

---

**NEWS ABOUT DYEING POLYAMIDE WITH UNCONVENTIONAL DIRECT DYE**

---

**Milena Nikodijevic**

Higher Technological and Artistic Professional School Leskovac

**Dragan Djordjevic**

Higher Technological and Artistic Professional School Leskovac

**Nemanja Vuckovic**

Higher Technological and Artistic Professional School Leskovac

**Miodrag Smelcerovic**

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

**Abstract:** News about the process of dyeing a polyamide yarn with unconventional direct textile dye, which is conventional for dyeing cotton yarns have described in this study. An attempt to polyamide yarn dyeing with this type of dye in laboratory is done in order to create realistic possibilities for application in industrial conditions. Polyamide is a chemical fiber obtained from synthetically produced polymers, while direct dyes are sulphonated azo compounds: derived from benzidine and his derivatives or type of amine diaminostyrene and others. In the experiment, the samples of polyamide yarn with linear density of 6,6 tex (units for fineness) has used. The yarn has dyed with a direct dye of a specific structure that has a predisposition to connect to this fiber. Dyeing time with continuous mixing was 5, 10, 15, 25 and 40 minutes. Also, in dyeing solution, to achieve a certain pH solution, acetic acid is added. The applied dye is marked like a C.I. Direct Brown 2 (azo-dye). The constant bulk of solution is contained concentrations of dye 10, 30, 50, 70 and 100 mg/dm<sup>3</sup>. Samples were dyed at a temperature of 90 °C. The spectrophotometer (Cary 100 Conc UV-VIS, Varian) was used to measure the adsorption of aqueous dyed solutions and to calculate an unknown dye concentration in the solution based on the calibration curve. The degree of dye exhaustion and the amount of adsorbed dye were calculated. The degree of exhaustion at all concentrations, for different dyeing time after 40 min was 80 %. The time of length of contact between the adsorbent and the adsorbent, for different concentrations of used dye, results in a higher degree of exhaustion. Noticeable is continuity in the changes in the amount of adsorbate on the adsorbent with the increase of the initial concentration and time, i.e. a bigger amount of dye in the solution or longer dyeing time contribute a higher amount of adsorbed dye per unit mass of the adsorbent. Freundlich's model in the form of nonlinear or linear isotherms proved to be the most effective in the simulating the polyamide dyeing. High functionality of the variables was detected, the coefficient of determination was 0,95. Dyeing of polyamide with direct dye expands the dye spectrum that can be dyed the polyamide yarns. Dyeing of the yarn at a higher temperature gives better results than dyeing at a lower temperature. The results of this research with achieved efficiency indicate the possibility of a different approach in the dyeing the polyamide yarn with direct dyes, in order to further development of the industrial process. For better results, it necessary to carefully select the composition of the bath and the method of dyeing, to elaborate the phase of dyeing to achieve good dyeing of fiber. It has been shown that dyeing at a higher temperature increases adsorption of dye. It has been determined that dyeing - adsorption depends on the contact time and the initial dye concentration.

