



Τ.Ε.Ι. ΠΕΙΡΑΙΑ

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΕΙΡΑΙΑ

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΚΛΩΣΤΟΥΦΑΝΤΟΥΡΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Βιβλιογραφική επισκόπηση των όξινων χρωμάτων. Μελέτη

των όρων βαφής με το όξινο χρώμα ACID YELLOW 9

Recent developments in the application of Acid dyes.

Study of the factors affecting dyeing with Acid Yellow 9

ΜΟΥΡΑΤΗ ΙΟΥΛΙΑΝΑ

A.M. 27435

Υπεύθυνος καθηγητής: Δρ. ΚΑΛΥΒΑΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2014

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την αμέριστη συμπαράσταση, υπομονή και καθοδήγησή τους για την επιτυχή περάτωση των σπουδών μου.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου, Δρ. Καλύβα Βασίλειο, που με εμπιστεύθηκε με την ανάθεση του θέματος της παρούσας εργασίας. Οι γνώσεις και οι εμπειρίες που απέκτησα μέσα από τη διαδρομή για την ολοκλήρωση της εργασίας είναι πολύ σημαντικές και σίγουρα θα φανούν χρήσιμες μελλοντικά.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω θερμά τους φίλους και τους συναδέλφους μου για την ηθική τους στήριξη και την ανταλλαγή απόψεων, που είχαν κι αυτοί από τη μεριά τους αξιοσημείωτη συμβολή στη διεκπεραίωση της εργασίας αυτής.

Περίληψη

Από την αρχή της δημιουργίας των συνθετικών χρωμάτων, γενιές χημικών αφιερώθηκαν στην πρόκληση του σχεδιασμού τους για μια σειρά υποστρωμάτων και στις μεθόδους εφαρμογής τους, γεγονός που μαρτυρείται από την πληθώρα και την καινοτομία των χρωμάτων που αφορά τις βιομηχανικές και καταναλωτικές ανάγκες.

Συγκεκριμένα, τα όξινα χρώματα βάφουν πρωτεϊνικές και πολυαμιδικές ίνες σε όξινο λουτρό βαφής. Είναι συνήθως άλατα νατρίου σουλφονικών οξέων ή σπανιότερα καρβοξυλικών οξέων, οπότε είναι ανιονικά σε υδατικό διάλυμα. Τα όξινα χρώματα με μεγαλύτερα μόρια παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στο μαλλί παρά στο νάιλον. Τέτοια χρώματα έχουν πιο αργή διάχυση στην ίνα και επομένως μικρότερη ικανότητα να μεταναστεύουν και μικρότερο βαθμό κορεσμού. Η επιλογή αυτού του είδους για τη βαφή συγκεκριμένου υλικού δεν είναι μια εύκολη υπόθεση, λόγω του ευρέως φάσματος των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων και των απαιτούμενων αντοχών. Οι κατασκευαστές συνιστούν ομάδες επιλεγμένων όξινων χρωμάτων για κάθε τύπο εφαρμογής.

Στην πτυχιακή αυτή εργασία αναφέρονται οι όροι βαφής με φυσικά και συνθετικά χρώματα και η ταξινόμησή τους. Παρουσιάζονται οι πρόσφατες εξελίξεις στη χημική δομή των όξινων χρωμάτων και οι εφαρμογές τους. Αναπτύσσεται στη συνέχεια η χρήση των όξινων χρωμάτων για τη βαφή μαλλιού και πολυαμιδίων, καθώς και η βαφή/τυποβαφή με το όξινο χρώμα acid yellow 9.

Summary

From the beginning of the creation of synthetic colors, generations of chemicals were devoted to their designing challenge on a series of substrates and in methods of their application which is testified by the multitude and innovation of color on industrial and consumer needs.

In particular, the acid colors paint protein and polyamide fibers in acidic dye bath. They are usually sodium salts of sulfonic acids or carboxylic acids rarely, so are anionic in aqueous solution. The acid colors with larger molecules present a higher resistance to wool than to the nylon. Such colors have slower diffusion in fiber and, therefore, less ability to migrate and a lesser level of saturation. The choice of this kind, for painting a particular material is not an easy task, given the wide range of textile products and of the required endurances. Manufacturers recommend groups of selected acid colors for for any type of application.

In this dissertation, are mentioned the painting conditions with natural and synthetic colors and their classification. Presented the recent developments in the chemical structure of acid colors and their applications. Then, is developing the use of acid colors for the wool painting and polyamide, and the painting / printing is with the acidic color acid yellow 9.

Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες	3
Περίληψη	5
Πίνακας Περιεχομένων	7
Κεφάλαιο 1. Χρωστικές ουσίες βαφής	8
1.1 Εισαγωγή	8
1.2 Ταξινόμηση χρωμάτων	9
1.2.1 Φυσικά χρώματα	11
1.2.2 Συνθετικά χρώματα	16
Κεφάλαιο 2. Όξινα χρώματα βαφής	18
2.1 Εισαγωγή	18
2.2 Εφαρμογή όξινων χρωμάτων στη βαφή μαλλιού	23
2.3 Εφαρμογή όξινων χρωμάτων στη βαφή πολυαμιδίων	38
2.4 Εφαρμογή όξινου χρώματος acid yellow 9	52
2.5 Εφαρμογή όξινου χρώματος acid yellow 9 στην εκτύπωση	55
Επίλογος	64
Βιβλιογραφικές παραπομπές	65
Βιβλιογραφία	69
Παράρτημα 1	70

Κεφάλαιο 1. Χρωστικές ουσίες βαφής

1.1 Εισαγωγή

Τα πάντα στο περιβάλλον σχετίζονται με χρώματα, ακόμη και οι δραστηριότητές μας. Αν ζούσαμε στο γκρι και στο σκοτάδι θα ήταν πιο δύσκολη η εξέλιξή μας.

Οι συνθετικές χρωστικές ενώσεις αναπτύχθηκαν στα μέσα του 19^{ου} αιώνα από τον W. H. Perkin, όταν προσπαθούσε να οξειδώσει την ανιλίνη σε κινίνη και πέτυχε την παρασκευή της πρώτης συνθετικής χρωστικής, τη μωβεΐνη (Ζαρκογιάννη, 2013). Μια δεκαετία αργότερα ο Roussin πέτυχε την παρασκευή του σουλφονικού άλατος τους αζωχρώματος και δημιούργησε για πρώτη φορά όξινο χρώμα, στην κατηγορία του οποίου ανήκει το Acid Yellow 9 (Μουράτη, 2005).

Ο ορισμός του χρώματος αναφέρεται στην οπτική ιδιότητα των αντικειμένων που προκύπτει από το φως το οποίο αντανακλούν ή απορροφούν. Το φως, όντας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, περιγράφεται από το μήκος κύματος λ ή τη συχνότητα ν . Ο οφθαλμός είναι ευαίσθητος σε μήκη κύματος 400-700nm περίπου που αποτελούν το ορατό φάσμα (Ζαρκογιάννη, 2013).

Πίνακας 1. Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα.

Κοσμικές ακτίνες	Ακτίνες γ	Ακτίνες X	Υπεριώδης ακτινοβολία	Ορατό φως	Υπέρυθρη ακτινοβολία	Ραδιοκύματα
10^{-3} nm	10^{-3} nm	10^{-1} nm	10 nm		10^3 nm	10^9 nm
Ορατό Φάσμα						
400	450	500	550	600	650	700 nm
Ιώδες	Μπλε	Πράσινο	Κίτρινο	Πορτοκαλί	Κόκκινο	

[Πηγή: Τσατσαρώνη και Ελευθεριάδης, 2009].

Ο ορισμός της βαφής αναφέρεται στον εξευγενισμό αντικειμένου με αλλαγή του αρχικού χρώματός του. Ως χρώμα εννοείται κάθε έγχρωμη

ένωση με ικανότητα βαφής ενός υποστρώματος (ίνας, χαρτιού κλπ).
(Τσατσαρώνη και Ελευθεριάδης, 2009)

1.2 Ταξινόμηση χρωμάτων

Υπάρχει σε διεθνή κλίμακα έγκυρος κατάλογος χρωμάτων που ονομάζεται Colour Index (C.I.), που εκδίδεται από τη βρετανική επιστημονική εταιρεία βαφών και χημικών χρωμάτων (Society of Dyers and Colourists, S.D.S) και την αντίστοιχη αμερικάνικη εταιρεία (American Association of Textile Chemists and Colourists, A.A.T.C.C). (Μουράτη, 2005).

Τα χρώματα ταξινομούνται ανάλογα με (Τσατσαρώνη και Ελευθεριάδης 2009, Zollinger 2003, Griffiths 1976):

I. Τη χημική δομή:

- Νιτρο- ή νιτρωδο-ενώσεις.
- Αζω-ενώσεις.
- Καρβονυλικές ενώσεις κλπ.

II. Τον τρόπο βαφής:

- Υδατοδιαλυτά χρώματα: Όξινα, Απευθείας βάφοντα, Αντίδρασης, Βασικά κλπ.
- Μη υδατοδιαλυτά χρώματα: Αναγωγής, Διασποράς κλπ.
- Χρώματα ανάπτυξης: Δημιουργούνται πάνω στην ίνα.

III. Τη φύση του υποστρώματος:

- Χρώματα για μαλλί.


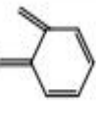
- Χρώματα για βαμβάκι.
- Χρώματα για μετάξι.
- Χρώματα για πολυαμίδια κλπ.

Οι έγχρωμες ενώσεις που έχουν την ικανότητα να βάψουν προϊόντα πρέπει να πληρούν τους παρακάτω όρους:

α) Να είναι έντονα χρωματισμένες.

Να απορροφούν, δηλαδή, έντονα στο ορατό, ιδιότητα που βασίζεται σε χρωμοφόρες και αυξόχρωμες ομάδες στο μόριό τους. Οι χρωμοφόρες ομάδες εμπεριέχουν ακόρεστους δεσμούς $>C=C<$, $>C=N-$, $>C=O$ κλπ, συχνά σε συζυγία, φαινόμενο που μετατοπίζει την απορρόφηση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Οι αυξόχρωμες ομάδες είναι ελεύθερες ή υποκατεστημένες υδροξυ- ($-OH$) και αμινο-ομάδες ($-NH_2$), αλλά και καρβοξυλικές ($-COOH$) ή σουλφονικές ($-SO_3H$) ομάδες, που προκαλούν βαθυχρωμία (μετατόπιση μιας απορρόφησης προς μεγαλύτερα μήκη κύματος) και μεταβάλλουν τη δραστικότητα των χρωμάτων.

Πίνακας 2. Λειτουργικές ομάδες (Στυλίδη, 2004)

Χρωμοφόρες Ομάδες			
αζω-ομάδα $-N=N-$	αζωοξυ-ομάδα $-N=N^+O^-$	αζωαμινο-ομάδα $-N=N-NH-$	νιτροδο-ομάδα $-N=O$
καρβονυλο-ομάδα $C=O$	βινυλο-ομάδα $C=C$	θειοσουλφονική ομάδα $C=S$	νιτρο-ομάδα $-NO_2$
$C=NH$	ίμνο-ομάδα $H-C=N-$	κινουειδής δομή 	

Αυξόχρωμες Ομάδες		
αμινομάδα —NH ₂	υδροξυλομάδα —OH	αλογονομάδα —Cl, Br
αλκυλαμινομάδα —NHR	μεθυλομάδα —CH ₃	σουλφονομάδα —SO ₃ H
διαλκυλαμινομάδα —NR ₂	νιτρο-ομάδα —NO ₂	καρβοξυλομάδα —COOH

β) Να μπορούν να προσροφηθούν.

Να είναι ικανές να συγκρατηθούν από τα μόρια των ιών με χημικούς δεσμούς ή/και ηλεκτροστατικές ελκτικές δυνάμεις και να παραμείνουν συνδεδεμένα με αυτά, μετά από διάφορες κατεργασίες χρήσης τους, όπως πλύσιμο, σιδέρωμα κλπ.

γ) Να είναι διαλυτές στο νερό ή να δίνουν λεπτό αιώρημα, ώστε να είναι δυνατή η απορρόφησή τους από τις ίνες (Ελευθεριάδης, 1995).

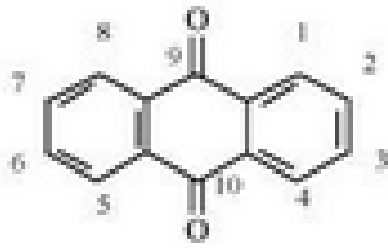
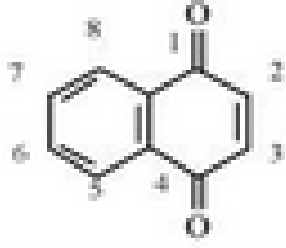
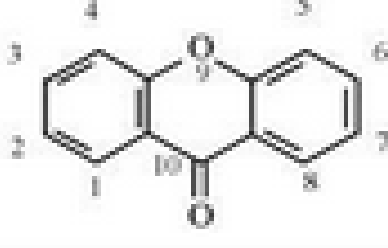
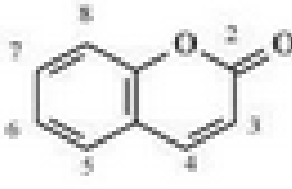
1.2.1 Φυσικά χρώματα

Οι πιο γνωστές φυσικές χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν από τον άνθρωπο και ταξινομούνται με βάση τη προέλευσή τους είναι:

- Φυτικές: κρόκος (κιτρινοκόκκινη), κέννα (καφεκίτρινο), κουρκουμάς (κίτρινο) κλπ.
- Ζωικές: κέρμη (κόκκινο), κοχενίλη (κόκκινο).
- Ανόργανες: χρώμιο (κίτρινο), ψευδάργυρος (πράσινο), οξείδια σιδήρου (κόκκινο).

Η μεταβολή στην ανάπτυξη των φυσικών χρωμάτων χρονολογείται ως τα τέλη του 19^{ου} αιώνα, όταν και ξεκίνησε η παραγωγή συνθετικών χρωστικών. Αυτές πλεονεκτούσαν έναντι των φυσικών, λόγω της ομοιομορφίας και της σταθερότητας της βαφής, αλλά και την εύκολη παραγωγή τους σε μεγάλη κλίμακα χωρίς ιδιαίτερες δυσκολίες (Ζαρκογιάννη, 2013).

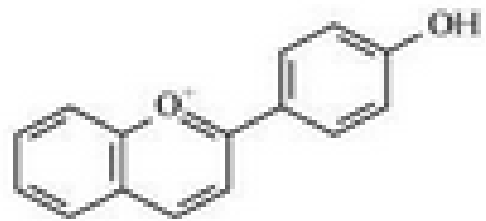
Οι φυσικές χρωστικές μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με τη χημική τους δομή, η οποία καθορίζει το χρώμα και για το λόγο αυτό τα παράγωγα των βασικών δομών έχουν το ίδιο χρώμα (Πίνακας 3).

<i>Κατηγορία</i>	<i>Δομή</i>
<i>Ανθρακινόνες</i>	
<i>Ναρθοκινόνες</i>	
<i>Ξανθόνες</i>	
<i>Κουμαρίνες</i>	

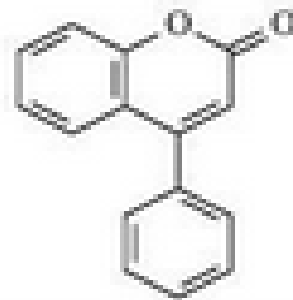
Πίνακας 3. Χημική δομή φυσικών χρωστικών (Σταθοπούλου, 2010).

Τέλος, οι φυσικές χρωστικές μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σύμφωνα με το χρώμα τους. Δίνονται πληροφορίες για την εμπορική τους ονομασία, αλλά και για τις φυσικές πηγές, από τις οποίες προέρχονται (Πίνακας 4). (Σταθοπούλου, 2010)

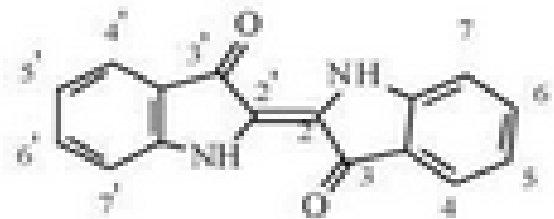
Ανθρακινόνες



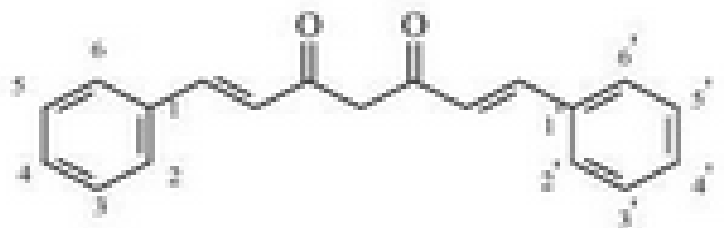
Νεοφλαβόνες



Ινδολίνα



Διαρρυλομεθάνια



Πίνακας 4. Χρωματικός διαχωρισμός φυσικών χρωστικών
(Σταθοπούλου, 2010).

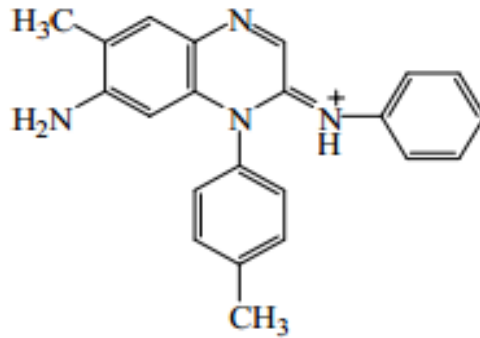
<i>Χρωστική</i>	<i>Οργανισμός προέλευσης</i>
Κόκκινες χρωστικές	
Κογχινίλη	<i>Dactylopius coccus</i> Costa
	<i>Porphyrophora hamelii</i> Brandt
	<i>Porphyrophora polonica</i> L.
Κόκκος	<i>Kermes vermilio</i> Planchon
Λάκα	<i>Kerria lacca</i> Kerr
Ριζάρι	<i>Rubia tinctorum</i> L.
	<i>Rubia peregrina</i> L.
	<i>Rubia cordifolia</i> L.
	<i>Galium verum</i> L.
	<i>Caesalpinia sappan</i> L.
Κοκκινόξυλα	<i>Caesalpinia brasiliensis</i> L.
	<i>Caesalpinia crista</i> L.
	<i>Caesalpinia echinata</i> L.
	<i>Haematoxylon campechianum</i> L.
	<i>Pterocarpus santalinus</i> L.
	<i>Pterocarpus indicus</i> Willd.
	<i>Pterocarpus soyauxii</i>
	<i>Baphia nitida</i>
Κάρθαμος	<i>Carthamus tinctorius</i> L.
Άγγουσα	<i>Alkanna tinctoria</i> Tausch
Χέννα	<i>Lawsonia intermis</i> l.

Πίνακας 4. Χρωματικός διαχωρισμός φυσικών χρωστικών (συνέχεια).
(Σταθοπούλου, 2010)

Κίτρινες χρωστικές	
Ρεζεδά	<i>Reseda luteola</i> L.
Χρυσόξυλο	<i>Cotinus coggygia</i> Scop.
Γενίστα	<i>Genista tinctoria</i> L.
	<i>Serratula tinctoria</i> L. Gaud.
	<i>Anthemis tinctoria</i> L.
	<i>Chlorophora tinctoria</i> (L.) Gaud.
	<i>Myrica gale</i> L.
	<i>Betula pendula</i> L.
Κρόκος	<i>Crocus sativus</i> L.
Κουρκουμάς	<i>Curcuma longa</i> L.
Μπλε/ιώδεις χρωστικές	
Ινδικό	<i>Indigofera tinctoria</i> L.
Ισατις	<i>Isatis tinctoria</i> L.
Πορφύρα	<i>Hexaplys trunculus</i> L.
	<i>Bolimus brandaris</i> L.
	<i>Thais haemastoma</i> L.
	<i>Nucella lapillus</i>
	<i>Rocella fuciformis</i> D.C.
Καφέ/ μαύρες χρωστικές	
Καρυδιά	<i>Quercus infectoria</i> L.

1.2.2 Συνθετικά χρώματα

Έχοντας ως πρώτο σταθμό τη σύνθεση τους μωβεΐνης (Σχήμα 1), η παραγωγή συνθετικών χρωμάτων γνώρισε γρήγορη ανάπτυξη και ποικιλία στην εφαρμογή τους κύρια στην κλωστοϋφαντουργία. Η παραγωγή τους αποτελεί βασικό κλάδο της χημικής βιομηχανίας και μεγάλο πεδίο έρευνας. Το πλήθος των χημικών χρωστικών αυξάνεται συνεχώς με τις απαιτήσεις των καταναλωτών.



Σχήμα 1. Δομή Μωβεΐνης

Μια ακόμη ώθηση στην εξέλιξη της βιομηχανίας των χρωμάτων ήταν η ταχύτερη βιομηχανική παραγωγή πολυεστερικών και πολυαμιδικών ινών, το πρόβλημα βαφής των οποίων λύθηκε με την παρασκευή των μη υδατοδιαλυτών χρωμάτων διασποράς. Παράλληλα παρουσιάζονται και τα χρώματα αντίδρασης για τις μάλλινες και τις βαμβακερές ίνες.

Σε αυτά τα πλαίσια, ένα σοβαρό μειονέκτημα για πολλά αζωχρώματα αποτέλεσε η απαγόρευσής τους, λόγω των προϊόντων διάσπασης που προέκυπταν από αυτά και τα οποία ήταν καρκινογόνες αμίνες. Επίσης, ενισχύθηκε ο έλεγχος για την ανίχνευση φορμαλδεΐδης, βαρέων μετάλλων ή ενώσεων που χρησιμοποιούνται σαν βοηθητικά βαφής ή φινιρίσματος στην κλωστοϋφαντουργία (Ζαρκογιάννη, 2013).



Σχήμα 2. Δερματίτιδες/αλλεργίες σχετιζόμενες με αζωχρώματα [*Πηγή: Καράλη, Ταξινόμηση χρωμάτων βάση τους χημικής δομής*].

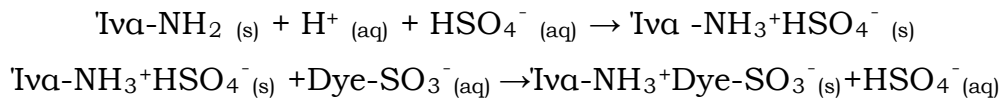
Κεφάλαιο 2. Όξινα χρώματα βαφής μαλλιού και πολυαμιδίων

2.1 Εισαγωγή

Τα όξινα χρώματα βάφουν πρωτεΐνες και ίνες πολυαμιδίων. Στο Colour Index έχουν ταξινομηθεί ως «όξινα χρώματα» ή «χρώματα πρόστυψης». Η ονομασία «όξινα χρώματα» προέρχεται από τη χρήση όξινου λουτρού βαφής. Στην περίπτωση των χρωμάτων πρόστυψης, αυτά επεξεργάζονται, μετά την απορρόφησή τους από τις ίνες, με ένα κατάλληλο μεταλλικό ιόν, συνήθως χρώμιο. Στην πραγματικότητα, τα χρώματα πρόστυψης αναφέρονται συχνά ως χρώματα χρωμίου. Στα προμεταλλωμένα χρώματα (λάκκες 1:1, 2:1), το ιόν μετάλλου ενσωματώνεται εντός του μορίου του χρώματος κατά τη διάρκεια της διαδικασίας κατασκευής.

Οι βαφικές ιδιότητες των όξινων χρωμάτων ποικίλλουν ευρέως. Χρησιμοποιούνται σε λουτρά βαφής από θειικό οξύ (pH λουτρού < 2) ως οξικό αμμώνιο (pH λουτρού > 6,5). Τα όξινα χρώματα είναι συνήθως άλατα νατρίου σουλφονικών οξέων ή, λιγότερο συχνά καρβοξυλικών οξέων και συνεπώς είναι ανιοντικά σε υδατικό διάλυμα. Επομένως βάφουν ίνες με κατιοντικές ομάδες, σχηματίζοντας ετεροπολικούς δεσμούς.

