

izr. prof. dr. **Barbara Simončič**, univ. dipl. inž.

Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo,  
Snežniška 5, SI-1000 Ljubljana; e-pošta: barbara.simoncic@ntftex.uni-lj.si

**Andreja Kos**, univ. dipl. inž.

Ming, d.o.o., Partizanska c. 27, SI-4220 Škofja Loka; e-pošta: ming@krajnik.si  
doc. dr. **Tatjana Rijavec**, univ. dipl. inž.

Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo,  
Snežniška 5, SI-1000 Ljubljana; e-pošta: tatjana.rijavec@ntftex.uni-lj.si

## Vpliv različnih dejavnikov na obarvanje poliamidne 6,6 mikrofilamentne preje s kislim barvilo

Namen raziskave je bil preučiti vpliv različnih dejavnikov, kot so struktura in sestava egalizirnega sredstva, koncentracija barvila, temperatura in pH barvalne kopeli, na obarvanje poliamidne 6,6 mikrofilamentne preje s kislim barvilo C.I. Acid Orange 7. Barvanje je potekalo po izčrpalem postopku v barvalnem aparatu Launder-Ometru, in sicer v kopelnem razmerju 1 : 150, pri različnih koncentracijah barvila na maso tekstilnega substrata (1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 in 4,5 %), brez in ob dodatku egalizirnega sredstva, pri različnih temperaturah (50, 60, 70 in 80 °C) in pH vrednostih (4,7 in 7,0) barvalne kopeli. Določena je bila stopnja izčrpanja pri različnih časih barvanja in v ravnotežju. Rezultati raziskave so pokazali, da je učinkovitost egalizirnega sredstva neposredno odvisna od sestave in ionske pripadnosti sredstva in da je egalizirno delovanje anionskega in neionskega tenzida v mešanici bolj učinkovito v primerjavi z delovanjem neionskega egalizirnega sredstva pri enakih pogojih barvanja. Stopnja izčrpanja v ravnotežju se znižuje z naraščanjem temperature barvanja in koncentracije barvila, z znižanjem pH vrednosti barvalne kopeli pa močno naraste.

**Ključne besede:** poliamid 6,6, mikrovlakna, kislo barvilo, barvanje, stopnja izčrpanja, egalizirno sredstvo, vpliv temperature in pH

### Influence of Different Parameters on the Uptake of Acid Dye C.I. Acid Orange 7 by Nylon 6,6 Microfilament Yarn

The purpose of the research work was to establish the influence of different parameters, like structure and composition of the levelling agent, dye concentration, pH and temperature of dyebath, on the uptake of the acid dye C.I. Acid Orange 7 by nylon 6,6 microfilament yarn. An exhaust dyeing process was carried out in the Launder-Ometer dyeing machine, at a liquor-to-goods ratio 1 : 150, with different dye concentrations (1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 in 4,5 % o.w.f), with and without the addition of a levelling agent, at different temperatures (50, 60, 70 in 80 °C) and pH values (4,7 in 7,0). The degree of exhaustion at different time of dyeing and at equilibrium was determined. The results showed that the effectiveness of the levelling agent is directly dependent on the composition and ionic nature of the agent. The levelling action of the studied anionic-nonionic surfactant mixture is more effective comparing to the pure nonionic surfactant solution. The degree of exhaustion at equilibrium decreases with the increase of temperature and dye concentration and strongly increases with the decrease of the pH value of dyebath.

**Keywords:** nylon 6,6, microfibers, acid dye, dyeing, degree of exhaustion, levelling agent, influence of temperature and pH on dye uptake

## 1.0 UVOD

Barvanje poliamidnih vlaken s kislimi barvili obravnavamo kot barvalni proces, pri katerem ioni barvila prehajajo na ionski tekstilni substrat nasprotnega naboja [1, 2]. Obarvanje poliamidnih vlaken s kislimi barvili je tesno povezano s kemijsko in fizikalno strukturo vlaken, kjer so pomembne koncentracija končnih amino skupin, povprečna stopnja kristalinosti in stopnja vzdolžne orientacije vlaken [3]. Koncentracija končnih amino skupin vpliva tako na hitrost barvanja kot tudi na koncentracijo adsorbiranega barvila v ravnotežju. Od nje je odvisna afiniteta kislega barvila do vlakna. Zaradi manjšega števila funkcionalnih amino skupin sprejmejo poliamidna vlakna manj barvila kot volna in druga keratinska vlakna. Koncentracija nasičenja kislih barvil na poliamidnih vlaknih je zato veliko nižja kot pri volni. Ker so kisla barvila izredno občutljiva na spremembe, povezane s končnimi amino skupinami v vlaknih, bodo razlike v kemijski strukturi vplivale na enakovernost obravvanja poliamidnih vlaken. Vpliv sprememb fizikalne strukture vlaken na obravvanje je kompleksen. Na splošno povečanje kristalinosti in orientacije poliamidnih vlaken vpliva na zmanjšanje difuzije barvila v vlakna ter s tem na znižanje hitrosti barvanja. Spremembe fizikalne strukture vlaken pa so tudi pomemben vzrok za povečanje neegalnega obravvanja vlaken. Medtem ko lahko v primeru spremenljive fizikalne strukture vlaken neegalnost obravvanja zmanjšamo s skrbno izbiro barvila, z uporabo egalizirnih sredstev, ki vplivajo na spremembo hitrosti prehajanja barvila na vlakna, z nadzorom pH in temperature barvanja, pa neegalnost obravvanja, ki je posledica sprememb kemijske strukture vlaken, težko zmanjšamo med samim procesom barvanja. To težavo lahko uspešno odpravimo s skrbnim nadzorom pogojev pri polimerizaciji in predenju poliamidnih vlaken [3].