**Keywords:** direct dye, polyamide yarn, dyeing, Freundlich's model.

**NOVOSTI KOD BOJENJA POLIAMIDA NEKONVENCIONALNOM DIREKTNOM BOJOM****Milena Nikodijević**

Visoka tehnološko umetnička strukovna škola Leskovac, Srbija

**Dragan Đorđević**

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

**Apstrakt:** U ovom radu su prikazane novosti vezane za proces bojenja poliamidne pređe nekonvencionalnom direktnom tekstilnom bojom koja je uobičajena za bojenje pamučnih pređa. Pokušaj bojenja poliamidne pređe ovim tipom boje u laboratoriji izvodi se u cilju stvaranja realne mogućnosti za primenu u industrijskim uslovima. Poliamid je hemijsko vlakno dobijeno iz sintetski proizvedenih polimera, dok su direktne boje najčešće sulfonovana azo-jedinjenja: koja su izvedena iz bendizidina i njegovih derivata ili amina tipa diaminostilbena i dr. U eksperimentu su korišćeni uzorci od poliamidne pređe podužne mase 6,6 tex (jedinica za finoću). Pređa je podvrgnuta bojenju direktnom bojom specifične strukture koja ima predispoziciju vezivanja za ovo vlakno. Vreme bojenja uz neprekidno mešanje, iznosilo je 5, 10, 15, 25 i 40 minuta. Takođe, u rastvoru za bojenje, za postizanje određenog pH rastvora, dodata je sirćetna kiselina. Primenjena boja nosi oznaku C.I. Direct Brown 2 (azo-boja). Rastvor u konstantnoj zapremini sadržao je koncentracije boje 10, 30, 50, 70, 100 mg/dm<sup>3</sup>. Uzorci su bojeni na temperaturi od 90 °C. Spektrofotometar (Cary 100 Conc UV-VIS, Varian) je upotrebljen za merenje apsorbancije vodenih obojenih rastvora i izračunavanje nepoznate koncentracije boje u rastvoru i izradu kalibracione krive. Izračunati su stepen iscrpljenja boje i količina apsorbirane boje. Stepenn iscrpljenja pri svim koncentracijama, za različito vreme obojenja posle 40 minuta iznosio je 80 %. Vreme ili dužina kontakta između adsorbata i adsorbenta, za različite koncentracije korišćene boje, dovodi do većeg stepena iscrpljenja. Uočen je kontinuitet u promenama količine adsorbata na adsorbentu sa porastom početne koncentracije i vremena, tj. veća količina boje u rastvoru ili duže vreme bojenja doprinose većoj količini adsorbirane boje po jedinici mase adsorbenta. *Freundlich-ov* model u obliku nelinearne ili linearne izoterme pokazao se kao najefikasniji u simuliranju bojenja poliamida. Uočena je visoka funkcionalnost promenljivih, koeficijent determinacije je 0,95. Bojenje poliamida direktnom bojom proširuje spektar boja kojima se može bojiti poliamidna pređa. Bojenje pređe na višoj temperaturi daje bolje rezultate od bojenja na nižoj temperaturi. Rezultati ovog istraživanja postignutom efikasnošću nagoveštavaju mogućnost drugačijeg pristupa u bojenju poliamidne pređe direktnim bojama, a sve u cilju daljeg razvoja industrijskog procesa. Za bolje rezultate, potrebno je pažljivo odabrati sastav banje i način bojenja, razraditi fazu bojenja da bi se postiglo dobro obojenje vlakana. Pokazano je da je bojenje na višoj temperaturi povećava adsorpciju boje. Utvrđeno je da bojenje - adsorpcija zavisi od vremena kontakta i početne koncentracije boje.

**Cljučne reči:** direktna boja, poliamidna pređa, bojenje, Freundlich-ova izoterma.

## 1. UVOD

Polikondenzaciona sintetička vlakna imaju veliki značaj za tekstilnu industriju. Izrađuju se od polikondenzacionih makromolekularnih materija postupkom izbrizgavanja iz istopljene mase. Prema hemijskoj konstituciji, makromolekula sintetizovane polikondenzacione materije razlikuju se poliamidna, polieterska i druga vlakna. Poliamid je hemijsko vlakno dobijeno iz sintetski proizvedenih polimera. Vlakna se postupkom polimerizacije proizvode pomoću polimernih osnovnih materijala. Putem polimerizacije dobijamo vlakna debljine nekoliko milimetara koja se dalje režu u zrnca [1].

Po svojim hemijskim i fizičko - mehaničkim osobinama, poliamidna vlakna predstavljaju most između hidrofilnih - prirodnih i hidrofobnih - sintetičkih vlakana. Upravo zbog toga bojenje ovih vlakana moguće je izvesti širokim asortimanom boja u velikom spektru nijansi. Strukturu poliamida karakteriše anizotropna raspodela funkcionalnih amino grupa što se u bojenju manifestuje negativnom pojavom tkz. „efekta prugavosti”. Problem prugastog bojenja je naročito osetljiv kada se za nijansiranje koristi mešavina boja različitog afiniteta [2].

