

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

mag. **Mateja Kert**, univ. dipl. inž.

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

Vpliv strukture in sestave površinsko aktivnih snovi na interakcije barvilo – tekstilni substrat

Raziskava vključuje preučevanje vpliva strukture in sestave površinsko aktivnih snovi (tenzidov) na interakcije barvilo – tekstilni substrat. Uporabljeni so anionsko barvilo C.I. Acid Red 88 (AR88), kationski tenzid dodecytrimethylammonijev bromid (DTA), anionski tenzid natrijev dodecilsulfat (SDS), neionski tenzid Triton X-100 (TX100) in kationski tekstilni substrat poliamid 6,6 (PA 6,6). Barvanje PA 6,6 z 1 in 2 % AR88 na maso tektilnega substrata brez in v prisotnosti tenzidov je izvedeno do ravnotežja pri pH 4 pri štirih različnih temperaturah barvanja 50, 60, 70 in 80 °C v aparatu Launder-Ometer. Koncentracija barvila AR88 v izčrpanih barvalnih kopelih je določena spektrofotometrično. Iz njenih vrednosti je izračunana stopnja izčrpanja barvila, ki predstavlja merilo za jakost interakcij barvilo – substrat. Iz rezultatov raziskave je razvidno, da interakcije barvilo – tenzid in tenzid – substrat neposredno vplivajo na interakcije barvilo – substrat. Nastanek kompleksov barvilo – tenzid v barvalni kopeli kot tudi adsorpcija tenzida na PA 6,6, ki poteka istočasno z adsorpcijo barvila, znižata stopnjo izčrpanja AR88. Zmanjšanje stabilnosti kompleksov barvilo – tenzid z zvišanjem temperature ima za posledico zvečanje stopnje adsorpcije AR88 na PA 6,6. V mešanici tenzidov je koncentracija adsorbirane barvila AR88 odvisna od ionske aktivnosti in koncentracije uporabljenih tenzidov.

Ključne besede: anionsko barvilo, mešanice tenzidov, interakcije, barvanje PA 6,6, stopnja izčrpanja barvila, spektrofotometrija.

Influence of the Surface Active Agent Structure and Composition on Dye-Textile Substrate Interactions

The research work includes the investigation of the influence of surface active agent (surfactant) structure and composition on dye-textile substrate interactions. Anionic dye C.I. Acid Red 88 (AR88), cationic surfactant dodecytrimethylammonium bromide (DTA), anionic surfactant sodium dodecylsulphate (SDS), non-ionic surfactant Triton X-100 (TX100), and cationic substrate polyamide 6.6 (PA 6.6) are included in the research. Dyeing of PA 6.6 with 1 % and 2 % o.w.f. AR88 both in the presence and in the absence of surfactants is performed in the apparatus Launder-Ometer at pH value of 4 and at temperatures of 50, 60, 70 and 80 °C until the equilibrium is reached. The concentration of the dye AR88 in exhausted solutions is determined by spectrophotometry. The degree of exhaustion which is calculated from the concentration data represents the measure for the dye-substrate interaction strength. It is evident from the results that dye-surfactant and surfactant-substrate interactions directly influence dye-substrate interactions. The dye-surfactant complex formation in the dye bath as well as the surfactant-substrate interactions which occur at the same time as dye-substrate interactions decrease the degree of AR88 exhaustion. Since the stability of dye-surfactant complexes decreases with increasing temperature, the adsorption of AR88 to PA 6,6 increases. In surfactant mixtures the concentration of the adsorbed dye AR88 is directly influenced by the ionic activity and the concentration of the surfactants used.

Keywords: anionic dye, surfactant mixtures, interactions, dyeing of PA 6,6, degree of exhaustion, spectrophotometry.

1.0 UVOD

Za kakovostno izvedbo barvalnih procesov je poleg pravilne izbire tekstilnih substratov, barvil in pogojev barvanja izrednega pomena tudi uporaba ustreznih tekstilnih pomožnih sredstev. Med slednje uvrščamo površinsko aktivne snovi (tenzide), ki se pri barvanju uporabljajo kot omakalna, egalizirna, dispergirna in solubilizirna sredstva [1, 2]. Medmolekulske interakcije, ki potečejo v barvalni kopeli v prisotnosti tenzidov, neposredno vplivajo na enakomerno omočljivost tekstilnega substrata, hitrost in stopnjo adsorpcije barvila na tekstilni substrat ter egalnost njegovegaobarvanja.