Poliamidna vlakna barvamo s kislimi barvili pri pH vrednostih od 3 do 7. Bolj kisle kopeli so neprimerne zaradi možnosti hidrolitičnih poškodb poliamidnih vlaken. Pri adsorpciji kislega barvila na poliamidno vlakno je pomemben nabolj vlakna, ki je neposredno odvisen od pH barvalne kopeli [1-5]. V izoelektrični točki vključujejo poliamidna vlakna enako število negativno nabitih karboksilnih in pozitivno nabitih amino skupin. Z zniževanjem pH vrednosti barvalne kopeli se stopnja ionizacije karboksilnih skupin močno znižuje, celoten pozitivni nabolj vlakna pa narašča. Ker je adsorpcija kislega barvila na vlakna v veliki meri odvisna od elektrostatiskih privlačnih sil med barvilnimi anionami in kationskimi skupinami na vlaknu, hitrost adsorpcije kot tudi koncentracija adsorbiranega barvila v ravnotežju naraščata s padanjem pH barvalne kopeli. Med barvanjem se barvilo najprej adsorbira na površino vlakna, nato počasi difundira v vlakno, kjer tvori ionske vezi s končnimi amino skupinami. Poleg ionskih vezi so pomembne tudi hi-

drofobne, vodikove in van der Waalsove sile med barvilm in vlaknom, ki še povečajo njegovo vezanje [1, 2].

Pri barvanju poliamidnih mikrovlekken s kislimi barvili moramo upoštevali, da imajo le-ta manjšo dolžinsko maso (večinoma med 0,7 in 1,2 dtex) ter večjo specifično površino kot konvencionalna poliamidna vlakna. Zaradi večje specifične površine je hitrost barvanja kot tudi stopnja izčrpanja barvila v ravnotežju pri mikrovlekahnih večja v primerjavi s konvencionalnimi vlaknimi, barvne obstojnosti pa slabše. Ker je zaradi večje specifične površine količina odbite svetlobe pri mikrovlekahnih večja kot pri konvencionalnih vlaknilih, so obravvanja videti svetlejša. Za enak barvni ton je zato potrebno pri mikrovlekahnih uporabiti dva- do trikrat večjo koncentracijo barvila kot pri konvencionalnih vlaknilih. Priporoča se koncentracija barvila, ki je blizu koncentraciji nasičenja vlaken [6].

Afiniteta kislih barvil do poliamidnih vlaken je neposredno odvisna od molske mase barvila [1,7]. Na splošno imajo barvila z višjo molsko maso večjo afiniteto do vlaken in manjšo migracijsko sposobnost kot barvila z nižjo molsko maso. Vlakna zato obravljajo manj enakoverno. Da bi dosegli čim bolj egalno obravvanje, je v takšnih primerih še posebej pomembno, da zagotovimo dober stik med vlakni in barvalno kopeljo med celotnim procesom barvanja, enakoverno adsorpcionsko sposobnost površine vlaken ter upočasnilo hitrost prehajanja barvila na vlakna. To lahko dosežemo z dodatkom egalizirnih sredstev kot tudi z uravnovanjem temperature in pH barvalne kopeli. Glede na temperaturo in pH obstajata dva načina barvanja poliamidnih vlaken s kislimi barvili. Prvi je barvanje pri konstantnem pH mediju, kjer stopnjo izčrpanja barvila uravnavamo z naraščajočo temperaturo, drugi pa je barvanje pri spreminjačem pH mediju, kjer adsorpcijo barvila na poliamidna vlakna uravnavamo z zniževanjem pH medija barvalne kopeli ob hkratnem zviševanju temperature med barvanjem [8]. Pri obeh postopkih se uporablajo tudi egalizirna sredstva.

Prisotnost egalizirnega sredstva v barvalni kopeli bistveno vpliva na adsorpcijo barvila na vlakna ter s tem na enakovernost njihovega obravvanja. Iz literturnih podatkov je razvidno, da so se pri barvanju poliamidnih vlaken s kislimi barvili kot egalizirna sredstva uveljavili tako anionski, kationski in neionski tenzidi (tenzid je površinsko aktivna snov) kot tudi mešanice dveh tenzidov [9]. Njihovo egalizirno delovanje je v tem, da upočasnijo prehod barvila na vlakna, hkrati pa zmanjšajo stopnjo izčrpanja barvila ter s tem količino adsorbiranega barvila v ravnotežju. Medtem ko anionski tenzidi, ki so substantivni do vlaken, v barvalni kopeli tekmujejo z anionskim kislim barvilm za kationska prosta mesta na poliamidnih vlaknilih, pa egalizirno delovanje kationskih in neionskih tenzidov, ki so substantivni do barvila, temelji na tvorbi asociatov barvilo-tenzid v kopeli. Zaradi vzajemnega delovanja tenzidov

se kot egalizirna sredstva večkrat uporabljajo tudi mešanice tenzidov, največkrat neionskega in ionskega, lahko pa tudi anionskega in kationskega tenzida [9].

