

UTICAJ KATJONSKOG MODIFIKOVANJA PAMUKA NA BOJENJE REAKTIVNIM BOJAMA

Nebojša Ristić^{1*}, Aleksandar Zdravković¹, Ivanka Ristić¹,
Dragana Marković Nikolić¹, Aleksandra Mičić¹

¹ Akademija strukovnih studija Južna Srbija,
Odeak za tehnološko umetničke studije, Leskovac
* e-mail: nr667288@gmail.com

Review paper
UDC: 677.21:677.026:667.7
DOI: 10.5937/tekstind2301021R



Apstrakt: Reaktivne boje su najpopularnije boje za bojenje celuloznih vlakana. Metoda iscpljenja je najzastupljeniji tehnički način njihove primene, kada se u kupatilu za bojenje dodaju velike količine neutralnih soli i alkalija za fiksiranje boja. Uprkos tome, 10-40% boje se ne fiksira za pamuk i sa solima predstavlja veliko ekološko opterećenje za vodotokove. U poslednje vreme izučavaju se metode za povećanje supstantivnosti i reaktivnosti ovih boja sa ciljem promocije postupaka koju su ekonomičniji i ekološki bezbedniji. U tom smislu katjonsko modifikovanje pamuka može se smatrati perspektivnim postupkom za povećanje iskorišćenosti reaktivnih boja iz tehnološkog rastvora. Ovaj pregledni rad izveštava o mogućnostima primene različitih katjonskih sredstava za obradu pamuka i efektima katjonskog modifikovanja na sposobnost bojenja reaktivnim bojama.

ključne reči: pamuk, reaktivne boje, katjonsko modifikovanje, ekologija.

INFLUENCE OF CATIONIC MODIFICATION OF COTTON ON DYEING WITH REACTIVE DYES

Abstract: Reactive dyes are the most popular dyes for dyeing cellulose fibers. The exhaustion method is the most common technical method of their application, when large amounts of neutral salts and alkali are added to the dyeing bath to fixing the dyes. Despite this, 10-40% of the dye is not fixed to the cotton and together with the salts, it represents a large environmental burden for watercourses. Recently, methods have been studied to increase the substantivity and reactivity of these dyes with the aim of promoting procedures that are more economical and environmentally safer. In this sense, cationic modification of cotton can be considered a promising procedure for increasing the utilization of reactive dyes from the technological solution. This review paper reports on the possibilities of applying different cationic agents for cotton processing and the effects of cationic modification on the ability to dye with reactive dyes.

Key words: cotton, reactive dyes, cationic modification, ecology.

1. UVOD

Bojenje tekstilnog materijala zauzima značajno mesto u proizvodnji tekstilnih proizvoda i karakteristično je po velikoj potrošnji hemikalija, vode i energije. Pamuk je najpopularnije prirodno vlakno i ima nekoliko prednosti za upotrebu u odevnoj industriji, kao što su hidrofilitnost, propustljivost vazduha, biorazgradljivost i odsustvo statičkog naelektrisanja [1].

Nakon iskuavanja i beljenja pamuk je skoro 100% celuloza. Hidroksilna grupa pamučne celuloze je reaktivno mesto na kome se fiksiraju anjonske boje i izvođe hemijska modifikovanja. Svaka glukopiranoza, kao elementarni deo celuloze, sadrži tri hidroksilne grupe koje su sposobne za tipične reakcije OH grupa, kao što su eterifikacija i esterifikacija. Bojenje pamuka komercijalnim bojama pripada jonskom sistemu bojenja sa

istim naelektrisanjem, tj. između anjona boja i negativne površine pamučnog vlakna, u vodenom kupatilu, deluju odbojne Kulonove sile. Zbog toga bojenje pamuka zahteva velike količine neorganskih soli, po čemu su posebno karakteristične reaktivne boje. Svi reaktivni sistemi u diskontinuiranom bojenju zahtevaju velike količine neutralnog elektrolita za iscjepanje boje, kao i alkalnog elektrolita za regulaciju pH radi uspostavljanja kovalentne veze sa hidroksilnom grupom celuloze [2]. Prisustvo hidroksilnih grupa u strukturi celuloze, u neutralnim i alkalnim uslovima bojenja uslovljava negativno površinsko naelektrisanje poznato kao elektrokinetički (zeta) potencijal [3]. Za prelazak boje na površinu pamučnog vlakna potrebne su velike količine soli za neutralizaciju odbojnih sila ali i zbog malog afiniteta reaktivnih boja za pamuk, uzrokovanim malom veličinom molekula boja. Količine neutralnih soli, kao što su Na_2SO_4 ili NaCl , koje se dodaju u kupatilu za industrijsko bojenje pamuka reaktivnim bojama su od 30-100 g/dm³ i veće su ukoliko je veća koncentracija boje i ukoliko je veći odnos kupatila [4]. Neutralne soli, zajedno sa alkalnim elektrolitima, kao što su Na_2CO_3 ili NaOH , koji se obično dodaju u drugoj fazi bojenja, imaju promotivni efekat na iscjepanje i fiksiranje reaktivnih boja [5-7]. Prema opisanom modelu uloge neorganskih elektrolita u bojenju celuloznih vlakana pokretačka snaga za prenos molekula reaktivne boje iz vodene faze kupatila do čvrste faze vlakna je gradijent koncentracije rastvorene boje u intersticijskoj vodi vlakna i rastvorene boje u kupatilu [6]. U vlaknu intersticijska voda izaziva bubrenje vlakna i odgovara količini vlage u vlaknu pri 100% relativne vlažnosti vazduha (za pamuk ~ 0,22 dm³/kg). U prisustvu neorganskog elektrolita rastvorljivost boje u kupatilu se smanjuje zbog čega gradijent koncentracije boje se povećava, a rezultat toga je veća supstantivnost boje. U novije vreme predlaže se jonska jačina rastvora kao pokretačka snaga za adsorpciju i difuziju boja u pamuk. Nedavno je ispitivan uticaj neutralnih soli (NaCl i Na_2SO_4) i alkalne soli (Na_2CO_3) na intenzitet obojenja pamučne tkanine reaktivnim bojama. Kupatilo sa većom jonskom jačinom neutralne soli ima veće iscjepanje reaktivnih boja. Dodatak alkalnog elektrolita za aktiviranje hemijske reakcije boja/vlakno ima dodatni promotivni efekat na iscjepanje reaktivnih boja [8]. Reaktivne boje danas čine 55-60% svetske potrošnje boja za celulozna vlakna i najviše se primenjuju prema metodi iscjepanja, tako da otpadne vode sadrže značajnu količinu soli, pomoćnih egalizacionih materija i hidrolizovane reaktivne boje što dovodi do ozbiljnih ekoloških problema. Kod upotrebe reaktivnih boja paralelno sa reakcijom boje sa vlaknom odvija se i reakcija sa vodom – hidroliza boje.