Οι κατιοντικές ομάδες είναι συνήθως υποκατεστημένες ομάδες ιόντος αμμωνίου σε ίνες όπως το μαλλί, το μετάξι και το νάιλον. Αυτές οι ίνες απορροφούν οξέα. Το οξύ πρωτονιώνει τις αμινομάδες της ίνας, έτσι ώστε να γίνουν κατιοντικές. Η βαφή περιλαμβάνει ανταλλαγή του ανιόντος που συνδέεται με ένα ιόν αμμωνίου στην ίνα, με το ανιόν του χρώματος, σύμφωνα με:



Σχήμα 3. Μηχανισμός αντίδρασης όξινων χρωμάτων με ίνες μαλλιού/νάιλον

Τα όξινα χρώματα έχουν μοριακά βάρη 300 - 1000 g.mol⁻¹. Τα χρώματα με μεγαλύτερα μόρια έχουν μεγαλύτερη ουσιαστικότητα στο μαλλί και το νάιλον. Τέτοια χρώματα έχουν πιο αργή διάχυση στην ίνα, άρα έχουν μικρότερη ικανότητα να μεταναστεύουν και επομένως μικρότερη ικανότητα επίτευξης ομοιομορφίας. Ως εκ τούτου, τα πιο υδρόφοβα, υψηλού μοριακού βάρους χρώματα, έχουν καλύτερη αντοχή σε υγρές διεργασίες.

Η απορρόφησή τους από το μαλλί και το νάιλον περιλαμβάνει και την αλληλεπίδραση του χρώματος με τις υδρόφοβες ομάδες των ινών. Ως εκ τούτου, η βαφή δεν είναι μόνο συνέπεια μιας απλής ιοντικής έλξης ενός ετεροπολικού δεσμού.

Η χρωματική γκάμα των όξινων χρωμάτων είναι πλήρης, συμπεριλαμβανομένων των πράσινων και των μαύρων.

Τα χρώματα αυτά είναι διαθέσιμα ως σκόνες ή ως υγρά για συνεχή βαφή ή ως καλά διασπαρμένα αιωρήματα των λιγότερο διαλυτών τύπων. Η επιλογή αυτών των χρωμάτων για τη βαφή συγκεκριμένου υποστρώματος δεν είναι εύκολη υπόθεση, λόγω του ευρέως φάσματος των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων και των αντοχών που απαιτούνται. Οι κατασκευαστές συνιστούν ομάδες επιλεγμένων όξινων χρωμάτων για κάθε τύπο εφαρμογής. Επιλέγονται συμβατά χρώματα ώστε να έχουν παρόμοια ποσοστά εξάντλησης λουτρού βαφής, όταν εφαρμόζονται σε πολυχρωμίες από κοινού με τη συνιστώμενη διαδικασία, ώστε να παρουσιάζουν παρόμοιες αντοχές (Broadbent, 2001).

Ταξινόμηση των όξινων χρωμάτων

i. Ταξινόμηση με βάση τη χημική δομή:

Τα όξινα χρώματα αποτελούνται από πολλούς διαφορετικούς χημικούς τύπους. Τα σουλφονιωμένα αζωχρώματα αποτελούν τη κύρια ομάδα και είναι κυρίως μονο- και δι-αζωενώσεις, με αποχρώσεις που κυμαίνονται από κίτρινο, μέσω του κόκκινου σε μωβ και καφέ. Υπάρχουν κάποια σκούρα-μπλε διαζω-χρώματα που μπορούν να τροποποιηθούν για να δώσουν μαύρη απόχρωση. Η ουσιαστικότητα των αζωχρωμάτων για πολυαμιδικές και πρωτεϊνικές ίνες είναι μεγαλύτερη όσο υψηλότερο είναι μοριακό βάρος τους και όσο μικρότερος είναι ο αριθμός των σουλφονικών ομάδων ανά μόριο χρώματος. Πολλά χρώματα πρόστυψης και συμπλόκων μετάλλου είναι επίσης αζωενώσεις.

Τα όξινα χρώματα έχουν συνήθως χαμηλή ουσιαστικότητα για κυτταρινικές ίνες και δε παρουσιάζουν αξιοσημείωτη εξάντληση με αυτές. Ωστόσο, μερικά από τα υψηλότερου μοριακού βάρους όξινα αζωχρώματα είναι δύσκολο να διακριθούν από τα απευθείας βάφοντα χρώματα για το βαμβάκι, τα οποία είναι συχνά επίσης σουλφονωμένες διαζω- και πολυαζω- ενώσεις. Συνεπώς, υπάρχει μια σειρά όξινων και απευθείας βαφόντων χρωμάτων με παρόμοια χαρακτηριστικά χημικής δομής που θα μπορούσαν να ταξινομηθούν σε οποιαδήποτε ομάδα. Αυτά τα χρώματα βάφουν το μαλλί, το νάιλον και το βαμβάκι. Ένα χαρακτηριστικό που διακρίνει τους όξινες από τα απευθείας βάφοντα χρώματα για το βαμβάκι, εκτός από τα χαμηλότερα μοριακά βάρη τους, είναι ότι η επίπεδη μοριακή δομή των απ' ευθείας βαφόντων, δεν είναι ουσιώδης για τα όξινα χρώματα.

Τα όξινα χρώματα ανθρακινόνης συμπληρώνουν τα αζωχρώματα, που κυμαίνονται σε αποχρώσεις από το μωβ μέσω του μπλε μέχρι το πράσινο. Αυτά τα χρώματα έχουν συχνά πολύ καλή αντοχή στο φως. Όξινα χρώματα με χρωμοφόρα τριφαινυλομεθάνιο (μπλε και πράσινο) και ξανθάνη (κόκκινο και μωβ), αν και είναι λιγότερο διαδεδομένα, είναι

αξιοσημείωτα για τα λαμπερά χρώματά τους. Έχουν όμως συχνά κακή αντοχή στο φως. Σουλφονωμένα χρώματα συμπλόκου φθαλοκυανίνης-χαλκού παρέχουν φωτεινά χρώματα τυρκουάζ με πολύ καλή αντοχή στο φως (Broadbent, 2001).

ii. Ταξινόμηση με βάση τα χαρακτηριστικά βαφής:

Τα όξινα χρώματα συνήθως κατατάσσονται ανάλογα με τη βαφική συμπεριφορά τους, ιδιαίτερα σε σχέση με, το pH του λουτρού βαφής, την ικανότητα μετανάστευσης κατά τη διάρκεια τους βαφής και τέλος την αντοχή στην πλύση. Το μοριακό βάρος και ο βαθμός σουλφονίωσης του μορίου του χρώματος καθορίζουν αυτά τα χαρακτηριστικά. Η αρχική ταξινόμηση του τύπου αυτού, με βάση τη συμπεριφορά τους στη βαφή μαλλιού είναι:

- 1) Όξινα χρώματα ομοιομορφίας (levelling)
- 2) Όξινα χρώματα ανομοιομορφίας (fast)
- 3) Όξινα χρώματα νεροτριβής (νεροτριβής)
- 4) Όξινα χρώματα υπερ-νεροτριβής (super-νεροτριβής)

Η νεροτριβή (νεροτριβής) είναι η διαδικασία κατά την οποία, ένα μάλλινο υλικό κατεργάζεται σε ασθενώς αλκαλικό διάλυμα με έντονη μηχανική δράση, για την αύξηση της πυκνότητας της ύφανσης (felting), είναι δηλαδή μία διαδικασία δημιουργίας πεπιεσμένου μάλλινου υφάσματος. Η χρήση χρωμάτων με καλή αντοχή στην νεροτριβή είναι απαραίτητη, ώστε να αποφεύγεται το ξέβαμμα τους κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής.

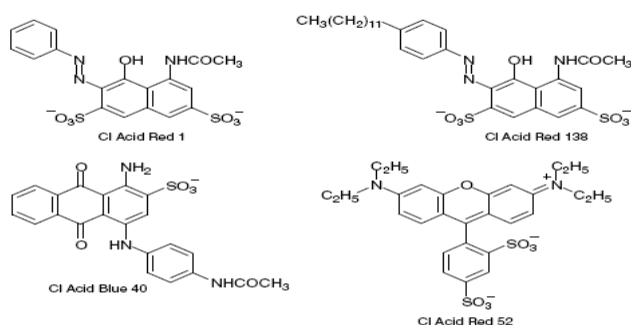
Πίνακας 5. Χαρακτηριστικά των διάφορων τύπων των όξινων χρωμάτων (Broadbent, 2001).

	Levelling dyes	Fast acid dyes	Milling dyes	Super-milling dyes
Acid used	Sulphuric	Acetic	Acetic or NH_4^+	NH_4^+
Dyebath pH	2–4	4–6	5–7	6–7
Migration ability	High	Moderate	Low	Very low
Washing fastness	Poor–fair	Good	Very good	Very good
Molecular weight	Low	Moderate	High	Very high
Dye solubility	High	Moderate	Low	Low
State in solution	Molecular	Aggregated	Aggregated	Aggregated
Substantivity (pH 6)	Very low	Moderate	High	High

Η αντοχή στο πλύσιμο βελτιώνεται σταδιακά καθώς αυξάνει το μοριακό βάρος του χρώματος και μειώνεται ο αριθμός των σουλφονικών ομάδων στο μόριό του. Τα μεγαλύτερα μόρια, με λιγότερες σουλφονικές ομάδες, έχουν όμως μικρότερη διαλυτότητα στο νερό, μεταναστεύουν λιγότερο κατά τη διάρκεια τους βαφής και επομένως παρουσιάζουν καλύτερες αντοχές στο πλύσιμο. Εξαντλούνται καλά στο μαλλί όταν βάφουν σε ασθενές όξινο λουτρό με pH μεγαλύτερο από 5.

Αντιθέτως, χρώματα με μικρά μόρια και με πολλές σουλφονικές ομάδες μεταναστεύουν πολύ καλά κατά τη διάρκεια της βαφικής διαδικασίας, αλλά έχουν κακή αντοχή στο πλύσιμο. Για τα όξινα χρώματα χαμηλού μοριακού βάρους, η εξάντληση του λουτρού βαφής είναι επίσης χαμηλή κατά τη βαφή σε pH μεγαλύτερο από 4. Ως εκ τούτου, τα όξινα χρώματα παρουσιάζουν αντίστροφη σχέση της

ικανότητας μετανάστευσης με την αντοχή στην υγρασία (Broadbent, 2001).



Σχήμα 4. Χημικές δομές μερικών αντιπροσωπευτικών όξινων χρωμάτων [Πηγή: Broadbent, 2001].

2.2 Εφαρμογή όξινων χρωμάτων στη βαφή μαλλιού

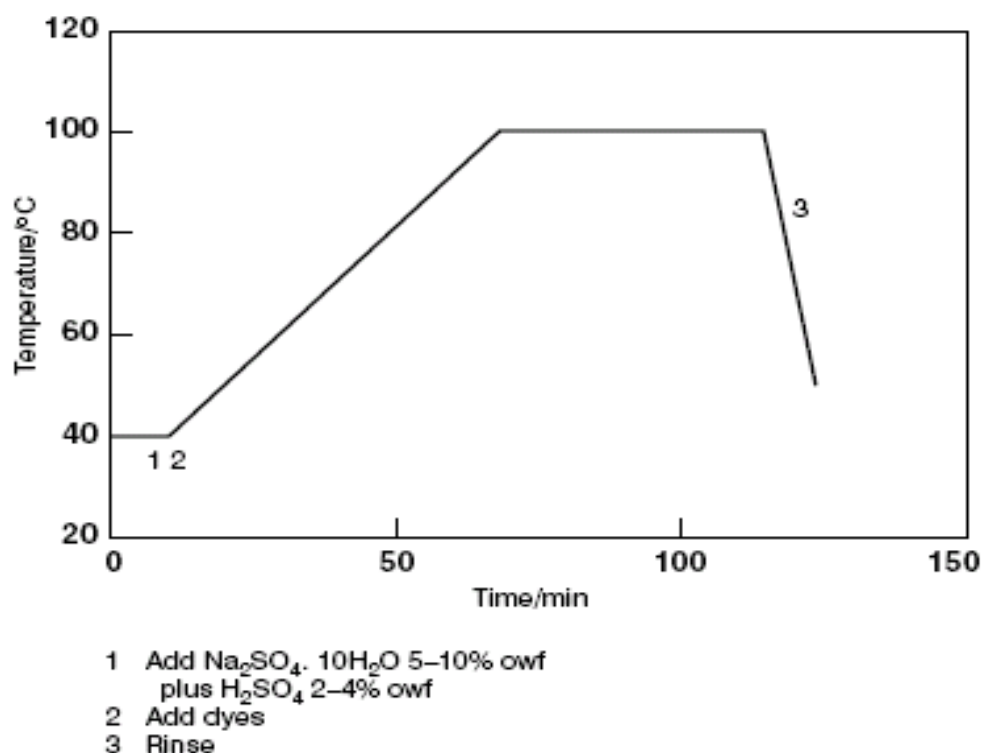
1. Όξινα χρώματα ομοιομορφίας

Η βαφή μαλλιού με όξινα χρώματα ομοιομορφίας απαιτεί θειικό ή μυρμηκικό οξύ στο λουτρό βαφής μαζί με το άλας του Glauber, ένυδρο θειϊκό νάτριο, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (5-10%). Απαιτείται σημαντική ποσότητα του θειϊκού οξέος για να επιτευχθεί καλή εξάντληση, συνήθως 2-4%. Κάτω από τέτοιες όξινες συνθήκες βαφής, τα όξινα χρώματα ομοιομορφίας έχουν ταχεία προσρόφηση από το μαλλί, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των κατιοντικών (θετικά φορτισμένων) αμινο- ομάδων. Τα μόρια του χρώματος δεν είναι, ωστόσο, σταθερά δεσμευμένα σε αυτές τους περιοχές. Η καλή μετανάστευσή τους στο βρασμό ξεπερνά κάθε αρχική ανομοιομορφία στην απόχρωση, εφόσον φυσικά δοθεί επαρκής χρόνος. Αν η αρχική απόχρωση δεν είναι η επιθυμητή, το λουτρό μπορεί να ψυχθεί ελαφρώς, να προστεθούν τα κατάλληλα χρώματα και η βαφή να συνεχισθεί με βρασμό.

Λόγω της ευκολίας της μετανάστευσης αυτού του τύπου χρωμάτων κατά τη διάρκεια της βαφής, η αντοχή στο πλύσιμο είναι από κακή ως μέτρια. Η αντοχή τους στο φως, ωστόσο, κυμαίνεται από μέτρια τους καλή. Ως εκ τούτου, αυτά τα χρώματα χρησιμοποιούνται για ανοικτές

ως μεσαίες αποχρώσεις μάλλινων υφασμάτων και νημάτων, όπου ένας υψηλός βαθμός ομοιομορφίας είναι μεν απαραίτητος, αλλά καλή αντοχή στο πλύσιμο δεν είναι κρίσιμη. Σε γενικές γραμμές, παράγουν πολύ πιο φωτεινές αποχρώσεις από ό,τι αυτά της πρότυψης ή τα συμπλόκου μετάλλου (λάκκες). Το σχετικά μικρό μοριακό μέγεθός τους παρέχει υψηλή διαλυτότητα στο νερό και καλή διείσδυση τους επιμέρους ίνες των υφασμάτων πυκνής ύφανσης και των νημάτων με υψηλό στρίψιμο. Αν τα μόρια του χρώματος δημιουργούν αρχικά συσσωματώματα, στη μέγιστη όμως θερμοκρασία βαφής, τα συσσωματώματα αυτά γίνονται αρκετά μικρά ή υπάρχουν αρκετά μεμονωμένα μόρια, ώστε να επιτυγχάνεται καλή διείσδυση στους πόρους του μαλλιού.

Παρακάτω απεικονίζεται μία τυπική μέθοδο βαφής.



Διάγραμμα 1. Τυπική διαδικασία βαφής με όξινα χρώματα ομοιομόρφως βάφοντα [*Πηγή: Duffield, 1992*].

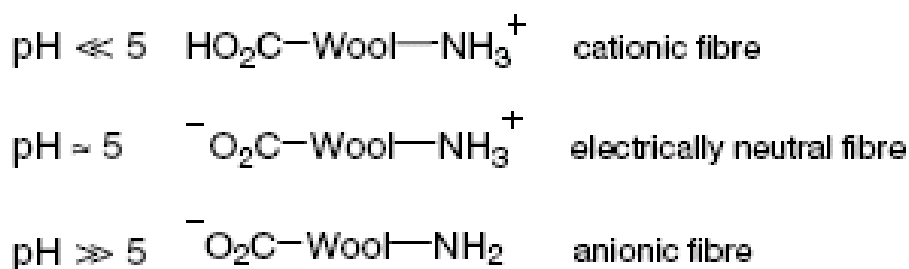
Το μαλλί περιέχει περίπου 820 mmol.kg^{-1} αμινομάδες, μερικές από τις οποίες μετατρέπονται σε θετικά φορτισμένα ιόντα με την παρουσία H^+ του θειϊκού οξέος και αντιδρούν με το όξινο θειϊκό ανιόν σχηματίζοντας άλας. Κατά τη διάρκεια της βαφής, το ανιόν του χρώματος εκτοπίζει το όξινο θειϊκό ιόν, σχηματίζοντας έτσι ετεροπολικό δεσμό με την θετικά φορτισμένη αμινο-ομάδα. (βλέπε Σχήμα 3).

Σε τυπικές βαφές, μόνο ένα πολύ μικρό κλάσμα των διαθέσιμων κατιοντικών θέσεων έχουν συνδεθεί με τα ανιόντα του χρώματος. Το μαλλί δεν είναι κορεσμένο με τα ανιόντα του χρώματος. Η εκτόπιση των απλών, μικρού MB, ανιόντων στο μαλλί από τα ανιόντα του χρώματος, είναι συνέπεια της μεγαλύτερης ουσιαστικότητας του χρώματος για το μαλλί.

Το αλάτι Glauber's που προστίθεται, δρα ως επιβραδυντικός και στρωτικός παράγοντας ομοιομορφίας. Τα θειϊκά και όξινα θειϊκά ιόντα επιβραδύνουν την αρχική ταχεία προσρόφηση του χρώματος, καταλαμβάνοντας και δεσμεύοντας έτσι τις θέσεις ιόντων αμμωνίου στο μαλλί. Τα περισσότερα αδέσμευτα ανιόντα του χρώματος, στη συνέχεια, εκτοπίζουν σταδιακά τα θειϊκά και όξινα θειϊκά ιόντα. Αυτά τα ανιόντα, ωστόσο, έχουν μια μικρή ουσιαστικότητα για το μαλλί και έτσι θα εκτοπίσουν κάποια ποσότητα του απορροφημένου χρώματος προς το όξινο λουτρό.

Έτσι, η παρουσία του άλατος του Glauber επιβραδύνει μεν στην ομοιομορφία, αλλά μειώνει την εξάντληση του λουτρού βαφής. Μερική αφαίρεση των ελαττωματικών βαφών είναι δυνατή με τη χρήση 15-20% αλάτι Glauber σε ένα όξινο λουτρό με βρασμό. Το επίπεδο βαφής μπορεί να ελεγχθεί με το pH, χρησιμοποιώντας δηλαδή λιγότερο θειϊκό ή μυρμηκικό οξύ στο αρχικό λουτρό. Αυτό καθορίζει την συγκέντρωση των ελεύθερων κατιοντικών θέσεων στο μαλλί. Καθώς προχωρεί η βαφή, προστίθεται σταδιακά περισσότερο οξύ, ώστε να μειωθεί το pH λουτρού και επομένως να αυξηθεί η συγκέντρωση των θετικά φορτισμένων αμινο-ομάδων (βλέπε Σχήμα 6).

Τα ομοιομόρφως βάφοντα χρώματα δίνουν μειωμένη εξάντληση με την αύξηση του pH του λουτρού βαφής σε τιμές πάνω από 4, καθώς και με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η δράση αυτών των μεταβλητών ερμηνεύεται με μια απλή διαδικασία ανταλλαγής ιόντων που είναι εξώθερμη. Πάνω από το ισοηλεκτρικό σημείο του μαλλιού γύρω σε pH 5, οι ίνες γίνονται πιο ανιοντικές, δηλαδή τα ιόντα αμμωνίου είναι τότε παρόντα σε μικρότερη συγκέντρωση από τα ιόντων των καρβοξυλικών ομάδων. Σε ασθενώς αλκαλικά λουτρά βαφής, για παράδειγμα, υπό την παρουσία αραιού διαλύματος αμμωνίας, τα ομοιόμορφα βάφοντα χρώματα εκροφούνται άμεσα από τους ίνες μαλλιού. Αυτό παρέχει μια άλλη μέθοδο για την αφαίρεση του χρώματος από ελαττωματικά βαψίματα (Duffield, 1992).



Σχήμα 5. Η επίδραση του pH στο φορτίο των ινών του μαλλιού.

1. Όξινα χρώματα ανομοιομορφίας

Αυτά είναι συνήθως μονοσουλφωنيόμενα όξινα χρώματα με κάπως υψηλότερο μοριακό βάρος από ό,τι τα τυπικά χρώματα ομοιομορφίας. Βάφουν το μαλλί με την ίδια μέθοδο βαφής με οξικό οξύ (1-3%) και το άλας του Glauber (5-10%). Έχουν επιτρεπτά ποσοστά μετανάστευσης σε βρασιμό. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ένα βοηθητικό υλικό ομοιομορφίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης. Αυτά τα χρώματα χρησιμοποιούνται όπου το επίπεδο ομοιομορφίας είναι απαραίτητο, αλλά κι όταν η αντοχή στο πλύσιμο και στην εφίδρωση των ομοιόμορφα βαφόντων χρωμάτων είναι ανεπαρκής (Duffield, 1992).

2. Όξινα χρώματα νεοτριβής

Αυτά τα ανιονικά χρώματα έχουν υψηλότερα μοριακά βάρη και μεγαλύτερη ουσιαστικότητα στο μαλλί από ό,τι τα ομοιόμορφα ή ανομοιόμορφα βάφοντα χρώματα. Έχουν συνήθως μόνο μία σουλφονική ομάδα ανά μόριο και ως εκ τούτου έχουν χαμηλότερη διαλυτότητα στο νερό. Αυτά συσσωματώνονται έντονα, ενδεχομένως ακόμη και σε βραστό νερό και δίνουν επομένως κολλοειδή διαλύματα. Η βαφή με χρώματα νεροτριβής διεξάγεται στην περιοχή pH από 5 ως 7, ξεκινώντας συνήθως με την παρουσία οξικού νατρίου ή θειικού αμμωνίου. Το οξικό οξύ μπορεί να προστεθεί αργότερα στη διαδικασία, για την αύξηση της εξάντλησης, λόγω της αύξησης του αριθμού των αμμωνιακών ιόντων στο μαλλί.

Στην καλύτερη περίπτωση, τα χρώματα νεροτριβής έχουν χαμηλά ποσοστά διάχυσης στο μαλλί και χαμηλή ικανότητα ομοιομορφίας. Εκτός από απλή έλξη ανιόντος - κατιόντος, άλλοι τύποι διαμοριακών δυνάμεων δεσμεύουν τα μόρια του χρώματος στο μαλλί επίσης. Τα όξινα χρώματα νεροτριβής παρουσιάζουν μέτρια ως καλή αντοχή στο πλύσιμο, καλύτερη από ό,τι τα όξινα ομοιομορφίας. Συγκεκριμένα, παρουσιάζουν καλές αντοχές στο αλκαλικό περιβάλλον της πηληματοποίησης και μέτριες ως καλές στην αντοχή στο φως.