Fizikalnokemijske raziskave, ki smo jih opravili v vodnih raztopinah različnih barvil in tenzidov, so vključevale predvsem poglobljeno preučevanje medmolekulskih interakcij ter vpliva različnih dejavnikov, kot so kemijska struktura ter koncentracija barvila in tenzida, temperatura in dodatek elektrolita na tvorbo asociatov barvilo-tenzid [10–13]. Tovrstne raziskave s področja teorije barvalnih procesov smo razširili na študij interakcij barvilo-tenzid v prisotnosti tekstilnega substrata, to je med samim procesom barvanja. Tako je bil med drugim namen našega dela preučiti, kako dodatek tenzida kot egalizirnega sredstva, koncentracija barvila, temperatura in pH barvalne kopeli vplivajo na adsorpcijo kislega barvila na poliamidna vlakna.

## 2.0 EKSPERIMENTALNI DEL

### Barvilo

Pri eksperimentalnem delu smo uporabili anionsko kislo mono-azo barvilo C. I. Acid Orange 7 (AO7), z molsko maso 350,3 g/mol. Uporabili smo 90 % barvilo, ki ga naknadno nismo čistili. Za barvilo AO7 je značilna majhna gibljiva molekula, ki nima velike težnje do agregacije. V raziskavi smo ga uporabili zato, ker smo pri študiju egalizirnih sposobnosti tenzidov žeeli preučiti interakcije barvilo-tenzid, pri tem pa se izogniti vplivu agregacije barvila na interakcije barvilo-tenzid kot tudi na stopnjo adsorpcije barvila na poliamidna vlakna. Na podlagi rezultatov meritev povprečne stopnje agregacije barvila AO7 [14] smo pri eksperimentalnem delu izbrali takšne koncentracije barvalnih kopeli, pri katerih barvilo v vodni raztopini ni agregiralo pri preučevanih pogojih dela.

### Egalizirni sredstvi

Uporabili smo dve egalizirni sredstvi: neionski tenzid poliglikolni eter maščobnega amina (T1) ter mešanico anionskega tenzida aril sulfonata in neionskega tenzida poliglikolnega etra maščobnega amina (T2). Obe sredstvi se uporabljata kot egalizirni sredstvi pri barvanju poliamidnih vlaken.

### Tekstilni substrat

Za barvanje smo uporabili poliamidno 6,6 (PA 6,6) mikrofilamentno prejo dolžinske mase 82 dtex z 68 filamenti. Lastnosti uporabljene PA 6,6 mikrofilamentne preje so:

- specifična pretržna napetost preje je 34,26 cN/tex,
- pretržni raztezek preje je 32,28 %,

- srednja viskozitetna polimerizacijska stopnja je 153,62,
- srednja viskozitetna molska masa je 34720,48 g/mol,
- koncentracija amino skupin je 0,043 mol/kg suhega vlakna in
- koncentracija karboksilnih skupin je 0,083 mol/kg suhega vlakna [15].

### Priprava tekstilnega substrata za barvanje

PA 6,6 mikrofilamentno prejo smo pred barvanjem oprali. Za pranje smo uporabili visoko koncentrirano neionsko pralno sredstvo na podlagi polietilenglikolnih tenzidov. Prali smo v kopelnem razmerju 1 : 20, ob dodatku 1 g/l pralnega sredstva, pri temperaturi 50 °C, 30 minut v nevtrafnem pH mediju. Po pranju smo prejo intenzivno izpirali najprej s toplo, potem pa še s hladno vodo. Sledilo je zračno sušenje preje.

### Priprava pufrnih raztopin

Za pripravo 1 l pufra pH 4,7 smo zatehtali 6,005 g CH<sub>3</sub>COOH 100 % in 8,204 g CH<sub>3</sub>COONa, za pripravo 1 l pufra pH 7,0 pa 1,140 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O in 0,490 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

pH vrednosti pufrnih raztopin smo izmerili na pH – metru (Iskra MA 5740).

### Barvanje tekstilnega substrata

Barvanje vzorcev (masa klimatiziranih vzorcev je bila 2,02 g) PA 6,6 mikrofilamentne preje smo izvedli po izčrpальнem postopku v aparatu Launder-Ometru in sicer v posodicah iz nerjavnega jekla (V = 500 ml), ki smo jih pritrtili na vrtljiv nosilec in potopili v zunanjou kopel, segreto na določeno temperaturo ( $\pm 1$  °C natanko). Hitrost vrtenja posodic je znašala 44 obratov/min.

Barvanje vzorcev z barvilmom AO7 različnih koncentracij, c<sub>B</sub>, in sicer 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 in 4,5 % barvila na maso tekstilnega substrata, je potekalo v kopelnem razmerju 1 : 150, v času 360 minut (do vzpostavitve ravnotežja med barvilmom na tekstilnem substratu in v barvalni kopeli) pri različnih temperaturah (50, 60, 70 in 80 °C) in pH barvalne kopeli (4,7 in 7,0). Barvanje PA 6,6 vzorcev z 2,0 % barvila AO7 smo opravili tudi ob dodatku egalizirnih sredstev T1 in T2 (koncentraciji T1 in T2 sta znašali 2 % na maso tekstilnega substrata) pri različnih časih barvanja (5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 90 in 360 min) in pH barvalne kopeli (4,7 in 7,0) v kopelnem razmerju 1 : 150 pri temperaturi 60 °C.

