

Vpliv dodatka tenzida na adsorpcijo C. I. Acid Red 14 na poliamidno 6 snutkovno pletivo

Influence of Surfactant Addition on Adsorption of C. I. Acid Red 14 on Polyamide 6 Knitwear

Izvirni znanstveni članek/*Original Scientific Paper*

Prispelo/Received 09-2013 • Sprejeto/Accepted 11-2013

Izvleček

V raziskavi je proučevan vpliv dodatka površinsko aktivne snovi (tenzida) v barvalno kopel na adsorpcijo anionskega kislega barvila C. I. Acid Red 14 (AR14) na poliamidno 6 pletivo (PA 6). Barvanje je bilo izvedeno do ravnotežja (360 minut) v aparatu laundrometer pri štirih različnih temperaturah barvanja, in sicer 40, 50, 60 in 70 °C, in pri vrednosti pH 4. V raziskavi so bili uporabljeni kationski tenzid dodeciltrimetilamonijev bromid (DTAB), anionski tenzid natrijev dodecilsulfat (SDS), neionski tenzid Triton X-100 (TX100) ter mešanici tenzidov DTAB/TX100 in SDS/TX100. Barvanje je bilo izvedeno tako brez prisotnosti tenzidov kot tudi v njihovi prisotnosti. Koncentracija ionskih tenzidov je znašala $1,0 \times 10^{-4}$ mol/kg in je bila nižja od kritične koncentracije micelov (c. m. c.), koncentracija neionskega tenzida pa je bila višja od c. m. c. in je znašala $5,0 \times 10^{-3}$ mol/kg. Stopnja izčrpanja barvila AR14 je bila ovrednotena z določitvijo koncentracije barvila AR14 v barvalni kopeli pred barvanjem in ob koncu barvanja z uporabo UV-VIS-spektrofotometra. Obarvanost vzorcev je bila izračunana na podlagi izmerjenih vrednosti refleksije vzorcev z refleksijskim spektrofotometrom. Na podlagi stopnje izčrpanja barvila in vrednosti *K/S* je bilo ugotovljeno, da na interakcije barvilo-substrat vplivajo interakcije barvilo-tenzid, tenzid-tenzid in tenzid-substrat. Med proučevanimi samostojnimi tenzidi tenzid TX100 najučinkoviteje vpliva na adsorpcijo barvila AR14 na pletivo PA 6, medtem ko tenzid SDS deluje kot blokator, vpliv tenzida DTAB je komaj zaznaven, uporaba mešanice tenzidov pa je najbolj optimalna. Ključne besede: anionsko barvilo, kationski tenzid, anionski tenzid, neionski tenzid, mešanice tenzidov, barvanje, PA 6, adsorpcija, stopnja izčrpanja barvila

Abstract

*In the research, the influence of the addition of a surface active agent (surfactant) into a dye bath on the adsorption of the anionic acid dye C.I. Acid Red 14 (AR14) onto polyamide 6 knitwear (PA 6) was studied. The dyeing was performed in the apparatus Launder-ometer at four different dyeing temperatures, i.e. 40, 50, 60 and 70 °C, and at pH 4 until the equilibrium was reached (360 minutes). The following surfactants and their mixtures were used in the research: cationic surfactant dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB), anionic surfactant sodium dodecylsulphate (SDS), nonionic surfactant Triton X-100 (TX100), and the mixtures DTAB/TX100 and SDS/TX100. The dyeing was performed in the absence as well as in the presence of surfactants. The concentration of the ionic surfactant was 1.0×10^{-4} mol/kg, which is lower than the critical micellar concentration (c.m.c.), whilst the concentration of the nonionic surfactant was 5.0×10^{-3} mol/kg, i.e. higher than c.m.c. The degree of exhaustion was calculated by determining the concentration of the dye AR14 in the dye bath before and after the dyeing, using a UV-VIS spectrophotometer. The *K/S* values were calculated from the measured reflectance values with the use of a reflectance spectrophotometer. According to the obtained results of the degree of exhaustion and *K/S* values, it can be concluded that the dye-fibre interactions are influenced by the dye-surfactant, surfactant-surfactant and*

surfactant-fibre interactions. The influence of the TX100 surfactant among the solely studied surfactants on the adsorption of the AR14 dye onto PA6 knitwear was obtained as the most effective, compared to the SDS surfactant, which acted as a blocking agent, or the surfactant DTAB, the influence of which was scarcely perceived, the use of the surfactant mixture being the most optimal.

Keywords: anionic dye, cationic surfactant, anionic surfactant, nonionic surfactant, surfactant mixtures, dyeing, PA 6, adsorption, degree of exhaustion

1 Uvod

Enakomernost obarvanja je poleg ustrezne predhodne priprave tekstilnega substrata, izbire barvila in pogojev barvanja odvisna tudi od pravilne izbire in uporabe površinsko aktivnih snovi ali tenzidov. Le-ti opravljajo v barvalni kopeli številne funkcije (omakanje tekstilnega substrata, preprečevanje penjenja barvalne kopeli, povečanje topnosti v vodi slabo topnih barvil in egalizirno delovanje), med katerimi želimo poudariti le eno izmed njih, in sicer njihovo egalizirno delovanje [1–3]; izjemno pomembno je namreč, da se barvilo med barvanjem enakomerno porazdeli med vlakni in v vlaknih [1]. Za doseg enakomernega obarvanja tekstilnih vlaken mora biti v vlaknih čim manj kemične in fizikalne nehomogenosti, površina vlaken pa mora imeti enake sorpcijske lastnosti. Te so odvisne od ustrezne predhodne priprave materiala in prisotnosti funkcionalnih skupin na vlaknu. Na obarvanje tekstilnega substrata vplivajo naslednji dejavniki: struktura barvila, temperatura barvanja, vrednost pH barvalne kopeli, struktura in koncentracija tenzida [2, 4–6]. Enakomernost obarvanja lahko dosežemo tako z uravnavanjem vrednosti pH barvalne kopeli in temperature barvanja kot tudi z dodatkom egalizirnih sredstev [5–7]. Naloga egalizirnih sredstev v barvalni kopeli je, da znižajo hitrost prehajanja barvila na vlakna in s tem pripomorejo k enakomernejšemu obarvanju vlaken [1–7]. Na splošno delujejo tenzidi kot egalizirna sredstva pri barvanju tekstilij po dveh osnovnih mehanizmih, in sicer mehanizmu tekmovanja in mehanizmu tvorbe kompleksa [2]. Pri barvanju poliamidnih vlaken s kislimi barvili se kot egalizirna sredstva lahko uporabljajo anionski, kationski in šibko kationski tenzidi ter mešanice anionski-kationski in anionski-neionski tenzid [2], pri katerih je koncentracija ionskega tenzida po navadi nižja od kritične koncentracije micelov (c.m.c.), koncentracija neionskega tenzida pa višja od c.m.c. Poleg naštetih tenzidov lahko egalizirno delujejo tudi β -ciklodekstrini