Direktne boje su uglavnom sulfonovana azo-jedinjenja: koja su izvedena iz bendizidina i njegovih derivata ili amina tipa diaminostilbena i dr. Rastvorljivost ovih boja u velikoj meri zavisi od hemijskog sastava, posebno do sadržaja sulfonskih grupa u molekulu [2].

Bojenje poliamidnih vlakana posebno ili u mešavinama sa drugim vlaknima vrši se pretežno kiselim bojama. Posebna karakteristika ovog sistema je nagla adsorpcija boje odmah po potapanju materijala u rastvor za bojenje pri relativno niskim temperaturama, što često dovodi do neravnomernih obojenja [2].

U ovom radu su prikazane novosti vezane za analizu bojenja poliamidne pređe nekonvencionalnom direktnom bojom. Cilj ovog istraživanja je razvoj postupka bojenja poliamidnih vlakana direktnom bojom na laboratorijskom nivou sa težnjom da se to primeni u industriji.

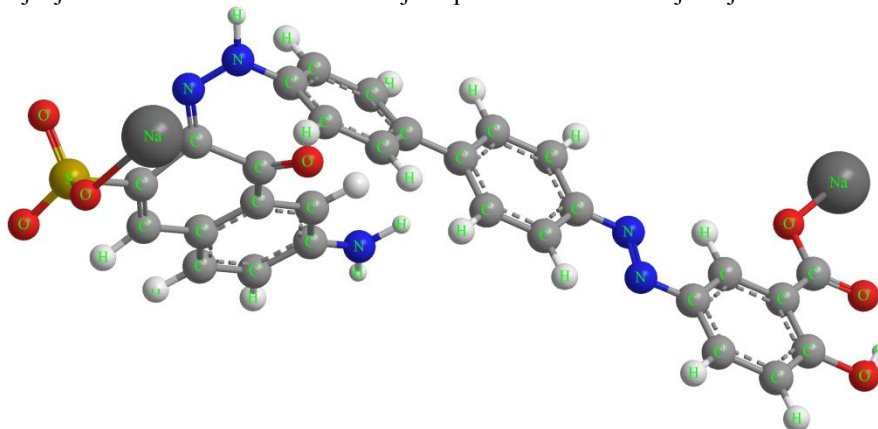
## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

**Materijal:** U eksperimentalnom delu korišćena je nebojena poliamidna (PA) pređa, podužne mase 6,6 tex. Pređa je namotana u kanure, a zatim je spovedeno merenje na analitičkoj vagi i bojenje.

**Bojenje:** Bojenje je izvedeno u staklenim erlenmajerima u kojima je smeštena poliamidna pređa u rastvoru sirćetne kiseline i direktne boje. Erlenmajeri su postavljeni na rešo radi bojenja u toku određenog vremena. Vreme obrade uz neprekidno mešanje, iznosilo je 5, 10, 15, 25 i 40 minuta. Količina dodate sirćetne kiseline iznosila je 0,1 ml.

Korišćena boja je C. I. Direct Brown 2, slika 1. Rastvor u konstantnoj količini sadržao je koncentracije boje 10, 30, 50, 70, 100 mg/dm<sup>3</sup>. Temperatura na kojima su bojeni uzorci iznosila je 90 °C.

Po završetku bojenja, uzorci su odmah odvojeni od rastvora i oprani. Apsorbancija je merena na maksimumu talasne dužine za boju (440 nm), korišćenjem spektrofotmetra (Cary 100 Conc UV-VIS, Varian). Izmerena apsorbancija je iskorišćena za pravljenje kalibracione krive i određivanje nepoznatih koncentracija boje u rastvoru tokom bojenja.