Barvanje smo izvedli tako, da smo PA 6,6 vzorce najprej 15 minut obdelovali v pufrni raztopini brez ali z dodatkom egalizirnih sredstev T1 in T2 pri temperaturi barvanja, nato v kopel dodali barvilo AO7 določene

konzentracije in predpisani čas barvali pri konstantni temperaturi. Po končanem barvanju smo barvalne kopeli odlili, jih ohladili in pripravili za spektrofotometrične meritve. Vsa izčrpalna barvanja smo opravili v dveh ponovitvah.

### Spektrofotometrične meritve

Stopnjo izčrpanja, ki je pri določenih pogojih barvanja merilo za substantivnost barvila do tekstilnega substrata [1], smo določili spektrofotometrično na Cary UV-VIS spektrofotometru (Varian). V ta namen smo ustrezno razredčenim barvalnim kopelom pred in po končanem barvanju izmerili ekstinkcije pri valovni dolžini absorpcijskega maksimuma barvila AO7 ( $\lambda_{\max} = 484$  nm ne glede na pH kopeli) ter iz umeritvenih krvulj odčitali ustrezne koncentracije barvila v barvalni kopeli. Meritve smo opravili pri sobni temperaturi. O primernosti spektrofotometrične metode za določanje koncentracije barvila v barvalni kopeli v prisotnosti egalizirnih sredstev T1 in T2 smo se prepričali z analizo raztopin barvila AO7 v prisotnosti tenzidov T1 in T2 kot tudi barvalnih kopeli. Pri tem smo ugotovili, da v ustrezno razredčenih raztopinah egalizirni sredstvi T1 (neionski tenzid) in T2 (mešanica neionskega in anionskega tenzida) ne tvorita interakcij z barvilm AO7 in zato ne vplivata na spremembo  $\lambda_{\max}$  barvila ter na spremembo molarnega ekstinkcijskega koeficiente. To je tudi v skladu z našimi predhodnimi raziskavami interakcij barvilo-tenzid [10], ki so pokazale, da barvilo AO7 ne tvori interakcij z neionskim tenzidom pri koncentracijah tenzida nižjih od c.m.c., prav tako pa anioni barvila AO7 ne tvorijo privlačnih interakcij z anionskim tenzidom. Z ustreznim razredčenjem barvalnih kopeli smo tako izključili vpliv interakcij barvilo-tenzid na spremembo  $\lambda_{\max}$ , kot tudi na spremembo absorptivnosti pri  $\lambda_{\max}$ . Izmerjene ekstinkcije pri valovni dolžini 484 nm so bile zato prenosorazmerne s koncentracijo barvila v kopeli.

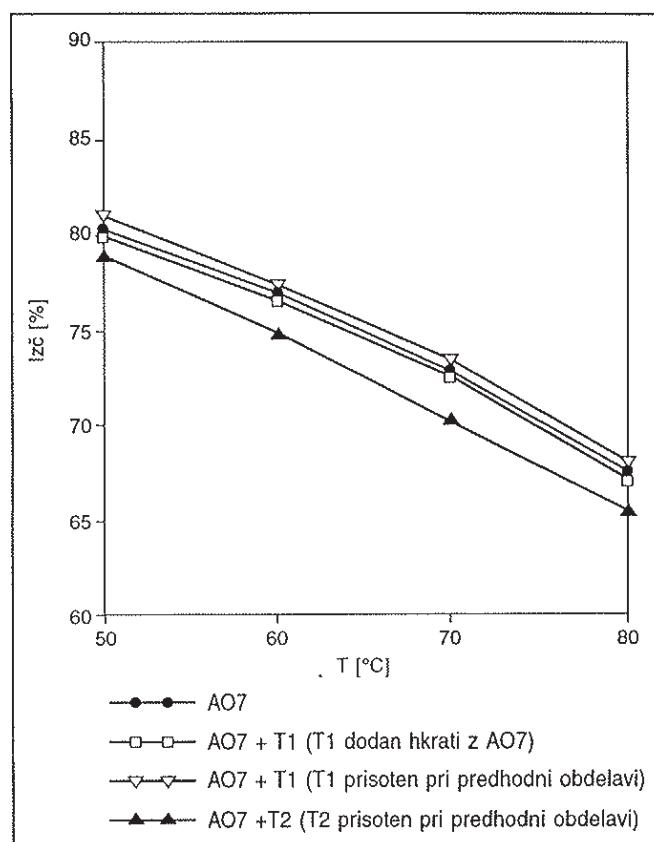
Stopnjo izčrpanja, Izč, smo izračunali po enačbi:

$$\text{Izč} = \frac{c_{B,T(0)} - c_{B,T(t)}}{c_{B,T(0)}} \cdot 100 \quad (\%) \quad (1)$$