[8, 9] in amfoterni tenzidi [10]. Ko sta barvilo in tenzid enakega ionskega naboja, med seboj tekmujeta za prosta mesta na vlaknu [2–6, 11]. Zato se zmanjša adsorpcija barvila na vlakna, zmanjša pa se tudi izčrpanje barvila v ravnotežju, kar pripomore k enakomernemu obarvanju vlaken. Ko sta barvilo in tenzid nasprotnega ionskega naboja, se med ionom barvila in ionom tenzida tvori kompleks kot posledica privlačnih medmolekulskih interakcij [2–5, 11–16]. Pri tvorbi kompleksa barvilo-tenzid tenzid zadrži barvilo v barvalni kopeli, nastali kompleks pa upočasnjuje vezanje barvila na vlakno. Posledica tega je enakomernejše obarvanje. Tenzidi, ki se v barvarstvu uporabljajo kot egalizirna sredstva, morajo imeti ustrezno hidrofilno-hidrofobno razmerje, kar pomeni, da z barvilom ne tvorijo premočnih kompleksov ali da nimajo večje afinitete do vlaken kot samo barvilo [2].

Z raziskavo smo želeli ugotoviti, kako dodatek tenzida različnega ionskega naboja ter mešanica ionskega in neionskega tenzida vplivata na adsorpcijo anionskega kislega barvila Acid Red 14 (AR14) na PA 6 snutkovno pletivo. Predvidevali smo, da dodatek tenzida in temperatura barvanja vplivata na adsorpcijo barvila AR14 na substrat PA 6 in da je adsorpcija barvila odvisna od vrste tenzida in jakosti interakcij, ki jih tenzid tvori z barvilom in tekstilnim substratom.

1.1 Interakcije barvilo-tenzid-tekstilni substrat

V barvalni kopeli lahko potečejo med barvilom, tenzidom in tekstilnim substratom različne medmolekulske interakcije, ki so odvisne tako od strukture barvila in tenzida kot tudi od funkcionalnih skupin, prisotnih na tekstilnem substratu. Adsorpcija in vezanje barvila na vlakna sta pogojena s privlačnimi medmolekulskimi interakcijami med barvilom in vlaknom. Med njimi so pomembne: elektrostatske privlačne sile, intermolekulska H-vez, elektronske interakcije π - π , van der Waalove sile in hidrofobne interakcije [17]. Glede na naravo

interakcij med barvilom in vlaknom razlikujemo fizikalno in kemijsko adsorpcijo. Medtem ko van der Waalsove sile in hidrofobne interakcije uvrščamo med fizikalne interakcije, elektrostatske privlačne sile, H-vez, elektronske interakcije π - π ter interakcije med elektron donorjem in elektron akceptorjem lahko uvrstimo tako med fizikalne kot kemijske interakcije. Brez dvoma pa med kemijske interakcije spada tudi tvorba kovalentne vezi med barvilom in vlaknom [18]. Interakcije med barvilom in vlaknom v barvalni kopeli lahko opišemo z različnimi ravnotežnimi reakcijami. Ko so v barvalni kopeli prisotni anionsko barvilo, kationski tenzid in kationski tekstilni substrat, lahko potečeta dve ravnotežni reakciji, in sicer:



kjer so B^- barvilni anion, S^+ prosto vezalno mesto na substratu za barvilni anion, BS barvilni ion, vezan na tekstilni substrat, T^+ tenzidni kation in BT kompleks barvilo-tenzid.

Prva ravnotežna reakcija pomeni adsorpcijo barvila na tekstilni substrat, druga pa nastanek kompleksa barvilo-tenzid (BT); ta je rezultat privlačnih medmolekulskih interakcij med barvilnim anionom in tenzidnim kationom [2, 3, 11–16]. Pri tem je treba omeniti, da so privlačne elektrostatske sile med barvilom in tenzidom lahko protiutež privlačnim elektrostatskim silam med barvilom in tekstilnim substratom [2]. Posledica tega je nižja adsorpcija barvila na vlakna. Na adsorpcijo barvila na vlakna lahko vpliva tudi stabilnost kompleksa [2, 12, 19], ki je odvisna od jakosti medmolekulskih interakcij. Pri barvanju je zaželena optimalna stabilnost kompleksa BT . To pomeni, da kompleks BT ni niti nestabilen niti preveč stabilen in da pri višji temperaturi razpade. Pri previsoki stabilnosti kompleksa BT , ki je posledica močnih privlačnih interakcij med barvilom in tenzidom, ostaja barvilo ujeta v kompleks, zato se zmanjša stopnja izčrpanja barvila na vlakna. Prav zato je treba za optimalno stabilnost kompleksa izbrati tenzide z ustreznim hidrofilnim in hidrofobnim razmerjem [2].

Če je v barvalni kopeli poleg anionskega barvila in kationskega substrata prisoten tudi anionski tenzid, je le-ta substantiven do kationskega substrata in zato tekmuje z barvilom za prosta mesta na substratu

[2, 4, 11]. To lahko ponazorimo z naslednjima ravnotežnima reakcijama:



kjer je T^- tenzidni anion in TS je tenzidni ion, vezan na substrat.

V nasprotju z anionskim tenzidom, ki je substantiven do kationskega substrata, pa neionski tenzid, katerega koncentracija je v raztopini anionskega barvila po navadi višja od c. m. c., lahko tvori komplekse z anionskim barvilom [13, 20–22]. Kompleksi anionsko barvilo-micel neionskega tenzida so vodotopni, kompleksi anionsko barvilo-kationski tenzid pa v vodi niso topni. V barvalni kopeli anionsko barvilo-neionski tenzid-kationski substrat poleg ravnotežne reakcije I lahko potečeta še naslednji ravnotežni reakciji:



kjer je N prosta molekula neionskega tenzida, M je micel neionskega tenzida in MB^- je barvilo, vezano na micel neionskega tenzida.