Zaradi pomembnosti poznавanja interakcij, ki jih povzročijo tenzidi v vodnih raztopinah barvil, je bilo v preteklih letih veliko raziskav usmerjenih v preučevanje termodinamike in kinetike interakcij med barvili in tenzidi različnih ionskih aktivnosti. Kot najpogosteje uporabljene metode preučevanja interakcij v raztopinah so navedene spektrofotometrija, merjenje površinske napetosti, potenciometrija in konduktometrija. Iz rezultatov raziskav je razvidno, da je tvorba kompleksov med barvilm in tenzidom odvisna predvsem od njune ionske aktivnosti, hidrofilno-hidrofobnega razmerja v strukturi barvila kot tenzida, od njune koncentracije, temperature in dodatka elektrolita [3 - 11]. Medtem ko v razredčenih raztopinah tenzida pri koncentracijah, nižjih od c.m.c., ni privlačnih interakcij med enako nabitimi ioni barvila in tenzida, nasproti nabiti ioni tvorijo bolj ali manj stabilne komplekse. Pri koncentracijah tenzida, višjih od c.m.c., se na ionske in neionske micerle vežejo tako ioni kot tudi molekule barvila. Za nastanek kompleksa med barvilm in tenzidom so pomembne dolgošežne elektrostatske privlačne sile ter kratkosežne hidrofobne, »charge transfer« in disperzne sile, ki delujejo vzajemno.

Barvalna kopel, ki poleg barvila in tenzida vključuje tudi tekstilni substrat, predstavlja kompleksen sistem, v katerem istočasno obstajajo različne medmolekulske interakcije, kot so interakcije barvilo-tenzid, barvilo-substrat in tenzid-substrat. Le-te so neposredno odvisne od strukture barvila, substrata in prisotnega tenzida. Medtem ko so neionski tenzidi substantivni do barvila in z njim tvorijo komplekse v kopeli, so ionski tenzidi substantivni ali do barvila ali do substrata [1, 2]. V prvem primeru tvorijo komplekse z barvilm, v drugem pa tekmujejo z barvilm za prosta vezalna mesta na tekstilnem substratu. Jakost medmolekulskih interakcij v barvalni kopeli neposredno vpliva na stopnjo adsorpcije barvila na tekstilni substrat. Ker je jakost teh interakcij odvisna od različnih dejavnikov, kot so struktura in sestava tenzidov, koncentracija tenzida in barvila ter temperatura, smo v raziskavi žeeli preučiti, kako le-te vplivajo na stopnjo adsorpcije barvila. Posebno pozornost smo posvetili barvalnim sistemom, v katerih smo uporabili mešanico dveh tenzidov, in sicer ionskega in neionskega.

2.0 EKSPERIMENTALNI DEL

2.1 Barvilo in tenzidi

Pri eksperimentalnem delu smo uporabili anionsko kislo mono-azo barvilo C.I. Acid Red 88 (C.I. 15620), (AR88), kationski tenzid dodeciltrimetilamonijev bromid (DTA), anionski tenzid natrijev dodecilsulfat (SDS) in neionski tenzid Triton X -100 (TX100). Tako barvilo kot tenzidi so proizvodi Aldrich – Chemical Co. Barvilo AR88, ki je vključevalo 75 % komponente barvila, smo očistili s prekrstalizacijo iz mešanice topil N,N'-dimetilformamid in aceton. Tenzidov DTA in SDS, ki so vključevali 98 % čiste snovi, in koncentriranega tenzida TX100, naknadno nismo čistili. Raztopine barvila in tenzidov smo pripravili v enkrat destilirani vodi s tehtanjem in jih podali v molalnih koncentracijah, *m*.

2.2 Tekstilni substrat

Za barvanje smo uporabili kationski tekstilni substrat, in sicer pletenino iz poliamidne (PA) 6,6 mikrofilamentne preje dolžinske mase 82 dtex, sestavljene iz 68 filamentov. Tako mikrofilamentno prejo kot pletenino so izdelali v tovarni Yulon d. d., Ljubljana.

Koncentraciji amino in karboksilnih skupin v PA 6,6, ki so jih s potenciometrično metodo določili v tovarni Yulon, znašata:

- koncentracija amino skupin je 0,043 mol/kg suhega vlakna,
- koncentracija karboksilnih skupin je 0,083 mol/kg suhega vlakna.

PA 6,6 pletenino smo pred barvanjem oprali. Za pranje smo uporabili visoko koncentrirano neionsko pralno sredstvo na podlagi polietilenglikolnih tenzidov. Pralno kopel smo pripravili po recepturi, ki jo priporoča proizvajalec pralnega sredstva. Pranje je potekalo v kopelnem razmerju 1 : 20, ob dodatku 1 g/l pralnega sredstva, pri temperaturi 50 °C v nevtralni kopeli 30 minut. Po pranju smo pletenino intenzivno spirali s toplo in hladno vodo. Sledilo je zračno sušenje v nevpetem stanju na ravni podlagi.