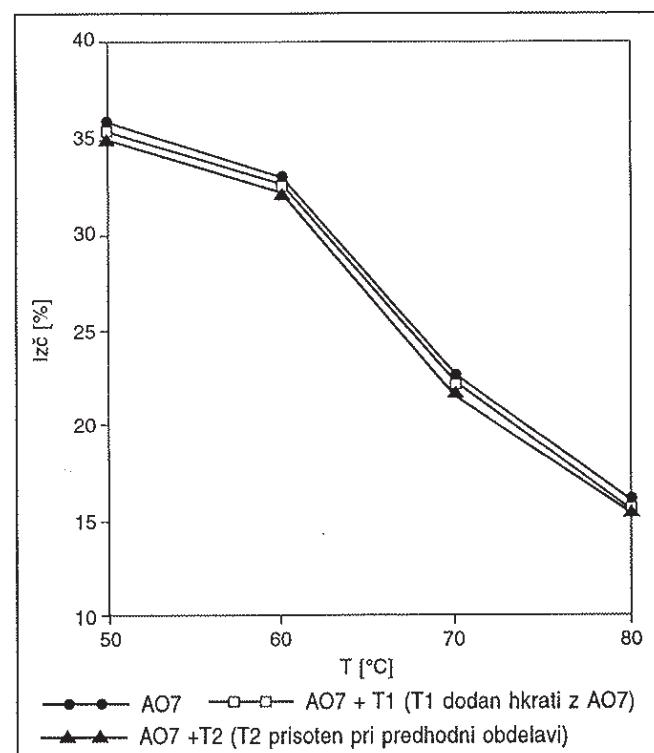
kjer je

$c_{B,T(0)}$  koncentracija barvalne kopeli na začetku barvanja ( $t = 0$ ) in

$c_{B,T(t)}$  koncentracija barvalne kopeli po določenem času barvanja.



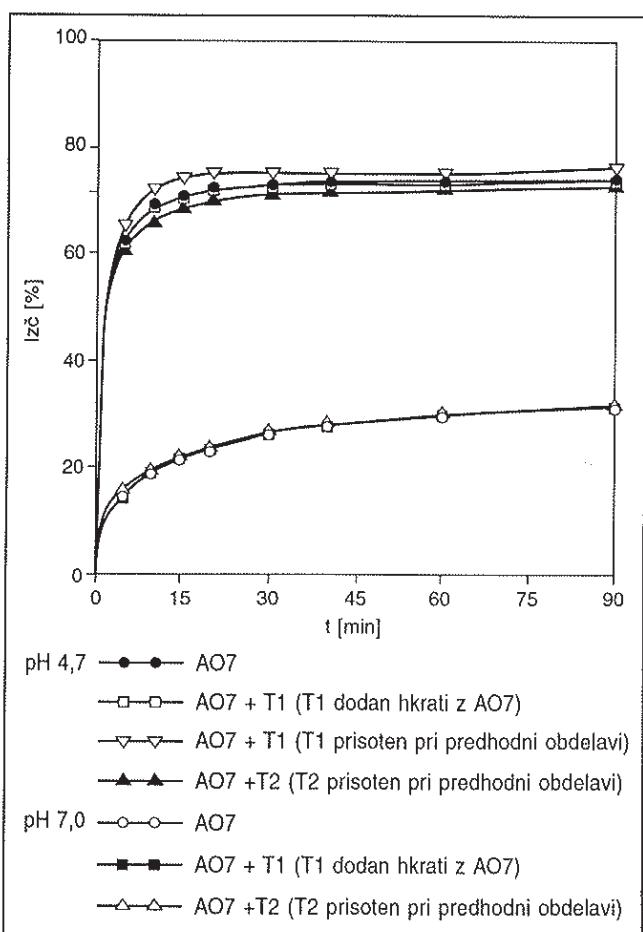
Slika 1: Graf odvisnosti stopnje izčrpanja, Izč, v ravnotežju ( $t = 360$  min) od temperature, T, barvanja PA 6,6 mikrofilamentne preje z barvilm AO7 v pufrni raztopini pH 4,7 brez in ob dodatku egalizirnih sredstev T1 in T2



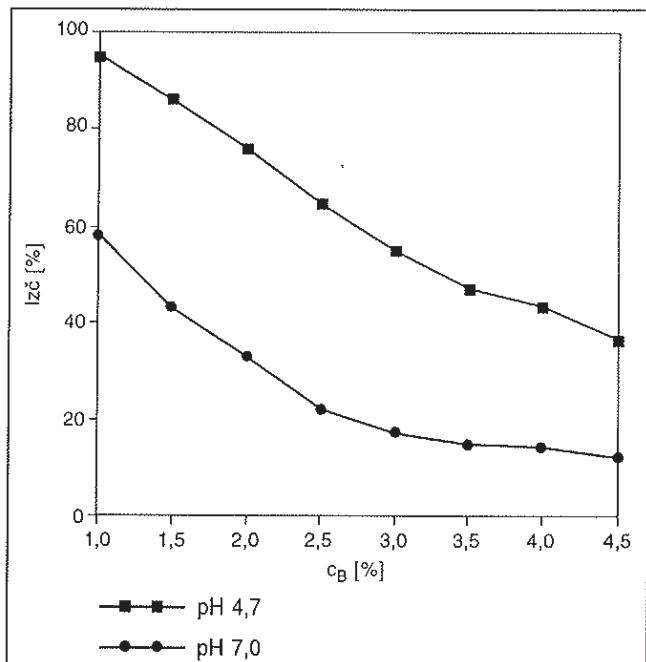
Slika 2: Graf odvisnosti stopnje izčrpanja, Izč, v ravnotežju ( $t = 360$  min) od temperature, T, barvanja PA 6,6 mikrofilamentne preje z barvilm AO7 v pufrni raztopini pH 7,0 brez in ob dodatku egalizirnih sredstev T1 in T2