Iako je reakcija sa vlaknom višestruko brža u završnoj raspodeli boje između vlakna i rastvora 10-40% boje se ne fiksira, već jedan deo zaostaje u rastvoru a drugi prelazi na vlakno kao supstantivna boja koji ukoliko zaostane na kraju bojenja ugrožava postojanost obojenja. Hidrolizovana reaktivna boja ima supstantivnost za vlakno preko vodoničnih i Van der Valsovih interakcija, ali nije kovalentno vezana i kao takva pokazuje slabu postojanost na pranje. Potrošnja vode u višestrukom ispiranju i sapunjanju je 75% ukupne potrošnje vode, a naknadni tretman otpadnih voda čini 50% troškova reaktivnog bojenja pamuka [9]. U skoro objavljenom radu analizirana je supstantivnost hidrolizovanog oblika monofunkcionalne i bifunkcionalne boje pri različitim tehnološkim parametrima bojenja [10]. Tehnološki i hemijski parametri koji utiču na iscjepanje i fiksiranje reaktivnih boja utiču i na ponašanje hidrolizovanih boja. Na osnovu rezultata bojenja pamučne tkanine upotrebljenim reaktivnim bojama, autori su zaključili da povećanje koncentracije natrijum hlorida u kupatilu za bojenje progresivno povećava supstantivnost a povećanje temperature smanjuje supstantivnost hidrolizovanih reaktivnih boja. Prisustvo neorganskih soli, pomoćnih sredstava na bazi tenzida i nefiksirane boje u otpadnoj vodi proizvodi štetne efekte: estetski je neprijatno, blokira sunčevu svetlost, doprinosi rastu algi, smanjuje nivo kiseonika u vodi, uništava floru i faunu u vodi, povećava alkalitet zemljišta i ubija žive organizme u vodi [11-13]. Nedavno je proučavan učinak sredstava za pranje na bazi tenzida različitog jonogeniteta kao i čiste vode na uklanjanje hidrolizovanih reaktivnih boja različitih funkcionalnih grupa [14]. Efikasnost pranja procenjena je na osnovu intenziteta obojenja na tkanini (K/S) i apsorbancije rastvora za pranje nakon oba stepena pranja. Na osnovu dobijenih rezultata zaključeno je da se glavni efekat postiže u prvih 15 minuta pranja i da preporučeno vreme u praksi od 20 minuta treba da bude dovoljno za visok učinak, ukoliko je primenjeno adekvatno sredstvo i razmer kupatila odgovarajući. Sve veća potreba za smanjenom upotrebom hemikalija i prirodnih resursa u oplemenjivanju tekstila dovela je do novih tehnologija koje povećavaju efikasnost bojenja. Katjonsko modifikovanje pamučnog vlakna sa ciljem povećanja interakcije između boje i vlakna mogući je put za prevazilaženje nedostatka usled niskog afiniteta reaktivnih boja za pamuk. Uvođenjem katjonskih grupa unutar makromolekula celuloze je najviše istraživani postupak predhodne obrade radi povećanja adsorpcije reaktivnih boja. Jonska privlačnost između katjonizovanog pamuka i reaktivnih boja može dovesti do povećane apsorbancije boje, smanje-

nog korišćenja elektrolita, skraćenja sapunske obrade i manje potrošnje vode i energije.

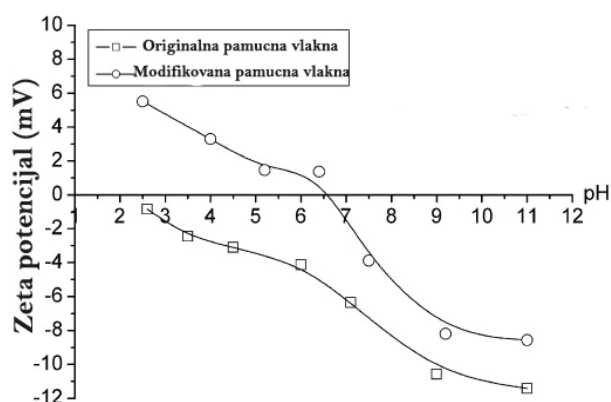
U ovom preglednom radu analizirani su efekti obrade katjionskim sredstvima na fizičke i hemijske promene pamučnog materijala i karakteristike bojenja reaktivnim bojama.

2. KARAKTERISTIKE POVRŠINE KATJONIZOVANOG PAMUKA

Hemija i morfologija površine vlakana igra suštinu ulogu u obradi tekstilnog materijala u tečnim sredinama. Svako tekstilno vlakno ima određene funkcionalne grupe i određenu strukturu površine tako da vlakna ispoljavaju hidrofilna ili hidrofobna svojstva, imaju različitu površinsku energiju i imaju različitu privlačnost za interakciju sa bojama.

