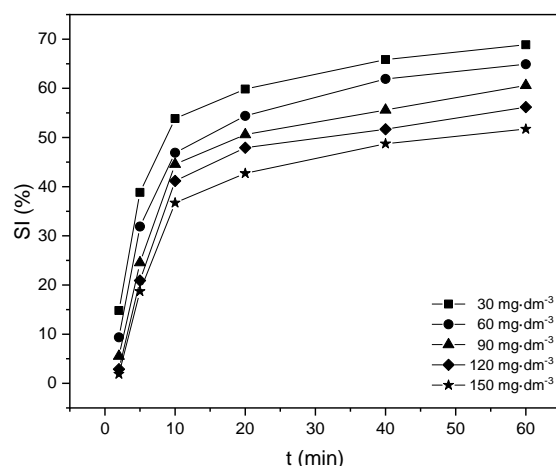
Linearni delovi krive odražavaju difuziju u površinskom sloju dok delovi platoa na krivoj odgovaraju difuziji u porama.



(a)

(b)

Slika 2 Izgled tkanine pre (a) i posle bojenja (b) direktnom bojom



Slika 3 Promena stepena iscrpljenja direktne boje tokom bojenja lanene tkanine za različite početne koncentracije

Na slici 4, putem dijagrama, prikazane su promene koncentracije boje tokom bojenja lanene tkanine za različite početne koncentracije boje.

Primećuje se blaža promena u koncentraciji boje kako raste vreme bojenja, u početku je intenzivnija, a posle desetak minuta dosta blaža.

Veće koncentracije boje imaju strmiji pad krive početkom bojenja u poređenju sa nižim koncentracijama, što se povezuje sa naglim vezivanjem boje za tkaninu, s obzirom na veći broj molekula prisutnih u rastvoru.

Pošto je ukupna površina vlakana veća od spoljašnje površine, molekuli boje će se brže adsorbovati u toku bojenja.

Kako se zbog toga remeti dinamička ravnoteža rastvora, agregati boje će se razložiti na molekule i ponovo uspostaviti ravnotežu u rastvoru.

Adsorpcioni proces će se nastaviti do momenta dok se ne uspostavi ravnoteža između koncentracije boje u rastvoru i koncentracije boje na vlaknu.

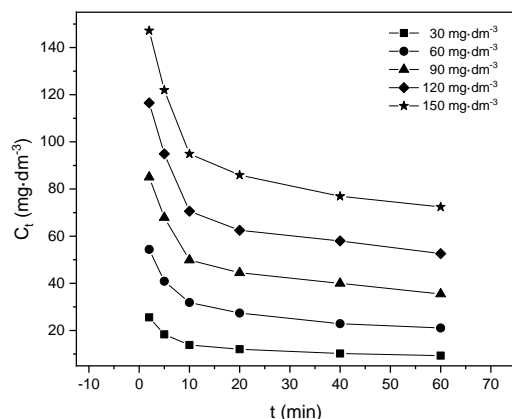
Adsorpcione izoterme opisuju različite fenomene interakcije između adsorbata i adsorbensa koji postoje na granici faza i daju korelaciju između kapaciteta adsorbensa i rezidualne koncentracije adsorbata. Za opisivanje procesa adsorpcije često se koristi *Freundlich*-ova adsorpciona izoterma.

Adsorpcione izoterme su neophodne su za projektovanje adsorpcionih sistema, kao i predviđanja ponašanja učesnikaadsorpcionih procesa. Postoje različiti modeli za opisivanje adsorpcione ravnoteže, a ovde su odabrani oni koji se uglavnom primenjuju za slične sistem.

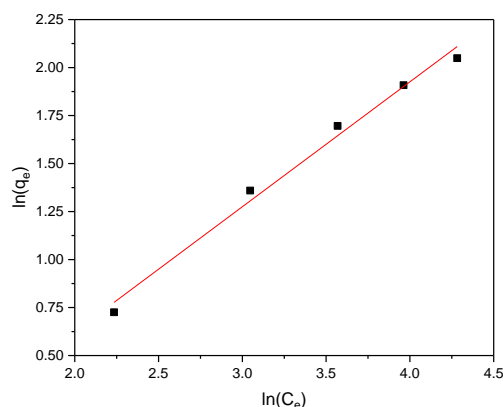
Freundlich-ova izoterma izvedena je uz pretpostavku o heterogenosti površine sa neravnomernom distribucijom toplotne sorpcije po površini.

Dijagram sa slike 5 predstavlja *Freundlich*-ovu izotermu za adsorpciju boje na adsorbent (lanena tkanina), za konstantnu količinu adsorbenta i temperaturu od 80°C. Sa ovog dijagrama, vidljiva je relativno visoka funkcionalnost promenljivih.

Na osnovu ovih dijagrama određene su *Freundlich*-ove konstante, a preko njih vrednovana podobnost ovog modela za opisivanje procesa adsorpcije primenjene boje na modifikovani pepeo.



Slika 4 Promena koncentracije direktne boje tokom bojenja lanene tkanine za različite početne koncentracije



Slika 5 Linearni regresioni model Freundlich-a za ravnotežno bojenje lanene tkanine na temperaturi od 80°C

Iz tabele 1, vrednost K_F ukazuje na relativno slabije početno upijanje direktne boje i manji adsorpcioni kapacitet primenjenog adsorbenta.

Druga *Freundlich*-ova konstanta, n , je empirijski parametar koji se menja sa stepenom heterogenosti, ukazujući na stepen nelinearnosti između kapaciteta primanja boje i koncentracije neadsorbovane boje, a odnosi se na raspodelu vezanih jona na površini adsorbenta.