V vodnih raztopinah anionskega barvila, kationskega tekstilnega substrata in mešanice ionskega/neionskega tenzida, kjer je koncentracija ionskega tenzida nižja od c. m. c., neionskega pa višja od c. m. c., lahko poleg ravnotežnih reakcij (I), (II), (III), (IV) in (V) zapišemo še naslednje ravnotežne reakcije:



kjer je MT^+ kationski tenzid, vezan na micel neionskega tenzida, MT^- je anionski tenzid, vezan na micel neionskega tenzida, MBT pa je kompleks, ki nastane pri vezanju anionskega barvila na kompleks MT^+ oziroma kompleksa BT na micel neionskega tenzida.

Pri barvanju tekstilnega substrata v prisotnosti mešanice tenzidov lahko na podlagi predstavljenih ravnotežnih reakcij sklepamo, da privlačne medmolekulske

interakcije med barvilom in tenzidom ter med tenzidom in vlaknom upočasnijo prehod barvila na vlakna, kar pripomore k enakomernejšemu obarvanju tekstilnega substrata.

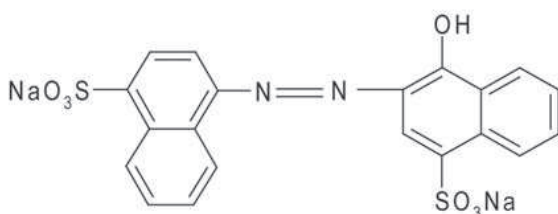
2 Eksperimentalni del

2.1 Tekstilni substrat

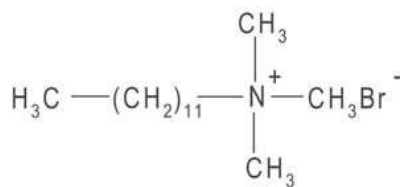
V raziskavi smo uporabili snutkovno pletivo PA 6 proizvajalca Julon, d. d., iz Ljubljane z gostoto 31 vrstic/cm in 29 stolpcev/cm ter ploščinsko maso 72 g/m². Pletivo PA 6 smo pred barvanjem oprali. Pranje je potekalo 30 minut pri kopelnem razmerju 1 : 20, ob dodatku 0,5 g/l neionskega pralnega sredstva in pri temperaturi 45–50 °C. Po pranju je sledilo večkratno spiranje pletiva s toplo in nato še hladno deionizirano vodo. Pletivo smo posušili na zraku pri sobni temperaturi.

2.2 Barvilo in tenzidi

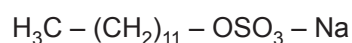
Za barvanje pletiva PA 6 smo uporabili anionsko kislo monoazo barvilo C. I. Acid Red 14 (AR14), kationski tenzid dodeciltrimetilamonijev bromid (DTAB), anionski tenzid natrijev dodecilsulfat (SDS) in neionski tenzid Triton X-100 (TX100). Barvilo in tenzidi so izdelki Sigma Aldrich – Chemical Co. Na sliki 1 so prikazane kemične formule uporabljenih spojin.



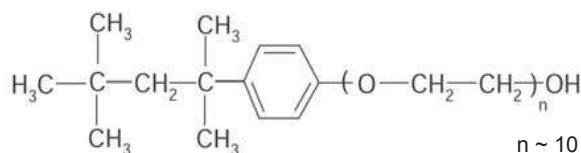
AR14



DTAB



SDS



TX100

Slika 1: Kemične formule barvila in uporabljenih tenzidov

2.3 Barvanje pletiva PA 6

Barvanje pletiva smo izvedli z uporabo McIlvaine pufrnega sistema z vrednostjo pH 4,0. Pred barvanjem smo vzorce pletiva PA 6 24 ur klimatizirali pri standardnih razmerah v skladu s standardom SIST EN ISO 139:2005. Masa vsakega posameznega vzorca pletiva PA 6 je znašala 2,0 g. Barvanje klimatiziranih vzorcev PA 6 smo izvedli v aparatu laundrometer pri kopelnem razmerju 1 : 150. Za barvanje smo uporabili 1,0 % barvila AR14 na maso tekstilnega substrata, % m. s. Vzorce pletiva PA 6 smo barvali do ravnotežja (360 minut) pri štirih različnih temperaturah, in sicer 40, 50, 60 in 70 °C. Barvanje je bilo izvedeno v prisotnosti dodatka tenzida ali mešanice tenzidov in tudi brez njih. Koncentracija ionskega tenzida DTAB ali SDS je znašala $1,0 \times 10^{-4}$ mol/kg, neionskega tenzida TX100 pa $5,0 \times 10^{-3}$ mol/kg; pri tem je bila koncentracija ionskega tenzida nižja od c. m. c., neionskega tenzida pa višja od c. m. c. Barvanje smo izvedli v dveh ponovitvah. V preglednici 1 so zbrani podatki o sestavi barvalnih kopeli.

Preglednica 1: Sestava barvalnih kopeli pri barvanju pletiva PA 6 z barvilom AR14 v prisotnosti tenzidov in brez njih pri temperaturi barvanja 40, 50, 60 in 70 °C

Barvalna kopel	Sestava barvalne kopeli
1 in 2	AR14
3 in 4	AR14 + DTAB
5 in 6	AR14 + SDS
7 in 8	AR14 + TX100
9 in 10	AR14 +DTAB + TX100
11 in 12	AR14 + SDS + TX100

Po barvanju smo vzorce izpirali v deionizirani vodi, ogreti na 40 °C, nato pa do prenehanja krvavenja pletiva PA 6 še v hladni vodi. Vzorce smo nato posušili na zraku pri sobni temperaturi na ravni podlagi.

2.3.1 Spektrofotometrične meritve

Stopnjo izčrpanja barvila ob koncu barvanja smo določili spektrofotometrično z uporabo absorpcijskega UV-VIS-spektrofotometra Cary 1E (Varian, Avstralija). Meritve smo izvedli pri sobni temperaturi, v kivetu širine 1 cm in v območju valovne dolžine od 360 do 750 nm. Barvalne kopeli smo ob koncu barvanja najprej ohladili na sobno temperaturo in jim nato izmerili vrednost absorbance, A , pri valovni dolžini absorpcijskega maksimuma, λ_{max} , raztopine. Na podlagi izmerjenih vrednosti A smo iz predhodno izdelanih umeritvenih krivulj odčitali ustrezno koncentracijo barvila. Če je absorbanca pri λ_{max} presegla vrednost 0,7, smo raztopine redčili s pufrom. Faktor redčenja smo nato upoštevali pri izračunu koncentracije barvila v barvalni kopeli ob koncu barvanja. Stopnjo izčrpanja barvila, E , smo izračunali po enačbi 1:

$$E = \frac{c_o - c_b}{c_o} \cdot 100 \quad (1),$$

kjer sta c_o koncentracija barvila v barvalni kopeli na začetku barvanja in c_b koncentracija barvila v izčrpani barvalni kopeli v ravnotežju.

