

## Učinkovitost $\beta$ -ciklodekstrina u uklanjanju hidroliziranog bojila nakon reaktivnog bojadisanja

Dr.sc. **E. Perrin Akçakoca Kumbasar**, dipl.ing.\*

Prof.dr.sc. **Riza Atav**, dipl.ing.\*\*

**Kadir Özkaya**, dipl.ing.\*\*\*

**Abbas Yurdakul**, dipl.ing.\*

\*Ege University, Department of Textile Engineering

Izmir, Turska

\*\*Namik Kemal University, Department of Textile Engineering

Corlu-Tekirdag, Turska

\*\*\*Cross Jeans

Corlu-Tekirdag, Turska

e-mail: [perrin.akcakoca@ege.edu.tr](mailto:perrin.akcakoca@ege.edu.tr)

Prispjelo 5.2.2013.

UDK 677.027.4:677.047.47

Izvorni znanstveni rad

*Reaktivna bojila su skupina bojila koja se najviše upotrebljavaju za bojadisanje celuloznih vlakana. Tijekom postupka bojadisanja ovim bojilima, hidroliza bojila može uzrokovati smanjenje učinkovitosti bojadisanja i otežano ispiranje bojila nakon bojadisanja. Uklanjanje hidroliziranog bojila s materijala postupkom ispiranja je vrlo važno kako bi se postigla dobra svojstva postojanosti obojenja. U ovom radu istraživana je primjena  $\beta$ -ciklodekstrina, nano-tvari sastavljene od 7 D-glukopiranozil jedinica povezanih alfa-(1,4) glikozidnim vezama, čime se pospješuje ispiranje hidroliziranog bojila nakon provedbe bojadisanja. Prema dobivenim rezultatima može se reći da je moguća primjena  $\beta$ -ciklodekstrina i ispiranju nakon bojadisanja reaktivnim bojilima za bojila koja s njima stvaraju (inclusion) komplekse.*

**Ključne riječi:**  $\beta$ -ciklodekstrin, reaktivna bojila, hidrolizirana bojila, ispiranje, celulozna vlakna

### 1. Uvod

Više vrsta bojila se upotrebljavaju za bojadisanje pamuka, međutim u posljednje vrijeme najznačajnija su reaktivna, supstantivna (direktna) i reduksijska bojila koja imaju udio u ukupnoj potrošnji bojila za pamum veći od 80 %. Zbog boljih ekoloških svojstava i tehnološki jednostavnijeg postupka bojadisanja prednost imaju vodotopljiva supstantivna i reaktivna bojila u odnosu na netopljiva reduksijska bojila [1]. Reaktiv-

na bojila su koloranti koji se uglavnom primjenjuju za bojadisanje pamuka, odnosno celuloznih vlakana za postizanje izvrsnih postojanosti obojenja na pranje. Dobra svojstva postojanosti obojenja na pranje temelje se na uspostavljanju kovalentnih veza između bojila i celuloznih lanaca tijekom bojadisanja u fazi fiksiranja [2]. Kod bojadisanja reaktivnim bojilima samo jedan dio bojila se kemijski veže s celulozom iz vlakana. Ostali dio reagira s molekulama vode te reaktiv-

ne skupine bojila hidroliziraju [3, 4]. Hidrolizirani dio bojila ne može se fiksirati na vlakno pa ga se mora ukloniti s vlakna ispiranjem kako bi se postigle dobre postojanosti obojenja u mokrom stanju i na pranje. Uklanjanje nefiksiranog reaktivnog bojila odvija se u tri faze:

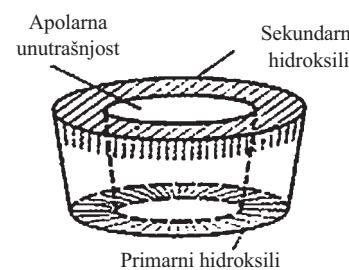
- ispiranje (razrjeđivanje) bojila i kemikalija u otopini i na površini celuloze (vlakna),
- difuzija nefiksiranog bojila iz unutrašnjosti na površinu vlakna,

- ispiranje (razrjeđivanje) i uklanjanje bojila difundiranog iz vlakna [5, 6].

Naravno, između ovih faza dolazi do preklapanja. Razvrstavanje u tri faze zapravo je pojednostavljeni opis ovog procesa ispiranja [7]. Učinkovitost ovih procesa je vezana uz različite čimbenike, kao što su svojstvo supstantivnosti bojila prema vlaknu i stupanj difuzije bojila, tvrdoća vode, pH kupelji za ispiranje, vrsta i koncentracija sredstava za ispiranje i dr. [8]. U procesu ispiranja često se upotrebljavaju znatne količine pomoćnih sredstava, premda bojadisari smatraju da takve količine nisu potrebne kod svih ispiranja, a možda uopće nisu potrebne [4]. U ispiranju se upotrebljavaju dvije vrste sredstava za pranje, neionogena i anionska sredstva. Iako se neionogena sredstva preporučuju za otklanjanje hidroliziranog reaktivnog bojila, jer omogućuju brzo skidanje bojila s vlakna, anionska sredstva se ne preporučuju zbog toga što ona otežavaju odstranjivanje hidroliziranog bojila. Ovi nedostaci su razmatrani u istraživanju K.-H. Weiblea za bojila visoke supstantivnosti [3]. Prema tom istraživanju učinak elektrolita anionskog sredstva za pranje je dostašan za znatno smanjenje postojanosti obojenja u mokrom stanju. U radu P. Anis i H. Erden [4] istraživana su anionska i neionogena sredstva za pranje u sapunjanju te je utvrđeno da nemaju znatan utjecaj na finalnu boju materijala ili na postojanost obojenja, ali povećavaju organsku opterećenja.