2.3 Postopek barvanja

Barvanje PA 6,6 vzorcev (masa klimatiziranega vzorca je znašala 2,0 g) z barvilm AR88 brez in v prisotnosti preučevanih tenzidov smo izvedli po izčrpальнem postopku v aparatu Launder-Ometer. Koncentraciji barvila AR88 sta znašali 1,0 in 2,0 % barvila na maso tekstilnega substrata (% m.s.). Medtem ko smo pri ionskih tenzidi DTA in SDS izbrali koncentraciji, *m_T*, $1,0 \cdot 10^{-4}$ in $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/kg, ki sta bili nižji od kritične koncen-

tracije tvorbe micel (c.m.c.), je bila koncentracija m_N , neionskega tenzida TX100 višja od c.m.c. in je znašala $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/kg. V mešanicah tenzidov DTA-TX100 in SDS-TX100 smo uporabili enake koncentracije kot v njihovih enokomponentnih raztopinah. Barvanje smo izvedli v kopelnem razmerju 1 : 150 pri pH 4 pri štirih različnih temperaturah, in sicer 50, 60, 70 in 80 °C, 360 min do vzpostavitev ravnotežja med barvilo na tekstilnem substratu in v barvalni kopeli. Vsa barvanja so potekala tako, da smo vzorce PA 6,6 pletenine najprej 15 minut obdelovali v pufrni raztopini, nato v raztopino dodali ustrezeno količino barvila in tenzida ter nadaljevali z barvanjem pri stalni temperaturi v predpisanim času. Barvanja smo opravili v dveh ponovitvah. Po končanem barvanju smo izčrpale barvalne kopeli odlili, jih ohladili in pripravili za spektrofotometrične meritve.

2.4 Spektrofotometrične meritve

Spektrofotometrične meritve izčrpanih barvalnih koperi smo opravili na spektrofotometru Cary UV-VIS proizvajalca Varian. Meritve so potekale pri sobni temperaturi v kiveti širine 1 cm in območju valovnih dolžin od 360 do 750 nm. Pri valovni dolžini absorpcijskega maksimuma, λ_{max} , raztopine smo odčitali vrednost absorbance, A, ter iz prej pripravljenih umeritvenih krivulj odčitali ustrezone koncentracije barvila. Če je A pri λ_{max} presegla vrednost 0,8, smo raztopine ustrezeno razredčili s pufrom tako, da so izmerjene vrednosti A ležale na umeritveni krivulji v koncentracijskem območju, v katerem je veljal Lambert-Beerov zakon. Pri izračunu koncentracije barvila v izčrpanih barvalnih koperih smo upoštevali faktor razredčenja.

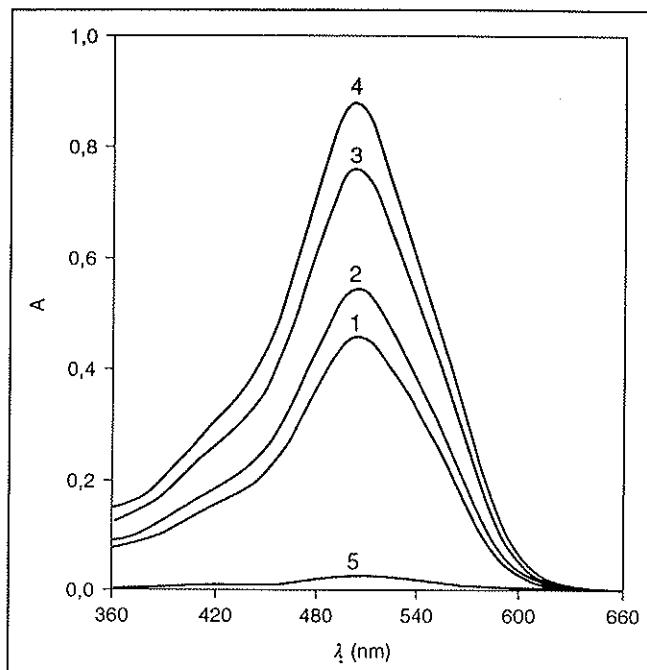
Stopnjo izčrpanja barvila, Izč, smo izračunali po enačbi:

$$Izč = \frac{m_{B,T(0)} - m_{B,T(\infty)}}{m_{B,T(0)}} \cdot 100 (\%) \quad (1)$$