Slika 1 Struktura primenjene boje Direct Brown 2 (molarna masa 627,54 g/mol, formula C<sub>29</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>7</sub>S)

**Primena i svojstva boje:** svetlo crvenkasta braon boja. Smeđi prah. Rastvorena u vodenom rastvoru je svetlo crvenkasto braon nijanse, rastvorena u etanolu je svetlo crvena, rastvorena u acetonu daje svetlo crvenkasto braon nijansu, nerastvorljiva u drugim organskim rastvaračima. Pod uticajem sumporne kiseline daje ljubičastu nijansu, razređena daje svetlo crvenkasto braon nijansu. U rastvoru za bojenje uz pristustvo hlorovodonične kiseline daje tamno braon nijansu; U gustom rastvoru natrijum hidroksida daje narandžasto braon nijansu. Bojenje celuloznih vlakana na temperaturi od 60 do 80 °C je poželjno, a tretiranje bakar sulfatom nakon bojenja može poboljšati postojanost boje. Uglavnom se koristi za bojenje pamuka, bojenje celuloznih vlakana, direktno štampanje i bojenje kože.

**Stepen iscrpljenja boje** izračunat je pomoću obrasca [3]:

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

(1)

gde su:  $C_0$  i  $C_t$ , mg/dm<sup>3</sup>, početna i koncentracija boje u vremenu  $t$ .

**Količina apsorbovane boje** dobijena je preko jednačine [3]:

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

(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/dm<sup>3</sup>), početna koncentracija boje;  $C_t$  (mg/dm<sup>3</sup>) koncentracija boje u rastvoru u vremenu bojenja  $t$ ,  $C_e$  (mg/dm<sup>3</sup>), ravnotežna koncentracija boje u rastvoru;  $w$  (g) masa uzorka i  $V$  (dm<sup>3</sup>) zapremina rastvora za bojenje.

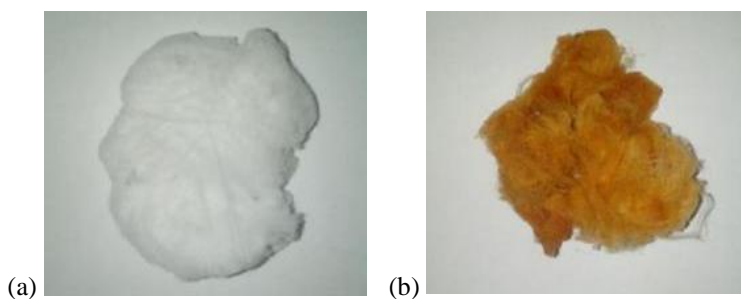
**Freundlich-ov model-izoterma** je prikazan sledećom jednačinom [3]:

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

gde su:  $K_f$  (mg/g)·(dm<sup>3</sup>/mg)<sup>(1/n)</sup> i  $n$  konstante karakteristične za predvideni sistem: adsorbent, adsorbat i rastvarač.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 2 prikazane su fotografije poliamidne (PA) pređe pre bojenja (a) i posle bojenja (b) u rastvoru CH<sub>3</sub>COOH i direktne boje. Primetno je da je poliamidna pređa neravnomerno obojena. Pri potapanju uzorka u rastvor, boja se brzo apsorbovala, što uzorkuje efekat prugavosti i pređa ostaje neravnomerno obojena.