Όταν πραγματοποιείται βαφή με χρώματα νεροτριβής, δεν προστίθεται το άλας του Glauber. Υπό τυπικές συνθήκες βαφής σε pH 6, αυξάνει την εξάντληση αυτών των χρωμάτων και παρεμποδίζει την ομοιομορφία. Η υψηλή συγκέντρωση των ιόντων νατρίου από το άλας του Glauber εξουδετερώνει το φυσικό αρνητικό φορτίο της επιφάνειας του μαλλιού, έτσι ώστε τα ανιόντα του χρώματος δεν απωθούνται στον ίδιο βαθμό και ως εκ τούτου έχουν υψηλότερη ουσιαστικότητα. Το αρνητικό φορτίο της ίνας μαλλιού είναι πολύ λιγότερο εμφανές σε όξινο περιβάλλον, όπου το μαλλί έχει μία περίσσεια κατιοντικών ομάδων αμμωνίου.

Λόγω της κακής μετανάστευσης των χρωμάτων νεροτριβής, το επίπεδο βαφής αρχικά εξαρτάται από την βαθμιαία αύξηση της θερμοκρασίας του λουτρού και, στη συνέχεια, ενδεχομένως από τη

μείωση του pH του λουτρού βαφής με την προσθήκη μικρής ποσότητας οξικού οξέος. Μερικά από αυτά τα χρώματα έχουν την τάση να λεκιάζουν το βαμβάκι. Έχουν συχνά χαμηλή βαφική συμβατότητα σε μίγματα και προτιμώνται για τις έντονες αποχρώσεις τους. (Duffield, 1992)

3. *Όξινα χρώματα υπερ-νεροτριβής*

Τα όξινα χρώματα υπερ-νεροτριβής έχουν πολύ παρόμοιες ιδιότητες με τα χρώματα νεροτριβής, αλλά είναι ακόμη περισσότερο υδρόφοβα. Συχνά έχουν μεγάλες άλκυλο-αλυσίδες στο μόριο τους, δίνουν πολύ καλές αντοχές στο πλύσιμο και καλή ως πολύ καλή αντοχή στο φως. Τα όξινα χρώματα υπερ-νεροτριβής χρησιμοποιούνται ευρέως για τη βαφή νημάτων, όταν το τελικό ύφασμα θα χρειαστεί να πλυθεί και να πιληματοποιηθεί.

Η βαφή μαλλιού με αυτά τα δύο είδη χρωμάτων νεροτριβής, με την παρουσία θειικού οξέος σε pH 3, έχει ως αποτέλεσμα την πολύ ταχεία απορρόφηση τους και επομένως την ανομοιομορφία της βαφής, χωρίς καμία πιθανότητα ομοιομορφίας από τη μετανάστευση. Επομένως, η βαφή θα πρέπει να ξεκινήσει σε pH περίπου 6,5-7,0. Έτσι, ο ρυθμός απορρόφησης του χρώματος ελέγχεται από τη σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας του λουτρού βαφής και αργότερα από μια σταδιακή μείωση του pH στο λουτρό ως την πλήρη εξάντληση, όταν και όπου αυτή απαιτείται.

Το αρχικό pH του λουτρού πρέπει να είναι ακόμη υψηλότερο για τη βαφή ανοιχτών αποχρώσεων, για να μετριαστεί η αρχικά γρήγορη απορρόφηση. Η βαφή είναι αργή κάτω των 60 °C. Μπορεί, ωστόσο, να αυξήσει ταχέως πάνω από 70 °C, αφού τα συσσωματώματα του χρώματος στο διάλυμα αρχίζουν να διασπώνται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στην κρίσιμη αυτή περιοχή της θερμοκρασίας, χαμηλός ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας του λουτρού θα μειώσει την πιθανότητα για ανομοιομορφη βαφή.

Σε μία τυπική διαδικασία βαφής μαλλιού χρησιμοποιώντας χρώματα υπερ-νεροτριβής, το αρχικό λουτρό περιέχει 2-3% του ασθενούς οξέος, οξικό αμμώνιο. Η χρήση οξικού ήθειικού αμμωνίου ως βοηθητικό βαφής δίνει μια σταδιακή μείωση της τιμής pH καθώς προχωρεί η διαδικασία βαφής. Έχει προταθεί ότι η θέρμανση τέτοιων αλάτων αμμωνίου σε διάλυμα, ελευθερώνει αμμωνία, η οποία φεύγει από το λουτρό βαφής, δίνοντας έτσι μια ελάττωση του pH, σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:



Σχήμα 7. Ελευθέρωση αμμωνίας από διάλυμα θειικού αμμωνίου

Στην πραγματικότητα, το pH του διαλύματος οξικού ήθειικού αμμωνίου μειώνεται ελαφρώς καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, ακόμη και χωρίς την απώλεια αμμωνίας. Σε ορισμένες περιπτώσεις, προτείνεται το φωσφορικό αμμώνιο που παρέχει καλύτερη ρυθμιστική δράση, αν και παραμένουν αλκαλικά υπολείμματα στο μαλλί στο τέλος του πλυσίματος.

Πολλά όξινα χρώματα νεροτριβής και super-νεροτριβής δίνουν ανομοιόμορφες βαφές στο μαλλί, παρά τη χρήση σταδιακής αύξησης της θερμοκρασίας, ώστε να ελεγχθεί ο ρυθμός απορρόφησης και επομένως η ομοιομορφία της βαφής. Τα χρώματα διεισδύουν πιο εύκολα στην ίνα μαλλιού σε περιοχές όπου η αποσάθρωση των άκρων των ινών ή μηχανική καταπόνηση κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας τους, έχει καταστρέψει την επιδερμίδα (επιφάνεια). Αν η χρωστική ουσία δεν είναι σε θέση να μεταναστεύει, το αποτέλεσμα είναι ένα ανομοιόμορφο βάψιμο. Η μέθοδος βαφής Goodall υπερνικά αυτά τα προβλήματα. Η βαφή ξεκινά κατά το βρασμό, σε σχετικά υψηλό pH υπό την παρουσία οξικού αμμωνίου. Υπό αυτές τους συνθήκες, τα μόρια του χρώματος διεισδύουν εύκολα εντός των διογκωμένων ινών. Το pH μειώνεται σταδιακά κατά τη διάρκεια της βαφής, καθώς η αμμωνία απομακρύνεται και το ποσοστό χρώματος σιγά-σιγά αυξάνεται δίνοντας πιο ομοιόμορφο βάψιμο.

Η αφαίρεση χρώματος (ξέβαμμα) είναι δύσκολη με υψηλότερα μοριακά βάρη χρωμάτων, άρα και με μεγαλύτερη ουσιαστικότητα. Το θερμό διάλυμα αμμωνίας θα αφαιρέσει κάποια ποσότητα χρώματος. Αυτό μειώνει απλά τον αριθμό των ομάδων του αμμωνιακού ιόντος στην ίνα έτσι ώστε τα ανιοντικά μόρια του χρώματος, που συγκρατούνται με ιονική έλξη, να απελευθερώνονται. Αυτό μπορεί να επιβοηθήσει από ένα κατιοντικό / μη ιοντικό βοηθητικό υλικό που δεσμεύει το ιόν του χρώματος στο λουτρό, με τον σχηματισμό συμπλόκου και έτσι αποτρέπει την εκ νέου απορρόφησή του από τις ίνες.

Το μη-ιοντικό υλικό κρατά το σύμπλοκο του με το χρώμα σε αιώρημα και έτσι αποτρέπει την καθίζηση του. Πλήρης αφαίρεση των αζωχρωμάτων είναι δυνατή με αναγωγικά μέσα, όπου οι συνθήκες πρέπει να είναι όσο το δυνατόν ήπιες, λόγω της τάσης του μαλλιού να πιληματοποιείται. Μεγάλης διάρκειας και έντονες συνθήκες ξεβάμματος αυξάνουν τον κίνδυνο καταστροφής των ινών.

Υπό ουδέτερες συνθήκες, το μαλλί είναι ελαφρώς ανιοντικό, με περισσότερες καρβοξυλικές από ό,τι αμμωνιακές ομάδες. Ακόμα κι έτσι, τα χρώματα νεροτριβής εμφανίζουν υψηλή ουσιαστικότητα. Η εκρόφηση αυτών των χρωμάτων από βαμμένο μαλλί είναι ελάχιστη σε διαλύματα με pH μέχρι 9,5. Αυτό δείχνει ότι το χρώμα συνδέεται με την ίνα και με άλλες δυνάμεις, εκτός της ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ των ιόντων αντίθετου φορτίου. Η εκρόφηση γίνεται αισθητή μόνο για pH πάνω από 9.5, καθώς οι μάλλινες ίνες αρχίζουν να διογκώνονται περισσότερο. Ένας μηχανισμός βαφής με βάση την απλή ανταλλαγή ιόντων δεν εξηγεί την υψηλή αντοχή στο πλύσιμο αυτών των χρωμάτων. Οι διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις εμπλέκονται προφανώς, συμπεριλαμβανομένων των διπολικών (Van den Waals), των δυνάμεων διασποράς (London Dispersion Forces) και των υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων (Duffield, 1992).

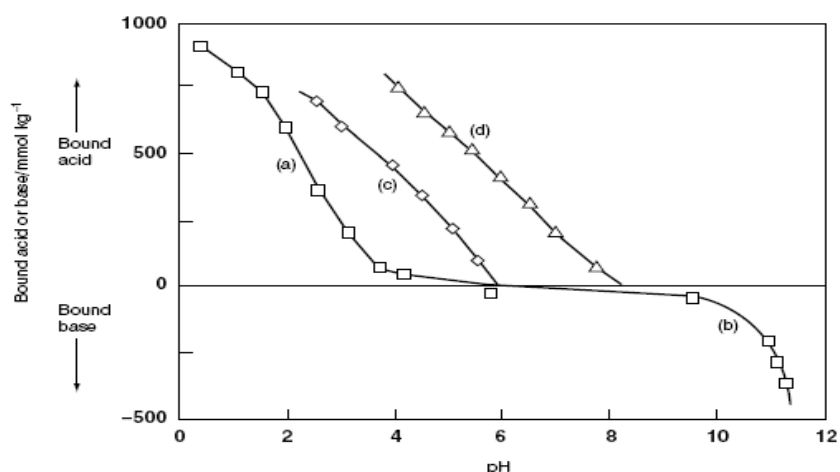
Μηχανισμός βαφής μαλλιού

α) Απορρόφηση οξέων από το μαλλί

Το μαλλί περιέχει περίπου 820 mmol.kg^{-1} αμινομάδες. Υπό όξινες συνθήκες, αυτές δέχονται πρωτόνια για να σχηματίσουν ιόντα αμμωνίου ($-\text{NH}_3^+$). Αυτές οι κατιοντικές ομάδες είναι ικανές να δεσμεύουν τα ανιόντα του χρώματος με ιονική έλξη. Στην πράξη όμως, η βαφή με όξινα χρώματα, ακόμη και με την παρουσία θειϊκού οξέος, περιλαμβάνει μόνο ένα μικρό κλάσμα των διαθέσιμων κατιοντικών θέσεων.

Το παρακάτω Σχήμα 7 δείχνει την γραμμομοριακή ποσότητα του οξέος συνδεδεμένο με το μαλλί σε κατάσταση ισορροπίας, ως συνάρτηση του pH του διαλύματος, καθώς και ορισμένων παρόμοιων πληροφοριών για χρώματα με τη μορφή των ελεύθερων σουλφονικών οξέων τους. Κάθε χρώμα έχει οριακό pH, πάνω από το οποίο αυτό δεν απορροφά. Αυτό το pH είναι υψηλότερο όσο μεγαλύτερη είναι η ουσιαστικότητα του χρώματος.

Έτσι, οι καμπύλες στο Σχήμα 7 μετατοπίζονται σε υψηλότερο pH καθώς η ουσιαστικότητα του χρώματος αυξάνεται λόγω των αλληλεπιδράσεων χρώματος-ίνας, επιπλέον εκείνων που συμμετέχουν στην απλή αλληλεπίδραση ιόντων.



Διάγραμμα 2. Ποσοστά συνδεδεμένων οξέων και βάσεων με το μαλλί. Απορρόφηση του a) HCl, b) NaOH, c) Απλού χρώματος ομοιομορφίας αι d) Υψηλής ουσιαστικότητας όξινου χρώματος [Πηγή: Pailthorpe, 1992].

Στο μαλλί, οι αριθμοί των αμινο- και καρβοξυλικών ομάδων είναι περίπου ίδιοι (820 και 770 mmol.kg⁻¹, αντιστοίχως). Επειδή αυτές οι ομάδες ανήκουν σε διαφορετικές μονάδες αμινοξέος, το μαλλί απορροφά μόνο μικρές ποσότητες οξέος ή βάσης στην περιοχή pH από περίπου 4 ως 9. Το ισοηλεκτρικό σημείο όπου το μαλλί περιέχει ίσο αριθμό κατιοντικών και ανιοντικών ομάδων βρίσκεται περίπου σε pH 5-6 (Pailthorpe, 1992).

b) *Κινητική βαφής μαλλιού*

Πάνω από περίπου 40°C, η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα βαφής με όξινα χρώματα, αλλά μειώνει το συνολικό βαθμό εξάντλησης, σε συμφωνία με την αρχή του Le Chatelier για μία εξώθερμη διαδικασία βαφής. Η ταχύτητα της βαφής αυξάνεται με τη μείωση του pH του λουτρού βαφής, έστω και αν οι συντελεστές διάχυσης για τα όξινα χρώματα στο μαλλί είναι ανεξάρτητα του pH. Το χαμηλότερο pH αυξάνει τη συγκέντρωση του χρώματος στις διαθέσιμες επιφάνειες των ινών του μαλλιού, λόγω της αύξησης των θετικά φορτισμένων αμινο- ομάδων. Αυτό αυξάνει την κλίση της συνάρτησης της συγκέντρωσης με τη διάχυση του χρώματος στις ίνες.

Η διάχυση του χρώματος στην ίνα συνήθως θεωρείται ότι ελέγχει την ταχύτητα βαφής. Εξαιτίας αυτού του γεγονότος, υφίσταται ταχεία μεταφορά μάζας του χρώματος στην επιφάνεια τους ίνας και επομένως ταχεία επιφανειακή προσρόφηση, αλλά αργή διάχυση μέσα στην ίνα. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όταν η διάχυση είναι ταχύτερη, ο έλεγχος του ρυθμού της μεταφοράς του χρώματος στην επιφάνεια των ινών μπορεί να επιτευχθεί όταν χρησιμοποιούνται χαμηλές συγκεντρώσεις χρώματος και όταν η σχετική κίνηση των αγαθών και του λουτρού βαφής είναι ανεπαρκής.

Αυτό που είναι σημαντικό από πρακτική άποψη είναι ο έλεγχος της ταχύτητας βαφής, έτσι ώστε, στα αρχικά στάδια της βαφής, το χρώμα να απορροφάται από τις ίνες, ούτε πολύ γρήγορα, δίνοντας ανομοιομορφία

χρωματισμού, ούτε τόσο αργά, ώστε η διαδικασία να είναι δαπανηρή (Pailthorpe, 1992).

c) Χρήση βοηθητικών υλικών στη βαφή μαλλιού

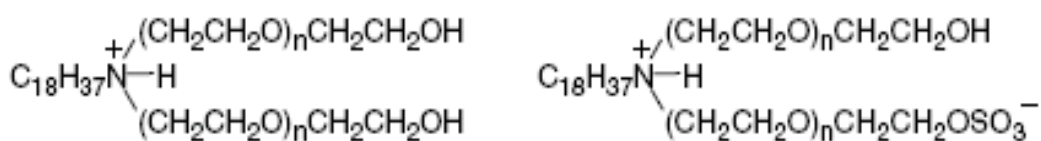
Μία ευρεία ποικιλία βοηθητικών υλικών χρησιμοποιούνται στις βαφές μαλλιού για την προώθηση της ομοιομορφίας της βαφής. Τα υλικά αυτά δρουν με το να επιβραδύνουν την απορρόφηση του χρώματος. Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι: ο ανιοντικός και ο κατιοντικός / μη ιοντικός. Το μαλλί προσροφά τις ανιοντικές ενώσεις ομοιομορφίας και αυτές επιβραδύνουν την απορρόφηση του χρώματος, καταλαμβάνοντας αρχικά τις κατιοντικές θέσεις του αμμωνιακού ιόντος. Τα ουσιαστικότερα ανιόντα βαφής εκτοπίζουν τελικώς τις ανιοντικές αυτές ενώσεις.

Οι ανιοντικές επιφανειακά δραστικές ενώσεις με μεγάλες αλυσίδες αλκυλίου, έχουν μεγαλύτερη ουσιαστικότητα με την ίνα και είναι πιο αποτελεσματικά, αλλά μειώνουν την απορροφημένη ποσότητα του χρώματος στην κατάσταση ισορροπίας. Αν και η ερμηνεία με βάση την ανταλλαγή ιόντων μπορεί να είναι μια υπεραπλούστευση της δράσης των ανιοντικών ενώσεων ομοιομορφίας στη βαφές μαλλιού, εξηγεί επαρκώς την επιβραδυντική δράση τους. Τυπικά προϊόντα είναι οι θειϊκοί εστέρες των λιπαρών αλκοολών $R-O_3^-Na^+$.

Η δράση των κατιοντικών / μη - ιοντικών ενώσεων ομοιομορφίας είναι αρκετά διαφορετική. Οι κατιοντικές ενώσεις σχηματίζουν ένα σύμπλοκο με το ανιοντικό χρώμα στο λουτρό βαφής και προλαμβάνουν την πρόσληψή του από το μαλλί. Το μη-ιοντικό τμήμα αυτής της ένωσης σχηματίζει και κρατά το σύμπλοκο βοηθητικό-χρώμα (Dye-AUX⁺) διεσπαρμένο σε διάλυμα.

Αυτό είναι σημαντικό να συμβεί για να αποφευχθεί η καθίζηση του χρώματος στο λουτρό ή στην επιφάνεια των ινών. Τα ελεύθερα μόρια του

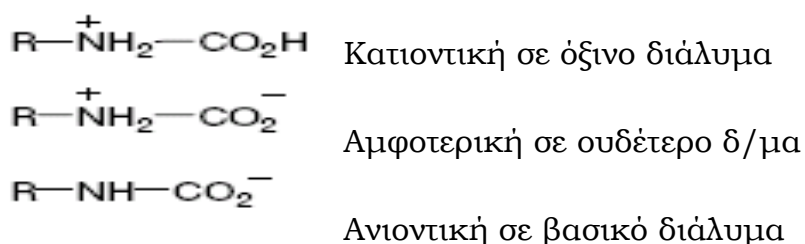
χρώματος απελευθερώνονται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία του λουτρού βαφής, αφού το σύμπλοκο είναι λιγότερο σταθερό σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Υψηλό επίπεδο ομοιομορφίας μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας μια κατιοντική πολυαιθοξυλιωμένη αμίνη, του παρακάτω σχήματος, με μικρή αλυσίδα ($n = 5 - 20$), αναμειγνυόμενη με μία μη-ιοντική ένωση, για να κρατήσει το σύμπλοκό της με το χρώμα σε διασπορά.



Σχήμα 8. Ωρισμένες δομές επιφανειακά δραστικών ενώσεων

Ο ισχυρός ιοντικός χαρακτήρας των προϊόντων με μικρές πολυαιθοξυλιωμένες αλυσίδες δίνει μεγαλύτερης σταθερότητας σύμπλοκα, έντονη επιβράδυνση τους βαφής και υψηλότερο κίνδυνο καθίζησης. Όταν η πολυαιθοξυλιωμένη αλυσίδα είναι μεγαλύτερη ($n > 50$), το σύμπλοκο χρώματος-βοηθητικού διασπείρεται από το κατιοντικό βοηθητικό προϊόν μόνο.

Μερικές ενώσεις ομοιομορφίας είναι αμφοτερικές, με ανιοντικές και κατιοντικές ομάδες στο ίδιο μόριο. Η μορφή τους στο λουτρό βαφής εξαρτάται από το pH, όπως παρατηρούμε και στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 9. Αμφοτερικές επιφανειακά δραστικές ενώσεις

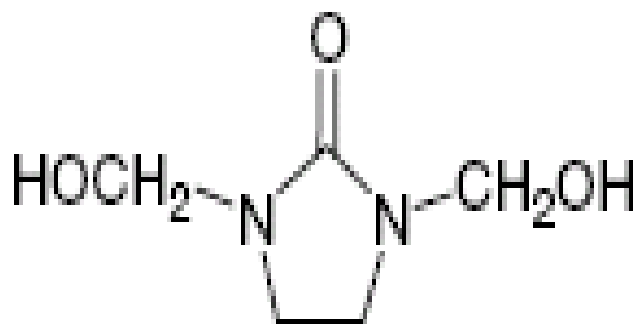
Τα αμφοτερικά βοηθητικά συμβάλουν στην εξάλειψη των διαφορών στην απορρόφηση του χρώματος μεταξύ των ριζών και των άκρων των μάλλινων ινών, αυξάνοντας το ρυθμό βαφής των κατεστραμμένων τμημάτων. Το κατιοντικό τμήμα συμπλοκοποιεί το χρώμα στο διάλυμα, η μη-ιοντική αλυσίδα εξασφαλίζει τη διασπορά και τη διαλυτότητα, ενώ η τερματική ανιοντική ομάδα προωθεί τη σταθερότητα σύνδεσης με την επιφάνεια του μαλλιού. Αυτό υποβοηθείται από το ότι το σύμπλοκο χρώμα-βοηθητικού είναι πιο υδρόφοβο από ό,τι το μη συμπλοκοποιημένο χρώμα. Ωστόσο, σε χλωριωμένο μαλλί με το πολυμερές Hercosett, η επιφάνεια του μαλλιού είναι περισσότερο υδρόφιλη και τέτοια αμφοτερικά προϊόντα μπορεί να μην έχουν καμία επίδραση ή ακόμη και να παρεμποδίζουν της απορρόφησης τους χρώματος. Σαφώς, η επιλογή των βοηθητικών προϊόντων στη βαφή μαλλιού απαιτεί προσοχή και εμπειρία (Welham, 1992).

Ειδικές διαδικασίες βαφής μαλλιού

Η διαδικασία βαφής του μαλλιού σε υψηλή θερμοκρασία, υπό πίεση, μειώνει το χρόνο βαφής και είναι χρήσιμη, αν δεν απαιτούνται όμως προσθήκες. Σε θερμοκρασίες βαφής πάνω από 100 °C, ο ρυθμός ομοιομορφίας είναι υψηλότερος, αλλά υπάρχει κίνδυνος υδρόλυσης του χρώματος και χημικής αναγωγής των αζωχρωμάτων από προϊόντα της αποικοδόμησης του μαλλιού.

Η προσθήκη μικρής ποσότητας ενός ήπιου οξειδωτικού, αποτρέπει τέτοια αντίδραση. Η βαφή στους 110 °C, για όχι περισσότερο από 60 λεπτά και σε pH περίπου 5, αποτρέπει τη βλάβη των μάλλινων ινών. Η βαφή στους 120 °C είναι πιθανή για μίγματα μαλλί/πολυεστέρα, αλλά το λουτρό βαφής πρέπει να περιέχει ενώσεις που παρέχουν προστασία στις ίνες. Αυτές είναι συνήθως ενώσεις που απελευθερώνουν αργά φορμαλδεΰδη, όπως η διμεθυλοεθυλενοουρία, που είναι πολύ

ασφαλέστερη και ευκολότερη στη χρήση από την ελεύθερη φορμαλδεΐδη.



Σχήμα 10. Η διμεθυλοεθυλενοουρία, ένας προστατευτικός παράγοντας ινών μαλλιού για βαφή σε θερμοκρασίες >100 °C [Πηγή: Welham, 1992].

Η ελεύθερη φορμαλδεΐδη ίσως παρέχει κάποια προστασία στις ίνες, με τη δημιουργία σταυροδεσμών στη θέση των διασπασμένων δεσμών της κυστίνης. Άλλοι τύποι προστατευτικών παραγόντων σχηματίζουν μια υδρόφοβη επικάλυψη στην επιφάνεια της ίνας. Χαμηλή θερμοκρασία βαφής μειώνει σημαντικά τη βλάβη στο μαλλί.