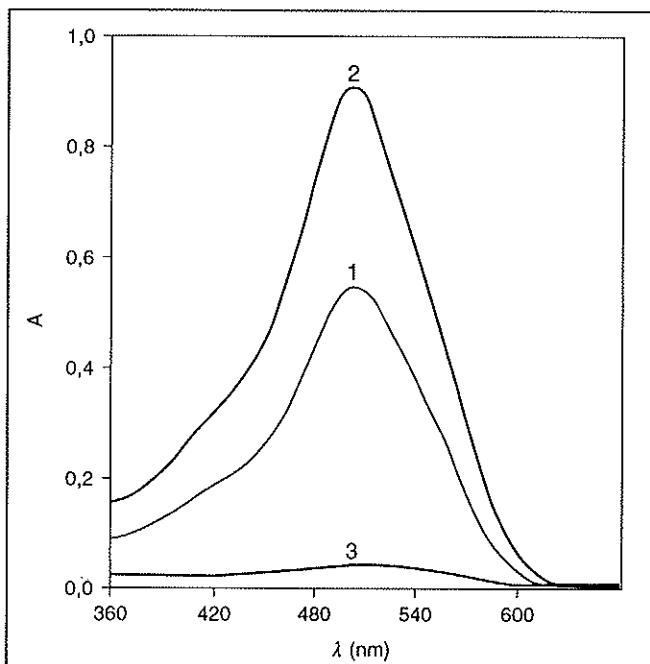
kjer je $m_{B,T(0)}$ koncentracija barvila v barvalni kopeli na začetku barvanja in $m_{B,T(\infty)}$ koncentracija barvila v izčrpani barvalni kopeli v ravnotežju.

3.0 REZULTATI MERITEV IN RAZPRAVA

Na slikah od 1 do 3 so prikazani absorpcijski spektri nekaterih izčrpanih barvalnih koperi, v preglednicah 1 in 2 pa zbrane stopnje izčrpanja barvila pri različnih pogojih barvanja PA 6,6 z AR88. Absorpcijski spektri ter podatki o koncentracijah barvila v barvalnih koperih na začetku in koncu barvanja so podrobno prikazani v literaturnem viru 12.

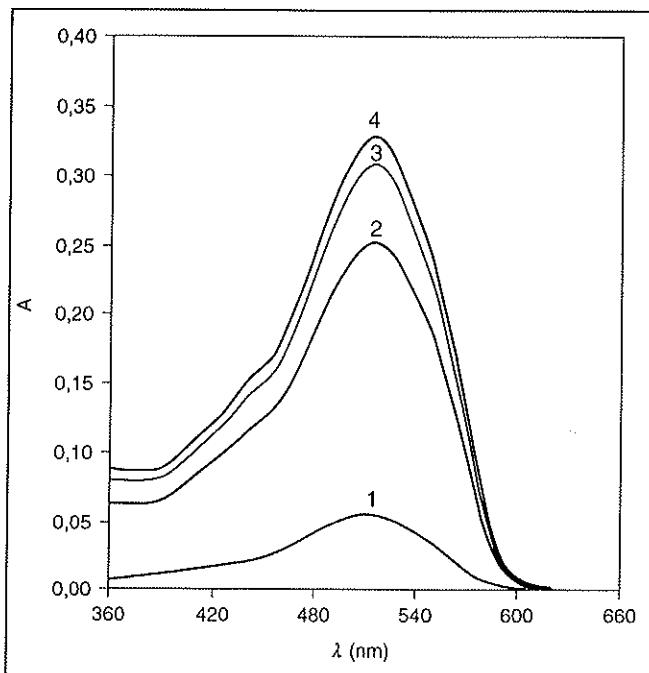


Slika 1: Absorpcijski spektri izčrpanih barvalnih koperi pri barvanju PA 6,6 substrata z barvilo AR88 brez dodatka tenzida pri različnih temperaturah barvanja.
2 % m.s. AR88: (1) 50 °C, (2) 60 °C, (3) 70 °C, (4) 80 °C;
1 % m.s. AR88: (5) 60 °C.



Slika 2: Absorpcijski spektri izčrpanih barvalnih koperi pri barvanju PA 6,6 substrata z 2 % m.s. barvila AR88 brez in ob dodatku tenzidov SDS in DTA pri temperaturi 60 °C.
(1) brez tenzida, (2) $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/kg SDS,
(3) $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/kg DTA.

Iz slike 1 je razvidno, da je λ_{max} barvila AR88 pri 506 nm. Medtem ko se valovna dolžina absorpcijskega maksimuma ne spremeni v prisotnosti tenzida SDS (slika 2), pa v raztopini tenzida TX100 kot tudi v me-



Slika 3: Absorpcijski spektri izčrpanih barvalnih kopeli pri barvanju PA 6,6 substrata z 2 % m.s. barvila AR88 v raztopini tenzida TX100 in mešanicah tenzidov TX100 in DTA ter TX100 in DTA pri temperaturi 60 °C. Faktor razredčenja raztopin je 11.

(1) brez tenzida, (2) $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/kg TX100,
 (3) $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/kg TX100 in $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/kg SDS,
 (4) $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/kg TX100 in $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/kg DTA.

šanicah tenzidov TX100 in SDS ter TX100 in DTA zaledimo batokromni premik absorpcijskega maksima k valovni dolžini 515 nm (slika 3). Ker so v izčrpanih barvalnih kopelih, ki so vključevale barvilo AR88 in tenzid DTA, nastali težko topni kompleksi, ki so se izoborili, iz spektrofotometričnih meritev (slika 2) nismo mogli določiti koncentracij barvila v teh kopelih.