Iako postoje mnoga istraživanja [2-4, 7, 9-14] postupaka ispiranja nakon bojadisanja reaktivnim bojilima, manji broj radova se bavio istraživanjem upotrebe  $\beta$ -ciklodekstrina. Ciklodekstrini pripadaju skupini oligosaharida koji se dobivaju razgradnjom škroba enzimom ciklodekstrin transglukozidazom. Ciklodekstrini su ciklički oligosaharidi izgrađeni od 6, 7, 8 ili više glukopiranoznih jedinica koje su međusobno povezane  $\alpha$ -1,4 vezama, a koje se

prema tome nazivaju alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) i gama ( $\gamma$ ) ciklodekstrini [15, 16]. Polarna i hidrofilna vanjska površina i hidrofobna kavitacija ciklodekstrina omogućuje da oni ostaju hidrofobna komponenta u hidrofilnom mediju [17]. Kao posljedica ovih zadržavanja, oni mogu formi-



Sl.1 Struktura molekule ciklodekstrina [19]

rati komplekse s mnogim organskim komponentama [1, 18].

Ciklodekstrini se razmatraju već mnogo godina, ali do sada nema većih rezultata njihove primjene i zančenja u praksi [20]. U sadašnje vrijeme ciklodekstrini se upotrebljavaju u mnogim područjima u prehrambenoj, farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji, u području zaštite okoliša i u tekstilnoj industriji [16, 21]. U tekstilnoj industriji mogu se upotrebljavati u postupcima bojadisanja (kao sredstva za egalizaciju, retarderi i dr.), u postupcima ispiranja i oplemenjivanja. Literatura vezana za primjenu ciklodekstrina u postupcima ispiranja odnosi se samo na odstranjivanje adsorbiranih surfaktanata s tekstilnih materijala stvaranjem kompleksa ciklodekstrina i surfaktanata u vodenim otopinama [20].

U prethodnom istraživanju ovih autora proučavan je učinak različitih sredstava za pranje (anionskih i neionogenih) njihove koncentracije te omjera kupelji i vremena bojadisanja na uklanjanje hidroliziranih reaktivnih bojila [8]. U ovom istraživanju proučena je mogućnost primjene  $\beta$ -ciklodekstrina u ispiranju nakon bojadisanja reaktivnim bojilima. Uzorci tekstilnog materijala impregnirani hidroliziranim reakti-

vim bojilom ispirani su s kupelji koja je sadržavala  $\beta$ -ciklodekstrin usporedno s kupelji s anionskim i neionogenim sredstvom za pranje u različitim vremenima obrade i koncentracijama  $\beta$ -ciklodekstrina. Učinkovitost uklanjanja hidroliziranog bojila je ocijenjena ispitivanjem dubine obojenja (stupnja obojenja) ispiranih uzoraka pomoću spektralne metode.

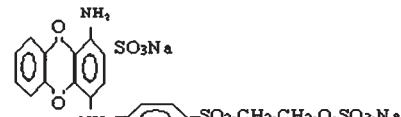
## 2. Materijali i postupci ispitivanja

### 2.1. Materijali

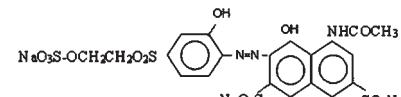
U ovom radu tkanina platnenog veza od 100 % merceriziranog pamuka bojadisana je s četiri reaktivna bojila: Remazol Brilliant Blue R Special (C.I. Reactive Blue 19), Remazol Turquoise G 133 (C.I. Reactive Blue 21), Remazol Brilliant Violet 5R (C.I. Reactive Violet 5) i Remazol Red 3B (C.I. Reactive Red 23) tvrtke DyStar, a njihove kemiske formule prikazane su u tab.1.

Tab.1 Kemijksa struktura bojila primjenjenih u ovom istraživanju

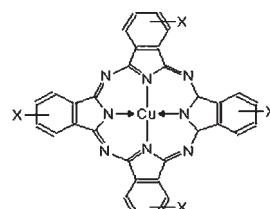
#### C.I. Reactive Blue 19



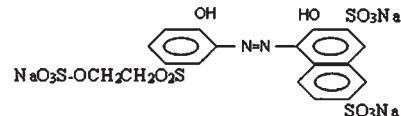
#### C.I. Reactive Violet 5



#### C.I. Reactive Blue 21\*



#### C.I. Reactive Red 23



\*Kemijksa struktura C.I. Reactive Blue 21 nije dobivena već je prikazana samo

opća struktura kromofoorne skupine (ftalocijanina) ovog bojila [22]

Sva reaktivna bojila primijenjena u ovom istraživanju su monofunkcionalnog vinilsulfonskog tipa. Svojstva reaktivnosti i supstantivnosti prikazana su u tab.2.