### 3.0 REZULTATI MERITEV IN RAZPRAVA

Na slikah od 1 do 4 so prikazani rezultati meritev stopnje izčrpanja barvila AO7 pri barvanju PA 6,6 mikrofilamentne preje pri različnih pogojih barvanja. Iz



Slika 3: Graf odvisnosti stopnje izčrpanja, Izč, od časa, t, barvanja PA 6,6 mikrofilamentne preje z barvilo AO7 pri temperaturi 60 °C v pufrnih raztopinah pH 4,7 in 7,0 brez in ob dodatku egalizirnih sredstev T1 in T2



Slika 4: Graf odvisnosti stopnje izčrpanja, Izč, v ravnotežju (t = 360 min) od koncentracije, cB, barvila AO7 pri barvanju PA 6,6 vzorcev v pufrnih raztopinah pH 4,7 in 7,0 pri temperaturi 60 °C brez dodatka egalizirnega sredstva

rezultatov je razvidno, da dejavniki, kot so ionska prisotnost egalizirnega sredstva, koncentracija barvila, pH in temperatura barvalne kopeli, v večji ali manjši meri vplivajo na stopnjo izčrpanja, s tem pa tudi na substantivnost barvila AO7 do preučevane PA 6,6 mikrofilamentne preje.

#### Vpliv egalizirnih sredstev na stopnjo izčrpanja

Iz slik 1 in 2 je razvidno, da se delovanje egalizirnih sredstev T1 in T2 pri barvanju PA 6,6 mikrofilamentne preje z barvilo AO7 med seboj razlikuje in da je bolj izrazito pri pH 4,7 kot pri pH 7,0. Iz primerjave grafov na sliki 1, dobljenih pri pH kopeli 4,7, lahko razberemo, da dodatek egalizirnega sredstva T2 pri vseh preučevanih temperaturah vpliva na zmanjšanje stopnje izčrpanja barvila v ravnotežju. Za razliko od sredstva T2 pa dodatek egalizirnega sredstva T1 v primeru, ko ga v barvalno kopel dodamo hkrati z barvilm, bistveno ne spremeni stopnje izčrpanja barvila. V primeru, ko je sredstvo T1 prisotno v kopeli pri predhodni obdelavi PA 6,6 vzorcev, pa celo vpliva na povečanje stopnje izčrpanja barvila v primerjavi s stopnjo izčrpanja, izmerjeno brez dodatka egalizirnega sredstva. Vzroke za različno delovanje sredstev T1 in T2 lahko razložimo le na splošno, saj ne poznamo natančne sestave obeh tržnih produktov. Egalizirno sredstvo T2, ki je mešanica anionskega in neionskega tenzida, lahko v barvalni kopeli deluje na dva načina. Medtem ko micele neionskega tenzida tvorijo asociate z barvilnimi kot tenzidnimi anioni, lahko prosti tenzidni anioni tekmujejo z barvilnimi anioni za kationska mesta na poliamidnih vlaknih. Egalizirno delovanje takšnega produkta je dvojno in temelji tako na asociaciji kot na tekmovanju. Za razliko od sredstva T2 pa je egalizirno sredstvo T1 neionski tenzid in je zato njegovo egalizirno delovanje omejeno le na tvorbo asociatov z barvilnimi anioni v barvalni kopeli. Učinkovitost tega sredstva je neposredno odvisna od stopnje asociacije in stabilnosti nastalega asociata, torej od privlačnih sil, ki delujejo med barvilm in sredstvom. Le-te pa so v veliki meri odvisne od strukture barvila. Znano je, da imajo različna barvila različno težnjo do tvorbe asociatov z istim egalizirnim sredstvom. Rezultati meritev, prikazani na sliki 1, kažejo na to, da med barvilm AO7 in sredstvom T1 delujejo šibke privlačne sile, ki imajo za posledico tvorbo nestabilnih asociatov v kopeli, s tem pa je egalizirno delovanje sredstva T1 manj učinkovito. Povečanje koncentracije adsorbiranega barvila AO7 v primeru, ko smo s sredstvom T1 predhodno obdelovali PA 6,6 vzorce, pa kaže celo na to, da se v tem primeru poveča konstanta ravnotežja med barvilm na vlaknih in v kopeli v primerjavi z barvanjem brez dodatka egalizirnega sredstva. Ker ne poznamo točne sestave in kemijske strukture sredstva T1, lahko na podlagi rezultatov le sklepamo, da je takšno delovanje sredstva T1

najverjetnejne posledica adsorpcije prostih molekul neionskega tenzida iz kopeli na PA 6,6 vzorce v fazi predhodne obdelave, ki vpliva na povečanje hitrosti barvanja in stopnje adsorbiranega barvila. Ta razloga je v skladu z rezultati, dobljenimi pri barvanju volne s kislimi barvili, po predhodnem impregniraju vlaken z različnimi neionskimi tenzidi [16].