Iz primerjave rezultatov, prikazanih v preglednicah 1 in 2, lahko ugotovimo, da so pri barvanju PA 6,6 koncentracije izčrpanih kopeli ter s tem stopnje izčrpanja

Preglednica 2: Stopnja izčrpanja barvila, Izč, pri barvanju PA 6,6 substrata z 1 % m.s. barvila AR88 brez in v prisotnosti tenzidov pri temperaturi 60 °C.

Ionski tenzid	Neionski tenzid	m_T (mol/kg)	m_N (mol/kg)	Izč (%)
– a)	–	–	–	99,21
SDS	–	$1,0 \cdot 10^{-4}$	–	98,76
SDS	–	$1,0 \cdot 10^{-3}$	–	75,43
–	TX100	–	$1,0 \cdot 10^{-2}$	85,44
DTA	TX100	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	68,52
DTA	TX100	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	35,11
SDS	TX100	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	69,97
SDS	TX100	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	55,04

a) Tenzid ni dodan v barvalno kopel.

barvila AR88 odvisne od začetne koncentracije barvila AR88 v kopeli, strukture, sestave in koncentracije dodanega tenzida ter temperature barvanja. V vseh preučevanih barvalnih sistemih je stopnja izčrpanja 2 % m.s. barvila nižja v primerjavi z 1 % m.s. barvilom. V primeru, ko smo barvanje izvedli brez dodatka tenzida, se stopnja izčrpanja barvila v ravnotežu zmanjšuje z naraščajočo temperaturo barvanja (slika 4). To potrujuje, da je barvanje PA 6,6 z barvilm AR88 eksotermni proces, pri katerem se konstanta ravnotežja med adsorbiranim barvilm in barvilm v barvalni kopeli znižuje z naraščajočo temperaturo [13].

Iz primerjave rezultatov barvanja PA 6,6 z barvilm AR88 ob dodatku tenzidov različnih struktur in koncentracij je razvidno, da je stopnja izčrpanja barvila odvisna od mehanizma delovanja tenzida oziroma jakosti medmolekulskih interakcij v kopeli.

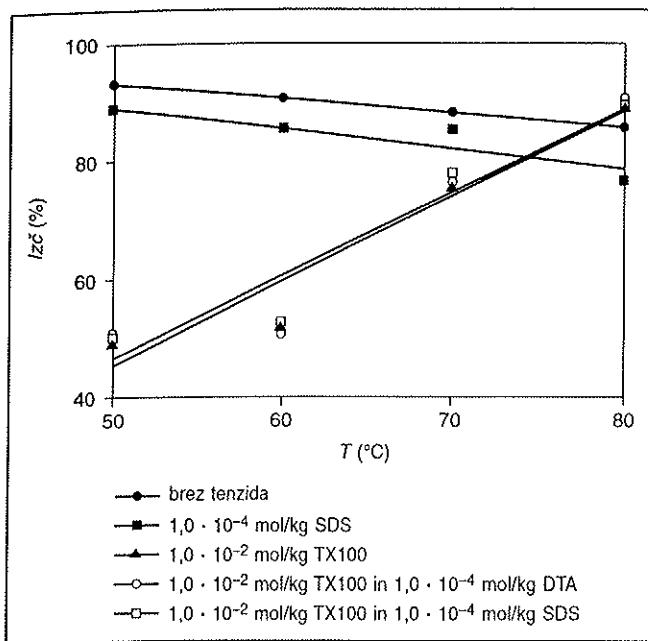
V kopelih, kjer je ob barvili AR88 prisoten tenzid SDS, je stopnja izčrpanja barvila pri vseh preučevanih temperaturah barvanja nižja kot v primeru, če je barvanje izvedeno brez dodatka tenzida SDS (slika 4). Stopnja izčrpanja barvila se zniža z zvišanjem koncentracije tenzida SDS, prav tako pa se le-ta zmanjšuje z

Preglednica 1: Stopnja izčrpanja barvila, Izč, pri barvanju PA 6,6 substrata z 2 % m.s. barvila AR88 brez in v prisotnosti tenzidov pri različnih temperaturah barvanja.

Ionski tenzid	Neionski tenzid	m_T (mol/kg)	m_N (mol/kg)	Izč (%)			
				50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
– a)	–	–	–	93,04	91,02	87,58	85,79
SDS	–	$1,0 \cdot 10^{-4}$	–	87,71	85,59	85,18	76,68
SDS	–	$1,0 \cdot 10^{-3}$	–	68,22	65,70	/ b)	/
–	TX100	–	$1,0 \cdot 10^{-2}$	49,37	52,01	75,51	89,42
DTA	TX100	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	50,67	50,71	75,92	90,25
DTA	TX100	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	23,19	22,08	34,22	69,76
SDS	TX100	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	50,61	52,41	77,98	89,02
SDS	TX100	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	42,22	41,97	42,54	67,21

a) Tenzid ni dodan v barvalno kopel.

b) Barvanje ni bilo izvedeno.