Za pripremu otopine za spektralna mjerjenja upotrijebljena je destilirana voda. Ispiranje je provedeno uz upotrebu meke vode (tvrdće 0,5 do 1 °F). Primijenjeno je  $\beta$ -ciklodekstrin sredstvo tvrtke Wacker Chemie pod nazivom CavamaxâW7, a anionsko sredstvo (mješavina organskih i anorganskih komponenata) i neionogeno sredstvo (kombinacija polifunkcionalnih spojeva dušika) tvrtke CHT, oba u tekućem obliku, upotrijebljeni su radi usporedbe.

U ovom radu za nanošenje hidroliziranog bojila upotrijebljen je fular Rapid Laboratex Co. KTD-1, a za obradu ispiranja hidroliziranog bojila HT stroj za bojadisanje. Mjerjenja remisije provedena su spektralnim fotometrom model X-rite SP78 (pod osvjetljenjem D65 i kutom mjerjenja od 10°), a mjerjenje apsorptivnosti otopine hidroliziranog bojila provedeno je na uređaju Shimadzu UV-1201.

## 2.2. Postupak ispitivanja

Poznato je da molekule ciklodekstrina ne reagiraju sa svim bojilima, već stvaraju (inclusion) komplekse s bojilima koja imaju odgovarajuću veličinu molekula i strukturu. Zbog toga, da bi se odredila reaktivna bojila koja formiraju komplekse s ciklodekstrinom, proces bojadisanja (izotermno bojadisanje na 95 °C, 20 min) proveden je sa četiri hidrolizirana reaktivna bojila uz dodatak i bez dodatka  $\beta$ -ciklodekstrina (4 g/l).

Za određivanje postojanja ili nepostojanja kompleksa između  $\beta$ -ciklodekstrina i molekula bojila, provedeno je bojadisanje uz dodatak i bez dodatka  $\beta$ -ciklodekstrina. Zatim je izračunat odnos dubine obojenja uzoraka bojadanih uz dodatak i

Tab.2 Svojstva reaktivnosti i supstantivnosti primijenjenih bojila

Bojilo	Reaktivnost	Supstantivnost
C.I. Reactive Blue 19	Niska do srednja	Visoka
C.I. Reactive Blue 21	Srednja	Niska
C.I. Reactive Violet 5	Visoka	Niska
C.I. Reactive Red 23	Srednja	Niska

bez dodatka  $\beta$ -ciklodekstrina u pos-tocima. Ako  $\beta$ -ciklodekstrin reagira s molekulama bojila, može se očekivati da dubina obojenja uzoraka dobivenih uz dodatak  $\beta$ -ciklodekstrina bude manja.

U sljedećoj fazi ovog istraživanja, spektrofotometrijskom metodom određena je interakcija ispitivanih bojila s  $\beta$ -ciklodekstrinom. Kad  $\beta$ -ciklodekstrin stvara komplekse s molekulom bojila, visoka gustoća elektrona u ciklodekstrinskom kavitacijskom sloju mobilizira sustav elektrona "gostujućeg" spoja. Rezultat toga je pojava karakterističnog naboja u vidljivom spektru bojila. Zbog toga se, kako bi se odredila interakcija, vodene otopine hidroliziranog bojila (0,1 g/l) pripremaju uz dodatak (4 g/l) ili bez dodatka  $\beta$ -ciklodekstrina te se provode spektralna mjerena.

Za utvrđivanje učinkovitosti  $\beta$ -ciklodekstrina na otklanjanje hidroliziranog bojila s tkanine, dva hidrolizirana reaktivna bojila (C.I. Reactive Blue 19 i C.I. Reactive Blue 21) koja reagiraju s  $\beta$ -ciklodekstrinom i jedno bojilo (C.I. Reactive Violet 5) koje ne reagira s  $\beta$ -ciklodekstrinom su impregnirani na tkaninu pri sobnoj temperaturi uz efekt cijedenja 80 %, nakon čega je tkanina sušena na sobnoj temperaturi.

### 2.2.1. Priprema uzoraka hidroliziranog bojila

Kupelj za bojadisanje, odnosno pripravljanje hidroliziranog bojila izrađena je od 2,5 g/l reaktivnog bojila i 10 g/l sode (natrijeva karbonata - tvrtke Merck) zagrijavanjem na 95 °C, 4 h. Nakon toga, kupelji hidroliziranog bojila podešena je pH vrijednost na 7 s octenom kiseli-

nom, zbog toga što se u normalnom procesu bojadisanja reaktivnim bojilima alkalni ostatak otklanja s tkanine hladno/vrućim ispiranjem i posebno neutralizacijom za bojila na bazi vinilsulfonskog tipa sve do faze vrućeg ispiranja.

### 2.2.2. Ispitivanja ispiranja (pranja)

Provedena su tri ispiranja od 15 min na 95 °C osnovnih uzoraka tkanina. Omjer kupelji bio je 10:1, uz dodatak 1, 2 i 4 g/l  $\beta$ -ciklodekstrina, 2 g/l anionskog sredstva za pranje i 2 g/l neionogenog sredstva za pranje, te bez dodatka pomoćnih sredstava.