2.3.2 Barvometrične meritve

Barvometrične meritve obarvanih vzorcev PA 6 smo izvedli na refleksijskem spektrofotometru Spectraflash 600 PLUS-CT (Datacolor, Švica). Meritve refleksije, R , in osnovnih barvnih vrednosti CIE L^* , a^* in b^* smo opravili pri standardni osvetlitvi D65, merski geometriji d/8, 10° standardnem opazovalcu, vklopljeni zrcalni komponenti in velikosti merilne odprtine 9 mm. Meritve smo izvedli na osmih plasteh vzorca. Na vsakem vzorcu smo izvedli deset meritev. Pred izvedbo barvometričnih meritev smo pobarvane vzorce 24 ur klimatizirali pri standardnih razmerah v skladu s standardom SIST EN ISO 139:2005. Obarvanost vzorcev, K/S , smo na podlagi meritev odboja svetlobe od površine vzorca pri valovni dolžini obarvanja izračunali po naslednji enačbi:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (2),$$

kjer so K koeficient absorpcije, S koeficient sipanja in R stopnja refleksije vzorca pri določeni valovni dolžini ($0 \leq R \leq 1$). Izmerjene vrednosti refleksije

pobarvanih vzorcev ter vrednosti CIELAB so podane v preglednicah 4 in 5.

Razliko v barvi med vzorcem, barvanim brez prisotnosti tenzida, in v njihovi prisotnosti smo določili po naslednji enačbi:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (3),$$

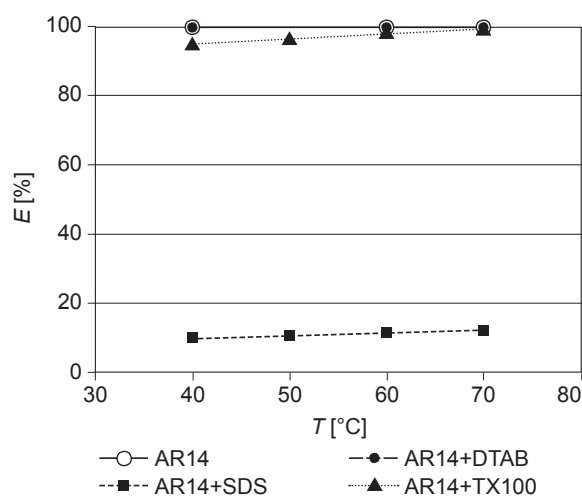
kjer so ΔL^* razlika v svetlosti, Δa^* razlika v rdeče/zeleni barvni komponenti in Δb^* razlika v rumeno/modri barvni komponenti.

3 Rezultati meritev in razprava

V preglednicah 2 in 3 so podane koncentracije barvila v barvalnih kopelih na začetku in ob koncu barvanja ter stopnja izčrpanja barvila. Iz preglednic 2 in 3 ter slik 2 in 3 je razvidno, da vrsta tenzida in temperatura barvanja vplivata na koncentracijo barvila AR14 v izčrpani barvalni kopeli v ravnotežju in posledično tudi na stopnjo izčrpanja barvila AR14 na pletivo PA 6. To smo pripisali različnim medmolekulskim interakcijam, ki lahko potečejo v barvalni kopeli, in njihovi jakosti. Vrednost stopnje izčrpanja barvila AR 14, izračunana za barvalno kopel brez prisotnosti tenzidov, kaže, da z naraščanjem temperature barvanja stopnja izčrpanja pada oziroma da koncentracija barvila v barvalni kopeli ob koncu barvanja z naraščanjem temperature barvanja narašča (preglednica 2). To je v skladu z eksotermno naravo procesa barvanja, za katerega velja, da je z naraščanjem temperature adsorbiranega manj barvila na vlaknih v ravnotežju [23]. Dodatek kationskega tenzida DTAB v barvalno kopel ne prispeva bistveno k znižanju stopnje izčrpanja barvila. To je v nasprotju z našimi pričakovanji, saj vemo, da so kationski tenzidi substantivni do anionskih barvil in z njimi tvorijo komplekse (ravnotežna reakcija II) [13–16]. Zato sklepamo, da je v proučevanem primeru jakost interakcij med AR14 in DTAB izjemno nizka. To lahko potrdimo s potenciometričnimi meritvami, izvedenimi v vodnih raztopinah barvila AR14 ali barvila C.I. Acid Red 88 (AR88), koncentracije $1,0 \times 10^{-4}$ mol/kg in tenzida DTAB pri 25 °C, ki kažejo, da je konstanta tvorbe kompleksa DTAB-AR14 veliko nižja ($K = 1,5 \times 10^4$ kg/mol) od konstante tvorbe kompleksa DTAB-AR88 ($K = 13,0 \times 10^4$ kg/mol) [13]. Verjetno je vzrok v legi in številu sulfonskih

skupin, ki jih vsebujeta barvili. Le-te so odgovorne za nastanek kompleksa *BT* zaradi delovanja dolgo-sežnih elektrostatskih privlačnih sil med anionsko sulfonsko skupino barvila AR14 in kationsko skupino tenzida DTAB, ki jo predstavlja kvarterna amonijeva skupina. Barvilo AR88 vsebuje eno sulfonsko skupino, barvilo AR14 pa dve.

V nasprotju s tenzidom DTAB pa anionski tenzid SDS, ki je substantiven do vlaken PA 6, tekmuje z anioni barvila AR14 za prosta kationska mesta na pletivu PA 6 in povzroči močno znižanje stopnje izčrpanja barvila AR14 (slika 2). Adsorpciji barvila AR14 in tenzida SDS na pletivo PA 6 sta ponazorjeni z ravnotežnima reakcijama I in III. Iz preglednice 3 in slike 2 je razvidno, da je stopnja izčrpanja barvila AR14 v prisotnosti tenzida SDS veliko manjša kot pri barvalni kopeli, ki vsebuje le AR14 pri vseh proučevanih temperaturah barvanja. To je razumljivo, saj se z adsorpcijo tenzida SDS zmanjša število prostih mest na pletivu PA 6, razpoložljivih za vezanje barvila AR14, posledica tega pa je znižanje koncentracije adsorbiranega barvila AR14 v ravnotežju. Iz preglednice 3 je tudi razvidno, da se vrednosti stopnje izčrpanja gibljejo od 9,92 % do 12,16 % in se rahlo povečujejo z naraščajočo temperaturo barvanja. Ker vemo, da zvišanje temperature povzroči zmanjšanje učinkovitosti adsorpcije ionskega tenzida na tekstilni substrat nasprotnega naboja [24], je nižja adsorpcija tenzida SDS pri 70 kot pri 40 °C in s tem posledično zvišanje izčrpanja barvila AR14 v ravnotežju, pričakovano.