Slika 4: Stopnja izčrpanja, Izč, 2 % m.s. barvila AR88 pri barvanju PA 6,6 substrata brez in v prisotnosti tenzidov SDS, TX100 in mešanic TX100 in DTA ter TX100 in SDS pri različnih temperaturah barvanja.

naraščajočo temperaturo. Dobljene rezultate lahko razložimo na naslednji način. Anionski tenzid SDS je v raztopini anionskega barvila AR88 substantiven do kationskega substrata PA 6,6. Zaradi elektrostatskega odboja ne tvori kompleksov z enako nabitimi ioni barvila, temveč z njimi tekmuje za prosta vezalna mesta na tekstilnem substratu. Adsorpcijo barvila AR88 in tenzida SDS na PA 6,6 lahko ponazorimo z naslednjima ravnotežnima reakcijama:



kjer sta B^- in T^- prosta aniona barvila AR88 in tenzida SDS v kopeli, S^+ vezalno mesto substrata, BS in TS pa predstavljata adsorbirana iona barvila in tenzida na PA 6,6 substrat. Ker potekata adsorpciji barvila AR88 in tenzida SDS istočasno, vezanje tenzida na tekstilni substrat vpliva na znižanje koncentracije adsorbiranega barvila v ravnotežu. To se odraža tudi v zniževanju stopnje izčrpanja barvila AR88 z zviševanjem koncentracije SDS v barvalni kopeli. Zniževanje stopnje izčrpanja barvila z naraščajočo temperaturo v prisotnosti SDS je v skladu z eksotermino naravo barvalnega procesa.

Za razliko od teh rezultatov pa v primeru barvanja PA 6,6 z barvilom AR88 ob dodatku neionskega tenzida TX100 stopnja izčrpanja barvila narašča z naraščajočo temperaturo. To pomeni, da se pri višji temperaturi adsorbira več barvila na PA 6,6 substrat kot pri nižji temperaturi. Iz preglednice 1 in slike 4 je tudi razvidno, da je stopnja izčrpanja barvila AR88 ob dodatku tenzida TX100 pri temperaturah 50, 60 in 70 °C nižja

kot v primeru, če TX100 v kopeli ni prisoten, pri 80 °C pa celo višja. Na podlagi teh rezultatov lahko sklepamo, da neionski tenzid TX100 (M), ki je substantiven do anionskega barvila AR88, tvori z barvilm komoplekse, MB^- :



kar vpliva na znižanje stopnje adsorpcije AR88 na PA 6,6 pri nižjih temperaturah barvanja. Privlačne sile med tenzidom in barvilm namreč delujejo kot protiutež privlačnim silam med barvilm in substratom, kar ovira adsorpcijo barvila. Ker se stopnja izčrpanja barvila AR88 zvišuje z naraščajočo temperaturo, to pomeni, da se stabilnost kompleksov AR88-TX100 zmanjšuje z naraščajočo temperaturo. Le-ti pri višji temperaturi razpadajo, iz njih se sprostijo ioni barvila AR88, ki lahko prehajajo na PA 6,6 substrat (ravnotežna reakcija 2). Visoka stopnja izčrpanja barvila pri temperaturi 80 °C je sicer nekoliko presenetljiva, ni pa izjema. Podobne rezultate smo dobili pri barvanju poliamidnega substrata z barvilm Acid Orange 7 v prisotnosti tržnega proizvoda neionskega tenzida [14], zasledili pa smo jih tudi v literaturnih virih v raziskavah barvalnih procesov, kjer so kationske substrate barvali z anionskimi barvili v prisotnosti nizkih koncentracij neionskih tenzidov [15, 16]. Ker pa v raziskavi nismo preučevali vpliva koncentracije neionskega tenzida TX100 na interakcije barvilo – tenzid in tenzid – substrat, iz dobljenih rezultatov ne moremo sklepati o vzrokih za tako visoko stopnjo izčrpanja barvila pri tej temperaturi.