Αυτές οι μέθοδοι περιλαμβάνουν, προκατεργασίες για να τροποποιήσουν το μαλλί, τη χρήση διαλυτών για την τροποποίηση των μη κερατινιούχων περιοχών ή την προσθήκη επιφανειοδραστικών. Επιπλέον υπάρχουν άλλες βοηθητικές χημικές ενώσεις για να βοηθήσουν τη διείσδυση των χρωμάτων στις ίνες. Η βαφή υπό την παρουσία βενζυλικής αλκοόλης, σε ένα υδατικό λουτρό βαφής, αυξάνει σημαντικά την ταχύτητα της βαφής και καθιστά δυνατή τη βαφή σε θερμοκρασίες γύρω τους 80 °C, ελαχιστοποιώντας έτσι οποιαδήποτε αποικοδόμηση τους επιφανείας των ινών του μαλλιού. Η βενζυλική αλκοόλη σπάει τα συσσωματώματα του χρώματος στο διάλυμα και

σχηματίζει ένα στρώμα διαλύτη στην επιφάνεια της ίνας, στο οποίο τα όξινα χρώματα είναι πολύ διαλυτά.

Το συμπυκνωμένο στρώμα του διαλύματος του χρώματος στην επιφάνεια των ινών προωθεί την ταχύτερη διάχυσή τους. Η εξάντληση του λουτρού είναι πλήρης και το λουτρό που περιέχει τη βενζυλική αλκοόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκ νέου. Η διαδικασία Irga-διαλύτη (Ciba) είναι μία τέτοια μέθοδος βαφής, υποβοηθούμενη από ένα διαλύτη. Πιο πρόσφατες μέθοδοι χαμηλής θερμοκρασίας χαρακτηρίζονται από τη χρήση ειδικών βοηθητικών ενώσεων, όπως οι πολυαιθοξυλιωμένες αλκοόλες με βραχείες αλυσίδες, σε συνδυασμό με μη-ιοντικά μέσα διασποράς με μεγαλύτερες αλυσίδες. Αυτά επιτρέπουν τη βαφή τους 80 - 85 °C, με ελάχιστη βλάβη των ινών και με δράση ανάλογη της βενζυλικής αλκοόλης.

Τέλος, υπάρχει μια σειρά από μέθοδοι για τη συνεχή βαφή μάζας ινών μαλλιού, που περιλαμβάνουν ψεκασμό του χρώματος, ακολουθούμενο από σταθεροποίηση σε ατμό ή με ακτινοβολία με ακτίνες ραδιοσυχνότητας. Το διάλυμα χρώματος περιέχει πυκνωτική ουσία για την πρόληψη της απομάκρυνσής του μέσω της μάζας των ινών, καθώς και μια σειρά άλλων βοηθητικών υλών (Welham, 1992).

Υπάρχει μια συνεχής έρευνα στην εφαρμογή των όξινων χρωμάτων στη βαφή του μαλλιού. Μια πρόσφατη μελέτη αποτελεί η χρήση δυο αζω-υδραζονικών ταυτομερών μορφών για τη βαφή μάλλινων ινών, βασισμένες στο αλοχρωμικό αποτέλεσμα που εμφανίζουν, το οποίο έχει παρατηρηθεί στα παρελθόν από τον Griffiths (Hosseinnezhad et al. 2014, Griffiths 1976).

Επίσης, καινοτομία αποτελεί η χρήση υπερήχων στη βαφή αυτών των ινών με όξινα χρώματα, ώστε να χρησιμοποιείται χαμηλότερη θερμοκρασία βαφής με αρκετά καλά αποτελέσματα αντοχής στην πλύση, καλή εξάντληση στο λουτρό βαφής και χωρίς μεταβολή των μηχανικών

ιδιοτήτων των ινών που υφίστανται σε διεργασίες υψηλότερων θερμοκρασιών (Ferrefo and Periolatto 2012, McNeil and McCall 2011).

Σε μια άλλη μελέτη εξετάστηκε η χρήση έξι βιολετί όξινων χρωμάτων ανθρακινόνης, οι οποίες παρείχαν καλή αντοχή στο φως, στην τριβή και στην υδατική επεξεργασία και εμφάνισαν λαμπρές και έντονες αποχρώσεις (Zhang et al, 1997).

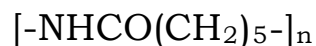
Μια ακόμη έρευνα πραγματοποιήθηκε στη βαφή μαλλιού με χρήση κόκκινων όξινων χρωμάτων από το 7-αμινο-1-υδροξυναφθαλενο-3-σουλφονικό οξύ σε ασθενώς όξινο λουτρό βαφής, προσδίδοντας πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα στη βαφή και στην αντοχή στην πλύση, λόγω της σουλφοναμιδικής ομάδας, όπου το άζωτο είναι αυτό που προσδίδει τις παραπάνω καλές ιδιότητες (Blues, 1999).

Τέλος, μια άλλη μελέτη διερεύνησε τη βαφική ικανότητα συμβατών όξινων χρωμάτων με υπερκρίσιμο CO₂, χρησιμοποιώντας αντίστροφο σύστημα μικκυλίων, το οποίο διαλυτοποιούσε τα χρώματα και μέσα σε αυτό πραγματοποιούνταν και η βαφή του μαλλιού, με αξιοσημείωτες αλλαγές της βαφικής ικανότητάς τους (Jun et al, 2004).

2.3 Εφαρμογή των όξινων χρωμάτων στη βαφή πολυαμιδίων

Τα αλειφατικά πολυαμίδια ή νάιλον αποτελούν τα πρώτα πολυμερή που παρήχθησαν και έχουν ευρείας κλίμακας χρήση. Ονομάστηκαν νάιλον από τη γαλλική εταιρία DuPont, η οποία ήταν η πρώτη που τα διέθεσε εμπορικά και σήμερα η ονομασία αυτή περιλαμβάνει όλα τα αλειφατικά πολυαμίδια και τείνει να καλύψει κάθε συνθετικό πολυμερές της καθημερινότητας (Καραγιαννίδη και Σιδερίδου, 2006).

Χαρακτηριστικά παραδείγματα της ομάδας αυτής είναι το νάιλον-6 και το νάιλον-6,6 με χημικές δομές αντίστοιχα:



Σχήμα 11. Δομή των Νάιλον 6 και 6,6 αντίστοιχα

Οι πολυαμιδικές ίνες έχουν ελαστικότητα, ανθεκτικότητα στην τριβή, είναι δύσκαμπτες συγκριτικά με το μαλλί, αλλά εύκαμπτες συγκριτικά με το βαμβάκι και τους πολυεστέρες κι έτσι αρμόζουν για την παρασκευή σκοινιών, καλιών, εσωρούχων κλπ.

Τα πολυαμίδια έχουν εμπορικά ονόματα όπως Celon, Perlon L (νάιλον-6) κλπ. Αντέχουν σε οργανικούς διαλύτες, αλκάλια και ασθενή οξέα, ενώ αποικοδομούνται σε ισχυρά ανόργανα οξέα και οξειδωτικές ενώσεις.

Η ύπαρξη των ακραίων αμινο- και καρβοξυλο- ομάδων στις πολυαμιδικές ίνες, τις καθιστά εύκολες στο να βαφτούν με τα χρώματα που βάφουν το μαλλί, όπως επίσης και με χρώματα διασποράς (Τσατσαρώνη και Ελευθεριάδης, 2009).

Οι πολυαμιδικές ίνες είναι ευαίσθητες σε μηχανικές, θερμικές και χημικές καταπονήσεις κατά τη διάρκεια τους παραγωγής τους, καθώς και κατά την ύφανσή και την προετοιμασία τους για φινίρισμα. Αυτές οι καταπονήσεις τροποποιούν τόσο τη φυσική όσο και χημική δομή των ινών, με αποτέλεσμα την αλλαγή στη βαφική συμπεριφορά. Αν η μορφοποίηση των ινών δεν είναι ομοιόμορφη σε όλο το μήκος του νήματος, η τελική απόχρωση θα είναι επίσης ανομοιόμορφη.

Τα χρώματα διασποράς, τα οποία βάφουν τις περισσότερες συνθετικές ίνες, μεταναστεύουν εύκολα κατά τη βαφή πολυαμιδίων και καλύπτουν έτσι τα προβλήματα από τις εν λόγω χημικές και φυσικές μεταβολές. Δυστυχώς, η αντοχή στο πλύσιμο των χρωμάτων διασποράς στις πολυαμιδικές ίνες είναι κακή ως μέτρια, ιδιαίτερα σε σκούρες αποχρώσεις.

Προετοιμασία πολυαμιδικών ινών πριν τη βαφή

Οι πολυαμιδικές ίνες δεν έχουν ρύπους. Το πλύσιμο με ένα απορρυπαντικό και ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) στους $70\text{ }^\circ\text{C}$ απομακρύνει συνήθως τις ατέλειες φινιρίσματος. Σε ορισμένες περιπτώσεις, όπου το λευκό πολυαμιδικό ύφασμα έχει κιτρινίσει από έκθεση σε υψηλή θερμοκρασία, η λεύκανση του με υπεροξικό οξύ είναι πιθανή. Σε σύγκριση με τα υφάσματα από φυσικές ίνες, η προετοιμασία των πολυαμιδικών είναι αρκετά απλή.

Ρύθμιση θερμοκρασίας

Το νάιλον είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές. Όταν επεξεργάζεται σε ζεστό νερό, η θερμοκρασία είναι πολύ πιο πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) του νάιλον. Τα υφάσματα μπορεί να αλλάξουν σημαντικά τις διαστάσεις τους, καθώς οι τάσεις των ινών, εφαρμοσμένων κατά τη διάρκεια της κατασκευής τους, χαλαρώνουν. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας αποτρέπει την παραμόρφωση και τη συρρίκνωσή του υφάσματος, υπό την προϋπόθεση ότι η θερμοκρασία είναι υψηλότερη από εκείνη στην οποία το υλικό θα εκτεθεί στη συνέχεια.

Το πλήρες πλάτος του υφάσματος ρυθμίζεται θερμικά με χρήση πλαισίου τεντώματος. Ο διαχωρισμός των αλυσίδων που συγκρατούν τα σφιγώματα και η ταχύτητα διέλευσης μέσα στο φούρνο ορίζουν το τελικό πλάτος και μήκος του υφάσματος, αντίστοιχα. Κατά τη θέρμανση, οι διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των αμιδικών ομάδων σπάνε, έτσι ώστε οι αλυσίδες του πολυμερούς μπορούν να κινηθούν και να καταλάβουν τις θέσεις που απαιτούνται από τους νέες διαστάσεις που επιβάλλονται. Στη θερμοκρασία σταθεροποίησης, νέοι δεσμοί υδρογόνου σχηματίζονται, οι οποίοι σταθεροποιούν τη συνολική δομή του πολυμερούς. Αυτοί οι νέοι δεσμοί είναι σταθεροί σε θερμοκρασίες μέχρι την θερμοκρασία σταθεροποίησης στην οποία

οχηματίζονται. Έτσι προσδίδουν την απαιτούμενη σταθερότητα των διαστάσεων του υφάσματος.

Υφάσματα μεγάλου πλάτους σταθεροποιούνται σε ξηρή ατμόσφαιρα και σε θερμοκρασίες 190-215 °C για το νάιλον-6,6 και 175-190 °C για το νάιλον-6. Δεδομένου ότι η σταθεροποίηση αυτή σε θερμό αέρα πραγματοποιείται σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες από ότι η σταθεροποίηση σε ατμό, ο κίνδυνος αποικοδόμησης του πολυμερούς είναι μεγαλύτερος. Έτσι, στη πρώτη περίπτωση μπορεί να προκληθεί κιτρίνισμα του υλικού.

Μετά τη σταθεροποίηση σε θερμό αέρα σε θερμοκρασίες μέχρι περίπου 200 °C, η ταχύτητα βαφής του νάιλον-6,6 και νάιλον-6 με όξινα χρώματα και χρώματα διασποράς μειώνεται. Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω του αυξημένου προσανατολισμού του πολυμερούς και της αυξημένης κρυσταλλικότητας, αλλά και του γεγονότος ότι ο αριθμός των αμινο- ομάδων του πολυμερούς μειώνεται επίσης. Λόγω της μείωσης της ταχύτητας βαφής και του κινδύνου ανομοιομορφίας από τη μη ομοιόμορφη ρύθμιση της παροχής θερμότητας, είναι προτιμότερο να γίνει σταθεροποίηση μετά από τη βαφή αν είναι δυνατόν. Αυτό απαιτεί ένα ελάχιστο επίπεδο σταθερότητας διαστάσεων στη μέγιστη θερμοκρασία της βαφής. Η σταθεροποίηση με ατμό ωστόσο, αυξάνει την ταχύτητα βαφής με όξινα χρώματα και χρώματα διασποράς. Αυτή η τελευταία διαδικασία διανοίγει τη δομή του πολυμερούς, κάνοντάς το πιο προσιτό στα μόρια του χρώματος.

Προσρόφηση όξινων χρωμάτων από τα πολυαμίδια

Η βαφή πολυαμιδικών ινών με όξινα χρώματα διαφέρει σε ορισμένα σημεία από εκείνη του μαλλιού. Μια απλή διαδικασία ανταλλαγής ιόντων, παρόμοια με εκείνη για τη βαφή μαλλιού, εξηγεί αρκετές πρακτικές παρατηρήσεις της βαφικής διαδικασίας. Ο περιορισμένος αριθμός των αμινο- ομάδων στο νάιλον και η περισσότερο υδρόφοβη

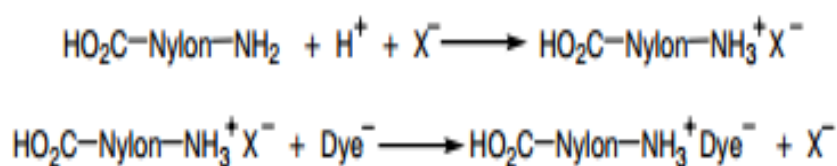
φύση του, επίσης, έχουν μεγάλη επίδραση στη βαφική του συμπεριφορά.

Η περιεκτικότητα των αμινο- ομάδων των πολυαμιδικών ινών είναι συνήθως περίπου 45 mmol.kg^{-1} , αλλά μπορεί να κυμαίνεται από περίπου 15-20 ως $80-90 \text{ mmol.kg}^{-1}$ σε διαφορετικούς τύπους. Αυτές οι τιμές είναι πολύ χαμηλότερες από το 820 mmol.kg^{-1} του μαλλιού. Ως εκ τούτου, στη βαφή πολυαμιδίων σε μέτρια οξύτητα ($\text{pH } 3 - 4$), είναι σχετικά εύκολο να κορεσθούν οι διαθέσιμες θέσεις ιόντων αμμωνίου από τα ανιόντα του χρώματος. Εξαιτίας αυτού, η μοριακή ισορροπία προσρόφησης των πολυσουλφονικών όξινων χρωμάτων είναι ιδιαίτερα χαμηλή.

Ένα απλό όξινο χρώμα με τρεις σουλφονο- ομάδες ανά μόριο, θα εξουδετερώσει το θετικό φορτίο του συνόλου των διαθέσιμων θέσεων αμμωνιακών ιόντων στο πολυαμίδιο, στο ένα τρίτο της γραμμομοριακής ποσότητας χρώματος, με μία μόνο σουλφονική ομάδα. Για ένα πολυαμίδιο με 45 mmol.kg^{-1} αμινο- ομάδων, η μέγιστη ποσότητα προσρόφησης ενός τρισουλφονικού χρώματος είναι 15 mmol.kg^{-1} . Αυτό αντιστοιχεί σε λιγότερο από 0,9% κορεσμό για ένα όξινο χρώμα με μοριακό βάρος μικρότερο από 600. Η ισορροπία μοριακής προσρόφησης στον κορεσμό ενός πολυσουλφονικού όξινου χρώματος, γνωστού μοριακού βάρους και καθαρότητας είναι, στην πραγματικότητα, μια καλή μέθοδος προσδιορισμού της περιεκτικότητας του πολυαμιδίου σε αμινο- ομάδες. Ο περιορισμένος αριθμός των θέσεων των ιόντων αμμωνίου στο νάιλον κατά τη βαφή με όξινα χρώματα σε ασθενώς όξινες συνθήκες, θέτει προβλήματα στη βαφή σκούρων αποχρώσεων.

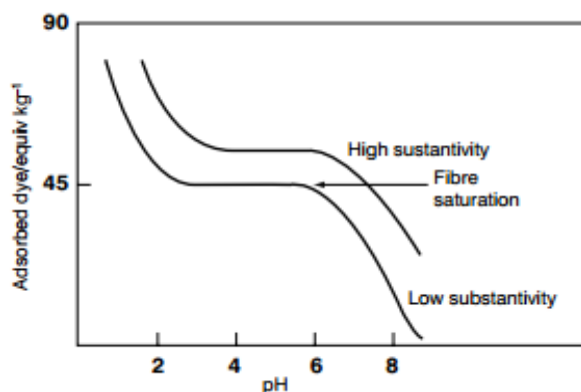
Ειδικότερα, η παραγωγή των μαύρων και άλλων σκούρων αποχρώσεων είναι προβληματική, δεδομένου ότι η μέγιστη ποσότητα του χρώματος που αντιδρά με τα ιόντα αμμωνίου είναι ανεπαρκής για να δώσει το βάθος της απόχρωσης που απαιτείται.

Το μη - πολικό περιβάλλον μέσα στις πολυαμιδικές ίνες και η μεγάλη μοριακή απόσταση μεταξύ των αμινο- και καρβοξυλο-ομάδων, μπορεί να μην ευνοούν μια μορφή διπολικού ιόντος στο νάιλον, όπως στο μαλλί, και η απορρόφηση του οξέος περιλαμβάνει πιθανώς πρωτονίωση των ελεύθερων αμινο- ομάδων σε ένα μη - ιοντικό πολυμερές.



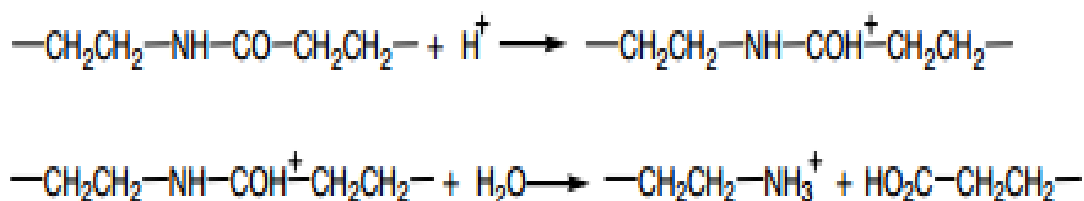
Σχήμα 12. Η αντίδραση των όξινων χρωμάτων με τις φορτισμένες θετικά αμινο-ομάδες σε όξινο περιβάλλον βαφής.

Οι ισόθερμες του ισοζυγίου προσρόφησης, ως συνάρτηση με το pH των όξινων χρωμάτων χαμηλής ουσιαστικότητας, δείχνουν ότι το χρώμα αλληλεπιδρά αρχικά με τις ομάδες ιόντων αμμωνίου του νάιλον, μέχρις ότου όλες αυτές οι ομάδες καλυφθούν σε pH περίπου 3. Το σχήμα της ισόθερμης μοιάζει με καμπύλη τιλοδότησης. Η ποσότητα του προσροφημένου χρώματος εξαρτάται από την οξύτητα του λουτρού βαφής, η οποία καθορίζει τον αριθμό των ιόντων αμμωνίου. Σε χαμηλές τιμές pH, το νάιλον προσροφά πρόσθετο χρώμα πέρα από το όριο κορεσμού στο pH 3. Κάτω από τέτοιες όξινες συνθήκες, η πρωτονίωση του οξυγόνου της ομάδας του καρβονυλίου των αμιδικών ομάδων, δημιουργεί νέες κατιοντικές θέσεις προσρόφησης του χρώματος. Αυτό καθιστά την αμιδική ομάδα ευαίσθητη σε υδρόλυση σε αυξημένες θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται στη βαφή.



Διάγραμμα 3. Το ισοζύγιο προσρόφησης βαφής του νάιλον ως συνάρτηση του pH του λουτρού βαφής σε σταθερή θερμοκρασία [*Πηγή: Burkinshaw, 1992*].

Η υδρόλυση μιας αμιδικής ομάδας σχηματίζει μια νέα αμινομάδα η οποία πρωτονιώνεται κι έτσι μπορεί να δεσμεύσει ένα επιπλέον ανιόν χρώματος. Στην πράξη, η βαφή κάτω από pH 2,5 δεν είναι δυνατή λόγω της αποικοδόμησης των ινών με ενδεχόμενη απώλεια της αντοχής τους στον εφελκυσμό, επειδή σε αυτές τις συνθήκες, ο αμιδικός δεσμός υδρολύεται.



Σχήμα 13. Μηχανισμός υδρόλυσης άμιδο- ομάδας σε ισχυρά όξινο περιβάλλον.

Μόλις ένα ανιόν ενός χρώματος με μέτρια ουσιαστικότητα, προσροφάται σε μια θέση αμμωνιακού ιόντος στο νάιλον, είναι αρκετά δύσκολο να μετατοπισθεί. Ένα ταχύτατα προσροφούμενο ανιόν χρώματος μπορεί να αποτρέψει την προσρόφηση άλλων ιόντων του

χρώματος από το λουτρό βαφής και εμποδίζοντας τη διάχυσή τους. Ο ανταγωνισμός των όξινων χρωμάτων για τον περιορισμένο αριθμό των διαθέσιμων θέσεων βαφής μπορεί να προκαλέσει προβλήματα κατά τη βαφή με μίγματα από ασύμβατες βαφές. Η βαφή του νάιλον με μίγμα του μονοσουλφονικού χρώματος CI Acid Blue 47 και του δισουλφονικού CI Acid Yellow 17 σε όξινο διάλυμα, δίνει το αναμενόμενο πράσινο χρώμα βαφής σε χαμηλές συγκεντρώσεις 0,25% κίτρινο και 0,17% μπλε, αντίστοιχα. Ωστόσο, αν η βαφή διεξάγεται χρησιμοποιώντας την ίδια αναλογία κίτρινο και μπλε, αλλά σε υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμάτων 1,5% κίτρινο και 1,0% μπλε, το νάιλον βάφεται κίτρινο και το περισσότερη μπλε χρώμα παραμένει στο λουτρό. Το κίτρινο χρώμα προσροφάται πιο γρήγορα και πιο έντονα από ότι το μπλε χρώμα και έτσι μπορεί να μπλοκάρει γρήγορα τις θέσεις ιόντων αμμωνίου στο νάιλον. Ακόμη, θα μετατοπίσει κάθε μόριο του μπλε χρώματος που έχει ήδη προσροφηθεί από το νάιλον. Πολλά ζευγάρια χρωμάτων παρουσιάζουν αυτό το είδος ανταγωνιστικής συμπεριφοράς.

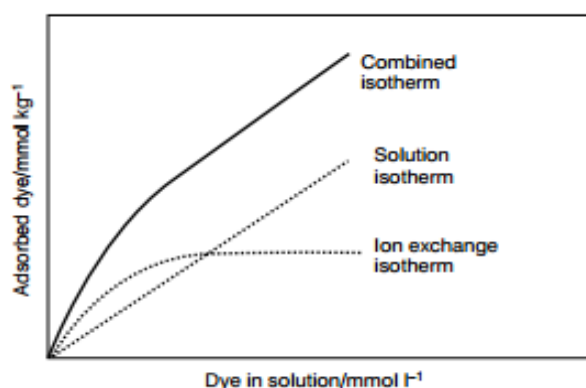
Όσον αφορά τα χρώματα νεροτριβής, τα οποία έχουν μεγαλύτερη ουσιαστικότητα στο νάιλον, οι ισόθερμες που δείχνουν το ποσό του χρώματος που προσροφάται στην ισορροπία ως συνάρτηση του pH, είναι παρόμοιες με εκείνες για τα απλά όξινα χρώματα, αλλά μετατοπίζονται σε υψηλότερες τιμές pH και με σημαντική προσρόφηση του χρώματος πάνω από pH 7.