Na kraju prve faze ispiranja od 15 min, uzorci se izvade i cijede. Nakon toga se jedan po jedan uzorak odvaja i osuši, a ostali uzorci se penu u drugoj fazi. Ponavlja se postupak kao nakon prve faze te se obrada pranjem završava nakon treće faze od 15 min pranja. Učinak upotrebe  $\beta$ -ciklodekstrina određivan je mjerjenjem remisije na navedeni način obrađenih uzoraka.

Dubina obojenja uzoraka izražena je izračunom Kubelka Munk vrijednosti (K/S), koja se dobiva sljedećom jednadžbom (1):

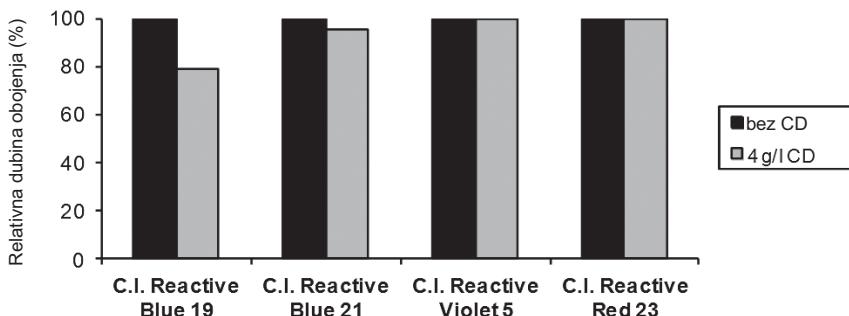
$$K/S = (1-R)^2 / 2R$$

Gdje je: R - vrijednost refleksije kod valne duljine maksimalne apsorpcije, K - koeficijent apsorpcije, S - koeficijent raspršenja.

## 3. Rezultati i rasprava

### 3.1. Istraživanje interakcije bojila i $\beta$ -ciklodekstrina

Rezultati spektrofotometrijskih mjerena uzoraka prikazani su na sl.2.



Sl.2 Relativna (%) dubina obojenja (K/S) uzoraka bojadisanih različitim hidroliziranim bojilima

Prema rezultatima prikazanim na sl.2 vidljivo je da se primjenom  $\beta$ -CD smanjuje dubina obojenja kod primjene hidroliziranih bojila C.I. Reactive Blue 19 i C.I. Reactive Blue 21. To znači da su ova dva bojila reagirala s  $\beta$ -CD. Štoviše, prema relativnoj dubini obojenja može se zaključiti da je jača interakcija s  $\beta$ -CD.

Između C.I. Reactive Blue 19 bojila i  $\beta$ -CD. S druge strane, nema znatnije promjene dubine obojenja uzoraka bojadisanih s C.I. Reactive Violet 5 i C.I. Reactive Red 23 bojilima uz dodatak  $\beta$ -CD, pa se može reći da ne postoji njihova interakcija s  $\beta$ -CD.

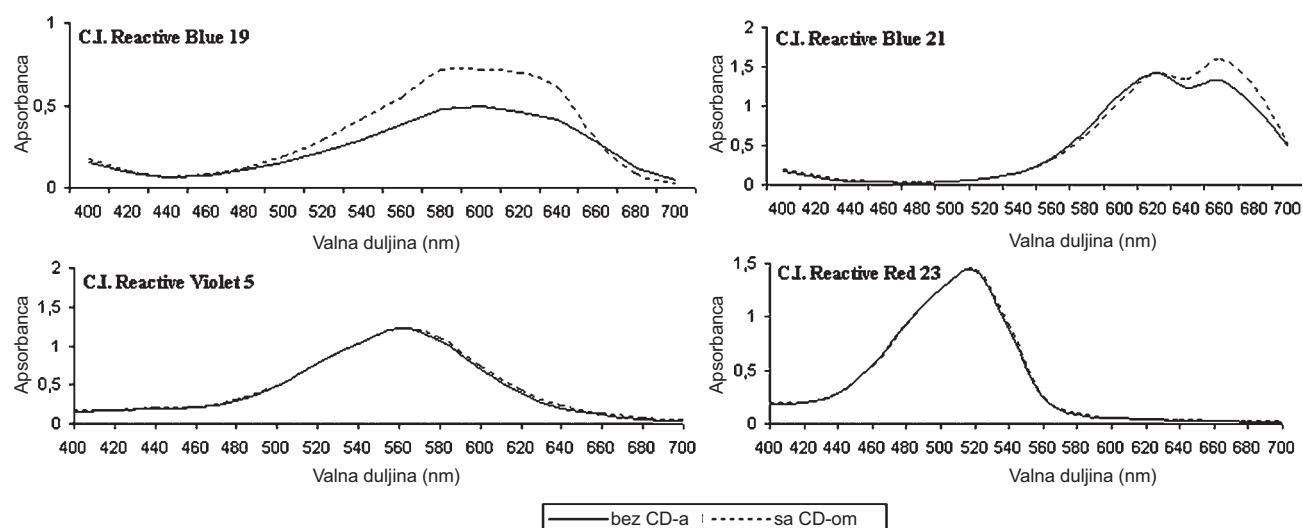
Krивulje apsorpcije C.I. Reactive Blue 19, C.I. Reactive Blue 21, C.I. Reactive Violet 5 i C.I. Reactive Red 23 bojila dobivene spektrofotometrijskim mjerjenjima prikazane su na sl.3.