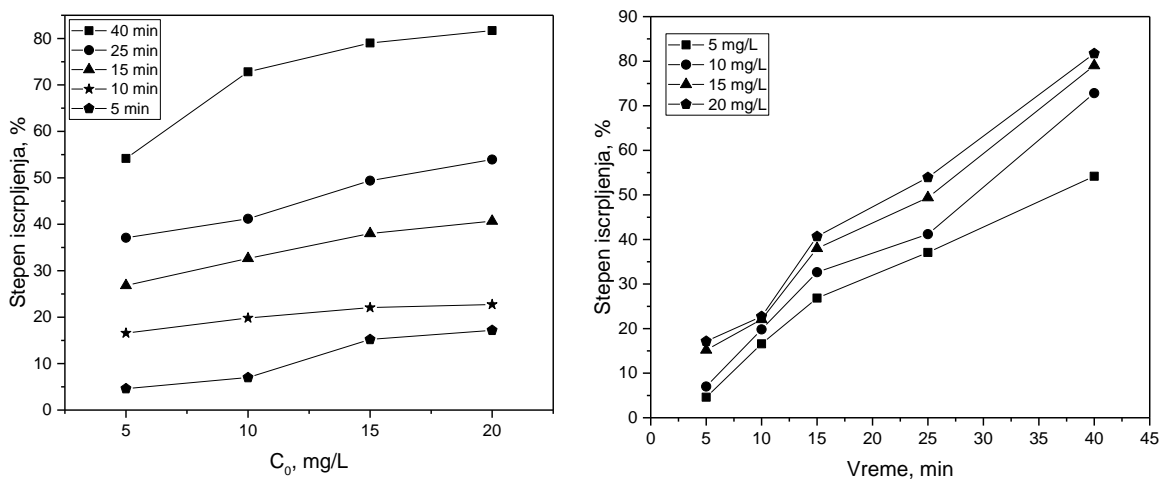


**Slika 2** Izgled PA vlakana pre (a) i posle bojenja (b) braon bojom

Na slici 3 prikazan je dijagramima, stepen iscrpljenja pri svim koncentracijama za različito vreme obojenja kao i stepen iscrpljenja tokom vremena kontakta pri različitim početnim koncentracijama. Posle 40 minuta bojenja PA pređe, iznosi oko 80 %, što je veoma blizu standardnom načinu bojenja (konvencionalnom bojom) sirove PA pređe na višoj temperaturi.

Prisutan je kontinuitet u promenama tokom rasta početne koncentracije boje, tj. sa porastom koncentracije, smanjuje se stepen iscrpljenja boje, po jedinici mase adsorbenta - pređe.

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



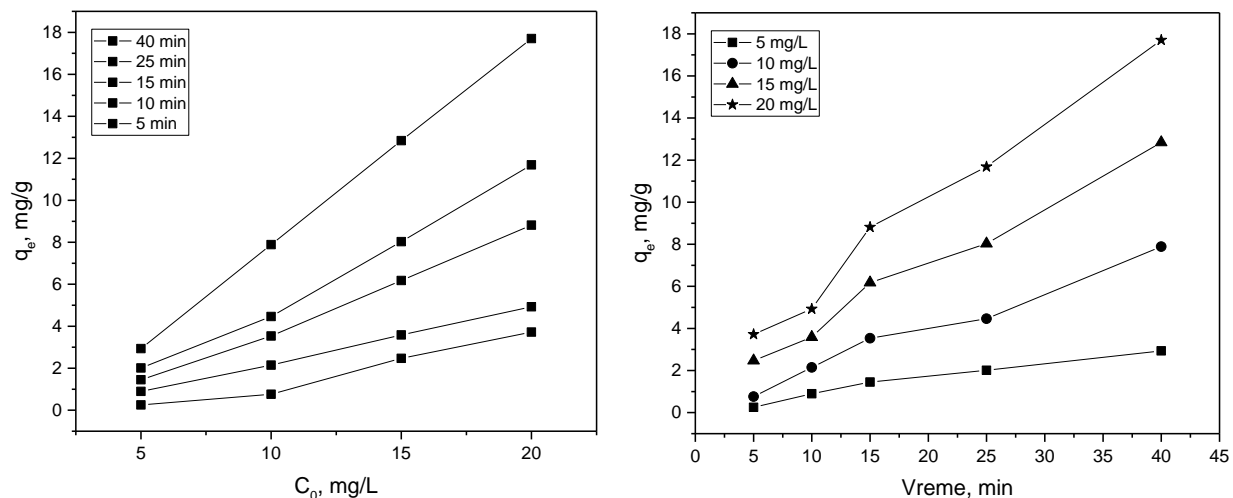
**Slika 3** Uticaj početne koncentracije boje i dužine bojenja na stepen iscrpljenja boje od strane PA pređe

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

Kako je rastao napon u prethodnoj obradi, povećavala se i količina iscrpljena boje iz banje tokom bojenja. Za difundovanje molekula boje unutar vlakana, mora se formirati slobodna zapremina u unutrašnjosti. Takođe, termalno pomeranje molekulaskih lanaca direktno je povezano sa jačinom polimernog supstrata, tj. brža difuzija boje postiže se u mekšim supstratima polimera.