Όπως και στην περίπτωση της βαφής μαλλιού, ο μηχανισμός ανταλλαγής ιόντων είναι απλός και χρήσιμος. Όμως, αυτό δε εξηγεί την υψηλή ουσιαστικότητα των χρωμάτων νεροτριβής και των όξινων χρωμάτων συμπλόκου μετάλλου σε ουδέτερο διάλυμα, με συνθήκες όπου το νάιλον έχει πολύ λίγες ομάδες ιόντων αμμωνίου. Στην περίπτωση αυτής της κατηγορίας των όξινων χρωμάτων, η αλληλεπίδραση χρώματος-ινών πρέπει να περιλαμβάνει δυνάμεις εκτός από την έλξη των αντιθέτως φορτισμένων ιόντων. Προφανώς, οι αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου και οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις

μεταξύ των μορίων χρώματος και νάιλον, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ερμηνεία της υψηλής ουσιαστικότητας και των καλών αντοχών πλυσίματος των χρωμάτων αυτών.

Τα όξινα χρώματα υψηλής ουσιαστικότητας, ιδιαίτερα τα υδρόφοβα μονοσουλφονικά ή μη πολικά προ-μεταλλωμένα χρώματα (λάκκες), συχνά βιάφουν το νάιλον σε ποσότητες πάνω από αυτές που καθορίζει η περιεκτικότητα σε αμινο- ομάδες, ακόμη και σε τιμές pH τόσο υψηλές όπως 6 - 7. Η επιτυχία σκούρων αποχρώσεων δεν αποτελεί πρόβλημα με τέτοια χρώματα και αυτό το φαινόμενο ονομάζεται υπερβαφή (super-dyeing).

Σε ορισμένες περιπτώσεις, έχει δειχθεί ότι οι ισόθερμες βαφής, πεικονίζοντας την ποσότητα του χρώματος επί της ίνας ως συνάρτηση της ποσότητας του χρώματος που παραμένει στο διάλυμα στην κατάσταση ισορροπίας, είναι ένας συνδυασμός των ισόθερμων Langmuir και Nernst. Αυτή η συμπεριφορά αντιστοιχεί σε ανταλλαγή ιόντων μέχρι τον κορεσμό των διαθέσιμων κατιοντικών θέσεων συν την υπερβαφή λόγω του στερεού διαλύματος του χρώματος στο νάιλον (Διάγραμμα 4).



Διάγραμμα 4. Ισόθερμη προσρόφησης όξινου χρώματος μεταλλικού συμπλόκου στο νάιλον [Πηγή: Burkinshaw, 1992].

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα απορρόφησης των όξινων χρωμάτων από το νάιλον είναι πολύπλοκη. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), του κορεσμένου στο νερό νάιλον, πιθανώς δεν είναι πολύ μεγαλύτερη από 40 °C περίπου. Μόλις η θερμοκρασία υπερβεί τη T_g , η κίνηση τμημάτων των αλυσίδων του πολυμερούς γίνεται δυνατή, με αποτέλεσμα να αυξηθεί η ταχύτητα απορρόφησης του χρώματος, καθώς γίνεται ευκολότερη η διάχυση των μορίων τους εντός τους πολυμερικής μήτρας. Η θερμοκρασία στην οποία ο αρχικός ρυθμός βαφής αρχίζει να αυξάνεται σημαντικά, ονομάζεται θερμοκρασία βαφικής μετάβασης (T_D). Αυτή η θερμοκρασία, ωστόσο, είναι συχνά 20-30 °C υψηλότερη από τη T_g , κάτω από τις δεδομένες συνθήκες βαφής.

Σε θερμοκρασίες κάπως υψηλότερες από την T_g , τα κενά μεταξύ των αλυσίδων στο άμορφο πολυμερές είναι πολύ μικρά για να φιλοξενήσουν τα μεγάλα μόρια των χρωμάτων. Ως εκ τούτου, παρά την αυξημένη κινητικότητα τους, σε θερμοκρασίες επάνω από την T_g που προκύπτει από την ευκολότερη περιστροφή της αλυσίδας του πολυμερούς, εξακολουθεί να υπάρχει μικρή σχετικά απορρόφηση του χρώματος. Ωστόσο, μόλις η θερμοκρασία υπερβεί την τιμή της T_D , η μεγαλύτερη ευκολία της κινητικότητας της αλυσίδας δημιουργεί κενά, των οποίων ο μέσος όγκος αυξάνεται, σε σημείο που επιτρέπει τα μόρια του χρώματος να εισέλθουν. Η αύξηση του μεγέθους και η αύξηση της κινητικότητας των εν λόγω κενών που τώρα περιέχουν μόρια του χρώματος, επιτρέπει μια σημαντική αύξηση στο ρυθμό διάχυσης του χρώματος εντός της πολυμερικής μήτρας.

Εφαρμογή όξινων χρωμάτων στα πολυαμίδια

Πολλά από τα όξινα χρώματα που χρησιμοποιούνται για τη βαφή νάιλον αναπτύχθηκαν για πρώτη φορά για τη βαφή μαλλιού και, ανάλογα με αυτά, είναι ταξινομημένα σύμφωνα με την ουσιαστικότητά τους στο νάιλον και σε δεδομένο pH βαφής.

Υπάρχουν τρεις κύριες ομάδες:

- a. Χρώματα χαμηλού μοριακού βάρους με μικρή ουσιαστικότητα στο νάιλον σε pH 6-7. Αυτά τα χρώματα έχουν καλή μεταναστευτικότητα και κατά τη βαφή απαιτούν όξινο λουτρό με οξικό ή μυρμηκικό οξύ για την καλή εξάντληση τους.
- b. Χρώματα με μέτρια ουσιαστικότητα στο νάιλον και καλή εξάντληση, όταν εφαρμόζονται σε pH 3-5 με τη βοήθεια οξικού οξέος. Αυτά τα χρώματα έχουν καλή αντοχή στο πλύσιμο.
- c. Χρώματα με υψηλότερο μοριακό βάρος και με υψηλή ουσιαστικότητα στο νάιλον, ακόμη και σε ουδέτερο διάλυμα. Η διαδικασία βαφής πραγματοποιείται συνήθως σε pH 6,5-7,0, παρουσία οξικού αμμωνίου.

Η ουσιαστικότητα ενός συγκεκριμένου όξινου χρώματος για το νάιλον είναι υψηλότερη από ό,τι είναι για το μαλλί. Ακόμα και όταν η βαφή πραγματοποιείται με βρασμό, η έκταση της μετανάστευσης του χρώματος στο νάιλον είναι μικρότερη από ό,τι στο μαλλί, αλλά το βαμμένο νάιλον έχει καλύτερη αντοχή στο πλύσιμο. Τα μονοσουλφονικά όξινα χρώματα προτιμώνται για τη βαφή πολυαμιδίων, καθώς η μέγιστη συγκέντρωσή τους στις ίνες είναι ίση με την περιεκτικότητα του νάιλον σε αμινο- ομάδες και έτσι επιτυγχάνονται σκουρότερες αποχρώσεις από ό,τι με τα πολυσουλφονικά χρώματα.

Η διαδικασία βαφής πολυαμιδίων με όξινα χρώματα ξεκινά στους 40-50 °C υπό την παρουσία ενός κατάλληλου οξέος, όπως οξικό οξύ ή οξικό αμμώνιο, ανάλογα με την ουσιαστικότητα. Η θερμοκρασία στη συνέχεια αυξάνεται σταδιακά μέχρι βρασμό. Η βαφή με ασθενή οξέα

είναι απαραίτητη για να αποφευχθεί η όξινα καταλυόμενη υδρόλυση των αμιδικών ομάδων και επομένως η αποικοδόμηση του νάιλον. Το αρχικό pH βαφής και ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας, ελέγχουν το ρυθμό εξάντλησης. Όσο πιο ανοικτή η απόχρωση που βάφεται, τόσο υψηλότερη πρέπει να είναι η αρχική τιμή του pH. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις του χρώματος στο λουτρό βαφής, ένα μεγαλύτερο ποσοστό του μεταφέρεται στην ίνα ανά μονάδα χρόνου και ο κίνδυνος ανομοιομορφίας της βαφής είναι μεγαλύτερος, εκτός αν η κυκλοφορία του λουτρού είναι αποτελεσματική.

Πολλά από τα υψηλότερου μοριακού βάρους χρώματα, τείνουν να εξαντληθούν πολύ γρήγορα πάνω από μια κρίσιμη θερμοκρασία λουτρού (65-75 °C), που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία βαφικής μετάβασης, T_D . Για το λόγο αυτό, ο ρυθμός θέρμανσης μειώνεται στη περιοχή αυτή της θερμοκρασίας. Το λουτρό βαφής μπορεί ακόμη και να διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία για ένα χρονικό διάστημα γύρω από αυτή την κρίσιμη τιμή της, πριν η θέρμανση συνεχιστεί ως την τελική θερμοκρασία βαφής. Για σκούρες αποχρώσεις, η προσθήκη οξικού οξέος μειώνει το pH του λουτρού και προωθεί την καλύτερη εξάντληση, καθώς προχωρά η διαδικασία βαφής.

Κατά τη βαφή των πολυαμιδίων, τα όξινα χρώματα είναι συχνά ασύμβατα σε μείγματα. Πρέπει όλα τα χρώματα σε ένα μείγμα να έχουν παρόμοιες ιδιότητες διαλυτότητας και αντοχής. Πρέπει να έχουν συνήθως τον ίδιο αριθμό σουλφονικών ομάδων ανά μόριο και να παρουσιάζουν περίπου τον ίδιο ρυθμό εξάντλησης. Έτσι, ο χρωματισμός θα έχει πάντα την ίδια απόχρωση και δεν θα υπάρξει καμία αλλαγή της μετά από επανειλημμένα πλυσίματα και καθόλου ξεθώριασμα. Για τον λόγο αυτό, οι προμηθευτές των χρωμάτων συνήθως συνιστούν κατάλληλους τριχρωματικούς συνδυασμούς.

Τα συμβατά χρώματα έχουν περίπου τον ίδιο ρυθμό εξάντλησης κάτω από δεδομένες συνθήκες. Ωστόσο, ο ρυθμός εξάντλησης των

μεμονωμένων χρωμάτων, μπορεί να μην είναι πάντα ένας αξιόπιστος οδηγός για τη συμπεριφορά τους σε ένα μίγμα με άλλα χρώματα. Αν οι συστάσεις του προμηθευτή δεν ακολουθούνται, η επιλογή των συμβατών χρωμάτων απαιτεί προσεκτική δοκιμή. Ο ταχύτητα βαφής ενός δεδομένου όξινου χρώματος συχνά τείνει να είναι χαμηλότερη με την παρουσία άλλων χρωμάτων.

Ένας αριθμός απευθείας βαφόντων χρωμάτων για το βαμβάκι είναι χρήσιμος για τη βαφή πολυαμιδίων, ιδίως για σκούρες αποχρώσεις. Αυτά εφαρμόζονται όπως τα όξινα χρώματα. Δεν καλύπτουν όμως επαρκώς τις ατέλειες των νημάτων σε ανοικτές αποχρώσεις, αλλά παρέχουν αρκετά καλή αντοχή στο φως και το πλύσιμο.

Η προσθήκη της βενζυλικής αλκοόλης ($\text{Ph}_2\text{CH}_2\text{OH}$) στο λουτρό βαφής (διαδικασία Irga-Solvent, Ciba-Geigy) βελτιώνει την κάλυψη του Barre (ανομοιομορφία της βαφικής συμπεριφοράς κατά μήκος των ινών) και την αντοχή στο πλύσιμο της προκύπτουσας βαφής. Αυτή η διαδικασία δίνει σχεδόν 100% εξάντληση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (80 - 90 °C) και σε συντομότερο χρόνο βαφής. Η επαναχρησιμοποίηση του εξαντλημένου λουτρού βαφής ελαχιστοποιεί το κόστος της βενζυλικής αλκοόλης.

Επίσης, καλύτερη ομοιομορφία κατά τη βαφή του νάιλον πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες άνω των 100 °C, με τη χρήση μηχανών βαφής υπό πίεση. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, χρησιμοποιούνται ήπια αναγωγικά, όπως η θειο-ουρία, ώστε να αντιδρούν με το οξυγόνο, το οποίο μπορεί να οξειδώσει τις αμινο- ομάδες του νάιλον.

Η βαφή του νάιλον-6 με όξινα χρώματα μοιάζει με εκείνη του νάιλον-6,6. Η έκπλυση του μη αντιδράσαντος μονομερούς (της καπρολακτάμης) μετά την κλώση του νήματος, δίνει μια πιο πορώδη ίνα, που είναι ευκολότερο να βαφεί από ό,τι το νάιλον-6,6. Το νάιλον-6 είναι πιο άμορφο και έχει χαμηλότερο σημείο τήξης απ' ό,τι το νάιλον-6,6.

Μπορεί να θερμοσταθεροποιηθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η ανοιχτότερη δομή των ινών και η υψηλότερη συγκέντρωση των αμινοομάδων, οδηγεί σε υψηλότερα ποσοστά εξάντλησης του χρώματος, σε καλύτερη απορρόφηση και σε καλύτερη μετανάστευση κατά τη βαφή τους με όξινα χρώματα.

Τα βαμμένα νάιλον-6 ωστόσο, έχουν κάπως χαμηλότερη αντοχή στο πλύσιμο από εκείνα του νάιλον-6,6, όταν συγκρίθηκαν στο ίδιο βάθος απόχρωσης. Όταν πραγματοποιείται βαφή του υφάσματος νάιλον-6 με βρασμό και με την χρήση ορισμένων μηχανών, μπορεί να επιτευχθεί ένα μόνιμο «τέντωμα» του υφάσματος. Τότε ίσως να είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί χαμηλότερη θερμοκρασία βαφής, όπου το ύφασμα να είναι λιγότερο θερμοπλαστικό και επομένως θα υπάρχουν λιγότερα προβλήματα γεωμετρίας (των διαστάσεων) του.

Για να διορθωθούν ανομοιόμορφες βαφές στο νάιλον, τα προϊόντα επεξεργάζονται σε pH 8.0 - 8.5 με βρασμό. Σε αυτό το pH, υπάρχουν ελάχιστες ομάδες ιόντων αμμωνίου και μια μικρή ποσότητα του χρώματος εκρροφάται. Το λουτρό μπορεί στη συνέχεια να γίνει πιο όξινο και το εκρροφηθέν χρώμα να επανα- απορροφηθεί από το νάιλον. Αυτό όμως είναι λιγότερο κατορθωτό με τα όξινα χρώματα μεγάλης ουσιαστικότητας (Burkinshaw, 1992).

Υπάρχει μια συνεχής έρευνα στην εφαρμογή των όξινων χρωμάτων για τη βαφή πολυαμιδίων. Μια τέτοια πρόσφατη μελέτη αναφέρεται στη χρήση δυο αζω-υδραζονικών ταυτομερών μορφών για τη βαφή πολυαμιδικών, όπως και μάλλινων ινών, βασισμένες στο αλοχρωμικό αποτέλεσμα που εμφανίζουν, το οποίο έχει παρατηρηθεί στα παρελθόν από τον Griffiths (Hosseinnezhad et al. 2014, Griffiths 1976).

Επιπροσθέτως, καινοτομία αποτελεί η εφαρμογή ταννικού οξέος για τη μετακατεργασία του νάιλον-6,6, που έχει πρωτίστως βαφτεί με όξινα χρώματα, προσδίδοντας μια, πιο φιλική προς το περιβάλλον λύση (Burkinshaw, 2004).

Μια ακόμη μελέτη έδειξε τη σύνθεση και εφαρμογή τεσσάρων όξινων αζωχρωστικών από την 3-(1,3-βενζοθιαζο-2-λη)ναφθαλεν-3-όλη, τα οποία φθορίζουν και εμφάνισαν εντυπωσιακή σταθερότητα στο φως (Satam et al, 2013).

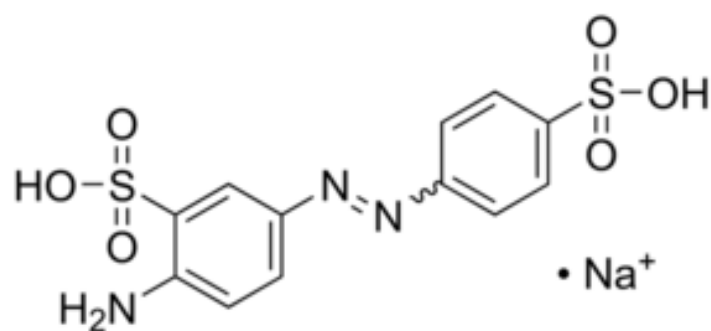
Επίσης, άλλη μελέτη απέδειξε ότι η προσρόφηση των όξινων χρωμάτων Acid Blue 25, Acid Yellow 99, Reactive Yellow 23 και Acid Blue 74 σε υδατικό διάλυμα από το θετικά φορτισμένο νάιλον-6,6 παρουσίασε αξιοσημείωτα αποτελέσματα, τα οποία σχετίζονται με την αύξηση της αταξίας των μορίων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της προσρόφησης (Khalfaoui et al, 2006).

2.4 Εφαρμογή όξινου χρώματος Acid Yellow 9

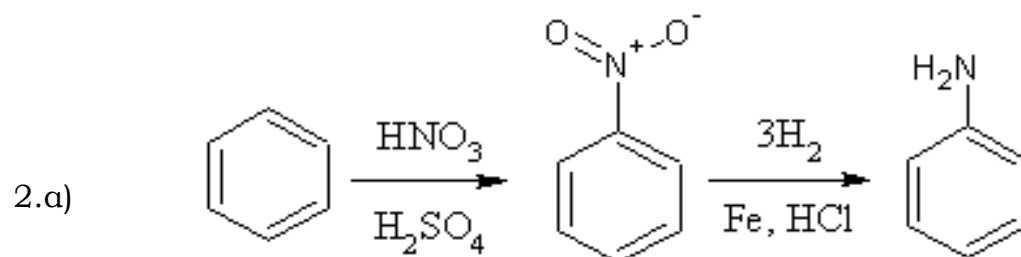
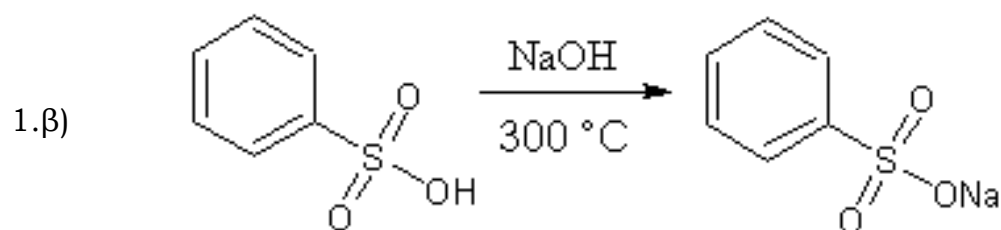
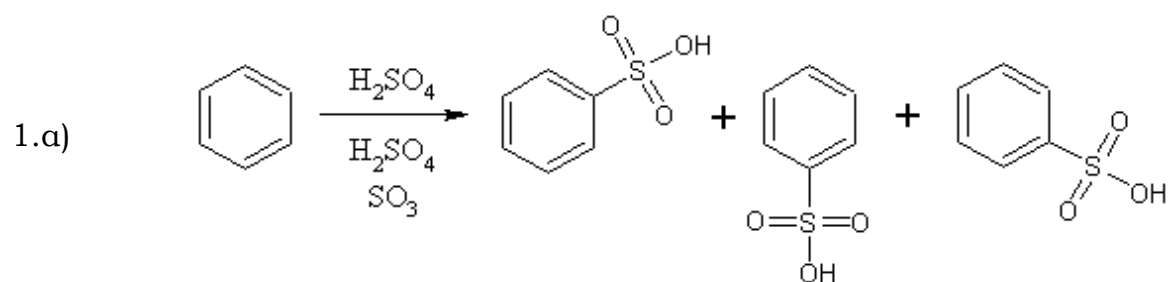
Το χρώμα Acid Yellow 9, σύμφωνα με το Colour Index, ανήκει στην κατηγορία των μονο-άζω- όξινων χρωμάτων. Έχει κοινές ονομασίες Fast Yellow, Fast Yellow extra, Fast Yellow G, Acetyl Yellow G, με επικρατέστερη την πρώτη.

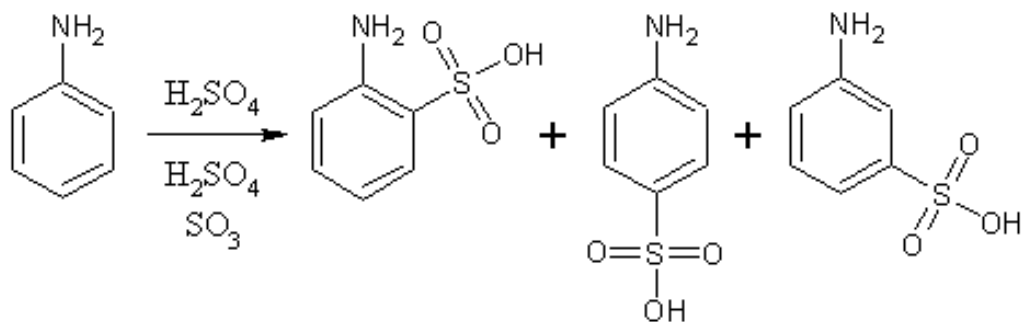
Από χημικής απόψεως κατά IUPAC έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

- 4-αμινο-1,1'-αζωβένζολο-3,4'-δισουλφονικό όξινο άλας νατρίου
- Μοριακός τύπος: $C_{12}H_9N_3Na_2O_6S_2$
- Μοριακό βάρος: 379,34
- Γραμμική δομή: $RO_3SC_6H_4N=NC_6H_3(NH_2)SO_3R$, R = H ή Na
- Απόχρωση: ανοιχτόχρωμο κίτρινο που ελαφρώς κοκκινίζει.
Απορροφά με $\lambda_{max} = 489nm$
- Θεωρείται επικίνδυνη ουσία σύμφωνα με το Παράρτημα 1.
- Χημική δομή (Sigma Aldrich):

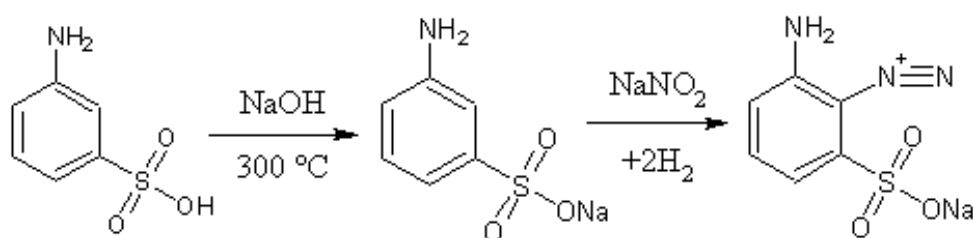


Η σύνθεση του Acid Yellow 9 πραγματοποιείται σύμφωνα με τις αντιδράσεις (Μουράτη, 2005):



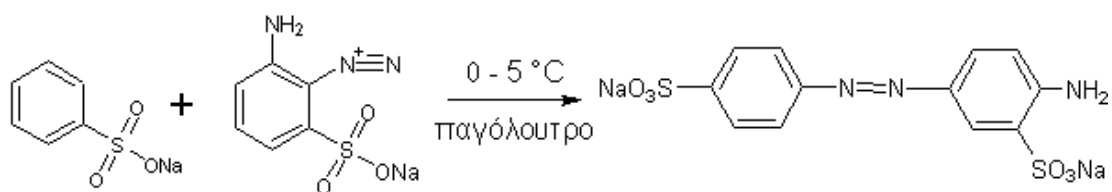


2.β)



2.γ)

Τα προϊόντα των αντιδράσεων 1.β) και 2.γ) παράγουν το χρώμα Acid Yellow 9 σύμφωνα με:



3.α)

Το Acid Yellow 9 χρησιμοποιείται για τη βαφή μάλλινων ινών σε ουδέτερα λουτρά βαφής. Έχει καλή αντοχή σε υγρές διεργασίες, όμως δεν παρουσιάζει καλή ομοιομορφία. Εκτός από το μαλλί, βάφει πολυαμιδικές και ακρυλικές ίνες, το μετάξι και την κυτταρίνη.