Vrijednosti valne duljine ( $\lambda_{\max}$ ) maksimalne apsorpcije ( $A_0$ ) za ispitivana bojila u nehidroliziranom i hidroliziranom obliku te uz dodatak  $\beta$ -CD prikazane su u tab.3.

Iz navedenih vrijednosti u tab.3 ne uočavaju se razlike valne duljine maksimalne apsorpcije kod bojila C.I. Reactive Blue 19, Violet 5 i Red 23 i njihovih hidroliziranih oblika, ali vrijednosti valne duljine maksimalne apsorpcije bojila C.I. Reactive Blue 21 u nehidroliziranom i hidroliziranom obliku se razlikuju, vrijednost se hidrolizom bojila smanjuje sa 660 nm na 620 nm. To se može povezati s razgradnjom

Tab.3 Vrijednosti valne duljine ( $\lambda_{\max}$ ) maksimalne apsorpcije ( $A_0$ ) bojila i otopine hidroliziranih bojila (0,1 g /l) uz dodatak i bez dodatka  $\beta$ -ciklodekstrina

	C.I. Reactive Blue 19	C.I. Reactive Blue 21	C.I. Reactive Violet 5	C.I. Reactive Red 23
$\lambda_{\max}$ (nm) bojila	600	660	560	520
$\lambda_{\max}$ (nm) hidroliziranog bojila	600	620	560	520
$\lambda_{\max}$ (nm) hidroliziranog bojila + $\beta$ -CD	600	660	560	520
$\Delta\lambda_{\max}$ (nm)	0	40	0	0
$A_0$ hidroliziranog bojila	0,495	1,424	1,22	1,44
$A_0$ hidroliziranog bojila + $\beta$ -CD	0,720	1,589	1,22	1,44
% $\Delta A_0$	+ 45,45	+ 11,59	0	0



Sl.3 Krivulje apsorpcije otopina hidroliziranih bojila s dodatkom  $\beta$ -ciklodekstrina

kromofoorne skupine pod djelovanjem topline u alkalmom mediju. Proučavanjem spektralnih krivulja hidroliziranog bojila C.I. Reactive Blue 19 i C.I. Reactive Blue 21 uz dodatak ili bez dodatka ciklodekstrina ne uočavaju se znatne razlike u valnim duljinama maksimalne apsorpcije C.I. Reactive Blue 19 bojila, dok kod C.I. Reactive Blue 21 bojila dolazi do pomicanja s 540 nm na 560 nm (batokromni efekt). Hiperkromni efekt (povećanje vrijednosti apsorpcije) uočeno je kod vrijednosti maksimalne apsorpcije ovih dvaju bojila. Uspoređujući ovo povećanje, ono je više uočljivo kod C.I. Reactive Blue 19 bojila. Može se pretpostaviti da je to zbog toga što su molekule ovog bojila nešto manje. Unatoč tome nisu uočene znatne promjene u spektrima hidroliziranog oblika bojila C.I. Reactive Viloet 5 i C.I. Reactive Red 23 uz dodatak  $\beta$ -ciklodekstrina. To se sa sigurnošću može vezati uz kemiju strukturu i veličinu molekula bojila.

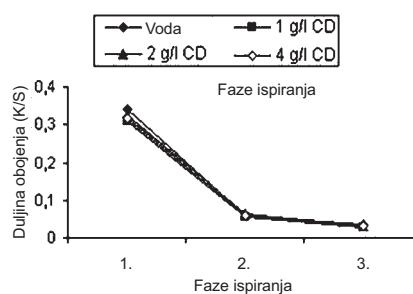
Sposobnost bojila C.I. Reactive Blue 21 za formiranjem kompleksa s  $\beta$ -ciklodekstrinom vezana je uz činjenicu da ono ima slobodni fenilni prsten koji može stvarati komplekse s  $\beta$ -ciklodekstrinom. C.I. Reactive Blue 19 bojilo formira komplekse s  $\beta$ -ciklodekstrinom i s antrakinonskim prstenom te s fenilnim prstenom koji sadržava supstitucijske skupine.

### 3.2. Utjecaj primjene $\beta$ -CD na uklanjanje hidroliziranog reaktivnog bojila u ispiranju nakon bojadisanja

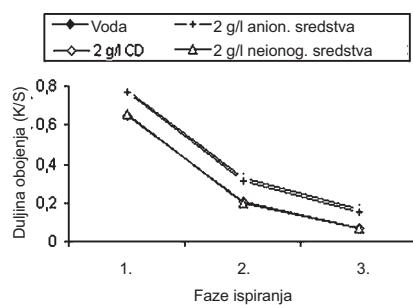
Utjecaj koncentracije  $\beta$ -ciklodekstrina na učinkovitost uklanjanja hidroliziranog reaktivnog bojila prikazana je na sl.4-6.