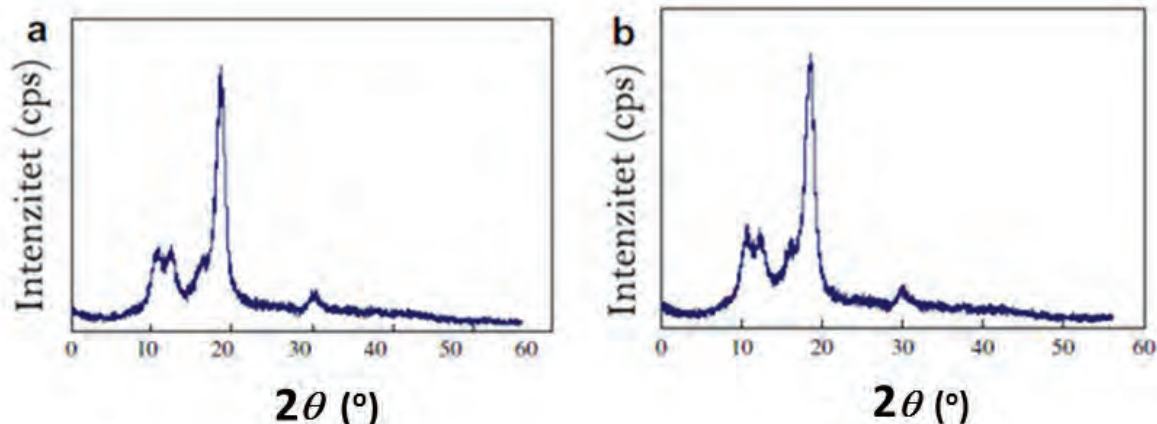
Zhang i saradnici su sintetizovali visokorazgranati polimer sa terminalnim amino grupama radi upotrebe kao pomoćnog sredstva za bojenje pamuka reaktivnim bojama bez dodatka soli [15,16]. Uzorci pamučne tkanine, predhodno tretirani oksidacionim sredstvom (NaJO_4), obrađeni su vodenim rastvorom visokorazgranatog polimera u prisustvu sirćetne kiseline i natrijum hipofosita na laboratorijskom fulardu sa upijanjem rastvora 100%. Nakon sušenja na 80°C uzorci su kondenzovani na 160°C u toku 3 minuta. FTIR analizom utvrđeno je da obradom pamučnih vlakana sa natrijum perjodatom OH grupe na C2 i C3 atomu glukopiranoze oksidušu u aldehidne grupe ($\text{C}=\text{O}$), za koje se fiksira visokorazgranati polimer reakcijom sa amino grupama [16]. Intenzitet obojenja reaktivnim bojama na modifikovim pamučnim tkaninama bio je mnogo veći u odnosu na odgovarajuće obojenje netretiranog pamuka u odsustvu ili prisustvu soli ili alkalija. U cilju razumevanja kako visokorazgranati polimer sa terminalnim amino grupama deluje na pamučni materijal, karakteristike površinskog naelektrisanja netretirane i

tretirane pamučne tkanine su ispitane merenjem zeta potencijala. Vrednosti zeta potencijala pamučnog materijala kao funkcija pH vrednosti prikazane su na slici 1 [15,16]. Rezultati pokazuju da prvobitno pamučno vlakno ima negativno naelektrisanje u ispitivanom pH području. Vrednosti zeta potencijala obrađenog pamuka monotono rastu sa smanjenjem pH rastvora i pri $\text{pH} \approx 6,5$ postiže se izoelektrična tačka. Smanjenjem pH zeta potencijal ima pozitivne vrednosti kao rezultat protonizacije amino grupa ugrađenih u strukturu pamučnog vlakna.



Slika 1: Vrednosti zeta potencijala netretiranih i modifikovanih pamučnih vlakana

Wang i saradnici za katjonizaciju pamuka upotreбили su 3-hloro-2-hidroksipropil trimetilamonijum hlorid (CHPTAC) [17]. Analizu difrakcije X zraka (XRD) upotreabili su za ispitivanje fizičke strukture pamuka a skenirajuću elektronsku mikroskopiju za ispitivanje strukture površine uzoraka, pre i posle katjonizacije. Rezultati su pokazali da su rendgenski spektri pamuka pre i posle katjonizacije isti, tj. tipičan difrakcioni pik postojao je na $2\theta = 18,6^\circ$ (Slika 2). To je pokazalo da se katjonizacija dogodila prevashodno na površini vlakna i nije imala efekta na njegovu kristalnu strukturu.

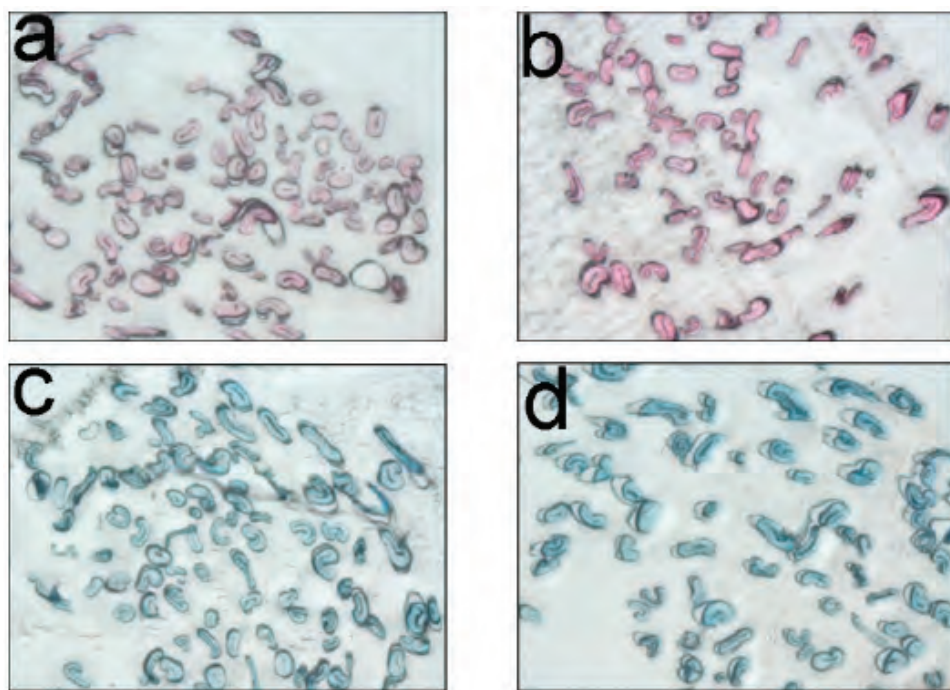


Slika 2: Oblik difrakcije rendgenskih zraka nekatjonizovanog (a) i katjonizovanog pamuka (b)