U principu, $1/n < 1$ prikazuje da je adsorbat dovoljno adsorbovan na adsorbentu, adsorpcioni kapacitet raste, javljaju se nove pozicije za adsorpciju, što je veća vrednost n jači je intenzitet adsorpcije. Ako je $n=1$, adsorpcija je linearna, tj. adsorpcione pozicije su homogene i nema interakcije između adsorbovanih čestica.

Ukoliko je $1/n > 1$, adsorpcija je nepogodna, adsorpcione veze postaju slabije, a samim tim i adsorpcioni kapacitet opada.

Rezultati iz tabele 1 potvrđuju da je $n > 1$, odnosno $1,54 > 1$, ili $1/n < 1$, odnosno $1/1,54 < 1$, tj. $0,65 < 1$. Prema ovome, boja se dobro adsorbuje pri konkretnim ispitivanim uslovima. Parametar n uglavnom raste sa porastom količine

adsorbenta i povišenjem temperature, kao i da veće vrednosti parametra K_F daju veće vrednosti parametra n . Drugim rečima, veći kapacitet adsorpcije povlači takođe veći intenzitet adsorpcije.

Vrednosti parametra n bliske jedinici nagoveštavaju smanjeni intenzitet adsorpcije i predstavljaju putokaz u kom smeru i na koji način treba voditi proces bojenja.

Takođe se, prema tabeli 1, primećuje da je koeficijent determinacije *Freundlich*-ove izoterme dostiže vrednosti veoma bliskim jedinici (0,99), što predstavlja odličnu funkcionalnost.

Tabela 1 Analitički izraz *Freundlich*-ove izoterme sa konstantama za ravnotežno bojenje lanene tkanine na temperaturi od 80 °C

Analitički izraz linearnog modela	Parametri modela		R^2
	$K_F(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{dm}^3\cdot\text{mg}^{-1})^{(1/n)}$	n	
$\ln q_e = -0,6772 + 0,6507 \cdot \ln C_e$	0,51	1,54	0,99

4. ZAKLJUČAK

Modelovanjem procesa bojenja, dolazi se do podataka koji povezuju koncentraciju boje, temperaturu, prisustvo elektrolita i efikasnost postignutih obojenja na tkanini, odnosno količinu otpadne boje koje zaostane u kupatilu posle bojenja. Bojenje lanene tkanine direktnom bojom u laboratorijskim uslovima daje odlične rezultate pri temperaturi od 80°C. Porastom koncentracije boje pri bojenju lanene tkanine direktnom bojom smanjuje se stepen iscrpljenja, duže vreme bojenje daje i veći stepen iscrpljenja boje, i to se održava tokom celog procesa bojenja. Pri temperaturi od 80°C, koja je niža od uobičajene 100°C, primećuje se veliki intenzitet obojenja.

Promena adsorbovane količine adsorbata (boja) na adsorbentu (tkanina), za različite početne koncentracije i vreme bojenja, raste tokom povećanja početne koncentracije i vremena, tj. veća količina boje ili duži vremenski period bojenja donose veću količinu adsorbovane boje po jedinici mase tkanine. *Freundlich*-ova izoterma, može se upotrebiti za opis adsorpcije direktne boje na adsorbent.

LITERATURA

- Amiri, A., Ulven, C., & Huo, S. (2015). Effect of chemical treatment of flax fiber and resin manipulation on service life of their composites using time-temperature superposition. *Polymers*, 7(10), 1965-1978.
- Wang, W., Lowe, A., & Kalyanasundaram, S. (2015). Effect of chemical treatments on flax fibre reinforced polypropylene composites on tensile and dome forming behaviour. *International journal of molecular sciences*, 16(3), 6202-6216.
- L. Boulos, M. Foruzanmehr, A. Tagnit-Hamou, S. Elkouna & M. Robert (2017). Wetting analysis and surface characterization of flax fibers modified with zirconia by sol-gel method, *Surface & Coatings Technology* 313, 407-416.
- A. Bernava & S. Reihmane (2018). Influence of modification methods on colour properties of a linen fabric dyed with direct dyes, *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 67, 131-137.
- Lazic, B. D., Janjic, S. D., Rijavec, T., & Kostić, M. (2017). Effect of chemical treatments on the chemical composition and properties of flax fibers. *J. Serb. Chem. Soc.*, 82(1), 83-97.
- Ding, Y., Cai, Z., Wang, L., Shen, Y., & Gao, Q. (2014). The adsorption character of kapok fiber and reactive dyeing technology on modified kapok fiber. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 9(3), 155892501400900307.
- Shahin, M. (2015). The influence of cationization on the dyeing performance of cotton fabrics with direct dyes. *International Journal of Engineering Research and Applications*, 5(8), 62-70.
- Burkinshaw, S. M., & Salihu, G. (2019). The role of auxiliaries in the immersion dyeing of textile fibres part 2: Analysis of conventional models that describe the manner by which inorganic electrolytes promote direct dye uptake on cellulosic fibres. *Dyes and Pigments*, 161, 531-545.
- S.S. Abkenar, R.M. Malek & F. Mazaheri (2015). Dye adsorption of cotton fabric grafted with PPI dendrimers: Isotherm and kinetic studies, *Journal of Environmental Management*, 163, 53-61.
- Rasmeay, A. H. M., Aboseidah, A. A., & Youssef, A. K. (2018). Application of Langmuir and Freundlich Isotherm Models on Biosorption of Pb^{2+} by Freeze-dried Biomass of *Pseudomonas aeruginosa*.