Prema prikazanim rezultatima na sl.4-6 jasno se uočava da  $\beta$ -ciklodekstrin ima različite učinke ovisne o strukturi bojila tijekom ispiranja.

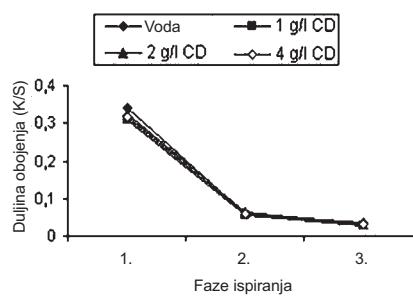
Bolja učinkovitost uklanjanja bojila postignuta je kod ispiranja hidro-



Sl.4 Učinak koncentracije  $\beta$ -CD na uklanjanje hidroliziranog C.I. Reactive Blue 19 bojila



Sl.5 Učinak koncentracije  $\beta$ -CD na uklanjanje hidroliziranog C.I. Reactive Blue 21 bojila



Sl.6 Učinak koncentracije  $\beta$ -CD na uklanjanje hidroliziranog C.I. Reactive Violet 5 bojila

liziranog C.I. Reactive Blue 19 bojila uz dodatak ciklodekstrina nego ispiranja mekom vodom. Primjerice, kod omjera kupelji u kojoj se nalazi samo voda 10:1, K/S vrijednost ispranih uzoraka se smanjuje na 0,77, dok je kod kupelji koja sadržava 4 g/l  $\beta$ -ciklodekstrina K/S vrijednost ispranih uzoraka 0,57. Mišljenje je da je razlog ovom povećanju učinkovitosti skidanja hidroliziranog bojila uz dodatak  $\beta$ -CD djelovanje na ravnotežnu reakciju (desorpciju) koja se uspostavlja sa silama između bojila i  $\beta$ -CD, više

nego što je to kemijsko uklanjanje bojila.

Kad se uzme u obzir određivanje stvaranja kompleksa između bojila i  $\beta$ -CD spektralnom analizom, može se reći da formiranjem kompleksa s hidroliziranim bojilom  $\beta$ -CD odvlači hidrolizirano bojilo od površine tekstilnog materijala i odvodi je u kupelj za pranje. Nadalje, kada se proučava učinak koncentracije  $\beta$ -CD, povećanje učinka uklanjanja hidroliziranog bojila s povećanjem koncentracije  $\beta$ -CD uočeno je kod C.I. Reactive Blue 19 bojila. Međutim, manja koncentracija  $\beta$ -CD može biti dovoljna za postizanje dobrog svojstva uklanjanja hidroliziranog bojila.

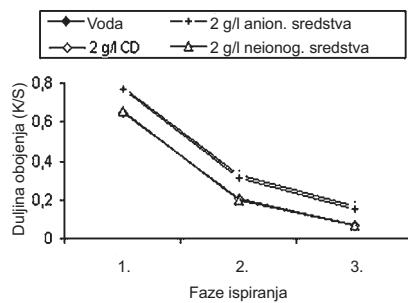
S druge strane, upotreba  $\beta$ -CD u postupku ispiranja C.I. Reactive Violet 5 bojila, koje nema interakciju s  $\beta$ -CD, nema nikakvog učinka na učinkovitost ispiranja (pranja). Zanimljivo je da kod ispiranja C.I. Reactive Blue 21 nije uočen pozitivni učinak ispiranja uz dodatak 1 ili 2 g/l  $\beta$ -CD, iako postoji interakcija bojila s  $\beta$ -CD.

Razlog tome može biti da ta koncentracija (1-2 g/l)  $\beta$ -CD nije dovoljna kod bojila visoke supstantivnosti. Zapravo, na sl.5 jasno je vidljivo da se učinkovitost uklanjanja bojila tijekom ispiranja povećava kod koncentracije  $\beta$ -CD od 4 g/l.

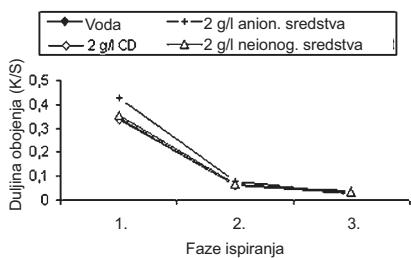
### 3.3. Usporedba učinkovitosti $\beta$ -CD i sredstava za pranje na uklanjanje hidroliziranog bojila

Rezultati uklanjanja hidroliziranog bojila primjenom  $\beta$ -CD i sredstava za pranje te njihova usporedba prikazani su na sl.7-9.