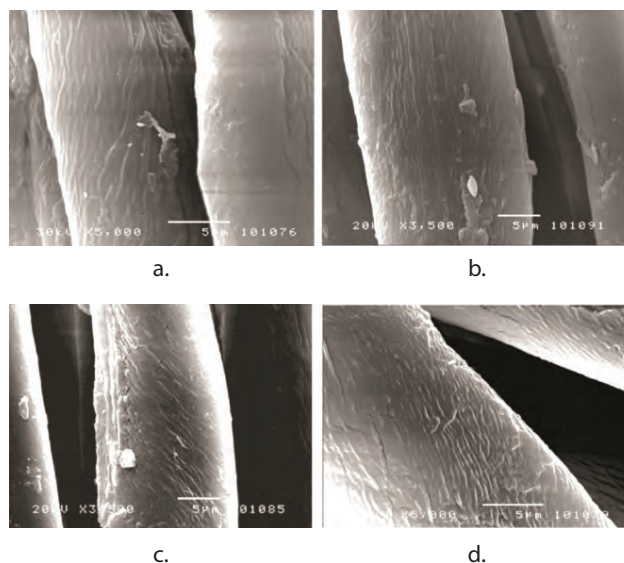
Na osnovu skenirajućeg mikrografa, iako je površina katjonizovanog vlakna bila malo grublja u poređenju sa površinom nekatjonizovanog nije otkrivena nikakva izrazita promena između njih, tj. katjonizacija nije uticala na strukturu površine pamuka i postupak je pogodan za dalju primenu u procesu bojenja. Grupa autora nedavno je došla je do sličnih rezultata, pošto su pamučnu tkaninu nakon iskuvavanja i beljenja katjonizovali obradom sa glicidiltrimetilamonijum hloridom (GTA), tj. primenjeno katjonsko sredstvo ne izaziva promene u kristalnoj strukturi pamuka i ne dolazi do značajnijih promena u površinskoj morfologiji pamuka [18]. Na osnovu XRD i SEM analize moglo bi se pretpostaviti da je katjonizacija proces koji se dominantno odvija na površini vlakna. Međutim, urađena je mikroskopska analiza poprečnog preseka obojenih vlakana i pokazalo se da reaktivne boje bolje prodiru u katjonizovani pamuk od onog koji je samo iskuvan i beljen. Autori su propustljivost modifikovanog pamuka objasnili da primenjeno sredstvo (GTA) ima mali molekul, koji pri uslovima kombinovanog predtremana u jednom kupatilu na 90°C prodire u unutrašnjost pamuka i dodatno doprinosi prodoru boja (Slika 3) [18].

Ristić i saradnici obrađivali su pamučnu tkaninu komercijalnim katjonskim sredstvom Sintegal V7conc u koncentracijama 0,5, 1 i 2 g/dm³ radi proučavanja promena na površini pamuka i sposobnosti bojenja reaktivnim bojama [19,20]. Morfologija površine pamučnog vlakna ispitana je skenirajućom elektron-

skom mikroskopijom kako bi se procenio efekat katjonizacije na morfologiju površine. Slika 4a prikazuje mikrograf neobrađene površine pamučnih vlakana na kojoj se može videti sistem plitkih paralelnih žlebova. Slike 4b-4d prikazuju mikrografe površine katjonizovanih vlakana. Na osnovu snimaka površine može se primetiti da nema značajnih promena u morfologiji površine, iako su površine katjonizovanih vlakana nešto grublje od onih neobrađenih pamučnih vlakana, zbog taloženja agensa za katjonizaciju. Osim povećane hrapavosti modifikovanih pamučnih vlakana može se zaključiti da stepen katjonizacije nije uticao na fizičku strukturu vlakana, što je prednost u odnosu na tretman polimernim materijalima koji proizvodi određenu krutost tkanina. Rezultati merenja zeta potencijala, izoelektrične tačke i specifičnog površinskog naelektrisanja beljene pamučne tkanine (P0) ukazuju na disocijaciju površinskih kiselih funkcionalnih grupa celuloze pamuka (hidroksilne i karboksilne grupe) zbog kojih tkanina pokazuje negativno naelektrisanje (Tabela 1). Ona je visoko hidrofилna i ima nizak zeta potencijal ($\zeta = -18,9$ mV). Električno naelektrisanje pamuka značajno se menja katjonizovanjem (P0,5 do P2) bez obzira na koncentraciju primenjenog sredstva u obradi. Iz rezultata merenja zeta potencijala i specifične količine naelektrisanja na površini, očigledno je da su sve katjonizovane tkanine znatno pozitivnije naelektrisane i zato pokazuju bolju adsorpciju reaktivnih boja [19,20].



Slika 3: Poprečni preseki nekatjonizovanih (a,c) i katjonizovanih (b,d) pamučnih vlakana obojenih sa C. I. Reactive Red 195 i C. I. Reactive Blue 19



Slika 4: Skenirajući mikrograf neobrađenog pamuka (a) i pamuka tretiranog sa 0,5 g/dm³ (b), 1 g/dm³ (c) i 2 g/dm³ rastvora Sintegal V7 (d)

Tabela 1: Zeta potencijal (ζ), izoelektrična tačka (IEP) i pecifična količina naelektrisanja (q) pamučnih tkanina pre i nakon katjonizacije različitom koncentracijom Sintegal V7

Uzorak	ζ [mV] pH 10	IEP	q [C/g], pH 7
P0	-18,9	<2,8	-2,2870
P0,5	-15,3	3,82	-0,1638
P1	-14,9	3,98	0,1998
P2	-13,7	4,34	0,2989

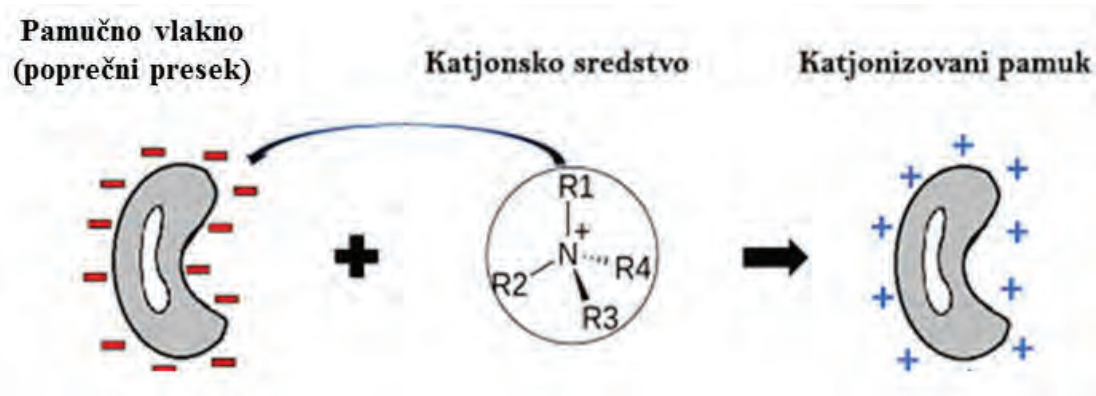
U Tabeli 2 prikazane su vrednosti zadržane vode i apsorpcija jonskih površinskih aktivnih sredstava [19,20]. Na katjonski modifikovanim pamučnim tkaninama minimalno se smanjuje vrednost zadržane vode, jer do katjonizacije uglavnom dolazi na primarnim hidroksilnim grupama C6 atoma celuloze pamuka tako da je određen broj funkcionalnih grupa blokiran za molekule vode [21]. Na osnovu smanjenja radijusa pora deponovanje Sintegala V7 menja stukturu pora tkanina, što je zajedno rezultira smanjenjem vrednosti zadržane vode. Promena površinskog naelektrisanja katjonizovanog pamuka uticala je na veću adsorpciju anjonskog sredstva, dok je brzina adsorpcije katjonskog sredstva na katjonizovanom pamuku niska, zbog odbojnih sila između vlakana i surfaktanta u rastvoru.