Μεταξύ των ιδιοτήτων του Acid Yellow 9 είναι η δυνατότητα που παρέχει για την αποφυγή θαμπάδας των ινών. Επίσης, αντιδρώντας με μέταλλα, όπως το χρώμιο και το σίδηρο, τα καθιστά ελαφρώς λιγότερο τοξικά.

Επιπροσθέτως, το Acid Yellow 9 είναι καλός σταθεροποιητικός παράγοντας για τους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT's) (Kumar et al, 2010), ενώ μέσω του πολυμερισμού του μπορεί να επιτευχθεί ο ηλεκτροχημικά εκλεκτικός εντοπισμός της ντοπαμίνης (Kumar et al, 2008).

Άλλες εφαρμογές του Acid Yellow 9 είναι η χρήση του στην τυποβαφική, στο χρωματισμό του δέρματος και του χαρτιού. Το άλας του με αλουμίνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μελάνι, σαπούνι ή ρητίνη (World Dye Variety).

Συμπεριφορά με διαλύτες

- Το Acid Yellow 9 σε επαφή με το νερό γίνεται πράσινο
- Διάλυσή του με H_2SO_4 δημιουργεί κίτρινο προς πράσινο χρώμα.
- Με προσθήκη $NaOH$ γίνεται κίτρινο προς πράσινο, επίσης.
- Διάλυμα Acid Yellow 9 με HCl δημιουργεί πορτοκαλί, κόκκινο χρώμα (Μουράτη, 2005).

2.5 Εφαρμογή του όξινου χρώματος Acid Yellow 9 στην εκτύπωση με την τεχνική ψεκασμού μελάνης

Το όξινο χρώμα Acid Yellow 9 χρησιμοποιείται σε μελάνια, σε διεργασίες εκτύπωσης, σε τυπωμένα υποστρώματα και σε φυσίγγια ink-jet εκτυπωτών.

Η εκτύπωση με την τεχνική ψεκασμού μελάνης (ink-jet), είναι μια μη-επαφής τεχνική εκτύπωσης στην οποία τα σταγονίδια της μελάνης εκτοξεύονται μέσω ενός λεπτού ακροφυσίου πάνω σε ένα υπόστρωμα,

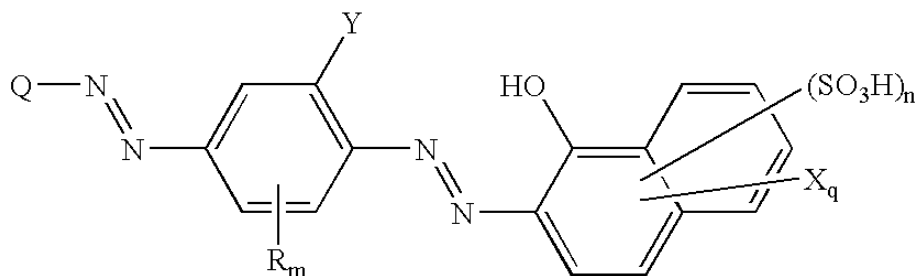
χωρίς το ακροφύσιο να έρθει σε επαφή με το υπόστρωμα αυτό. Τα μελάνια που χρησιμοποιούνται στην τεχνική αυτή, συνήθως περιλαμβάνουν ένα κίτρινο, ένα πορφυρό, ένα κυανό και ένα μαύρο μελάνι. Οι ποσότητες των ξεχωριστών χρωμάτων, σε κάθε δεδομένη εκτύπωση, συνδυάζονται με ακρίβεια, έτσι ώστε όταν εκτυπώνεται, να είναι σε θέση να αναπαράγουν ένα πλήρες φάσμα χρωμάτων.

Ενώ οι εκτυπωτές ink-jet έχουν πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις άλλες μορφές ανάπτυξης της εκτύπωσης και της εικόνας, εξακολουθούν να παρουσιάζουν τεχνικές προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπιστούν. Για παράδειγμα, υπάρχουν οι αντιφατικές απαιτήσεις παροχής χρωστικών μελανιού που είναι διαλυτές στο συνήθως υδατικό, μέσο μελανιού, το οποίο όμως δε ρέει αρκετά ή αντιθέτως δημιουργεί κηλίδες όταν εκτυπώνονται σε χαρτί. Τα μελάνια πρέπει να στεγνώσουν γρήγορα, ώστε να αποφευχθεί το να κολλήσουν τα φύλλα μεταξύ τους μετά την εκτύπωση, αλλά δεν θα πρέπει να δημιουργούν μια κρούστα πάνω από το μικροσκοπικά ακροφύσια που χρησιμοποιούνται στον εκτυπωτή. Η σταθερότητα της αποθήκευσης είναι επίσης σημαντική για την αποφυγή σχηματισμού σωματιδίων που θα μπορούσαν να φράξουν τα μικροσκοπικά ακροφύσια. Επιπλέον, οι προκύπτουσες εικόνες δεν θα πρέπει να ξεθωριάζουν γρήγορα κατά την έκθεση στο φως ή σε κοινά οξειδωτικά αέρια, όπως το όζον.

Με την ανάπτυξη της υψηλής ανάλυσης ψηφιακών φωτογραφικών μηχανών, χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο εκτυπωτές ψεκασμού μελάνης για την εκτύπωση των φωτογραφιών. Αυτό μειώνει το κόστος των συμβατικών φωτογραφιών αλογονούχου αργύρου, παρέχοντας επίσης μια γρήγορη εκτύπωση. Ωστόσο, οι καταναλωτές αναμένουν ότι η εκτύπωση που παράγεται με αυτό τον τρόπο δεν θα ξεθωριάσει με το χρόνο. Είναι επίσης βέβαιο ότι οι χρωστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται σήμερα στην εκτύπωση ink-jet, αδυνατούν να δώσουν ισοδύναμες επιδόσεις με τις συμβατικές φωτογραφίες που προαναφέρθηκαν.

Η παρούσα μελέτη παρέχει ενώσεις της μορφής (1) και των αλάτων της:

Formula (1)



όπου:

Q είναι ένας προαιρετικός φαίνυλο- δακτύλιος

Y είναι CO₂H, SO₃H ή PO₃H₂

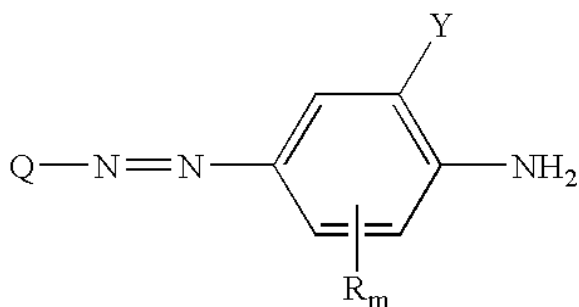
R και X είναι υποκαταστάτες

m είναι από 0 ως 3

n είναι από 0 ως 6

q είναι από 0 ως 6

Οι ενώσεις της μορφής (1) μπορούν να παραχθούν με διαζώτωση της μορφής (2):



όπου:

Q είναι ένας προαιρετικός φαίνυλο- δακτύλιος

Y είναι CO₂H, SO₃H ή PO₃H₂

R και X είναι υποκαταστάτες

m είναι από 0 ως 3

Συγκεκριμένα, μονοαζω-ένωση της μορφής (2) αποτελεί το Acid Yellow 9. Η διαζώτωση κατά προτίμηση εκτελείται σε θερμοκρασία μικρότερη από 6 °C με κατάλληλο εύρος -10 °C ως 5 °C. Η διαζώτωση εκτελείται σε νερό σε pH κάτω του 7. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν αραιά ανόργανα οξέα, π.χ. HCl ή H₂SO₄, για την επίτευξη των επιθυμητών όξινων συνθηκών. Η επακόλουθη σύζευξη κατά προτίμηση εκτελείται σε pH κάτω του 7 για το μονοαζω-ενδιάμεσο και πάνω από pH 7 για να σχηματιστούν οι ενώσεις της μορφής (1).

Αυτές οι ενώσεις, τα άλατά τους και τα μεταλλικά τους σύμπλοκα, έχουν ελκυστικές, ισχυρά κόκκινες, πορφυρές ή βιολετί αποχρώσεις και είναι πολύτιμα χρώματα για χρήση στην παρασκευή των μελανιών εκτύπωσης ψεκασμού (ink-jet), ειδικά αυτών απόχρωσης ματζέντα. Παρέχουν καλή ισορροπία διαλυτότητας, σταθερότητας αποθήκευσης και αντοχής στο νερό και το φως. Ειδικότερα, εμφανίζουν εξαιρετική αντοχή στο φως και το όζον.

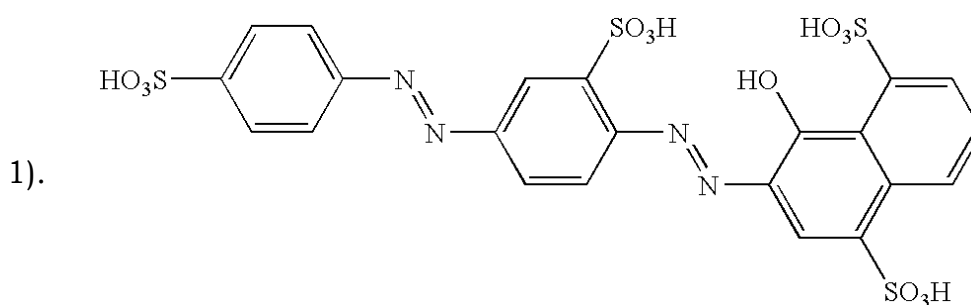
Ένα μελάνι κατάλληλο για χρήση σε εκτυπωτή ψεκασμού μελάνης έχει κατά προτίμηση ιξώδες μικρότερο από 20 cP ή ακόμη και λιγότερο από 5 cP στους 25 °C. Επίσης, έχει κατά προτίμηση επιφανειακή τάση 20-65 dynes/cm, κατά προτίμηση 30-60 dynes/cm στους 25 °C, περιέχει λιγότερο από 10 ppm σε συνολικά δισθενή και τρισθενή μεταλλικά ιόντα και έχει διαπεράσει ένα φίλτρο, που έχει μέσο μέγεθος πόρου κάτω από 1 μm. Αυτή η διήθηση αφαιρεί τα αιωρούμενα σωματίδια που θα μπορούσαν να φράξουν τα ακροφύσια των εκτυπωτών.

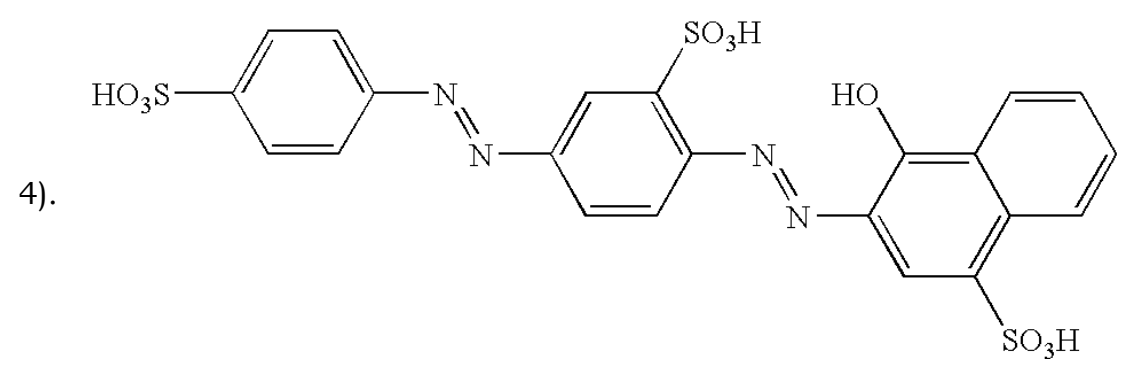
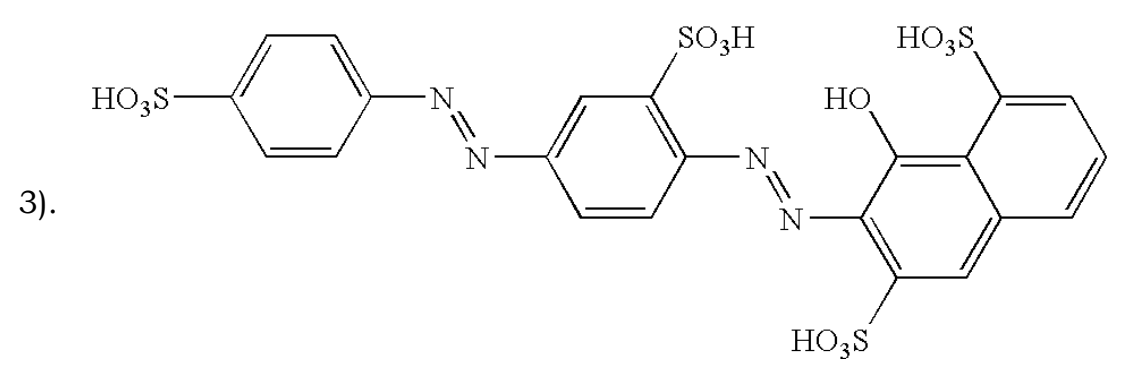
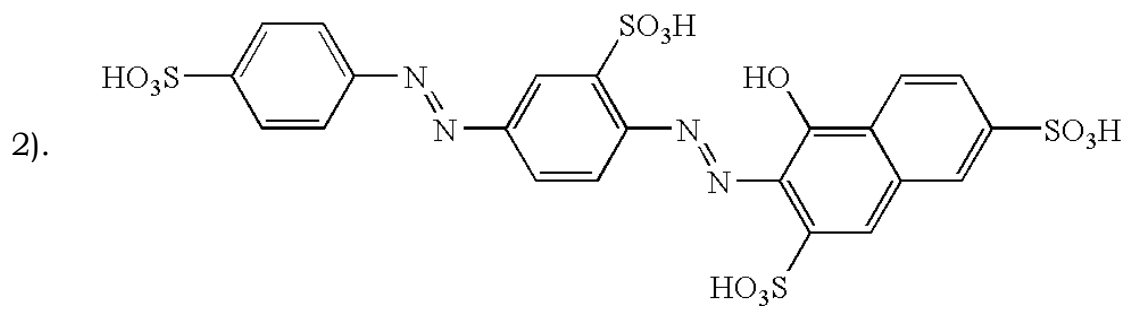
Ο εκτυπωτής ψεκασμού μελάνης κατά προτίμηση εφαρμόζει τη σύνθεση στο υπόστρωμα υπό τη μορφή σταγονιδίων που εκτοξεύονται μέσω ενός μικρού στομίου πάνω στο υπόστρωμα. Οι σύνηθες τύποι

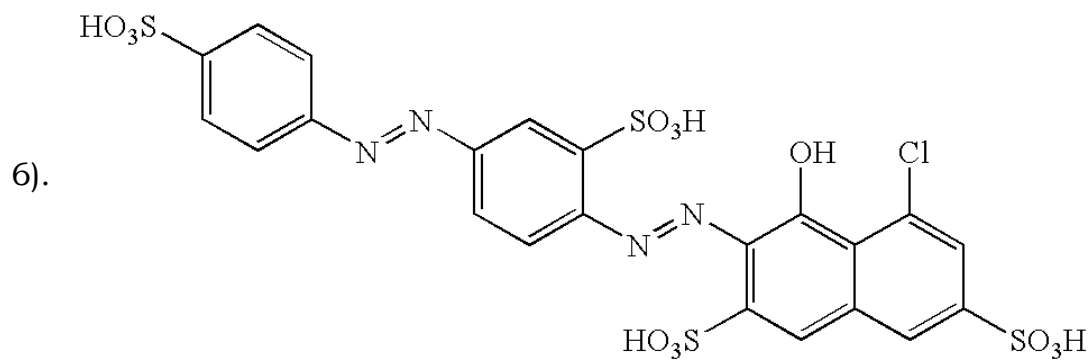
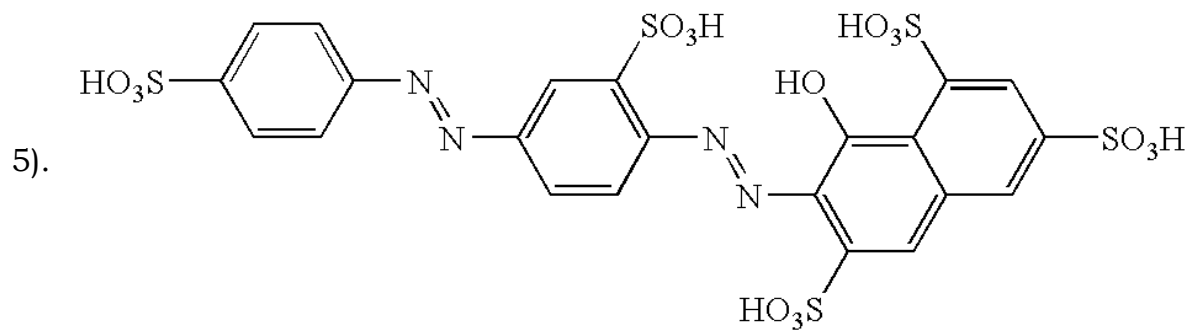
εκτυπωτών ink-jet είναι οι πιεζοηλεκτρικοί και οι θερμικοί. Στους θερμικούς εκτυπωτές, προγραμματίζονται οι παλμοί της θερμότητας που προσδίδεται στη μελάνη, ευρισκομένη σε μία δεξαμενή, μέσω μιας αντίστασης που είναι τοποθετημένη δίπλα στο στόμιο. Με αυτό τον τρόπο προκαλείται εκτόξευση του μελανιού από το στόμιο με τη μορφή μικρών σταγονιδίων, που κατευθύνονται προς το υπόστρωμα, κατά τη διάρκεια μιας σχετικής κίνησης του υποστρώματος και του στομίου. Στους πιεζοηλεκτρικούς εκτυπωτές ψεκασιού μελάνης, η ταλάντωση ενός μικρού κρυστάλλου προκαλεί την εκτόξευση του μελανιού από το στόμιο.

Το υπόστρωμα είναι κατά προτίμηση χαρτί, πλαστικό, ύφασμα, μέταλλο ή γυαλί. Το προτιμώμενο χαρτί είναι απλό, επεξεργασμένο ή επιχρισμένο που μπορεί να έχει όξινο, αλκαλικό ή ουδέτερο χαρακτήρα (Foster et al, 2008).

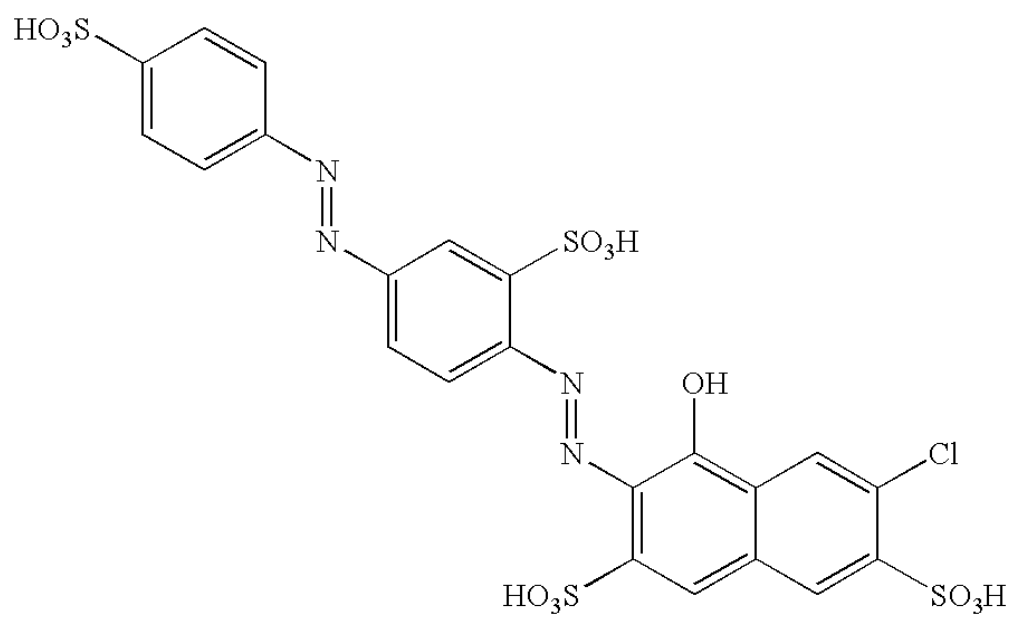
Τέλος, το Acid Yellow 9 χρησιμοποιείται για τη σύνθεση των παρακάτω ενώσεων που αποτελούν χρώματα κατάλληλα για τις παραπάνω εφαρμογές (Foster et al, 2008).



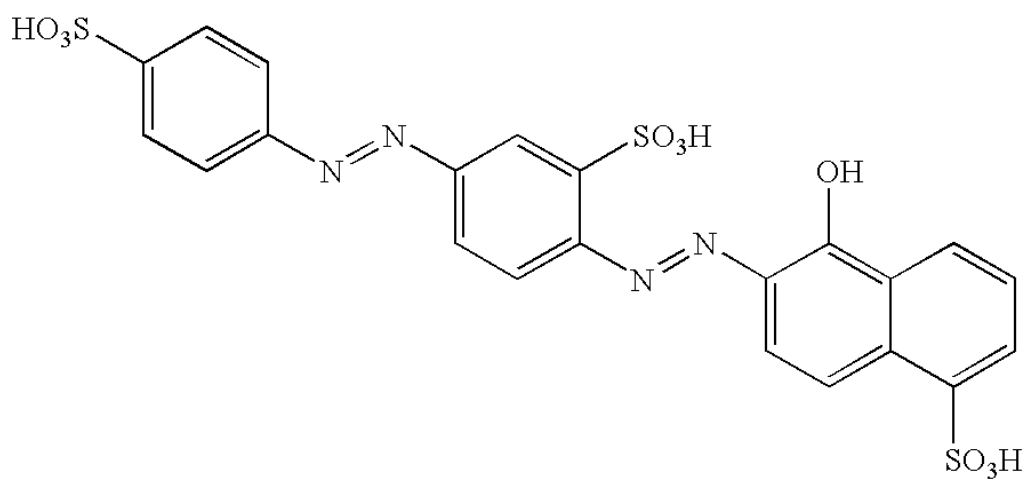


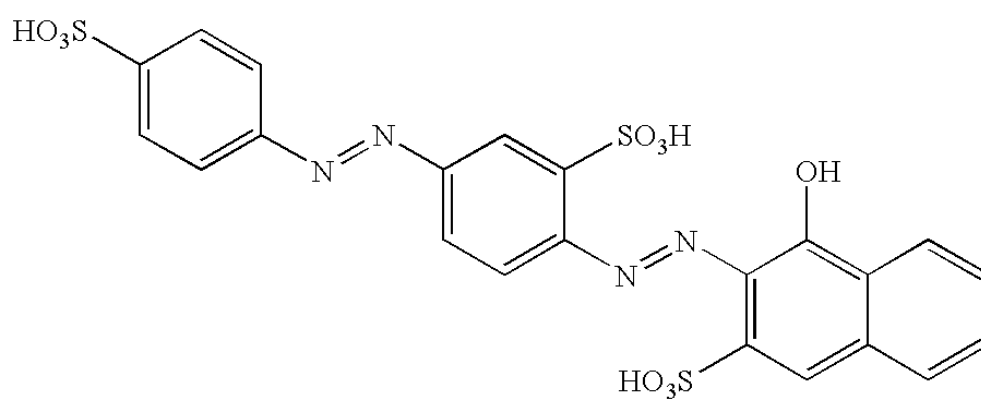


7).