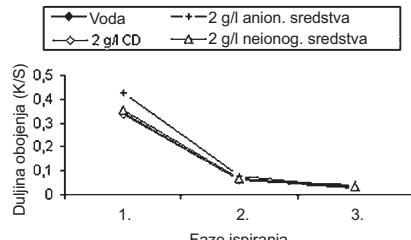
Usporedbom učinaka sredstava za pranje i  $\beta$ -CD uočeno je da se kod bojila C.I. Reactive Blue 19 i C.I. Reactive Blue 21 bolji rezultati postižu ispiranjem s kupelji koja sadrži  $\beta$ -CD u odnosu na kupelji s anionskim sredstvom za pranje. Uspoređujući njihove učinkovitosti ispiranja s neionogenim sredstvom, kod nekih je bojila dostignuta učin-



S1.7 Dubina obojenja uzoraka bojadisanih C.I. Reactive Blue 19 bojilom obradivanih različitim kupeljima za ispiranje



S1.8 Dubina obojenja uzoraka bojadisanih C.I. Reactive Blue 21 bojilom obradivanih različitim kupeljima za ispiranje



S1.9 Dubina obojenja uzoraka bojadisanih C.I. Reactive Violet 5 bojilom obradivanih različitim kupeljima za ispiranje

kovitost kao s  $\beta$ -CD, npr. C.I. Reactive Blue 19, ali kod bojila C.I. Reactive Blue 21 uklanjanje hidroliziranog bojila je bilo manje učinkovito.

Bojilo C.I. Reactive Blue 21 je bojilo ftalocijaninskog tipa, velike molekule te zbog toga i visoke supstantivnosti. Time je i uklanjanje ovog hidroliziranog bojila znatno otežano. Općenito je poznato da sredstva za pranje imaju dobra svojstva kvasivosti i visoki kapacitet dispergiranja, budući da su to površinski aktivne tvari. Učinkovito uklanjanje

hidroliziranog bojila visoke supstantivnosti ne može se postići primjenom  $\beta$ -CD, jer on nema odgovarajuća svojstva. Također je uočena slabija interakcija između  $\beta$ -CD i C.I. Reactive Blue 21 bojila pa je u tom slučaju učinkovitost neionogenog sredstva bolja u odnosu na  $\beta$ -CD.

S druge strane, kod bojila C.I. Reactive Violet 5 koji nema interakciju s  $\beta$ -CD, niti primjena sredstava za pranje u obradi ispiranja hidroliziranog bojila nije pokazala znatan učinak, odnosno primjena neionogenih sredstava je nešto učinkovitija. Ovi rezultati pripisuju se slaboj supstantivnosti tog bojila. U obradi ispiranja jedan od najvažnijih čimbenika na učinkovitost ispiranja je svojstvo supstantivnosti bojila, znatno lakše se ispiru bojila niske supstantivnosti. Za ta bojila bi bilo dovoljno ispiranje vodom.

#### 4. Zaključak

Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da je primjena  $\beta$ -ciklodekstrina u postupcima ispiranja nakon bojadisanja reaktivnim bojilima moguća, ali uz neka ograničenja.

Potrebljeno je stvaranje kompleksa ciklodekstrina i bojila kako bi se ciklodekstrin mogao primijeniti u postupcima ispiranja hidroliziranog bojila s tekstilnog materijala. Važan čimbenik vezan za moguću primjenu u postupcima ispiranja je da ciklodekstrini ne izazivaju probleme u otpadnim vodama i da su bio-razgradljivi. Zbog toga se može reći da  $\beta$ -ciklodekstrin može biti dobra alternativa sredstvima za pranje koja nemaju dobra ekološka svojstva, odnosno koja uzrokuju toksičnost efluenata. (Prevela A. Vinčić)

#### Literatura:

- [1] Vončina B., N. Majcen: Upotreba ciklodekstrina za medicinske i higijenske tekstilne materijale, *Tekstil* 53 (2004) 1, 1-9
- [2] Suwanruji P., H.S. Freeman: Design, synthesis and application of easy wash-off reactive dyes, *Coloration Technology* 122 (2006) 1, 27-36
- [3] Weible K.-H.: The influence of calcium when washing off reactive dyes, *Melliand English* 10 (1990), 361-362 (Original German pages: *Melliand Textilberichte* 10 (1990) 772-774)
- [4] Anış P., H. Eren: Reaktif boyama sonrası yıkamalara proses şartlarının etkileri ve yıkamanın çevresel değerlendirilmesi, *Tekstil ve Konfeksiyon* 10 (2002) 6, 248-256
- [5] Bradbury M.J., P.S. Collishaw, S. Moorhouse: Controled rinsing: a step change in reactive dye application technology, *Colourage (Annual/2000)*, 73-80
- [6] Bradbury M., P.S. Collishaw, S. Moorhouse: Smart rinsing: a step change in reactive dye application technology, *Journal of Society of Dyers and Colourists* 116 (May-June 2000), 144-147
- [7] Hoffman F., K. Sicdow, M. Woydt: Washing off reactive dyeings in jets with bath change rinsing and continous rinsing, *Melliand International* 4 (1996), 222-226
- [8] Akçakoca E.P., A.T. Özguney, R. Atav: The efficiency of washing agents in the post-dyeing removal of hydrolyzed reactive dye, *Dyes and Pigments* 72 (2006) 11, 23-27
- [9] Hehlen M.: Effects of dye substantivity in dyeing cotton with reactive dyes, *Textile Chemist and Colorist* 23 (November 1991) 11, 21-27
- [10] Akalin M., N. Merdan, D. Koçak, İ Usta: Effects of ultrasonic energy on the wash fastness of reactive dyes, *Ultrasonics* 42 (2004) 1-9, 161-164
- [11] Burkinshaw S.M., A. Anthoulias: The wash-off of reactive dyes on cellulosic fibers. Part 1: dichlorotriazinyl dyes on cotton, *Dyes and Pigments* 31 (1996) 3, 171-193
- [12] Burkinshaw S.M., D. Katsarelias: The wash-off of reactive dyes on cellulosic fibers. Part 2: monochlorotriazinyl dyes on cotton,