Stopnja izčrpanja barvila v kopelih, ki vključujejo mešanici tenzidov TX100 in DTA ali TX100 in SDS, je neposredno odvisna od koncentracije in ionske aktivnosti tenzidov v mešanici. V primeru mešanice tenzidov TX100 in DTA (T^+) sta oba tenzida substantivna do anionskega barvila AR88, kar vodi do tvorbe kompleksov barvilo – tenzid in tenzid – tenzid različnih stabilnosti:



V mešanici tenzidov TX100 in SDS je slednji substantiven do kationskega substrata, zato v tem primeru hkrati potekajo asociacija tenzida TX100 z barvilm (ravnotežna reakcija 4), adsorpcija tenzida SDS na tekstilni substrat (ravnotežna reakcija 3) in asociacija med tenzidoma SDS in TX100. Vse predstavljene ravnotežne reakcije pa neposredno vplivajo na stopnjo adsorpcije barvila. Z dodatkom tenzida TX100 v raztopino barvila AR88 in tenzida DTA se v veliki meri poveča tudi topnost kompleksa AR88-DTA (prikazano z ravnotežno reakcijo 7), kar ima za posledico zbistritev barvalne kopeli.

Iz primerjave rezultatov v preglednici 1 je razvidno, da prisotnost nizkih koncentracij tenzidov DTA in SDS v mešanici bistveno ne vpliva na spremembo stopnje izčrpanja barvila AR88 v primerjavi z barvalno kopeljo, ki vključuje le tenzid TX100 enake koncentracije (slika 4). Tudi v teh primerih se stopnja izčrpanja barvila povečuje z naraščajočo temperaturo in pri 80 °C preseže stopnjo izčrpanja barvila v kopeli, kjer tenzid ni prisoten. Stopnja izčrpanja barvila se zmanjša s povečanjem koncentracije DTA ali SDS v mešanici.

Iz slike 4 je tudi razvidno, da dodatek tenzida TX100 v raztopino barvila AR88 in tenzida SDS bistveno vpliva na temperaturno odvisnost stopnje izčrpanja barvila AR88 v primerjavi s kopeljo, ki vključuje le tenzid SDS. Ti rezultati, ki so najverjetneje posledica interakcij med ioni tenzida SDS in micelami tenzida TX100, so v skladu z literurnimi podatki, iz katerih je razvidno, da lahko pri uporabi anionskega tenzida z veliko ionsko močjo, ki na substratu blokira vezalna mesta in s tem onemogoči adsorpcijo barvila, z dodatkom neionskega tenzida spremenimo hidrofilno-hidrofobno razmerje tenzida tako, da postanejo njegove egalizirne lastnosti optimalne [2].

Iz primerjave barvalnih sistemov je tudi razvidno, da je najnižja stopnja izčrpanja barvila dosežena v mešanici $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/kg tenzida TX100 in $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/kg tenzida DTA pri temperaturah 50 in 60 °C. Stopnja izčrpanja barvila je za 20 % nižja kot v mešanici TX100 in SDS enakih koncentracij. Pri temperaturi 80 °C sta stopnji izčrpanja barvila v mešanicah TX100 in DTA ter TX100 in SDS približno enaki. Iz takšnih rezultatov lahko zaključimo, da tvorba kompleksov barvilo – tenzid pomembno vpliva na znižanje stopnje adsorpcije barvila AR88 na PA 6,6 substrat pri nižjih temperaturah barvanja. Pri višjih temperaturah, kjer se stabilnost kompleksov zniža, pa asociacija in tekmovanje med

barvilom in tenzidom podobno vplivata na koncentracijo adsorbiranega barvila AR88 na PA 6,6 (slika 5).

3.0 ZAKLJUČKI

Ugotovili smo, da je stopnja izčrpanja barvila AR88 pri barvanju z 2 % m.s. barvila nižja od stopnje izčrpanja pri barvanju z 1 % m.s. barvila. Zaradi eksotermne narave procesa barvanja količina adsorbiranega barvila pada z naraščajočo temperaturo.

V kopelih, ki poleg 2 % barvila AR88 vsebujejo tudi kationski tenzid DTA, se tvorijo težko topni kompleksi, zato v teh primerih stopnje izčrpanja barvila AR88 ne moremo določiti.

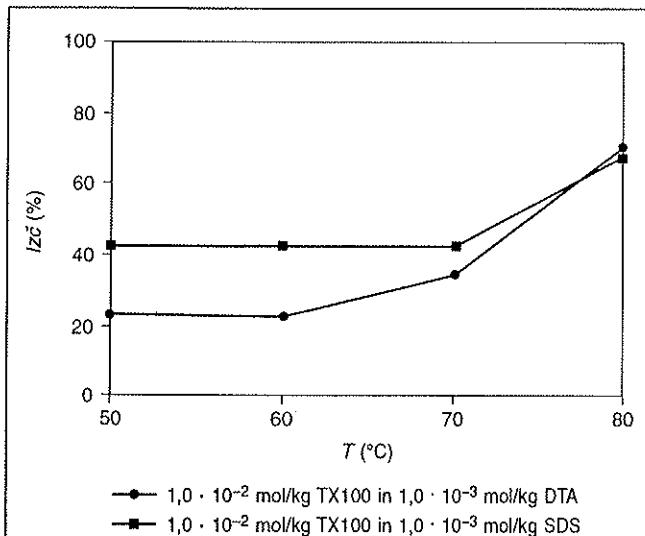
Adsorpcija tenzida SDS na substrat, ki poteka istočasno kot adsorpcija barvila AR88, zniža stopnjo izčrpanja barvila.