Rezultati promene adsorbovane količine adsorbata (boja) na adsorbentu (vlakno) za različite početne koncentracije i vreme bojenja prikazani dijagramima, na slici 4.

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.



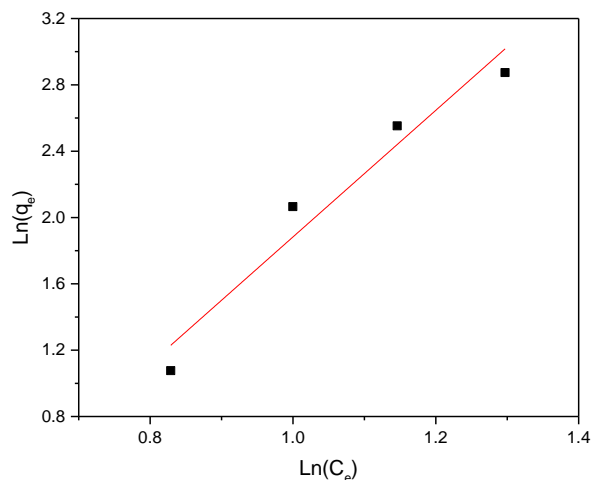
**Slika 4** Adsorbovana boja po jedinici mase PA pređe u odnosu na početnu koncentraciju i vreme bojenja

Pošto je ukupna površina vlakana veća od spoljašnje površine, molekulu boje će se brže adsorbovati u toku bojenja nego prisutni dodaci. Zbog toga će se poremetiti dinamička ravnoteža rastvora, a agregati boje će se razložiti na molekule i ponovo uspostaviti vezu u rastvoru. 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.

Analiza izotermnih podataka njihovim uklapanjem - fitovanjem preko različitih izotermnih jednačina, važna je zbog pronalazjenja pogodnog modela koji se može koristiti za kontrolisanje procesa bojenja. U ovom istraživanju korišćen je izotermni model Freundlich-a, za uklapanje - fitovanje eksperimentalnih tačaka uz pomoć softvera OriginPro.

Adsorpcione izoterme su neophodne su za projektovanje adsorpcionih sistema, kao i predviđanja ponašanja učesnika adsorpcionih procesa. Postoje različiti modeli za opisivanje adsorpcione ravnoteže, a ovde su odabrani oni koji se uglavnom primenjuju za slične sisteme [3, 4].

Slika 5 prikazuje Freundlich-ovu izotermu, koja je izvedena uz pretpostavku postojanja heterogenosti površine sa neravnomernom distribucijom toplotne sorpcije na površini. Iz ovog dijagrama se vidi visoka funkcionalnost promenljivih ( $R^2=0,95$ ). Na osnovu nagiba i odsečka određene su Freundlich-ove konstante, a preko njih vrednovana podobnost modela za opisivanje proces adsorpcije korišćene boje na PA pređi.



**Slika 5** Linearni oblik Freundlich-ove adsorpcione izoterme za sisteme direktna boja - PA pređa

U tabeli 1 prikazane su vrednosti, adsorpcionih parametara, analitički izrazi adsorpcionih izotermi, i vrednosti koeficijenta determinacije  $R^2$ .

Prema rezultatima iz tabele 1, primećuje se visoka vrednost, što ukazuje na veliki procenat sume kvadrata odstupanja vrednosti varijable od aritmetičke sredine. U postupku određivanja Freundlich-ovih konstanti,  $K_F$  i  $n$ ,

Freundlich-ov model značajno prati eksperimentalne podatke i može biti prihvatljiv za adsorpciju boje na PA pređi.  $K_F$  koristi se kao relativna mera kapaciteta adsorpcije. Veća  $K_F$  vrednost ukazuje veći kapacitet adsorpcije.