V skladu s teoretičnimi razlagami o delovanju egalizirnih sredstev, ki naj bi upočasnila prehod barvila na vlakna ob hkratnem zmanjšanju koncentracije adsorbiranega barvila [9], lahko zaključimo, da je pri preučevanih pogojih barvanja egalizirno delovanje sredstva T2 bolj učinkovito kot egalizirno delovanje sredstva T1. Velika učinkovitost egalizirnega sredstva T2, ki vključuje različne ionske in neionske tenzide, je posledica hkratnega egalizirnega delovanja po različnih mehanizmih. Zato se takšna sredstva odlikujejo po širokem spektru uporabe.

### Vpliv temperature na stopnjo izčrpanja

Iz slik 1 in 2 se vidi, da se stopnja izčrpanja barvila v ravnotežu znižuje z naraščanjem temperature od 50 do 80 °C, ne glede na pH barvalne kopeli in uporabljeno egalizirno sredstvo. Pri temperaturi 80 °C je stopnja izčrpanja za več kot 15 % nižja kot pri 50 °C. Nižja stopnja izčrpanja pri višji temperaturi pomeni nižjo koncentracijo adsorbiranega barvila AO7 na PA 6,6 mikrofilamentni prej v ravnotežu. Konstanta ravnotežja barvila na substratu in v topilu je zato pri višji temperaturi nižja kot pri nižji temperaturi. To pomeni, da je adsorpcija barvila AO7 na PA 6,6 mikrofilamentno prej eksotermni proces, za katerega je značilna negativna sprememba standardne entalpije barvalnega sistema.

### Vpliv pH barvalne kopeli na stopnjo izčrpanja

Rezultati meritev so pokazali, da pH barvalne kopeli bistveno vpliva na stopnjo izčrpanja barvila AO7 pri barvanju PA 6,6 mikrofilamentne preje pri 60 °C. Iz slike 3 je razvidno, da je pri vseh preučevanih časih barvanja stopnja izčrpanja pri pH 4,7 več kot dvakrat večja kot pri pH 7,0 in da dodatek egalizirnega sredstva ne spremeni tega razmerja. Iz slike je tudi razvidno, da krivulje, ki podajo stopnje izčrpanja barvila pri pH 4,7, bolj strmo naraščajo in dosežejo maksimalno vrednost pri manjših časih barvanja kot krivulje izčrpanja, dobljene pri pH 7,0. Vzrok za zvečanje stopnje izčrpanja barvila pri nižjem pH mediju barvalne kopeli lahko pripisemo amfoterni naravi PA 6,6. Ker postaja naboj poliamidnega substrata vse bolj pozitiven z naraščanjem kislosti barvalne kopeli, ima znižanje pH kopeli od 7,0 na 4,7 za posledico povečanje elektrostat-

skega privlaka med anioni barvila AO7 in kationskimi funkcionalnimi skupinami poliamidnega substrata ter s tem povečanje adsorpcije barvila. Velika razlika v odstotkih izčrpanja barvila pri preučevanih pH je pokazatelj, da je adsorpcija barvila AO7 na PA 6,6 mikrofilamentno prej pogojena predvsem z elektrostatskimi privlačnimi silami barvilo – vlakno. To je v skladu s kemično strukturo barvila AO7, za katerega je značilno, da zaradi tvorbe močne intramolekulske vodikove vezi ne tvori intermolekulske vodikove vezi s kisikom amidne skupine v poliamidnem substratu; hkrati pa zaradi majhne, gibljive molekule, ki nima velike afinitete v nevtralnem pH mediju, pri adsorpciji barvila AO7 na PA 6,6 mikrofilamentno prej ne morejo igrati pomembne vloge kratkosežne privlačne van der Waalsove sile in hidrofobne interakcije. Rezultati raziskave so tudi pokazali, kako pomembna je pravilna izbira pH medija barvalne kopeli v odvisnosti od strukture in afinitete kislega barvila do poliamidnega substrata.

### Vpliv koncentracije barvila na stopnjo izčrpanja

Iz rezultatov meritev, prikazanih na sliki 4, je razvidno, da se z naraščanjem koncentracije barvila v kopeli stopnja izčrpanja v ravnotežu zmanjšuje pri obeh preučevanih pH medijih kopeli, in sicer krivulji bolj strmo padata pri nižjih koncentracijah barvila kot pri višjih. Iz primerjave oblik krivulj se tudi vidi, da je koncentracija nasičenja preučevanega poliamidnega substrata odvisna od pH medija barvalne kopeli in se pri pH 7,0 doseže pri nižji koncentraciji barvila kot pri pH 4,7. V primeru barvanja PA 6,6 mikrofilamentne preje je torej izbira optimalne koncentracije barvila za doseg želenega barvnega tona odvisna tudi od uporabljenega pH medija barvalne kopeli.