Slika 2: Stopnja izčrpanja, E , barvila AR14 v odvisnosti od temperature, T , barvanja PA 6 pletiva z 1 % m. s. barvila AR14 brez prisotnosti različnih tenzidov in v njihovi prisotnosti

Neionski tenzid TX100, ki je substantiven do barvila in z njim tvori komplekse (ravnotežna reakcija V) [20–22, 25], vpliva na zmanjšanje stopnje izčrpanja barvila. Ker se stopnja izčrpanja barvila z naraščajočo temperaturo barvanja povečuje, sklepamo, da se z naraščanjem temperature stabilnost kompleksov AR14-micel TX100 zmanjšuje. Posledica tega je večja adsorpcija barvila AR14 na pletivo PA 6. Podobno delovanje tenzida TX100 so zasledili tudi pri barvanju pletiva PA 6,6 z 2 % m. s. barvila AR88 [12]. Pri uporabi mešanice tenzidov DTAB/TX100 ali SDS/TX100 lahko iz preglednice 2 razberemo, da je koncentracija barvila AR14 v barvalni kopeli ob koncu barvanja pri vseh proučevanih temperaturah barvanja v primerjavi z barvalno kopeljo, ki mešanice tenzidov ne vsebuje, višja. Iz tega sklepamo, da mešanica tenzidov zmanjša adsorpcijo barvila AR14 na pletivo PA 6 v ravnotežju. S slike 3 je tudi razvidno, da je stopnja izčrpanja odvisna tako od sestave mešanice kot od temperature barvanja. Medtem ko pri 40 °C dodatek mešanice tenzidov v največji meri zniža stopnjo izčrpanja barvila, se ta pri 50 °C zviša, pri temperaturi barvanja 60 in 70 °C pa se v pri mešanici SDS/TX100 ponovno zniža, medtem ko se pri mešanici DTAB/TX100 nekoliko poviša. S primerjavo stopnje izčrpanja za barvalno kopel AR14/DTAB in AR14/TX100 z barvalno kopeljo AR14/DTAB/TX100 opazimo, da mešanica tenzidov DTAB/TX100 v veliko večji meri zmanjša adsorpcijo barvila AR14 kot vsak posamezni tenzid DTAB ali TX100. V prisotnosti mešanice tenzidov DTAB/TX100 v barvalni kopeli poleg ravnotežnih reakcij I, II, IV in V lahko potечеjo tudi ravnotežne reakcije od VI do VIII; te so protiutež interakcij med AR14 in DTAB, AR14 in TX100 ter AR14 in PA 6. Predvidevamo, da kationi tenzida DTAB tvorijo komplekse z miceli TX100 [13, 26]. Le-ti so sposobni vezati proste anione barvila AR14 (ravnotežna reakcija VII), zato se zmanjša adsorpcija barvila AR14 na substrat PA 6. Po drugi strani se lahko tudi kompleks AR14-DTAB veže na micel TX100 (ravnotežna reakcija VIII). Glede na to, da stopnja izčrpanja barvila AR14 z naraščanjem temperature barvanja narašča, sklepamo, da so kompleksi AR14-DTAB, AR14-micel TX100 in micel TX100-AR14-DTAB temperaturno manj stabilni; posledica tega je večja adsorpcija barvila AR14 na substrat PA 6. Pri mešanici tenzidov SDS/TX100 tenzid SDS v manjši meri tekmuje z anioni barvila AR14 (ravnotežna reakcija III) za prosta vezalna mesta na pletivu PA 6. Reagira namreč predvsem z miceli TX100 in z

njimi tvori komplekse (ravnotežna reakcija IX), zato se zmanjša koncentracija prostih ionov tenzida SDS v barvalni kopeli, ki bi lahko tekmovala z anioni barvila. Ker se stopnja izčrpanja barvila AR14 v mešanici SDS/TX100 z naraščanjem temperature barvanja s 50 na 70 °C zmanjšuje, sklepamo, da so kompleksi SDS-micel TX100 temperaturno manj stabilni. Predvidevamo, da se z naraščanjem temperature barvanja iz kompleksov SDS-micel TX100 sprostijo tenzidni SDS-anioni, ki nato tekmujejo z

barvilnimi anioni za prosta kationska mesta na vlaknu, sočasno pa tudi barvilni anioni tvorijo komplekse z miceli TX100. Glede na predhodne ugotovitve, da so kompleksi AR14-micel TX100 temperaturno manj stabilni in da stopnja izčrpanja barvila AR14 v barvalni kopeli AR14/TX100 z naraščanjem temperature barvanja narašča, predvidevamo, da je vpliv interakcij AR14-micel TX100 v mešanici SDS/TX100 na zmanjšanje adsorpcije barvila AR14 na pletivo PA 6 manj izražen.

Preglednica 2: Koncentracija barvila AR14 v barvalni kopeli na začetku barvanja, c_o , in koncentracija barvila AR14 v izčrpanih barvalnih kopelih v ravnotežju, c_b , pri temperaturi, T , barvanja 40, 50, 60 in 70 °C

Barvalna kopel	$c_o \cdot 10^4$ [mol/kg]	$c_b \cdot 10^4$ [mol/kg]			
		$T = 40$ °C	$T = 50$ °C	$T = 60$ °C	$T = 70$ °C
1 in 2	1,330	0,0047	/*	0,0074	0,0088
3 in 4		0,0020	/	0,0025	0,0027
5 in 6		1,1981	1,1900	1,1718	1,1683
7 in 8		0,0744	0,0371	0,0312	0,0188
9 in 10		0,2929	0,1755	0,1823	0,1456
11 in 12		0,2668	0,1662	0,2276	0,2712

*Vrednosti absorbance so bile v proučevanem območju valovnih dolžin tako nizke, da jih instrument ni zaznal.