Tvorba kompleksov med barvilmom AR88 in tenzidom TX100 v barvalni kopeli vpliva na znižanje stopnje izčrpanja barvila AR88 v primerjavi s kopeljo, v kateri le-ta ni prisoten. Zaradi zmanjševanja stabilnosti kompleksov AR88-TX100 z naraščajočo temperaturo se delež adsorbiranega barvila poveča.

V mešanicah tenzidov TX100 in DTA ter TX100 in SDS se stopnja izčrpanja barvila AR88 znižuje z naraščajočo koncentracijo ionskega tenzida v mešanici, hkrati pa narašča s temperaturo barvanja. Tudi v teh barvalnih sistemih tvorba kompleksov barvilo – tenzid v večji meri zmanjša izčrpanje barvila pri nižjih temperaturah barvanja, pri višjih temperaturah pa interakcije barvilo – tenzid in tenzid – substrat podobno vplivajo na stopnjo adsorpcije barvila AR88 na PA 6,6.

Viri

- [1] DATYNER, A. *Surfactants in textile processing*. New York : Marcel Dekker, Inc., 1983, 212 str. Surfactant science series, volume 14.
- [2] BALDWINSON, TM. *Classification of dyeing and printing auxiliaries by function*. V *Colorants and auxilaries : Organic chemistry and application properties, Volume 2 – Auxilaries*. Edited by J. Shore. Manchester : Society of Dyers and Colourists, 1990, p. 398–469.
- [3] BRAČKO, S. in ŠPAN, J. Anionic dye-cationic surfactant interactions in water-ethanol mixed solvent. *Dyes and Pigments*, 2001, vol. 50, no. 1, p. 77–84.
- [4] BHATTACHARYA, SC., DAS, H. in MOULIK, SP. Visible and fluorescence spectral studies on the interaction of safranine T with surfactant micelles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 1993, vol. 74, no. 2-3, p. 239–245.
- [5] DUTTA, RK. in BHAT, SN. Dye-surfactant interaction in submicellar concentration range. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1992, vol. 65, no. 4, p. 1089–1095.



Slika 5: Stopnja izčrpanja, Izč, 2 % m.s. barvila AR88 pri barvanju PA 6,6 substrata v mešanicah TX100 in DTA ter TX100 in SDS pri različnih temperaturah barvanja.

- [6] FORTE TAVČER, P. in ŠPAN, J. Dye-surfactant interactions studied using Job's method. *Textile Research Journal*, 1999, vol. 69, no. 4, p. 278–284.
- [7] 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.
- [8] SIMONČIČ, B. in KERT, M. A study of anionic dye-cationic surfactant interactions in mixtures of cationic and nonionic surfactants. *Dyes and Pigments*, 2002, vol. 54, no. 3, p. 221–237.
- [9] YAMAMOTO, K. Interaction between sulphonephthalein dyes and quaternary ammonium ions in aqueous solution. *Analytical Science*, 1992, vol. 8, no. 3, p. 299–305.
- [10] NEUMANN, MG. in GEHLEN, MH. The interaction of cationic dyes with anionic surfactants in the premicellar region. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1990, vol. 135, no. 1, p. 209–217.
- [11] NOWICKA, G. in NOWICKI, W. Interaction of rhodamine dye with anionic surfactants. *Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique*, 1994, vol. 91, no. 2, p. 247–257.
- [12] KERT, M. *Vpliv strukture površinsko aktivnih snovi na interakcije barvilo-površinsko aktivna snov in barvilo-vlakno : magistrsko delo*. Ljubljana, 2002, str. 47–60.
- [13] SUMNER HH. *Thermodynamics of dye sorption. V The theory of coloration of textiles*. Edited by A. Johnson. 2. edition, Bradford : Society of Dyers and Colourists, 1989, p. 270.
- [14] KOS, A. *Vpliv različnih dejavnikov na obarvanje poliamida 6.6 z barvilm C. I. Acid Orange 7 : diplomska delo*. Ljubljana, 2000, 81 str.
- [15] RIVA, A., CEGARRA, J. in PRIETO, R. Sorption of nonionic auxiliary products by wool and its influence on dyeing with acid dyes. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1996, vol. 112, no. 4, p. 114–116.
- [16] HANNEMANN, K. Mechanistic investigations on the action of levelling agents in reactive wool dyeing. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1992, vol. 108, no. 4, p. 200–202.

Prispelo/Received: 09-2002; sprejeto/accepted: 11-2002