- Dyes and Pigments 33 (1997) 1, 11-31
- [13] Burkinshaw S.M., K. Gandhi: The wash-off of reactive dyes on cellulosic fibers. Part 3: dichlorotriazinyl dyes on lyocell, Dyes and Pigments 34 (1997) 1, 63-74
- [14] Burkinshaw S.M., D. Katsarelis: The wash-off of reactive dyes on cellulosic fibers. Part 4: the use of different alkalis with monochlorotriazinyl dyes on cotton, Dyes and Pigments 35 (1997) 3, 249-259
- [15] Shao Y., B. Martel, M. Morcellet, M. Weltrowski: Interactions between  $\beta$ -cyclodextrin and water-soluble dyes, Canadian Textile Journal 113 (1996-97) 5, 53-58
- [16] Martin Del Valle E.M.: Cyclodextrins and their uses: a review, Process Biochemistry 39 (2004) 9, 1033-1046
- [17] <http://www.ntcresearch.org/pdf-rpts/Bref0603/C02-PH03-03e.pdf> /08.11.2004
- [18] Ristić N. i sur.: Utjecaj obrade neionskim tenzidom na bojadisanje pamučnih tkanina / The effect of nonionic surfactant treatment on dyeing of cotton fabrics, *Tekstil* 62 (2013) 1-2, 1-7 / 8-13
- [19] Savarino P. et al.: Effects of additives on dyeing of polyamide fibers, Part I:  $\beta$ -cyclodextrin, Dyes and Pigments 60 (2004) 3, 223-232
- [20] Buschmann H.J., U. Denter, D. Knittel, E. Schollmeyer: The use of cyclodextrins in textile processes - An Overview, Journal of Textile Institute 89 (1998) 3, 554-561
- [21] Girek T., D.-H. Shin, S.-T. Lim: Polymerization of  $\beta$ -cyclodextrin with maleic anhydride and structural characterization of the polymers, Carbohydrate Polymers 42 (2000) 3, 59-63
- [22] <http://stainsfile.info/StainsFile/dyes/class/clsphta.htm> / 10.09.2006

## SUMMARY

### The efficiency of $\beta$ -cyclodextrin in the post-dyeing removal of hydrolyzed reactive dyes

E. Perrin Akçakoca Kumbasar\*, R. Atav\*\*, K. Özkaya\*\*\*, A. Yurdakul\*

Reactive dyes are the most commonly used dye class in cellulosic fibers dyeing. But during dyeing with these dyes, the hydrolyzation of dye may decrease dyeing efficiency and may cause the washing treatments after dyeing to be much harder. It is very important to remove hydrolyzed reactive dye from the textile material by washing treatments to obtain the desired fastness properties. In this research, usage possibilities of  $\beta$ -cyclodextrins, that are nano-substances structurally consist of 7 D-glucopyranosyl units connected by alpha-(1,4) glycosidic linkages, to enhance hydrolyzed reactive dye in washing treatments after reactive dyeing were investigated. According to the experimental results, it can be said that usage of  $\beta$ -cyclodextrins is possible in washing treatments after reactive dyeing for dyes which form inclusion complex with it.

**Key words:**  $\beta$ -cyclodextrin, reactive dye, hydrolyzed dye, washing-off, cellulosic fiber

\*Ege University, Department of Textile Engineering

Izmir, Turkey

\*\*Namik Kemal University, Department of Textile Engineering

Corlu-Tekirdag, Turkey

\*\*\*Cross Jeans

Corlu-Tekirdag, Turkey

e-mail: perrin.akcakoca@ege.edu.tr

Received February 5, 2013

## Die Effizienz von $\beta$ -Cyclodextrin bei der Entfernung der hydrolysierten Farbstoffe nach der Reaktivfärbung

Reaktivfarbstoffe sind eine Farbstoffgruppe, die zum Färben von Zellulosefasern am meisten verwendet werden. Aber während des Färbens mit diesen Farbstoffen kann die Hydrolyse die Verminderung der Färbeeffizienz und ein erschwertes Ausspülen des Farbstoffs nach dem Färben verursachen. Es ist sehr wichtig, hydrolysierte Reaktivfarbstoffe vom Textilmaterial durch das Spülen zu entfernen, um die gewünschten Echtheitseigenschaften zu erreichen. In dieser Forschung wurde die Verwendung von  $\beta$ -Cyclodextrinen, Nano-substanzen aus 7 D-Glucopyranosyleinheiten, verknüpft durch Alpha(1,4) Glykosid-Verbindungen, wodurch das Ausspülen des hydrolysierten Reaktivfarbstoffs nach dem durchgeföhrten Färben erhöht wird, untersucht. Gemäß den experimentellen Ergebnissen kann man sagen, dass der Gebrauch von  $\beta$ -Cyclodextrinen beim Ausspülen nach der Reaktivfärbung für Farbstoffe, die mit ihnen Komplexbildner bilden, möglich ist.