Preglednica 3: Stopnja izčrpanja barvila AR14, E , pri barvanju PA 6 pletiva z 1 % m. s. barvila AR14 brez in v prisotnosti različnih tenzidov pri temperaturi, T , barvanja 40, 50, 60 in 70 °C.

Barvalna kopel	E [%]			
	$T = 40$ °C	$T = 50$ °C	$T = 60$ °C	$T = 70$ °C
1 in 2	99,65	/**	99,44	99,34
3 in 4	99,85	/	99,81	99,80
5 in 6	9,92	10,53	11,89	12,16
7 in 8	94,41	97,21	97,65	98,59
9 in 10	77,98	86,80	86,29	89,05
11 in 12	79,93	87,50	82,89	79,61

**Vrednosti E zaradi nezmožnosti določitve c_b v izčrpanih barvalnih kopelih ni bilo mogoče izračunati.

Preglednica 4: Refleksija, R , pobarvanih vzorcev pri temperaturi, T , barvanja 40, 50, 60 in 70 °C.

Barvalna kopel	R (%)			
	$T = 40$ °C	$T = 50$ °C	$T = 60$ °C	$T = 70$ °C
1 in 2	3,10	3,11	3,13	3,04
3 in 4	3,16	3,24	3,15	3,07
5 in 6	19,34	18,06	18,47	18,27
7 in 8	3,27	3,24	2,98	3,17
9 in 10	3,90	3,61	3,37	3,34
11 in 12	3,88	3,77	3,58	3,68

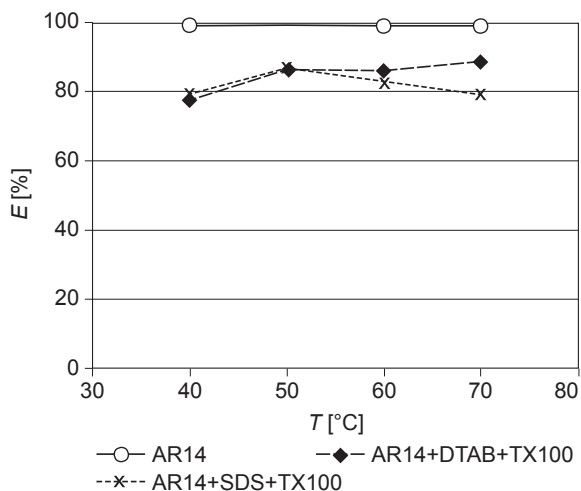
Preglednica 5: Barvne vrednosti CIELAB ter barvna razlika, ΔE_{ab}^* pobarvanih vzorcev pletiva PA 6 pri štirih različnih temperaturah, T , barvanja, in sicer 40, 50, 60 in 70 °C

Barvalna kopel	T (°C)	L^*	a^*	b^*	$\Delta E_{ab}^{*,1)}$
1 in 2	40	37,75	52,13	13,02	/
	50	38,79	53,19	12,83	/
	60	38,38	52,52	12,50	/
	70	37,69	51,93	12,44	/
3 in 4	40	38,70	53,16	13,13	1,40
	50	38,69	52,69	12,53	0,60
	60	38,28	52,85	12,73	0,41
	70	37,81	51,95	12,25	0,22
5 in 6	40	62,30	30,56	-3,25	36,51
	50	60,56	31,98	-3,16	34,35
	60	61,29	31,40	-3,92	35,23
	70	60,51	31,53	-3,93	34,71
7 in 8	40	38,13	52,73	12,94	0,71
	50	38,49	52,44	12,36	0,94
	60	37,67	52,15	12,47	0,80
	70	38,14	51,85	12,04	0,61
9 in 10	40	40,78	51,78	9,98	4,31
	50	39,52	51,83	10,64	2,68
	60	38,54	51,85	11,31	1,37
	70	38,40	51,44	11,09	1,59
11 in 12	40	41,08	51,47	10,30	4,35
	50	40,48	51,83	10,74	3,01
	60	40,09	51,47	10,37	2,93
	70	40,07	51,46	10,47	3,12

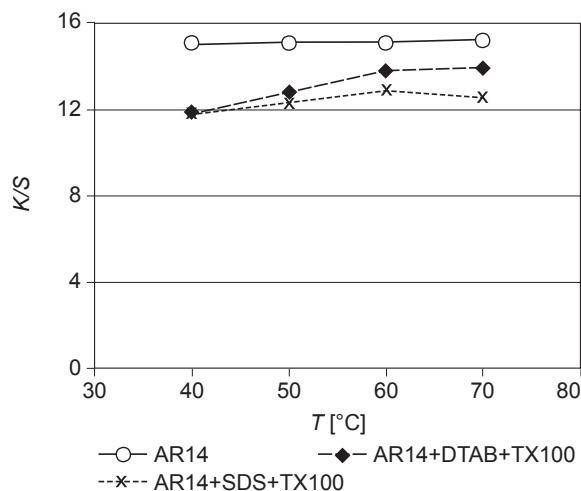
¹⁾ Barvna razlika je določena med vzorcem, pobarvanim brez dodatka tenzida (standard), in vzorcem, pobarvanim ob dodatku tenzida (vzorec).

Podobno kot rezultati stopnje izčrpanja barvila tudi rezultati barvnometričnih meritev, zbrani v preglednici 5, kažejo, da vrsta tenzida in temperatura barvanja vplivata na obarvanost pletiva PA 6 z barvilom AR14. Vrednosti K/S vzorcev, obarvanih z barvilom AR14, pri temperaturi barvanja 40 in 70 °C dosežajo nekoliko višje vrednosti kot pri 50 in 60 °C in se nekoliko razlikujejo od stopnje izčrpanja barvila, kjer smo opazili, da stopnja izčrpanja narašča z naraščajočo temperaturo barvanja. Tudi pri vzorcih, obarvanih z barvilom AR14 v prisotnosti tenzida DTAB, opazimo rahlo odstopanje med vrednostmi stopnje izčrpanja in vrednostmi K/S . S slike 4 je razvidno, da vrednost K/S za sistem AR14/DTAB narašča z naraščanjem temperature