Tabela 2: Vrednost zadržavanja vode (WRV) i adsorpcija jonskih površinski aktivnih sredstava (anjonski SDS, katjonski DDTMAB) i radijus pora (R) na pamučnim tkaninama

Uzorak	WRV [%]	SDS [%]	DDTMAB [%]	R [μ m]
P0, neobrađen	54.5	28.30	51.23	11,35
P0.5	51.3	58.42	37.50	11,48
P1	49.9	76.20	31.96	7,31
P2	49.2	84.42	26.42	8,70

Istraživane su hemijske i morfološke promene u modifikovanoj pamučnoj celulozi katjonizacijom tokom ili posle mercerizacije sa epihalohidrinom (EPTAC) [22]. Tokom mercerizacije, pamučno vlakno bubri, što rezultira cilindričnim oblikom vlakna sa kružnim poprečnim presekom. Analizom mikrografa pamučnih vlakna, u katjonizovanim tkaninama tokom i nakon mercerizacije, uočeno je da je mercerizacija dominantan proces, jer dodatna katjonizacija nema značajni uticaj na morfologiju vlakana. Mercerizacijom se menja nadmolekularna struktura pamuka i veći broj OH grupa je dostupan za sorpciju vode i boja. Katjonizacija sa EPTAC tokom ili nakon mercerizacije dodatno je povećala broj OH grupa, jer je vrednost zadržane vode povećana za 50 i 70%, respektivno i apsorpcija anjonske boje za 170%. Autori smatraju da pored Van der Valsovih i vodoničnih veza, katjonizovani uzorci uspostavljaju i jonsku vezu, usled pozitivnog površinskog naelektrisanja. U drugom delu istraživanja analizirani su fenomeni na granici faza uzoraka pamučne tkanine koji su katjonizovani sa EPTAC tokom ili posle mercerizacije [23]. Površinska slobodna energija katjonizovanih uzoraka je promenjena u odnosu na prvobitne uzorke kao rezultat novougrađenih katjonskih grupa, tako što je povećana pozitivna (γ_s^+) a smanjena negativna (γ_s^-) površinska slobodna energija. Sorpcija vlage se na modifikovanim uzorcima povećava jer uzorci odmah adsorbuju kap vode i kapilarni transport vlage u horizontalnom i vertikalnom pravcu je brži. Razlog za to je eterifikacija celuloze katjonskim sredstvom, tj. u sorpciji vlage uključene su i novouvedene hidroksilne grupe koje nastaju u reakciji celuloze i epihalohidrina.

Katjonizacija je modifikacija pamuka korišćenjem kvaternarnog amonijum jedinjenja koje blokira negativne OH grupe, što dovodi do elektropozitivne pamučne celuloze (Slika 5).



Slika 5: Promene naelektrisanja površine pamučnih vlakana

3. KARAKTERISTIKE BOJENJA REAKTIVNIM BOJAMA

Aplikacija reaktivnih boja na celulozne materijale zahteva upotrebu velikih količina neorganskih elektrolita, pomoćnih sredstava, vode i energije. Niski afinitet reaktivnih boja, alkalna sredina za kovalentno fiksiranje i višestruko ispiranje i pranje, razlozi su koji uzrokuju povećanje saliniteta vode u životnoj sredini. Svake godine tekstilna industrija koristi preko 400 000 tona reaktivnih boja za bojenje i štampanje, i najveće količine se koriste za bojenje metodom iscrpljenja [24]. Hemijska modifikacija katjonizacijom pamuka pre bojenja, povećala bi supstantivnost boja i smanjila upotrebu soli. Konačno, zbog smanjene potrošnje vode i hemikalija u završnom pranju bojenje reaktivnim bojama je ekonomičnije i ekološki bezbednije.

Ispitan je uticaj katjenskog agensa CA 200 na obojenost pamučne tkanine vinil sulfonskim reaktivnim bojama i ekološko opterećenje postupka bojenja bez soli [25]. Pamučna tkanina obrađena katjenskim sredstvom ($c=1-5\%$) i bojena vinil sulfonskim bojama sa dodatkom alkalne soli za fiksiranje ima veći intezitet obojenja (oko 10%) u odnosu na uzorke bojene konvencionalno sa $10-50 \text{ g/dm}^3 \text{ NaCl}$, i može se reći da obrada sa 1% katjenskog sredstva odgovara učinku 10 g/dm^3 soli za povećanje iscrpljenja boje. Katjonizacija u velikoj meri smanjuje parametre - hemijska potreba kiseonika (COD), biohemijska potreba kiseonika (BOD) i ukupno rastvorene čvrste materije (TDS), što je navelo autore na zaključak da se katjonizacija može delotvorno upotrebiti za povećanu iskorišćenost reaktivnih boja i smanjenje zagađenja otpadnih voda. Poli(vinilamin hlorid - PVAmHCl) je istražen kao predtretman za bojenje pamuka bez soli reaktivnim bojama različitih funkcionalnih grupa [26]. Nakon impregnacije rastvorom katjenskog sredstva i pufera uzorci su na sobnoj temperaturi sušeni i pečeni 10 min na 100°C . Bojenje metodom iscrpljenja je izvršeno u odnosu tečnosti 1:20. Bojenje pamuka prethodno tre-

tiranog PVAmHCl je izvedeno na 20°C oko 30 min. Fiksiranje boje je sprovedeno 40 min korišćenjem 10 g/dm^3 natrijum karbonata. Temperatura fiksiranja je bila prema preporuci za konvencionalno bojenje. Konvencionalno bojenje neobrađenog pamuka sledilo je proceduru koju preporučuje proizvođač boje, koristeći anhidrovani natrijum sulfat (60 g/dm^3), a zatim 10 g/dm^3 natrijuma karbonata za fiksiranje boje. U poređenju sa tkaninama koje su konvencionalno bojene u prisustvo soli, uzorci prethodno tretirani sa PVAmHCl imali su je poboljšanu reaktivnost i fiksiranje za većinu reaktivnih boja aplikovanih bez soli. Efikasnost katjenske obrade na obojenje pamuka reaktivnim bojama i uticaj na životnu sredinu proučavana je primenom komercijalnog sredstva Cibafix WFF i 3-hloro-2-hidroksipropil trimetilamonijum hlorid (CHPTAC) [27]. Primećeno je da katjonizacija povećava iskorišćenje vinil sulfon reaktivne boje za 30% bez promene postojanosti boje i u velikoj meri smanjuje zagađenje životne sredine. Utvrđeno je da bojenje katjonizovanog pamuka troši samo 40% pare i 50% vremena u odnosu na normalno bojenje. Do sličnih rezultata bojenja i uticaja na životnu sredinu došle su i druge istraživačke grupe jer je primena komercijalnih katjenskih pomoćnih sredstava u svim dubinama obojenja povećala stopu relativnog fiksiranja boja [28], i smanjila štetan uticaj na životnu sredinu, jer su vrednosti za COD, BOD i TDS otpadnih voda nakon bojenja katjonizovanog pamuka znatno manje u odnosu na konvencionalno bojenje (Tabela 3) [29].