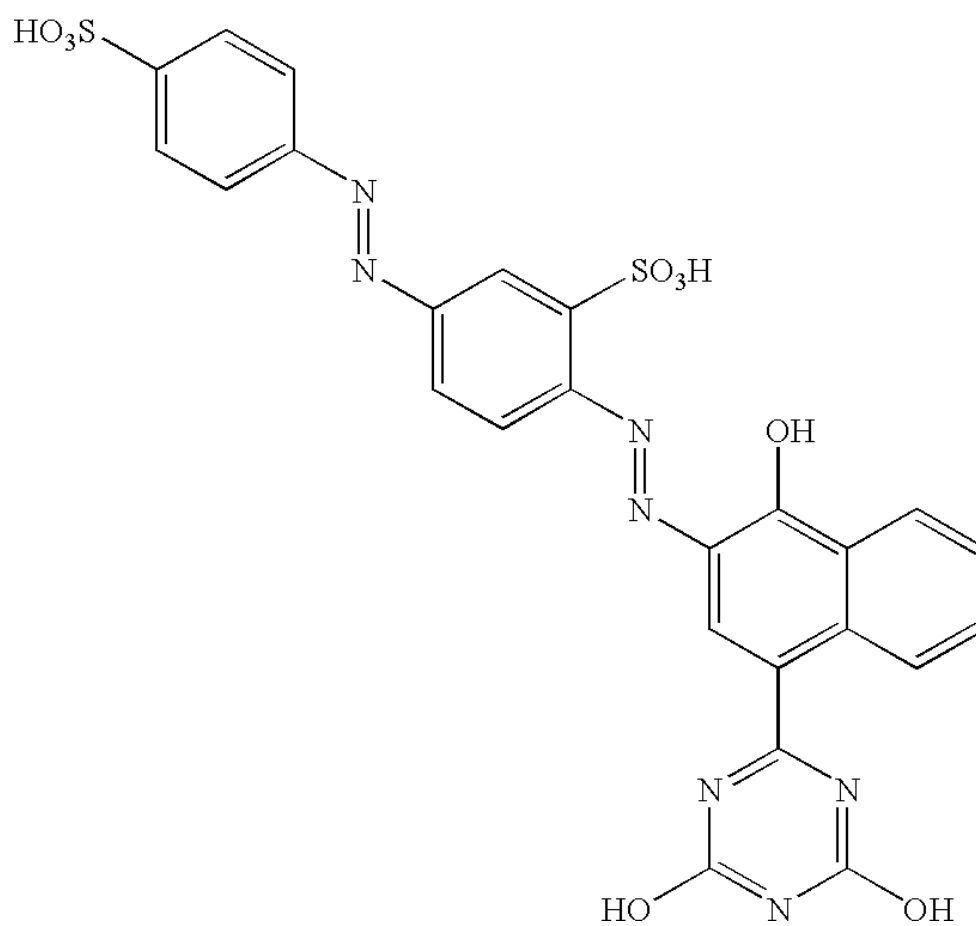


8).





9).



10).

Επίλογος

Όσον αφορά τη βαφική τους ικανότητα, τα όξινα χρώματα, πέρα από τη μεγάλη ποικιλία αποχρώσεων που προδίδουν, παρέχουν καλή ομοιομορφία στα υποστρώματα που βάφουν (πολυαμιδικά ή μάλλινα), παρουσιάζοντας ικανοποιητική αντοχή στο πλύσιμο, στην τριβή και στο φως.

Η χρωστική Acid Yellow 9, έχει καλή αντοχή σε υγρές διεργασίες, χωρίς όμως να παρέχει μια ικανοποιητική ομοιομορφία. Στον τομέα της εκτύπωσης παρέχει καλή ισορροπία διαλυτότητας, σταθερότητα στην αποθήκευση και καλές αντοχές στο νερό και το φως. Παρά τον πλούτο βιβλιογραφίας σχετικά με την χρήση του, υπάρχει χώρος για επιπλέον έρευνα στην ανάλυση και επίλυση προβλημάτων εφαρμογών, ιδιαίτερα αυτών που θα θέλαμε να είναι φιλικές προς το περιβάλλον.

Βιβλιογραφικές παραπομπές

1. Blues K. (1999). "Synthesis and properties of acid dyes derived from 7-amino-1-hydroxynaphthalene-3-sulphonic acid". *Dyes and Pigments*, **41**(1-2). 149-157.
2. Broadbent AD. (2001) *Acid, metallised and mordant dyes*. In: "Basic principles of textile coloration". Society of Dyers and Colourists. Thanet Press Ltd, Kent. England.
3. Burkinshaw SM. (1992) *Wool Dyeing*. ed Broadbent AD, In: "Society of Dyers and Colourists". England.
4. Burkinshaw SM and Allafan BB. (2004) "The development of a metal-free, tannic acid-based aftertreatment for nylon 6,6 dyed with acid dyes. Part 4: tannic acid". *Dyes and Pigments*, **62**(2). 159-172.
5. Duffield PA. (1992) *Wool Dyeing*. ed Broadbent AD, In: "Society of Dyers and Colourists". England.
6. Ferrefo F and Periolatto M. (2012). "Ultrasound for low temperature dyeing of wool with acid dye". *Ultrasonics Sonochemistry*, **19**(3). 601-606.
7. Foster CE, Schofield D, Downey JA, Burnman N, Double PJ and Bradbury. (2008) *Magenta dyes and their use in ink-jet printing*. Fujifilm Imaging Colorants Limited.
8. Griffiths J. (1976) *Colour and constitution of organic molecules*. Academic press, London. 281.

9. Hosseinnezhad M, Khosravi A, Gharanjig K and Moradian S. (2014) "The comparison of spectra and dyeing properties of new azonaphthalimide with analogues azobenzene dyes on natural and synthetic polymers". *Arabian Journal of Chemistry*, Just accepted.
10. Jun JH, Sawada K and Ueda M. (2004) "Application of perfluoropolyether reverse micelles in supercritical CO₂ to dyeing process". *Dyes and Pigments*, **61**(1). 17-22.
11. Khalfaoui M, Baouab MHV, Gauthier R and Lamine B. (2006) "Acid dye adsorption onto cationized polyamide fibres. Modeling and consequent interpretations of model parameter behaviours". *Journal of Colloid and Interface Science*, **296**(2). 419-427.
12. Kumar SA, Tang C and Chen S. (2008). "Poly(4-amino-1,1'-azobenzene-3,4'-disulfonic acid) coated electrode for selective detection of dopamine from its interferences". *Talanta*, **74**. 860-866.
13. Kumar SA, Wang SF, Yang TC and Yeh CT. (2010) "Acid Yellow 9 as a dispersing agent for carbon nanotubes: preparation of redox polymer-carbon nanotube composite film and its sensing application towards ascorbic acid and dopamine". *Biosensors and Bioelectronics*, **25**(12). 2592-2597.
14. Satam MA, Raut RK, Telore RD and Sekai N. (2013) "Fluorescent acid azo dyes from 3-(1,3-benzothiazol-2-yl)naphthalene-2-ol and comparison with 2-naphthol analogs". *Dyes and Pigments*, **97**(1). 32-42.

15. McNeil SJ and McCall RA. (2011) "Ultrasound for wool dyeing and finishing". *Ultrasonics Sonochemistry*, **18**(1). 401-406.
16. Pailthorpe MT. (1992) *Wool Dyeing*. ed Broadbent AD, In: "Society of Dyers and Colourists". England.
17. Sigma Aldrich.
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/250309?lang=en®ion=GR>
18. Welham AC. (1992) *Wool Dyeing*. ed Broadbent AD, In: "Society of Dyers and Colourists". England.
19. World Dye Variety, *Acid Yellow 9*.
<http://www.worlddyevariety.com/acid-dyes/acid-yellow-9.html>
20. Zang Y, Wenfu H and Tan Y. (1997) "Structure and dyeing properties of some anthraquinone violet acid dyes". *Dyes and Pigments*, **34**(1). 25-26.
21. Zollinger H. (2003) *Color chemistry, synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*. Wiley, 3rd edition. 637.
22. Ελευθεριάδης Ι. (1995) «Μελέτη βαφής βαμβακερών και χημικώς τροποποιημένης κυτταρίνης με απευθείας χρώματα». Διδακτορική διατριβή. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
23. Ζαρκογιάννη Μ. (2013) «Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέων ανιοντικών χρωμάτων συμπλόκων με μέταλλο διαφορετικών του Cr και συμπλόκων μειωμένου περιεχομένου σε Cr για τη βαφή πρωτεϊνικών και πολυαμιδικών ινών». Διδακτορική διατριβή. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

24. Καραγιαννίδης Γ και Σιδερίδου Ε. (2006) *Χημεία Πολυμερών*. Θεσσαλονίκη. 214.
25. Μουράτη ΧΙ. (2005) *Χρώμα και χημική δομή: Acid Yellow 9*. Μελέτη Τ.Ε.Ι Πειραιά.
26. Σταθοπούλου Κ. (2010) *Χημική ανάλυση επιλεγμένων φυσικών πρώτων υλών με χρωστική χρήση: μελέτη της πιθανής βιολογικής τους δράσης*. Διδακτορική διατριβή. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
27. Στυλίδη Μ.Ε. (2004) *Φωτοκαταλυτική διάσπαση αζωχρωμάτων από βιομηχανικά απόβλητα*. Διδακτορική διατριβή. Πανεπιστήμιο Πατρών.
28. Τσατσαρώνη Ε. και Ελευθεριάδης Ι. (2009) *Χημεία και τεχνολογία του χρώματος*. Εκδόσεις Γαρταγάνη.

Βιβλιογραφία

29. Cooper P (1995). *Color in dyehouse effluent. The dye maker's view*. Oxford: Alden press.
30. Livneh M. (2005) "Experiments in dyes and dyeing means to better understand the nature of intermolecular forces". *Educacion Quimica*, **16**(4). 534-539.
31. Miles LWC. (1994) *Textile printing*. 2nd ed, Bradford: Society of Dyers and Colorist.
32. Patel DG, Prajapati NK, Patel KS and Patel RK. (2014) "Synthesis, Characterisation and printing properties of novel azo dyes". *International Journal of Recent Scientific Research*, **5**(1). 110-112.
33. Raghavendra1 KR and Kumar KA. (2013) "Synthesis of some novel azo dyes and their dyeing, redox and antifungal properties". *International Journal of Recent Scientific Research*, **5**(4). 1756-1760.
34. Robinson T, McMullan G, Marchant, R and Nigam P. (2001) "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative". *Bioresource Technology*, **77**. 247-255.
35. Sekar N. (2011) "15-Acid dyes". [Handbook of Textile and Industrial Dyeing](#), **1**. 486-514.

Παράρτημα 1

4-Amino-1,1'-azobenzene-3,4'-disulfonic acid sodium salt

sc-214221



20 Years & Counting

Material Safety Data Sheet

Hazard Alert Code Key:

EXTREME

HIGH

MODERATE

LOW

Section 1 - CHEMICAL PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION

PRODUCT NAME

4-Amino-1,1'-azobenzene-3,4'-disulfonic acid sodium salt

STATEMENT OF HAZARDOUS NATURE

CONSIDERED A HAZARDOUS SUBSTANCE ACCORDING TO OSHA 29 CFR 1910.1200.

NFPA



SUPPLIER

Company: Santa Cruz Biotechnology, Inc.

Address:

2145 Delaware Ave

Santa Cruz, CA 95060

Telephone: 800.457.3801 or 831.457.3800

Emergency Tel: CHEMWATCH: From within the US and Canada:

877-715-9305

Emergency Tel: From outside the US and Canada: +800 2438 2255

(1-800-CHEMCALL) or call +613 9573 3112

PRODUCT USE

Acid dyes, which are anionic, are used in the textile industry for dyeing of all natural fibres, e.g. wool, cotton, silk and synthetics, e.g. polyesters, acrylic and rayon. To a less extent they are used in a variety of application fields such as in paints, inks, plastics and leather. Wool dye.

SYNONYMS

C12-H9-N3-O6-S2.2Na, "benzenesulfonic acid, 2-amino-5-((4-sulphonyl)azo)-, disodium salt", "benzenesulfonic acid, 2-amino-5-((4-sulphonyl)azo)-, disodium salt", "Acetyl Yellow G", "Acid Yellow AT, G, Geigy, G Kond", "Acilan yellow extra", "Amacid yellow RG", "4-aminoazobenzene-3, 4' -disulfonic acid disodium salt", "4-aminoazobenzene-3, 4' -disulfonic acid disodium salt", "C.I. 13015", C13015, "C.I. Acid Yellow 2", "Clifite yellow", "Fast Yellow AB, Extra Specially Pure, S, Y, 2", "Food Yellow 2", "Golden Yellow RUAF", "Hexacol Acid Yellow G", "Kilon Yellow Extra", "Lacquer Yellow T", "Wool Yellow G", "Yellow Acid"

Section 2 - HAZARDS IDENTIFICATION

CANADIAN WHMIS SYMBOLS



EMERGENCY OVERVIEW

RISK

4-Amino-1,1'-azobenzene-3,4'-disulfonic acid sodium salt

sc-214221



25 Years a Leader

Material Safety Data Sheet

Hazard Alert Code Key: **EXTREME** **HIGH** **MODERATE** **LOW**

Irritating to eyes, respiratory system and skin.

POTENTIAL HEALTH EFFECTS

ACUTE HEALTH EFFECTS

SWALLOWED

■ Although ingestion is not thought to produce harmful effects, the material may still be damaging to the health of the individual following ingestion, especially where pre-existing organ (e.g. liver, kidney) damage is evident. Present definitions of harmful or toxic substances are generally based on doses producing mortality (death) rather than those producing morbidity (disease, ill-health). Gastrointestinal tract discomfort may produce nausea and vomiting. In an occupational setting however, ingestion of insignificant quantities is not thought to be cause for concern.

EYE

■ This material can cause eye irritation and damage in some persons.

SKIN

■ This material can cause inflammation of the skin on contact in some persons.

■ The material may accentuate any pre-existing dermatitis condition.

■ Skin contact is not thought to have harmful health effects, however the material may still produce health damage following entry through wounds, lesions or abrasions.

■ Open cuts, abraded or irritated skin should not be exposed to this material.

■ Entry into the blood-stream, through, for example, cuts, abrasions or lesions, may produce systemic injury with harmful effects. Examine the skin prior to the use of the material and ensure that any external damage is suitably protected.

INHALED

■ The material can cause respiratory irritation in some persons. The body's response to such irritation can cause further lung damage.

■ Persons with impaired respiratory function, airway diseases and conditions such as emphysema or chronic bronchitis, may incur further disability if excessive concentrations of particulate are inhaled.

CHRONIC HEALTH EFFECTS

■ Long-term exposure to respiratory irritants may result in disease of the airways involving difficult breathing and related systemic problems. Limited evidence suggests that repeated or long-term occupational exposure may produce cumulative health effects involving organs or biochemical systems.

Long term exposure to high dust concentrations may cause changes in lung function i.e. pneumoconiosis; caused by particles less than 0.5 micron penetrating and remaining in the lung. Prime symptom is breathlessness; lung shadows show on X-ray.

Some azo dyes may be able to cause mutations and be associated with the development of bladder cancer.

Section 3 - COMPOSITION / INFORMATION ON INGREDIENTS

HAZARD RATINGS

	Min	Max
Flammability:	1	
Toxicity:	0	
Body Contact:	2	
Reactivity:	1	
Chronic:	2	

Min/0=0
Low=1
Moderate=2
High=3
Extreme=4



NAME	CAS RN	%
azo dyestuff, as		
C.I. Acid Yellow 9, disodium salt	2706-28-7	>90

Section 4 - FIRST AID MEASURES

SWALLOWED

- Immediately give a glass of water.

4-Amino-1,1'-azobenzene-3,4'-disulfonic acid sodium salt

sc-214221



The Power of Quality

Material Safety Data Sheet

Hazard Alert Code Key: **EXTREME** **HIGH** **MODERATE** **LOW**

- First aid is not generally required. If in doubt, contact a Poisons Information Center or a doctor.

EYE

- If this product comes in contact with the eyes:
 - Wash out immediately with fresh running water.
 - Ensure complete irrigation of the eye by keeping eyelids apart and away from eye and moving the eyelids by occasionally lifting the upper and lower lids.
 - If pain persists or recurs seek medical attention.
 - Removal of contact lenses after an eye injury should only be undertaken by skilled personnel.

SKIN

- If skin contact occurs:
 - Immediately remove all contaminated clothing, including footwear.
 - Flush skin and hair with running water (and soap if available).
 - Seek medical attention in event of irritation.

INHALED

- If fumes or combustion products are inhaled remove from contaminated area.
- Lay patient down. Keep warm and rested.
- Prostheses such as false teeth, which may block airway, should be removed, where possible, prior to initiating first aid procedures.
- Apply artificial respiration if not breathing, preferably with a demand valve resuscitator, bag-valve mask device, or pocket mask as trained. Perform CPR if necessary.
- Transport to hospital, or doctor, without delay.

NOTES TO PHYSICIAN

- Treat symptomatically.
- Periodic medical surveillance should be carried out on persons in occupations exposed to the manufacture or bulk handling of the product and this should include hepatic function tests and urinalysis examination. [ILO Encyclopaedia].

Section 5 - FIRE FIGHTING MEASURES

Vapour Pressure (mmHG):	Not applicable.
Upper Explosive Limit (%):	Not available.
Specific Gravity (water=1):	Not available.
Lower Explosive Limit (%):	Not available.

EXTINGUISHING MEDIA

- Water spray or fog.
- Foam.
- Dry chemical powder.
- BCF (where regulations permit).
- Carbon dioxide.

FIRE FIGHTING

- Alert Emergency Responders and tell them location and nature of hazard.
- Wear breathing apparatus plus protective gloves.
- Prevent, by any means available, spillage from entering drains or water course.
- Use water delivered as a fine spray to control fire and cool adjacent area.
- DO NOT approach containers suspected to be hot.
- Cool fire exposed containers with water spray from a protected location.
- If safe to do so, remove containers from path of fire.
- Equipment should be thoroughly decontaminated after use.

GENERAL FIRE HAZARDS/HAZARDOUS COMBUSTIBLE PRODUCTS

- Combustible solid which burns but propagates flame with difficulty.
- Avoid generating dust, particularly clouds of dust in a confined or unventilated space as dusts may form an explosive mixture with air, and any source of ignition, i.e. flame or spark, will cause fire or explosion. Dust clouds generated by the fine grinding of the solid are a

4-Amino-1,1'-azobenzene-3,4'-disulfonic acid sodium salt

sc-214221



The Power of Quality

Material Safety Data Sheet

Hazard Alert Code Key: **EXTREME** **HIGH** **MODERATE** **LOW**

- particular hazard; accumulations of fine dust may burn rapidly and fiercely if ignited.
- Dry dust can be charged electrostatically by turbulence, pneumatic transport, pouring, in exhaust ducts and during transport.
- Build-up of electrostatic charge may be prevented by bonding and grounding.
- Powder handling equipment such as dust collectors, dryers and mills may require additional protection measures such as explosion venting.

Combustion products include: carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO₂), nitrogen oxides (NO_x), sulfur oxides (SO_x), other pyrolysis products typical of burning organic material.

May emit poisonous fumes.

May emit corrosive fumes.

FIRE INCOMPATIBILITY

- Avoid contamination with oxidizing agents i.e. nitrates, oxidizing acids, chlorine bleaches, pool chlorine etc. as ignition may result.

PERSONAL PROTECTION

Glasses:

Chemical goggles.

Gloves:

Respirator:

Particulate

Section 6 - ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

MINOR SPILLS

- Clean up all spills immediately.
- Avoid breathing dust and contact with skin and eyes.
- Wear protective clothing, gloves, safety glasses and dust respirator.
- Use dry clean up procedures and avoid generating dust.
- Sweep up, shovel up or vacuum up (consider explosion-proof machines designed to be grounded during storage and use).
- Place spilled material in clean, dry, sealable, labeled container.

MAJOR SPILLS

- Moderate hazard.
- CAUTION: Advise personnel in area.
- Alert Emergency Responders and tell them location and nature of hazard.
- Control personal contact by wearing protective clothing.
- Prevent, by any means available, spillage from entering drains or water courses.
- Recover product wherever possible.
- IF DRY: Use dry clean up procedures and avoid generating dust. Collect residues and place in sealed plastic bags or other containers for disposal. IF WET: Vacuum/shovel up and place in labelled containers for disposal.
- ALWAYS: Wash area down with large amounts of water and prevent runoff into drains.
- If contamination of drains or waterways occurs, advise emergency services.

ACUTE EXPOSURE GUIDELINE LEVELS (AEGLE) (In ppm)

AEGLE 1: The airborne concentration of a substance above which it is predicted that the general population, including susceptible individuals, could experience notable discomfort, irritation, or certain asymptomatic nonsensory effects. However, the effects are not disabling and are transient and reversible upon cessation of exposure.

AEGLE 2: The airborne concentration of a substance above which it is predicted that the general population, including susceptible individuals, could experience irreversible or other serious, long-lasting adverse health effects or an impaired ability to escape.

AEGLE 3: The airborne concentration of a substance above which it is predicted that the general population, including susceptible individuals, could experience life-threatening health effects or death.

Section 7 - HANDLING AND STORAGE

4-Amino-1,1'-azobenzene-3,4'-disulfonic acid sodium salt

sc-214221



Life Now & Better

Material Safety Data Sheet

Hazard Alert Code Key: **EXTREME** **HIGH** **MODERATE** **LOW**

PROCEDURE FOR HANDLING

- Avoid all personal contact, including inhalation.
- Wear protective clothing when risk of exposure occurs.
- Use in a well-ventilated area.
- Prevent concentration in hollows and sumps.
- DO NOT enter confined spaces until atmosphere has been checked.
- DO NOT allow material to contact humans, exposed food or food utensils.
- Avoid contact with incompatible materials.
- When handling, DO NOT eat, drink or smoke.
- Keep containers securely sealed when not in use.
- Avoid physical damage to containers.
- Always wash hands with soap and water after handling.
- Work clothes should be laundered separately.
- Launder contaminated clothing before re-use.
- Use good occupational work practice.
- Observe manufacturer's storing and handling recommendations.
- Atmosphere should be regularly checked against established exposure standards to ensure safe working conditions are maintained.

Empty containers may contain residual dust which has the potential to accumulate following settling. Such dusts may explode in the presence of an appropriate ignition source.

- Do NOT cut, drill, grind or weld such containers.
- In addition ensure such activity is not performed near full, partially empty or empty containers without appropriate workplace safety authorisation or permit.

RECOMMENDED STORAGE METHODS

- Glass container.
- Polyethylene or polypropylene container.
- Check all containers are clearly labelled and free from leaks.

STORAGE REQUIREMENTS

- Store in original containers.
- Keep containers securely sealed.
- Store in a cool, dry, well-ventilated area.
- Store away from incompatible materials and foodstuff containers.
- Protect containers against physical damage and check regularly for leaks.
- Observe manufacturer's storing and handling recommendations.