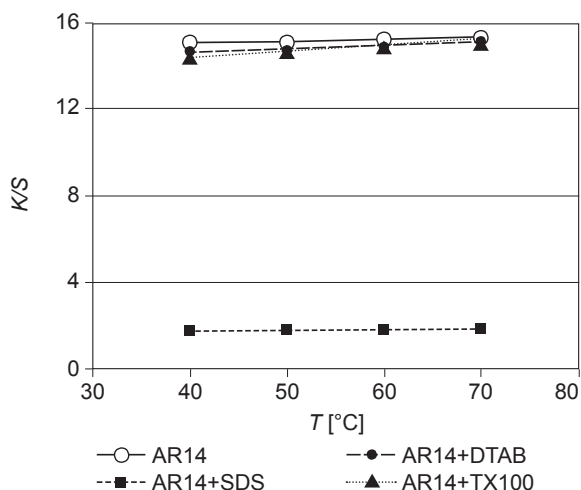
barvanja, čeprav tega pri stopnji izčrpanja barvila nismo zaznali. Sklepamo, da nastali kompleksi AR14-DTAB vplivajo na zmanjšanje vrednosti K/S in so temperaturno manj stabilni, kar se zrcali v višanju vrednosti K/S vzorcev z naraščajočo temperaturo barvanja. Pri tenzidu SDS lahko potrdimo ujemanje vrednosti K/S s stopnjo izčrpanja barvila. Ker tenzid SDS tekmuje z barvilnimi anioni za prosta kationska mesta na substratu PA 6, povzroči močno znižanje adsorpcije barvila AR14 v ravnotežju v celotnem proučevanem temperaturnem območju. To se odraža v visokih vrednostih refleksijske vzorcev in nizkih vrednostih K/S . V skladu s predhodnimi ugotovitvami o vplivu dodatka tenzida TX100 v barvalno kopel na adsorpcijo barvila AR14



Slika 3: Stopnja izčrpanja, E , barvila AR14 v odvisnosti od temperature, T , barvanja pletiva PA 6 z 1 % m. s. barvila AR14 brez in v prisotnosti mešanice tenzidov



Slika 5: Vrednost K/S pobarvanega vzorca v odvisnosti od temperature, T , barvanja pletiva PA 6 z 1 % m. s. barvila AR14 brez in v prisotnosti različnih tenzidov vzorcev



Slika 4: Vrednost K/S pobarvanega vzorca v odvisnosti od temperature, T , barvanja pletiva PA 6 z barvilom AR14 brez in v prisotnosti različnih tenzidov vzorcev

lahko tudi iz vrednosti K/S vzorcev opazimo podoben trend, in sicer da obarvanost vzorcev z naraščajočo temperaturo barvanja narašča. Med vrednostmi K/S nekoliko odstopa le vrednost pri temperaturi barvanja 60 °C, ki je višja od vrednosti, dosežene pri 70 °C.

S slike 5 je razvidno, da je pri uporabi mešanice tenzidov DTAB/TX100 oziroma SDS/TX100 obarvanost vzorcev pri vseh proučevanih temperaturah barvanja v primerjavi z vzorci, barvanimi brez dodatka

tenzidov, nižja. To je v skladu s stopnjami izčrpanja barvila AR14 (slika 3). Opazimo lahko, da so najnižje vrednosti K/S vzorcev dosežene pri temperaturi barvanja 40 °C, nato pa z naraščanjem temperature barvanja postopno naraščajo. Izjema je le vzorec, obarvan z barvilom AR14 v prisotnosti mešanice SDS/TX100, katerega obarvanost se pri 70 °C nekoliko zmanjša. Rezultati obarvanosti vzorcev v odvisnosti od temperature barvanja nekoliko odstopajo od stopnje izčrpanja barvila le za sistem AR14/SDS/TX100. S primerjavo obarvanosti vzorcev, dosežene pri barvanju v prisotnosti TX100, DTAB ali SDS, z obarvanostjo vzorcev, dosežene pri barvanju vzorcev v prisotnosti mešanice SDS/TX100 ali DTAB/TX100, opazimo, da je delovanje tenzidov v mešanici vzajemno. Med proučevanima mešanica ma tenzidov mešanica SDS/TX100 v večji meri vpliva na zmanjšanje obarvanosti pletiva PA 6 z barvilom AR14 pri višji temperaturi barvanja, medtem ko je vpliv mešanice tenzidov pri temperaturi barvanja 40 °C enak.

Iz izračunanih vrednosti barvnih razlik med vzorci, pobarvanimi z barvilom AR14 brez prisotnosti tenzida (standard), in vzorci, pobarvanimi z barvilom v prisotnosti tenzidov (vzorec), opazimo, da dodatek tenzida vpliva na povečanje barvne razlike. Največje barvne razlike so dosežene pri barvalnih kopelih 5 in 6 (dodatek tenzida SDS) ter najmanjše v pri barvalnih kopeli 3 in 4 (dodatek tenzida DTAB). Iz vrednosti CIELAB opazimo tudi, da so vzorci, obarvani v

prisotnosti tenzidov, svetlejši, saj se vrednosti L^* povečujejo. Do razlik prihaja tudi pri vrednostih a^* in b^* , kar pa je odvisno od ionske narave tenzida.

4 Sklepi

Na podlagi dobljenih rezultatov lahko sklenemo, da dodatek tenzida ali mešanice tenzida v barvalno kopal in temperatura barvanja vplivata na adsorpcijo barvila AR14 na snutkovno pletivo PA 6. Jakost interakcij barvilo-vlakno je pogojena z jakostjo interakcij barvilo-tenzid, tenzid-tenzid in tenzid-vlakno. V prisotnosti ionskega tenzida (SDS ali DTAB) je pri uporabi tenzida SDS prišlo do premajhnega izčrpanja barvila, kar je z ekološkega in ekonomskega vidika neupravičeno, medtem ko je bila pri tenzidu DTAB jakost interakcij AR14-DTAB celo pri najnižji temperaturi barvanja (40 °C) nezadovoljiva. Sklepamo lahko, da tenzid DTAB kot samostojni tenzid ni primeren kot egalizirno sredstvo za barvanje pletiva PA 6 z barvilom AR14. Med samostojnimi tenzidi, ki smo jih uporabili v raziskavi, smo najboljše rezultate dosegli z neionskim tenzidom TX100, koncentracije, višje od c. m. c. Tenzid TX100 je zmanjšal adsorpcijo barvila pri nizki temperaturi barvanja, z zvišanjem temperature barvanja pa se je adsorpcija barvila AR14 kot posledica razpada kompleksa AR14-micel TX100 povečala. Med proučevanimi tenzidi sta se najboljše izkazali mešanici tenzidov, saj sta povzročili zmanjšanje adsorpcije barvila AR14 pri nizki temperaturi barvanja in povečanje pri višji temperaturi barvanja. Adsorpcija pa je v primerjavi z barvalno kopaljo, ki je vsebovala le barvilo AR14, kljub temu ostala nižja.