Tabela 3: Karakteristike otpadne vode

Parametar	Konvencionalno	Cibafix WFF
COD, mg/dm^3	485	55
BOD, mg/dm^3	1408	267
TDS, ppm	15200	2265

Mouxiou i saradnici obrađivali su pamuk kajonskim sredstvom - alkil trimetil-amonijum bromidom, sa varijabilnim brojem ugljenikovih atoma u alkilnom lancu pri koncentracijama ispod kritične micelarne koncentracije (CMC) i zatim vršili reaktivno bojenje sa smanjenom količinom elektrolita [30]. Povećano upijanje boja direktno je proporcionalno iscrpljenju katjonskog sredstva a koje je veće za jedinjenje sa manjim alkilnim lancem. Jedinjenja sa manjim lancem adsorbuju se na površinu i lakše difunduju u unutrašnjost vlakna u odnosu na jedinjenje sa većim lancem, koje posle početnog iscrpljenja teže prodire u vlakno. Xie i saradnici odredili su karakteristike bojenja i koeficijent difuzije reaktivne bifunkcionalne boje nakon modifikovanja pamuka triazinskim derivatima koji sadrže katjonske i anjonske grupe [31]. Vrednosti koeficijenta difuzije bili su 2-3 puta veći na modifikovanoj pamučnoj celulozi od onih na nemodifikovanoj celulozi. Na modifikovanoj celulozi ima više mesta sposobnih da privlače molekule boja, zbog čega je stepen apsorpcije boje na modifikovanoj celulozi značajno poboljšan. Koeficijent difuzija raste sa povećanjem temperature. Ristić i saradnici proučavali su uticaj katjonskog modifikovanja komercijalnim sredstvom Sintegal V7conc na karakteristike bojenja reaktivnim bojama Ostazin H i Remazol [32]. Uzorci su obrađivani sa 0,5, 1 i 2 g/dm³ katjonskog sredstva i bojeni u kupatilu sa dodatkom 0, 10 ili 50 g/dm³ NaCl i 20 g/dm³ Na₂CO₃. Intenziteti boja na katjonizovanim uzorcima bojenim bez prisustva soli veći su u odnosu na intenzitet boja neobrađenih uzoraka bojenih u prisustvu 10 g/l NaCl. Netretirani uzorci bojeni u prisustvu standardne količine soli (50 g/l) imaju veći intenzitet boje u poređenju sa katjonizovanim uzorcima bojenim u odsustvu soli, i stoga se povećani intenzitet katjonizovanih uzoraka bojenih u prisustvu soli može objasniti kao zajednički doprinos uticaja soli i katjonskog sredstva na adsorpciju reaktivnih boja. Na katjonizovanim uzorcima pored reakcije reaktivne grupe boje i funkcionalne hidroksilne grupe pamuka, povećana apsorpcija reaktivne boje se deša-

va usled jonskog privlačenja katjonskih grupa tenzida i anjonskih grupa molekula reaktivnih boja. Pošto katjonizacija povećava supstantivnost reaktivnih boja za pamuk količina hemikalija potrebnih za reaktivno bojenja pamučnog tekstila može se potencijalno smanjiti do 50% [33]. Poboljšano fiksiranje reaktivnih boja u kontinuiranom načinu bojenja i smanjeni uticaj obojenih otpadnih voda na životnu sredinu su bili u fokusu obrade pamučne tkanine katjonskim skrobom [34]. Fiksiranje reaktivnih boja na pamučnoj tkanini predhodno obrađenoj sa 0,5% katjonskog skroba povećava se za 10-20% i postiže se visok stepen ravnomernosti i postojanosti obojenja na pranje i trenje. Nedavno je pručavan efekat modifikacije pamučnih tkanina 2-dietilaminoetil hloridom (DEAE-Cl) na svojstva bojenja anjonskim bojama, bez soli [35]. Alkalna aktivacija pamuka omogućuje reakciju celuloze i DEAE-Cl i formiranje monosloja od tercijalnih amina na pamuku. Intenzitet obojenja pamuka povećava se ukoliko su temperatura rastvora i koncentracija NaOH za aktivaciju veći. Povećana koncentracija alkalije povećava bubrenje celuloze, što olakšava prodor katjonskog sredstva u nabubrelu strukturu i poboljšanu sposobnost bojenja anjonskim bojama usled elektrostatičkih privlačenja. Primena 3-hloro-2-hidroksipropil trimetilamonijum hlorida (CHPTAC) kao katjonskog agensa za modifikovanje pamuka izučavana je od strane različitih istraživačkih grupa. Fu i saradnici su primenili CHPTAC za bojenje pamuka u dubokim nijansama nakon mercerizacije [36]. Rezultati bojenja su pokazali da na mercerizovanom i katjonizovanom pamuku se mogu postići duboki tonovi reaktivnim bojama, bez dodatka Na₂SO₄ i sa sniženom koncentracijom Na₂CO₃. Arivithamani i Giri Dev ističu da katjonizovana pamučna tkanina, obrađena sa CHPTAC, sadrži kvarterne amonijum grupe (Slika 6) koje jonskim privlačenjem povećavaju iscrpljenje i fiksiranje reaktivnih boja iz kupatila bez soli [37]. Vrednost ukupno fiksirane bifunkcionalne boje (T) na katjonizovanoj pamučnoj tkanini je 58,2%, dok je na konvencionalno



Slika 6: Vezivanje CHPTAC za pamuk

obojenoj tkanini 51,7%. Eliminacijom vremena za doziranje soli i skraćenje ciklusa završnog ispiranje štedi se na vremenu, toplotnoj energiji i vodi, što postupak čini ekonomičnijim i ekološki povoljnijim.