Konstanta  $n$  je empirijski parametar koji se menja sa nivoom heterogenosti i ukazuje na stepen nelinearnosti između kapaciteta adsorbovane boje i koncentracije neadsorbovane boje, a odnosi se na raspodelu vezanih jona na površini adsorbenta. Dakle,  $1/n < 1$  prikazuje da je adsorbat odlično adsorbovan na adsorbentu i adsorpcioni kapacitet raste. Što je vrednost  $n$  veća, to je jači intenzitet adsorpcije.

U konkretnom slučaju parametar  $n$  nema visoku vrednost ali to je očekivano sa obzirom da direktna boja nije pravljana za bojenje poliamida.

Parametri ovog modela zavisi su od količine adsorbenta i temperature. Temperatura može uticati na nekoliko aspekata adsorpcije: rastvorljivost boje (agregacija), sposobnost bubrenja adsorbenta-tkanine (lanena vlakna) i položaj ravnoteže u odnosu na egzotermnost fenomena adsorpcije [5].

**Tabela 1** Analitički izrazi Freundlich-ove izoterme sa koeficijentima za sistem direktna boja - PA pređa

Analitički izraz linearnog modela	Parametri modela		$R^2$
$\ln q_e = -1,93 + 3,82 \cdot C_e$	$K_F(\text{mg/g}) \cdot (\text{dm}^3/\text{mg})^{(1/n)}$	0,14	0,95
	$n$	0,26	

#### 4. ZAKLJUČAK

Bojenjem poliamidnih vlakana u rastvoru sirćetne kiseline došlo je do bolje adsorpcije boje na vlaknu, verovatno se javlja kontrakcija prečnika vlakana i menja konfiguracija površine. Obojena poliamidna pređa poprima izgled i na opip je jako slična prirodnom vlaknu.

Za bolje rezultate, potrebno je pažljivo odabrati sastav banje i način bojenja, razraditi fazu bojenja da bi se postiglo dobro obojenje vlakana. Uočeno je da je bojenje na višoj temperaturi povećava adsorpciju boje, kao i da bojenje - adsorpcija zavisi od vremena kontakta i početne koncentracije boje.

Proces bojenja poliamidne pređe na višoj temperaturi daje dobre rezultate, mnogo bolje od bojenja na nižoj temperaturi.

Sa porastom koncentracije, smanjuje se stepen iscrpljenja boje po jedinici mase adsorbenta - pređe. Pri najvećim primenjenim koncentracijama boje i najdužim vremenom bojenja, dešava se i najveća adsorpcija.

Freundlich-ova linearna izoterma je efikasna u simuliranju izotermne adsorpcije direktne braon boje na PA pređi. Analiza pokazuje da ovaj model obezbeđuje dovoljno precizan opis eksperimentalnih podataka.

Rezultati ovog rada postignutnom efikasnošću nagoveštavaju mogućnost drugačijeg pristupa u procesu bojenja poliamida direktnim bojama, a sve sa ciljem primene u industrijskim uslovima.

#### LITERATURA

Gouveia, I. C., Dias, L. P., Fiadeiro J. M., & Queiroz J. A. (2010). Enzymatic treatments to improve the dyeability of linen fabrics: optimization and empirical modeling using experimental design techniques, *Textile Research Journal*, 80, 1602-1615.

Grifoni, D., Bacci, L., Zipoli, G., Carreras, G., Baronti, S., & Sabatini, F. (2009). Laboratory and outdoor assessment of UV protection offered by flax and hemp fabrics dyed with natural dyes, *Photochemistry and photobiology*, 85, 313-320.

Gruszka, I., Lewandowski, S., Benko, E., & Perzyna, M. (2005). Structure and mechanical properties of polyamid fibres, *Fibers Text Eastern Eur*, 13, 133-136. 1 literatura

Novaković, M., Džokić, D., & Đorđević, S. (1988). Teorija i tehnologija oplemenjivanja tekstila hemijskom doradom, Beograd.

Zhao, Q., Feng, H., & Wang, L. (2014). Dyeing properties and color fastness of cellulase-treated flax fabric with extractives from chestnut shell, *Journal of cleaner production*, 80, 197-203.