Viri

1. DATYNER, Arved. *Surfactants in textile processing*. New York ; Basel : Marcel Dekker, 1983, 77–107.
2. Colorants and auxiliaries : *organic chemistry and application properties*. Volume 2, Auxiliaries. Edited by John Shore. Manchester : Society of Dyers and Colourists, 2002, 642–645.
3. DATYNER, Arved. Interactions between auxiliaries and dyes in the dyebath, *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 1993, **23**(1), 40–50, doi: 10.1111/j.1478-4408.1993.tb00095.x.
4. ASPLAND, J. Richard. *Textile dyeing and coloration*. Research Triangle Park : American Association of Textile Chemists and Colorists, 1997, 410.
5. BURKINSHAW, Stephen, M. *Chemical principles of synthetic fibre dyeing*. London ; Glasgow ; Weinheim ; New York ; Tokyo ; Melbourne ; Madras : Chapman and Hall, 1995, 77–156.
6. *Synthetic Fibre Dyeing*. Edited by Hawkyard, Chris. Bradford : Society of Dyers and Colourists, 2004, 284.
7. JOANELLI, Martina, SOLJAČIĆ, Ivo. Tenzidi i njihovo delovanje u kupelji za bojadanje, *Tekstil*, 1998, **47**(10), 513–520.
8. SAVARINO, Piero, PARLATI, Stefania, BUSCANIO, Roberto, PICCININI, Paola, BAROLO, Claudia, MONTONERI, Enzo. Effects of additives on the dyeing of polyamide fibres. Part II: Methyl- β -cyclodextrin. *Dyes and Pigments*, 2006, **69**(1–2), 7–12, doi: 10.1016/j.dyepig.2005.02.003.
9. SAVARINO, Piero, PARLATI, Stefania, BUSCANIO, Roberto, PICCININI, Paola, DEGANI, Iacopo, BARNI, Ermanno. Effects of additives on the dyeing of polyamide fibres. Part I: β -cyclodextrin. *Dyes and Pigments*, 2004, **60**(3), 223–232, doi: 10.1016/S0143-7208(03)00142-6.
10. YEN, P. H., CHEN, K. M. Preparation and properties of novel low-foaming dyeing auxiliaries. Part 1 – Preparation and properties of ethoxylated hydroxysulphobetaines in nylon dyeing. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1998, **114**(5–6), 160–164, doi: 10.1111/j.1478-4408.1998.tb01974.x.
11. KERT, Mateja, SIMONČIČ, Barbara. Pomen interakcij barvilo-tenzid v barvarstvu. *Tekstilec*, 2007, **50**(7–9), 187–207.
12. SIMONČIČ, Barbara, KERT, Mateja. Vpliv strukture in sestave površinsko aktivnih snovi na interakcije barvilo-tekstilni substrat. *Tekstilec*, 2002, **45**(11–12), 327–333.
13. SIMONČIČ, Barbara, KERT, Mateja. Influence of the chemical structure of dyes and surfactants on their interactions in binary and ternary mixture. *Dyes and pigments*, 2008, **76**(1), 104–112, doi: 10.1016/j.dyepig.2006.08.012.
14. GHOREISHI, Sayed Mehdi, BEHPOUR, Mohsen, SHABANI-NOOSHABADI, Mehdi. Interaction of Anionic Azo Dye and TTAB – Cationic Surfactant. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2009, **20**(3), 460–465, doi: 10.1590/S0103-50532009000300008.

15. BIELSKA, Malgorzata, SOBCZYNSKA, Anna, PROCHASKA, Krystyna. Dye-surfactant interaction in aqueous solutions. *Dyes and Pigments*, 2009, **80**(2), 201–205, doi: 10.1016/j.dyepig.2008.05.009.
16. FAZELI, Sara, SOHRABI, Beheshteh, TEHRANI-BAGHA, Ali Reza. The study of Sunset Yellow anionic dye interaction with gemini and conventional cationic surfactants in aqueous solution. *Dyes and Pigments*, 2012, **95**(3), 768–775, doi: 10.1016/j.dyepig.2012.03.022.
17. LEWIS, David M., Dyestuff-fibre interactions. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 1998, **28**(1), 12–17, doi: 10.1111/j.1478-4408.1998.tb00114.x.
18. SIMONČIČ, Barbara. *Teoretične osnove barvanja*. 1. izdaja. Ljubljana : Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, 2009, 120.
19. NAVARRO, Antonio, CEGARRA, Jose, VALLEPERAS, Jose, JOCIC, Dragan. Influence of oxyethylenated alkylamines in the dyeing of polyamide 66 fibres. *Dyes and Pigments*, 2006, **69**(12), 40–44, doi: 10.1016/j.dyepig.2005.02.015.
20. KARMAKAR, S. R., PATEL, S. G., PANDAYA, N. R., Interaction of non-ionic surfactants with some acid dyes, *Indian Journal of Textile Research*, 1989, **14**, 93–97.
21. DELANEY, M. J., DATYNER, A. The interactions between acid dyes and non-ionic surfactants and its effect on sorption and diffusion behaviour. II-Sorption of dyes and surfactants on nylon 6.6 fibres from finite baths, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1971, **87**(8), 263–268, doi: 10.1111/j.1478-4408.1971.tb03026.x.
22. DATYNER, A., DELANEY, M. J., IJIMA, T. The interaction between acid dyes and nonionic surfactants and its effect on sorption and diffusion behaviour. Part III: Diffusion of dyes into polyamide 6 films, *Textile Research Journal*, 1973, **43**(1), 48–53, doi: 10.1177/004051757304300107.
23. *The Theory of Coloration of Textiles*. Edited by Alan Johnson. Bradford : Society of Dyers and Colourists, 1989, 270.
24. ROSEN, Milton. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 2nd edition. New York ; Chichester ; Brisbane ; Toronto ; Singapore : John Wiley & Sons, 1988, 39–57.
25. SIMONČIČ, Barbara, KERT, Mateja. A study of anionic dye-cationic surfactant interactions in mixtures of cationic and nonionic surfactants, *Dyes and Pigments*, 2002, vol. **54**(3), 221–237, doi: 10.1016/S0143-7208(02)00046-3.
26. KERT, Mateja, SIMONČIČ, Barbara. Vpliv strukture neionskega tenzida na interakcije tenzid-tenzid. *Tekstilec*, 2007, **50**(1–3), 35–49.