Nedavno su objavljeni rezultati reaktivnog bojenja modificovane pamučne tkanine sa CHPTAC pod mikrotalasnim zagrevanjem [38]. Nakon obrade katjonskim sredstvom uzorci su impregnirani rastvorom boje i Na_2CO_3 a zatim obrađeni zasićenom vodenom parom radi fiksiranja boje. Utvrđeno je da je intenzitet obojenja najveći kada je snaga mikrotalasnog zračenja 560 W, koncentracija katjonskog sredstva 100 g/dm³ i vreme obrade katjonskim sredstvom 5 minuta. U najnovijem radu ispitivan je mehanizam vezivanja reaktivnih boja sa CHPTAC katjonizovanom celulozom, u kupatilu bez soli i alkalija, sa ciljem potvrđivanja hipoteze da reaktivne boje u ekološkim uslovima mogu da formiraju kovalentnu vezu sa hidroksilnom grupom katjonskog sredstva [39]. Smatra se da u ekološki prihvatljivim uslovima bojenja prvo dolazi do formirana jonskih veza sa pozitivnom kvaternom amonijum grupom, a zatim se uspostavljaju kovalentne veze sa disociranom hidroksilnom grupom koja se nalazi u susednoj b-poziciji. Procena vrste veze između boje i celuloze izvršena je na osnovu otpornosti obojenja na ekstrakciju ključalim dimetilformamidom (DMF). Približne vrednosti za otpornost na ekstrakciju DMF katjonizovanih uzoraka i konvencionalno bojanih uzoraka navele su autore na zaključak da je stepen vezivanja reaktivnih boja na modifikovanoj celulozi sličan stepenu vezivanja boja sa celulozom u konvencionalnom bojenju, tj. da reaktivne boje uspostavljaju kovalentnu vezu sa hidroksilnom grupom katjonskog modifikatora koja lako disosuje u vodi u neutralnoj sredini. Uprkos pozitivnim rezultatima bojenja pamuka katjonizovanog sa CHPTAC i razvoju tržišta katjonskog pamuka, postoje određene zabrinutosti u vezi širenja katjonizacije na industrijskom nivou a koje su posledica mirisa koji ostaje na katjonskoj tkanini, uticaja CHPTAC na ljudsko zdravlje i rizika po životnu sredinu [40].

4. ZAKLJUČAK

Bojenje pamuka reaktivnim bojama metodom iscrpljenja je najvažniji industrijski postupak u kome se troše velike količine elektrolita za povećanje iscrpljenja i reaktivnosti boja. Ekološko opterećenje obojenim vodama sa visokim sadržajem soli zahteva promociju novih tehničkih rešenja koja su tehnološki efikasna, ekonomična i ekološki bezbedna. Smanjenje elektrostatičkih repulzija između anjona reaktivnih boja i negativne površine pamuka, katjonskim modifikovanjem je ekonomična i održiva alternativa

za eliminaciju velikih količina soli. U publikovanim radovima se opisuje učinak različitih katjonskih sredstava, od kojih su neki i komercijalno dostupni. Veliki broj istraživača ispituje modifikovanje pamuka 3-hloro-2-hidroksipropil trimetilamonijum hloridom (CHPTAC), jer omogućuje reaktivno bojenje bez soli. Za komercijalni uspeh katjonizacije pamuka neophodna su dodatna istraživanja u vezi uticaja katjonskih sredstava na ljudsko zdravlje i iznalaženja čistijih procesa.

REFERENCE

- [1] Latif, W., Basit, A., Ali, Z., & Ahmad Baig, S. (2018). The mechanical and comfort properties of cotton and regenerated fibers blended woven fabrics. *International Journal of Clothing Science and Technology*, 30(1), 112-121.
- [2] Ristić, N., Ristić, I., Mičić, A., Zdravković M. (2020). *Studija o snazi reaktivnih boja: Uticaj funkcionalne grupe na obojenost pamučne tanine*, *Tekstilna industrija*, 68(2), 4-11.
- [3] Grancaric, A.M., Tarbuk, A., Pusic, T. (2005). Electrokinetic properties of textile fabrics, *Coloration Technology*, 121(4), 221-227.Ž
- [4] Burkinshaw, M.S., Salihu G. (2019). The role of auxiliaries in the immersion dyeing of textile fibres: Part 1 an overview, *Dyes and Pigments*, 161 (february), 519-530.
- [5] Burkinshaw, M.S., Salihu G. (2019). The role of auxiliaries in the immersion dyeing of textile fibres: Part 7 theoretical models to describe the mechanism by which inorganic electrolytes promote reactive dye uptake on cellulosic fibres, *Dyes and Pigments*, 161 (february) 605-613.
- [6] Burkinshaw, M.S., Salihu G. (2019). The role of auxiliaries in the immersion dyeing of textile fibres: Part 8 practical aspects of the role of inorganic electrolytes in dyeing cellulosic fibres with commercial reactive dyes, *Dyes and Pigments*, 161 (february), 614-627.
- [7] Burkinshaw, M.S., Salihu G. (2019). The role of auxiliaries in the immersion dyeing of textile fibres: Part 9 practical aspects of the role of inorganic electrolytes in dyeing cellulosic fibres with pure reactive dyes, *Dyes and Pigments*, 161 (february) 628-641.
- [8] Ristić, N., Mičić, A., Ristić, I., Jovanović, A. (2021). Studija o snazi monofunkcionalnih reaktivnih boja: Uticaj jonske jačine rastvora na obojenost pamučne tkanine, *Tekstilna Industrija*, 69(4), 63-71.