## 4.0 SKLEPI

Iz rezultatov raziskave lahko zaključimo, da ionska pripadnost egalizirnih sredstev T1 in T2 bistveno vpliva na stopnjo adsorpcije barvila AO7 na PA 6,6 mikrofilamentno prej in da je učinkovitost preučevanih egalizirnih sredstev bolj izražena pri pH 4,7, kot pri pH 7,0. Pri preučevanih pogojih je egalizirno sredstvo T2 (mešanica anionskega in neionskega tenzida) bolj učinkovito od egalizirnega sredstva T1 (neionski tenzid), saj njegovo egalizirno delovanje temelji tako na asociaciji barvilo – sredstvo kot tudi na tekmovanju med barvilm in sredstvom za ionska mesta na tekstilnem substratu. Stopnja izčrpanja barvila AO7 močno naraste z znižanjem pH vrednosti barvalne kopeli, znižuje pa se z naraščanjem temperature barvanja in koncentracije barvila na maso poliamidnega substrata. Na podlagi raziskave lahko zaključimo, da je kakovost

obarvanja preučevane PA 6,6 mikrofilamentne preje s kislom barvijo AO7 odvisna od različnih dejavnikov in da je za egalno obarvanje izrednega pomena pravilna izbira egalizirnega sredstva in pogojev barvanja.

#### ZAHVALA

Zahvaljujemo se podjetju Dr. Th. Böhm KG Chem. Fabrik GmbH & Co., Geretsried, za podarjeni egalizirni sredstvi Teban 935 (v tekstu označen kot T1) in Teban ES (v tekstu označen kot T2).

#### Viri:

- [1] *The theory of coloration of textiles*. 2nd edition. Edited by A. Johnson. Bradford : Society of Dyers and Colourists, 1989, p. 551.
- [2] *The theory of coloration of textiles*. Edited by CL. Bird and WS. Boston. Bradford : Dyers Company Publications Trust, 1975, p. 427.
- [3] GINNS, P. in SILKSTONE, K. Chapter 4 : Dyeing of nylon and polyurethane fibres. V *The dyeing of synthetic - polymer and acetate fibres*. Edited by DM. Nunn. Bradford : Dyers Company Publications Trust, 1979, p. 243-359.
- [4] STEVENS, CB. Chapter 1: I. Dye classes: General structure and properties in relation to use. V *The dyeing of synthetic - polymer and acetate fibres*. Edited by DM. Nunn. England; West Yorkshire : Dyers company publications trust, 1979, p. 1-53.
- [5] WALKER, F. Chapter 6 : Dyes for polyamide fibres. V *The chemistry and application of dyes*. Edited by DR. Waring and G. Hallas. New York; London: Plenum press, 1990, p. 203-237.
- [6] PARTON, K. Dyeing nylon microfiber. *International Dyer*, 1996, June, p. 14-21.
- [7] ASPLAND, JR. A series on dyeing : Chapter 11/ Part 1: Anionic dyes and their application to ionic fibers : Dyeing nylon with acid dyes. *Textile Chemist and Colorist*, 1993, vol. 25, no. 4, p. 19-23.
- [8] HOFFMANN, F., WOYDT, M., HETJANS, JH. in HENNEMANN, J. Controlling pH in polyamide dyeing. *International Dyer*, 2000, June, p. 34-38.
- [9] BALDWINSON, TM. Chapter 10 : Clasification of dyeing and printing auxiliaries by function. V *Colorants and auxiliaries : Organic chemistry and application properties. Vol. 2 : Auxiliaries*. Edited by J. Shore. Bradford : Society of Dyers and Colourists, 1990, p. 398-470.
- [10] SIMONČIČ, B. in ŠPAN, J. A study of dye-surfactant interactions. Part 1: Effect of chemical structure of acid dyes and surfactants on the complex formation. *Dyes and Pigments*, 1998, vol. 36, no. 1, p. 1-14.
- [11] SIMONČIČ, B. in KOVAČ, F. A study of dye-surfactant interactions. Part 2: The effect of purity of a commercial cationic azo dye on dye-surfactant complex formation. *Dyes and Pigments*, 1999, vol. 40, no. 1, p. 1-9.
- [12] SIMONČIČ, B. in KOVAČ, K. Pomen interakcij barvilo-tenzid pri uporabi ionskih tenzidov kot egalizirnih sredstev. *Tekstilec*, 1999, let. 42, št. 5/6, str. 164-169.
- [13] SIMONČIČ, B. in ŠPAN, J. A study of dye-surfactant interactions. Part 3: Thermodynamics of the association of C.I. Acid Orange 7 and cetylpyridinium chloride in aqueous solutions. *Dyes and Pigments*, 2000, vol. 46, no. 1, p. 1-8.
- [14] SIMONČIČ, B., ŠPAN, J. in VESNAVER, G. A study of the self-association of simple azo dyes using the potentiometric method. *Dyes and Pigments*, 1994, vol. 26, no. 4, p. 257-276.
- [15] ZAVIRŠEK, N. Vpliv mokre obdelave na lastnosti PA 6 klasične in 6,6 mikrofilamentne preje : diplomsko seminarško delo. Ljubljana, 2000.
- [16] RIVA, A., CEGARRA, J. in PRIETO, R. Sorption of nonionic products by wool and its influence on dyeing with acid dyes. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1996, vol. 112, April, p. 114-116.

Prispelo/Received: 09-2000; sprejeto/accepted: 11-2000