SAFE STORAGE WITH OTHER CLASSIFIED CHEMICALS



- X: Must not be stored together
- O: May be stored together with specific precautions
- +: May be stored together

Section 8 - EXPOSURE CONTROLS / PERSONAL PROTECTION

EXPOSURE CONTROLS

Source	Material	TWA ppm	TWA mg/m ³	STEL ppm	STEL mg/m ³	Peak ppm	Peak mg/m ³	TWA FICC	Notes
--------	----------	---------	-----------------------	----------	------------------------	----------	------------------------	----------	-------

4-Amino-1,1'-azobenzene-3,4'-disulfonic acid sodium salt

sc-214221



The Answer is Question

Material Safety Data Sheet

Hazard Alert Code Key:	EXTREME	HIGH	MODERATE	LOW
US - Oregon Permissible Exposure Limits (Z3)	C.I. Acid Yellow 9, disodium salt (Inert or Nuisance Dust: (d) Total dust)	10		*
US OSHA Permissible Exposure Levels (PELs) - Table Z3	C.I. Acid Yellow 9, disodium salt (Inert or Nuisance Dust: (d) Respirable fraction)	5		
US OSHA Permissible Exposure Levels (PELs) - Table Z3	C.I. Acid Yellow 9, disodium salt (Inert or Nuisance Dust: (d) Total dust)	15		
US - Hawaii Air Contaminant Limits	C.I. Acid Yellow 9, disodium salt (Particulates not otherwise regulated - Total dust)	10		
US - Hawaii Air Contaminant Limits	C.I. Acid Yellow 9, disodium salt (Particulates not otherwise regulated - Respirable fraction)	5		
US - Oregon Permissible Exposure Limits (Z3)	C.I. Acid Yellow 9, disodium salt (Inert or Nuisance Dust: (d) Respirable fraction)	5		*
US - Tennessee Occupational Exposure Limits - Limits For Air Contaminants	C.I. Acid Yellow 9, disodium salt (Particulates not otherwise regulated Respirable fraction)	5		
US - Wyoming Toxic and Hazardous Substances Table Z1 Limits for Air Contaminants	C.I. Acid Yellow 9, disodium salt (Particulates not otherwise regulated (PNOR)(f)- Respirable fraction)	5		
US - Michigan Exposure Limits for Air Contaminants	C.I. Acid Yellow 9, disodium salt (Particulates not otherwise regulated, Respirable dust)	5		

MATERIAL DATA

C.I. ACID YELLOW 9, DISODIUM SALT:

It is the goal of the ACGIH (and other Agencies) to recommend TLVs (or their equivalent) for all substances for which there is evidence of health effects at airborne concentrations encountered in the workplace.

At this time no TLV has been established, even though this material may produce adverse health effects (as evidenced in animal experiments or clinical experience). Airborne concentrations must be maintained as low as is practically possible and occupational exposure must be kept to a minimum.

NOTE: The ACGIH occupational exposure standard for Particles Not Otherwise Specified (P.N.O.S) does NOT apply.

Sensory irritants are chemicals that produce temporary and undesirable side-effects on the eyes, nose or throat. Historically occupational exposure standards for these irritants have been based on observation of workers' responses to various airborne concentrations. Present day expectations require that nearly every individual should be protected against even minor sensory irritation and exposure standards are established using uncertainty factors or safety factors of 5 to 10 or more. On occasion animal no-observable-effect-levels (NOEL) are used to determine these limits where human results are unavailable. An additional approach, typically used by the TLV committee (USA) in determining respiratory standards for this group of chemicals, has been to assign ceiling values (TLV C) to rapidly acting irritants and to assign short-term exposure limits (TLV STELs) when the weight of evidence from irritation, bioaccumulation and other endpoints combine to warrant such a limit. In contrast the MAK Commission (Germany) uses a five-category system based on intensive odour, local irritation, and elimination half-life. However this system is being replaced to be consistent with the European Union (EU) Scientific Committee for Occupational Exposure Limits (SCOEL); this is more closely allied to that of the USA.

OSHA (USA) concluded that exposure to sensory irritants can:

- * cause inflammation
- * cause increased susceptibility to other irritants and infectious agents
- * lead to permanent injury or dysfunction
- * permit greater absorption of hazardous substances and
- * acclimate the worker to the irritant warning properties of these substances thus increasing the risk of overexposure.

PERSONAL PROTECTION

4-Amino-1,1'-azobenzene-3,4'-disulfonic acid sodium salt

sc-214221



Life. Pure. & Simple.

Material Safety Data Sheet

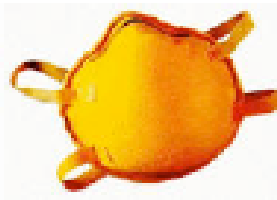
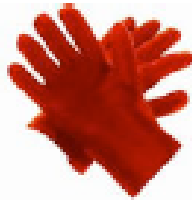
Hazard Alert Code Key:

EXTREME

HIGH

MODERATE

LOW



Consult your EHS staff for recommendations

EYE

- Safety glasses with side shields.
- Chemical goggles.
- Contact lenses pose a special hazard; soft lenses may absorb irritants and all lenses concentrate them. DO NOT wear contact lenses.

HANDS/FEET

• Suitability and durability of glove type is dependent on usage. Important factors in the selection of gloves include: such as:

- frequency and duration of contact,
- chemical resistance of glove material,
- glove thickness and
- dexterity

Selected gloves tested to a relevant standard (e.g. Europe EN 374, US F739).

- When prolonged or frequently repeated contact may occur, a glove with a protection class of 5 or higher (breakthrough time greater than 240 minutes according to EN 374) is recommended.
- When only brief contact is expected, a glove with a protection class of 3 or higher (breakthrough time greater than 60 minutes according to EN 374) is recommended.
- Contaminated gloves should be replaced.

Gloves must only be worn on clean hands. After using gloves, hands should be washed and dried thoroughly. Application of a non-perfumed moisturiser is recommended.

Experience indicates that the following polymers are suitable as glove materials for protection against undissolved, dry solids, where abrasive particles are not present.

- polychloroprene
- nitrile rubber
- butyl rubber
- fluoroelastomer
- polyvinyl chloride

Gloves should be examined for wear and/or degradation constantly.

OTHER

- Overalls.
- P.V.C. apron.
- Barrier cream.
- Skin cleansing cream.
- Eye wash unit.
- Respirators may be necessary when engineering and administrative controls do not adequately prevent exposures.
- The decision to use respiratory protection should be based on professional judgment that takes into account toxicity information, exposure measurement data, and frequency and likelihood of the worker's exposure - ensure users are not subject to high thermal loads which may result in heat stress or distress due to personal protective equipment (powered, positive flow, full face apparatus may be an option).
- Published occupational exposure limits, where they exist, will assist in determining the adequacy of the selected respiratory. These may be government mandated or vendor recommended.
- Certified respirators will be useful for protecting workers from inhalation of particulates when properly selected and fit tested as part of a complete respiratory protection program.
- Use approved positive flow mask if significant quantities of dust becomes airborne.
- Try to avoid creating dust conditions.

RESPIRATOR

•

4-Amino-1,1'-azobenzene-3,4'-disulfonic acid sodium salt

sc-214221



Life. From a Question.

Material Safety Data Sheet

Hazard Alert Code Key:	EXTREME	HIGH	MODERATE	LOW
Protection Factor	Half-Face Respirator	Full-Face Respirator	Powered Air Respirator	
10 x PEL	P1 Air-line*	-	PAPR-P1	-
50 x PEL	Air-line**	P2	PAPR-P2	-
100 x PEL	-	P3 Air-line*	-	-
100+ x PEL	-	Air-line**	PAPR-P3	-

* - Negative pressure demand ** - Continuous flow

Explanation of Respirator Codes:

Class 1 low to medium absorption capacity filters.

Class 2 medium absorption capacity filters.

Class 3 high absorption capacity filters.

PAPR Powered Air Purifying Respirator (positive pressure) cartridge.

Type A for use against certain organic gases and vapors.

Type AX for use against low boiling point organic compounds (less than 65°C).

Type B for use against certain inorganic gases and other acid gases and vapors.

Type E for use against sulfur dioxide and other acid gases and vapors.

Type K for use against ammonia and organic ammonia derivatives

Class P1 intended for use against mechanically generated particulates of sizes most commonly encountered in industry, e.g. asbestos, silica.

Class P2 intended for use against both mechanically and thermally generated particulates, e.g. metal fume.

Class P3 intended for use against all particulates containing highly toxic materials, e.g. beryllium.

The local concentration of material, quantity and conditions of use determine the type of personal protective equipment required.

Use appropriate NIOSH-certified respirator based on informed professional judgement. In conditions where no reasonable estimate of exposure can be made, assume the exposure is in a concentration IDLH and use NIOSH-certified full face pressure demand SCBA with a minimum service life of 30 minutes, or a combination full facepiece pressure demand SAR with auxiliary self-contained air supply. Respirators provided only for escape from IDLH atmospheres shall be NIOSH-certified for escape from the atmosphere in which they will be used.

ENGINEERING CONTROLS

- Local exhaust ventilation is required where solids are handled as powders or crystals; even when particulates are relatively large, a certain proportion will be powdered by mutual friction.
- Exhaust ventilation should be designed to prevent accumulation and recirculation of particulates in the workplace.
- If in spite of local exhaust an adverse concentration of the substance in air could occur, respiratory protection should be considered. Such protection might consist of:
 - particle dust respirators, if necessary, combined with an absorption cartridge;
 - filter respirators with absorption cartridge or canister of the right type;
 - fresh-air hoods or masks
- Build-up of electrostatic charge on the dust particle, may be prevented by bonding and grounding.
- Powder handling equipment such as dust collectors, dryers and mills may require additional protection measures such as explosion venting.

Air contaminants generated in the workplace possess varying "escape" velocities which, in turn, determine the "capture velocities" of fresh circulating air required to efficiently remove the contaminant.

Type of Contaminant:	Air Speed:
direct spray, spray painting in shallow booths, drum filling, conveyor loading, crusher dusts, gas discharge (active generation into zone of rapid air motion)	1-2.5 m/s (200-500 f/min.)
grinding, abrasive blasting, tumbling, high speed wheel generated dusts (released at high initial velocity into zone of very high rapid air motion).	2.5-10 m/s (500-2000 f/min.)
Within each range the appropriate value depends on:	
Lower end of the range	Upper end of the range
1: Room air currents minimal or favorable to capture	1: Disturbing room air currents
2: Contaminants of low toxicity or of nuisance value only	2: Contaminants of high toxicity
3: Intermittent, low production.	3: High production, heavy use
4: Large hood or large air mass in motion	4: Small hood-local control only

Simple theory shows that air velocity falls rapidly with distance away from the opening of a simple extraction pipe. Velocity generally decreases with the square of distance from the extraction point (in simple cases). Therefore the air speed at the extraction point should be

4-Amino-1,1'-azobenzene-3,4'-disulfonic acid sodium salt

sc-214221

Material Safety Data Sheet



Go Back » QuickView

Hazard Alert Code Key: **EXTREME** **HIGH** **MODERATE** **LOW**

adjusted, accordingly, after reference to distance from the contaminating source. The air velocity at the extraction fan, for example, should be a minimum of 4-10 m/s (800-2000 f/min) for extraction of crusher dusts generated 2 meters distant from the extraction point. Other mechanical considerations, producing performance deficits within the extraction apparatus, make it essential that theoretical air velocities are multiplied by factors of 10 or more when extraction systems are installed or used.

Section 9 - PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

PHYSICAL PROPERTIES

Solid.

Mixes with water.

State	Divided solid	Molecular Weight	401.34
Melting Range (°F)	Not available.	Viscosity	Not Applicable
Boiling Range (°F)	Not available.	Solubility in water (g/L)	Miscible
Flash Point (°F)	Not Available	pH (1% solution)	Not available.
Decomposition Temp (°F)	Not available.	pH (as supplied)	Not applicable
Autoignition Temp (°F)	Not available.	Vapour Pressure (mmHG)	Not applicable.
Upper Explosive Limit (%)	Not available.	Specific Gravity (water=1)	Not available.
Lower Explosive Limit (%)	Not available.	Relative Vapor Density (air=1)	Not applicable.
Volatile Component (%vol)	Not applicable	Evaporation Rate	Not applicable

APPEARANCE

Orange yellow powder, soluble in water. Faint odour.

Section 10 - CHEMICAL STABILITY

CONDITIONS CONTRIBUTING TO INSTABILITY

- Presence of incompatible materials.
- Product is considered stable.
- Hazardous polymerization will not occur.

STORAGE INCOMPATIBILITY

- Toxic gases are formed by mixing azo and azido compounds with acids, aldehydes, amides, carbamates, cyanides, inorganic fluorides, halogenated organics, isocyanates, ketones, metals, nitrides, peroxides, phenols, epoxides, acyl halides, and strong oxidizing or reducing agents.
 - Flammable gases are formed by mixing azo and azido compounds with alkali metals.
 - Explosive combination can occur with strong oxidizing agents, metal salts, peroxides, and sulfides.
- Avoid reaction with oxidizing agents.

For incompatible materials - refer to Section 7 - Handling and Storage.

Section 11 - TOXICOLOGICAL INFORMATION

C.I. Acid Yellow 9, disodium salt

TOXICITY AND IRRITATION

- unless otherwise specified data extracted from RTECS - Register of Toxic Effects of Chemical Substances.

TOXICITY	IRRITATION
Intravenous (Rat) LD50: 2500 mg/kg	
Intraperitoneal (Rat) LD50: 2000 mg/kg	

- Asthma-like symptoms may continue for months or even years after exposure to the material ceases. This may be due to a non-allergic

4-Amino-1,1'-azobenzene-3,4'-disulfonic acid sodium salt

sc-214221



The Future of Science

Material Safety Data Sheet

Hazard Alert Code Key: **EXTREME** **HIGH** **MODERATE** **LOW**

condition known as reactive airways dysfunction syndrome (RADS) which can occur following exposure to high levels of highly irritating compound. Key criteria for the diagnosis of RADS include the absence of preceding respiratory disease, in a non-atopic individual, with abrupt onset of persistent asthma-like symptoms within minutes to hours of a documented exposure to the irritant. A reversible airflow pattern, on spirometry, with the presence of moderate to severe bronchial hyperactivity on methacholine challenge testing and the lack of minimal lymphocytic inflammation, without eosinophilia, have also been included in the criteria for diagnosis of RADS. RADS (or asthma) following an irritating inhalation is an infrequent disorder with rates related to the concentration of and duration of exposure to the irritating substance. Industrial bronchitis, on the other hand, is a disorder that occurs as result of exposure due to high concentrations of irritating substance (often particulate in nature) and is completely reversible after exposure ceases. The disorder is characterised by dyspnea, cough and mucus production.

No significant acute toxicological data identified in literature search.

Section 12 - ECOLOGICAL INFORMATION

Refer to data for ingredients, which follows:

C.I. ACID YELLOW 9, DISODIUM SALT.

■ for acid dyes:

Ecotoxicity:

Analysis of over 200 acid dyes indicates that some monoacid and diacid dyes show moderate to high toxicity (that is acute values <100 mg/l and < 1 mg/l) to fish and aquatic organisms. Dyes with three or more acid groups show low toxicity (that is acute values >100 mg/l) towards fish and invertebrates. All acid dyes show moderate toxicity towards green algae. The effects on algae were not the result of direct toxicity but represented an indirect effect due to shading.

Algae are generally susceptible to dyes, but the inhibitory effect is thought to be related to light inhibition at high dye concentrations, rather than a direct inhibitory effect of the dyes. This effect may account for up to 50% of the inhibition observed.

Virtually all dyes from all chemically distinct groups are prone to fungal oxidation but there are large differences between fungal species with respect to their catalysing power and dye selectivity. A clear relationship between dye structure and fungal dye biodegradability has not been established. Fungal degradation of aromatic structures is a secondary metabolic event that starts when nutrients (C, N and S) become limiting. Therefore, while the enzymes are optimally expressed under starving conditions, supplementation of energy substrates and nutrients are necessary for propagation of the cultures.

Some chelated dyes, i.e., Al, Co, Cr, Fe, have shown moderate toxicity towards fish and daphnids and the toxicity has not been explained by the residual free (unchelated) metal ion in the dye product.

Environmental fate:

Many dyes are visible in water at concentrations as low as 1 mg/l. Textile-processing waste waters, typically with a dye content in the range 10- 200 mg/l are therefore usually highly coloured and discharge in open waters presents an aesthetic problem. As dyes are designed to be chemically and photolytically stable, they are highly persistent in natural environments. It is thus unlikely that they, in general, will give positive results in short-term tests for aerobic biodegradability. The release of dyes may therefore present an ecotoxic hazard and introduces the potential danger of bioaccumulation that may eventually affect man by transport through the food chain.

In general the ionic dyes will be almost completely or partly dissociated in an aqueous solution. Solubility in the range 100 mg/l to 80,000 mg/l has been reported for the ionic azo dyes. In addition, they would be expected to have a high to a moderate mobility in soil, sediment and particulate matter, indicated by the low K_{oc} values. However, due to their ionic nature, they adsorb as a result of ion-exchange processes.

In addition, ionic compounds are not considered to be able to volatilise neither from moist nor dry surfaces, and the vapour pressures for these dyes are very low.

■ Biodegradation of azo dyes can occur in both aerobic and anaerobic environments. In both cases, the initial step in the biodegradation is the reductive cleavage of the azo-bond. Under aerobic conditions the initial step of cleavage of the azo-bond is typically followed by hydroxylation and ring opening of the aromatic intermediates.

The electron-withdrawal character of azo-groups generates electron deficiency and thus makes the compounds less susceptible to oxidative catabolism. As a consequence, many of these chemicals tend to persist under aerobic environmental conditions. Aerobic degradation of azo dyes is not expected as oxygen is often an inhibitor of azo reduction. Biodegradation of these dyes by aerobic sludge is reported to be insignificant as greater than 50% of the dye remains unchanged or is only slightly modified.

Reduction of azo dyes occurs primarily under anaerobic conditions through cleavage of the azo linkage. While azo dyes are generally stable under aerobic conditions, they are susceptible to reductive degradation under the anaerobic conditions characteristic of sediment. A possible pathway of azo dye degradation is azo-reductase under anaerobic conditions followed by mineralisation under aerobic conditions, with the resultant end products being NH₃, CO₂ and H₂O.

The great majority of azo dyes are water soluble and they colour different substrates by becoming physically attached. The attachment may be due to adsorption, absorption or mechanical adherence. Most of the commercial available azo dyes are in fact formulations of several components in order to improve the technical properties of the dyeing process.

The content of a specific dye lies in the range of 10 to 98%.

Soluble azo dyes, which are likely to remain in solution and therefore are unlikely to adsorb to sediment or sludge, the above anaerobic pathway is unlikely to occur.

An important natural abiotic degradation mechanism is photolysis and hydrolysis as a function of pH in the range of pH 4-9. The evidence of the role of hydrolysis in degradation of azo dyes is not conclusive. Even though the dyes have absorption maxima in the range of visible and UV-light, photo-reduction does not play a dominant role in the environmental fate of dyes, although its contribution to the total mineralisation

4-Amino-1,1'-azobenzene-3,4'-disulfonic acid sodium salt

sc-214221



250 Years of Quality

Material Safety Data Sheet

Hazard Alert Code Key: **EXTREME** **HIGH** **MODERATE** **LOW**

of widely dispersed trace amounts may be underestimated. Furthermore, hydrolysis seems not to be an important degradation pathway either, except for reactive dyes, which are hydrolysed rapidly in aqueous solution. For the metabolites, photolysis may be of some importance, whereas hydrolysis does not seem to be an important degradation route.

If the dye is not broken during rigors of biological waste treatment, it is unlikely to degrade rapidly in the less severe conditions of the environment. The reductive cleavage of the azo-bond is the major degradation pathway for azo dyes. Photo-reduction of azo dyes to hydrazines and amines is possible, but it is likely to be very slow, except in oxygen-poor water. The stability of the dyes to visible and UV-light is very high, and therefore only slow degradation has been shown. The photo-stability of azo dyestuffs is high in pure water but in the presence of natural humic materials, the photo decomposition is strongly accelerated, probably through oxidation by single oxygen or oxy-radicals.

Although azo dyes are generally not readily or inherently biodegradable, bioaccumulation or adsorption to sediment is not expected due to their, generally, low partition coefficient.

Certain of the Acid and Basic azo dyes are acutely toxic to aquatic organisms (fish, crustaceans, algae and bacteria); this is also true of some Direct dyes. Reactive dyes generally have very high effect concentration levels (>100 mg/l) and are not considered to be toxic to aquatic organisms. The non-ionic (Disperse and Solvent) dyes are toxic or potentially toxic. Solvent dyes may even be acutely toxic to aquatic organisms. The Mordant dyes (nonionics) generally do not exhibit any toxicity at levels below 100 mg/l.

■ DO NOT discharge into sewer or waterways.

Ecotoxicity

Ingredient	Persistence: Water/Soil	Persistence: Air	Bioaccumulation	Mobility
C.I. Acid Yellow 9 disodium salt	HIGH		LOW	MED

Section 13 - DISPOSAL CONSIDERATIONS

Disposal Instructions

All waste must be handled in accordance with local, state and federal regulations.

! Legislation addressing waste disposal requirements may differ by country, state and/ or territory. Each user must refer to laws operating in their area. In some areas, certain wastes must be tracked.

A Hierarchy of Controls seems to be common - the user should investigate:

- Reduction
- Reuse
- Recycling
- Disposal (if all else fails)

This material may be recycled if unused, or if it has not been contaminated so as to make it unsuitable for its intended use. Shelf life considerations should also be applied in making decisions of this type. Note that properties of a material may change in use, and recycling or reuse may not always be appropriate.

DO NOT allow wash water from cleaning equipment to enter drains. Collect all wash water for treatment before disposal.

- Recycle wherever possible.
- Consult manufacturer for recycling options or consult Waste Management Authority for disposal if no suitable treatment or disposal facility can be identified.
- Dispose of by: Burial in a licensed land-fill or Incineration in a licensed apparatus (after admixture with suitable combustible material)
- Decontaminate empty containers. Observe all label safeguards until containers are cleaned and destroyed.

Section 14 - TRANSPORTATION INFORMATION

NOT REGULATED FOR TRANSPORT OF DANGEROUS GOODS: DOT, IATA, IMDG

Section 15 - REGULATORY INFORMATION

C.I. Acid Yellow 9, disodium salt (CAS: 2706-28-7,56449-60-6) is found on the following regulatory lists:

"Canada Domestic Substances List (DSL)", "Canada Toxicological Index Service - Workplace Hazardous Materials Information System - WHMIS (English)", "Canada Toxicological Index Service - Workplace Hazardous Materials Information System - WHMIS (French)", "US Harmonized Tariff Schedule - Intermediate Chemicals for Dyes Appendix", "US Toxic Substances Control Act (TSCA) - Inventory"

Section 16 - OTHER INFORMATION

4-Amino-1,1'-azobenzene-3,4'-disulfonic acid sodium salt

sc-214221



26/06/2010

Material Safety Data Sheet

Hazard Alert Code Key:

EXTREME

HIGH

MODERATE

LOW

LIMITED EVIDENCE

- Cumulative effects may result following exposure*.
- * (limited evidence).

Ingredients with multiple CAS Nos

Ingredient Name	CAS
C.I. Acid Yellow 9, disodium salt	2706-28-7, 56449-60-6

Reasonable care has been taken in the preparation of this information, but the author makes no warranty of merchantability or any other warranty, expressed or implied, with respect to this information. The author makes no representations and assumes no liability for any direct, incidental or consequential damages resulting from its use. For additional technical information please call our toxicology department on +800 CHEMICAL.

- Classification of the mixture and its individual components has drawn on official and authoritative sources as well as independent review by the Chemwatch Classification committee using available literature references.

A list of reference resources used to assist the committee may be found at:
www.chemwatch.net/references.

- The (M)SDS is a Hazard Communication tool and should be used to assist in the Risk Assessment. Many factors determine whether the reported Hazards are Risks in the workplace or other settings. Risks may be determined by reference to Exposures Scenarios. Scale of use, frequency of use and current or available engineering controls must be considered.

This document is copyright. Apart from any fair dealing for the purposes of private study, research, review or criticism, as permitted under the Copyright Act, no part may be reproduced by any process without written permission from CHEMWATCH. TEL (+61 3) 9572 4700.

Issue Date: Sep-28-2009

Print Date: May-21-2010