- [9] Stanescu, I., Berteau, A., Butnaru, A., Manea L.R., Berteau, A.P. (2017). Determination of influential factors in reactive dye wash-off process using plackett-burman experimental design, *Cellulose Chemistry and Technology*, 51(5-6), 569-577.
- [10] Ristić, N., Ristić, I., Marković N. D., Mičić, A. (2018). Supstantivnost hidrolizovanih reaktivnih boja, *Tekstilna Industrija*, 66(1), 35-41.
- [11] Lara, L.; Cabral, I.; Cunha, J. (2022). Ecological Approaches to Textile Dyeing: A Review. *Sustainability*, 14, 8353.
- [12] Kant, R. (2012). Textile dyeing industry an environmental hazard, *Natural Science*, 4(1), 22-26.
- [13] Wolela, A. D. (2019). An overview on surface modification of cotton using cationic reagents for salt-free or low salt dyeing. *Current Trends in Fashion Technology & Textile Engineering*, 5(1): 555655.
- [14] Ristić, N., Ristić, I., Marković N. D., Mičić, A., Zdravković, A. (2019). Uklanjanje hidrolizovane reaktivne boje sa pamučne tkanine nakon bojenja, *Tekstilna Industrija*, 67(1), 25-32.
- [15] Zhang, F., Chen, Y., Lin, H., Lu, Y. (2007). Sintehsis of an amino-terminated hyperbranched polymer and its applicatiopn in reactive dyeing on cotton as a salt-free dyeing auxiliary, *Coloration Technology*, 123(6), 351-357.
- [16] Zhang, F., Chen, Y., Lin, H., Wang, H., Zhao, B. (2008). HBP-NH₂ grafted cotton fiber: Preparation and salt-free dyeing propertis, *Carbohydrate Polymers*, 74(2), 250-256.
- [17] Wang, L., Ma, W., Zhang, S., Teng, X., Yang, J. (2009). Preparation of cationic cotton with two-bath pad-bake process and its application in salt-free dyeing, *Carbohydrate Polymers*, 78(3), 602-608.
- [18] Ma, W., Shen, K., Xiang, N., Zhang, S. (2017). Combinative scouring, bleaching, ationization pretreatment of greige knitted cotton fabrics for facilely achieving salt-free reactive dyeing, *Molecules*, 22, 2235.
- [19] Grancarić, A.M., Ristić, N., Tarbuk, A., Ristić I. (2013). Electrokinetic Phenomena of Cationised Cotton and its Dyeability with Reactive Dyes, *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, 21(6) 106-110.
- [20] Ristić, N., Grancarić, A. M., Tarbuk, A., Ristić, I., Šmelcerović, M. (2014). Interface phenomena and dyeability with reactive dyes of cationized cotton, *Industria Textila*, 65(4), 220-227.
- [21] Wang, H., Lewis D. M. (2002). Chemical modification of cotton to improve fibre dyeability, *Coloration Technology*, 118(4), 159-168.
- [22] Tarbuk, A., Ana Marija Grancaric, A. M., Leskovac, M. (2014). Novel cotton cellulose by cationisation during the mercerisation process-part 1: chemical and morphological changes, *Cellulose*, 21(3), 2167-2179.
- [23] Tarbuk, A., Grancaric, A. M., Leskovac, M. (2014). Novel cotton cellulose by cationisation during the mercerisation process-part 2: the interface phenomena, *Cellulose*, 21(3), 2089-2099.
- [24] Liu, L., Mu B., Li, W., Yang, Y. (2019). Semistable emulsion system based on spent cooking oil for pilot-scale reactive dyeing with minimal discharges, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(16), 13698-13707.
- [25] Mughal, J. M., Naeem, M., Aleem, A., Saeed R., Ahmed, K. (2008). Effect of a cationising on the conventional reactive dyeing of cotton, *Coloration Technology*, 124 (1), 62-65.
- [26] Ma, W., Zhang, S., Tang, B., Yang, J. (2005). Pretreatment of cotton with poly(vinylamine chloride) for salt-free dyeing with reactive dyes, *Coloration Technology*, 121(4), 193-197.
- [27] Ramasamy, M., Kandasamy, P. V. (2005). Effect of cationization of cotton on it s dyeability, *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 30 (3), 315-323.
- [28] Tutak, M., Ozdemir, A. O. (2011). Reactive dyeing of cationized cotton: Effectts on the dyeing and the dyeing yield and the fastness properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 119(1), 500-504.
- [29] Kannan, M. S. S., Gobalakrishnan, M., Kumaravel, S., Nithyanadan, R, Rajashankar, K. J., Vadicherala, T. (2006). Influence of cationization of cotton on reactive dyeing, *Journal of Textile and Apparel Tecnology and Management*, 5 (2), 1-16.
- [30] Mouxiou, E., Eleftheriadis, I., Nikolaidis, N., Tsatsaroni, E. (2008). Reactive dyeing of cellulosic fibers: Use of cationic surfactans and their internaction with reactive dyes, *Journal of Applied Polymer Science*, 108 (2) 1209-1215.
- [31] Xie, K., Hou, A., Wang, X. (2008). Dyeing and diffusion properties of modified novel cellulose with triazine derivates containing cationic and anionic groups, *Carbohydrate Polymers*, 72(4), 646-651.

- [32] Ristić, N., Ristić, I. (2012). Cationic modification of cotton fabrics and reactive dyeing characteristics, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 7(4), 113-121.
- [33] Choudhury, A. K. R. (2014). Coloration of cationized cellulosic fibers-A review, *AATCC Journal of Research*, 1(3), 11-19.
- [34] Zhang, S., Ma, W., Ju, B., Dang, N., Zhang, M., Wu, S., Yang, J. (2005). Continuous dyeing of cationised cotton with reactive dyes, *Coloration Technology*, 121 (4), 183-186.
- [35] Tang, P., Lockett, L.M.E., Zhang, M., Sun, G. (2021). Modification of cotton fabrics with 2-diethylaminoethyl chloride for salt-free dyeing with anionic dyes, *Cellulose*, 28 (10), 6699–6712.
- [36] Fu, S., Hinks, D., Hauser, P., Ankeny, M. (2013). High efficiency ultra-deep dyeing of cotton via mercerization and cationization, *Cellulose*, 20 (6), 3101–3110.
- [37] Arivithamani, N., Giri Dev, V. R. (2018). Characterization and comparison of salt-free reactive dyed cationized cotton hosiery fabrics with that of conventional dyed cotton fabrics, *Journal of Cleaner Production*, 183(10 maj), 579-589.
- [38] Yu, C., Liu, Y., Lu, Y., Tao, Yi, Z. (2021). A salt-free pad-irradiate-pad-steam reactive dyeing process for cotton fabric and the influence of cationising conditions on its coloration, *Coloration Technology*, 137(4), 399-406.
- [39] Pruš, S., Kulpinski, P., Matyjas-Zgondek, Wojciechowski, E. K. (2022). Eco-friendly dyeing of cationised cotton with reactive dyes: mechanism of bonding reactive dyes with CHPTAC cationised cellulose, *Cellulose*, 29(7), 4167–4182.
- [40] Correia, J., Rainert, K. T., Oliveira, F. R., Curto Valle, R. C. S., Borges Valle, J. A. (2020). Cationization of cotton fiber: an integrated view of cationic agents, processes variables, properties, market and future prospects, *Cellulose*, 27(15), 8527–8550.

Primljeno/Received on: 20.02.2023.

Revidirano/ Revised on: 09.03.2023.

Prihvaćeno/Accepted on: 11.03.2023.

© 2021 Authors. Published by Union of Textile Engineers and Technicians of Serbia. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International license (CC BY) (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)