

*Piero Savarino, Ermanno Barni,
Pierluigi Quagliotto, Guido Viscardi
Dipartimento di Chimica Generale
ed Organica Applicata
e Centro di Eccellenza NIS
Università di Torino
piero.savarino@ch.unito.it*

TENSIOATTIVI E COLORANTI: UN'AFFASCINANTE INTERFACCIA

Viene fatta un'elaborazione dei risultati dei lavori di ricerca svolti dal gruppo nell'arco di alcuni decenni sulle interazioni colorante-tensioattivo. Viene approfondita la tematica di tintura di substrati tessili con coloranti dispersi e la tematica dei coloranti anfifilici.

Questo articolo, se da un lato si riferisce ad alcune tematiche di ricerca coltivate dagli Autori nell'arco della loro vita universitaria, dall'altro si caratterizza per una stretta coerenza con l'attività di ricerca dell'amico Elio, in particolare nell'ambito del Gruppo Interdivisionale Colloidi ed Interfasi della SCI (GICI) di cui è stato presidente ed animatore prezioso. Tante riunioni di lavoro, congressi ed assemblee, conferenze di scienziati illustri, rappresentano un ricordo piacevole di una fase (o interfase) di vita che tutti noi custodiremo gelosamente. Il nostro gruppo di ricerca, nel corso di alcuni decenni, ha lavorato nel campo della

Chimica Organica Industriale ed Applicata. In particolare l'interesse è stato focalizzato su sistemi coloranti (e loro precursori) e tensioattivi. È stato condotto un ampio lavoro di sintesi, caratterizzazione e messa a punto delle condizioni applicative. Molti dei coloranti sintetizzati appartengono alla classe dei coloranti dispersi che, per la loro natura prevalentemente idrofoba, richiedono il ricorso ad ausiliari (dispendenti) appartenenti alla classe dei tensioattivi [1]. Tra le tecniche di impiego si è valutato il ricorso a sistemi complessi quali i precursori di microemulsioni. Strutturalmente, a cavallo fra coloranti e tensioattivi propriamente detti, si collocano i coloranti

anfifilici, capaci di dar luogo a fenomeni di automicellizzazione.

Tintura di substrati tessili con coloranti dispersi

Il processo industriale di tintura richiede il passaggio di un colorante dal bagno di tintura alla superficie del manufatto tessile, la sua diffusione all'interno delle fibre e infine l'instaurarsi di interazioni con le catene polimeriche della fibra. Le interazioni colorante-fibra possono essere di natura covalente (coloranti reattivi), ionica (coloranti acidi e basici), o di tipo più debole quali legami di idrogeno, dipolo-dipolo o dipolo-dipolo indotto (coloranti dispersi). Gli equilibri coinvolgenti il passaggio del colorante dal bagno al sistema polimerico insolubile in acqua (fibra) presentano di conseguenza caratteri-

In onore dei 65 anni del prof. Elio Santacesaria e del suo costante contributo allo sviluppo di nuovi processi innovativi di chimica industriale.

stiche chimico-fisiche profondamente diversificate. La comprensione di questi processi è basata sullo studio delle curve di salita del colorante (cinetica del processo) e sull'analisi delle isoterme di tintura (posizione dell'equilibrio di adsorbimento-desorbimento) [2, 3]. Queste metodiche di ricerca sono state ampiamente utilizzate nel nostro laboratorio per indagare sui complessi effetti che determinano le condizioni ottimali di applicazione. L'attenzione è stata rivolta alle fibre idrofobe (poliammidi e poliestere), alla loro tintura con coloranti dispersi e agli effetti impartiti dai tensioattivi utilizzati come additivi di processo.

I coloranti dispersi sono stati introdotti sul mercato, ormai da molti anni, per sopperire alle esigenze di tintura delle fibre artificiali di acetato di cellulosa secondario e sono successivamente stati utilizzati per le altre fibre idrofobe di sintesi. Giova sottolineare la particolare importanza assunta dai coloranti dispersi nella colorazione delle fibre poliestere, non tingibili con altre classi di coloranti, che ne ha permesso un'immissione sul mercato nelle usuali forme colorate. Le strutture dei coloranti dispersi variano dai semplici derivati antrachinonici 1 a più complessi sistemi eterociclici 2 (Schema 1).

Essi sono caratterizzati da limitate solubilità in acqua (10-100 mg/L) e di conseguenza per poter raggiungere la superficie delle fibre devono essere veicolati con agenti disperdenti [4]. Questi agiscono generando barriere energetiche che mantengono la dispersione in condizioni metastabili in

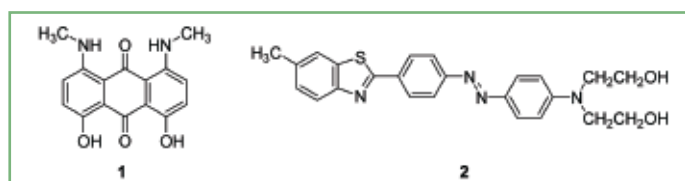
modo da impedire la coalescenza delle particelle disperse [5]. Per la preparazione di dispersioni stabili, nel tempo e in diverse condizioni applicative, risulta particolarmente importante l'operazione tecnologica della macinazione (milling) che porta a solidi con dimensioni particellari sub-microniche [6]. Informazioni più dettagliate sul ruolo giocato dai tensioattivi nei processi di interazione con le fibre sono reperibili in [2, 3, 7-11].

Nell'ambito dello studio relativo all'ottimizzazione dei processi tintoriali coinvolgenti l'uso di tensioattivi è stato da noi proposto [12] l'utilizzo di strutture portanti due code idrofobe e la sonicazione dei bagni, per la tintura del poliestere con il colorante 3 (Schema 2).

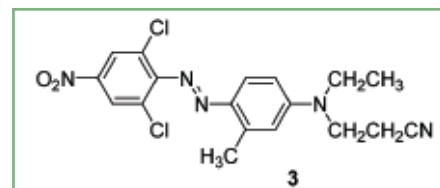
Questa struttura era stata previamente progettata con metodologie chemiometriche al fine di ottenere manufatti tinti con eccellenti solidità alla luce [13]. In una serie di prove comparate si sono confrontati gli effetti dovuti alla presenza di additivi a struttura cationica, anionica e non ionica con una o due code idrofobe. I test sono stati condotti sottoponendo i bagni di tintura, contenenti il colorante 3 e il complesso dei sistemi additivi, a processi di sonicazione. I migliori risultati, sia per quanto riguarda gli esaurimenti bagno, sia per l'uniformità di colorazione, sono stati ottenuti in presenza di basse concentrazioni di DDDAC (DiDodecilDimetilAmmonio Cloruro).

L'utilizzo di tensioattivi cationici portanti due code idrofobe ha presentato interessanti risultati anche nella tintura del poliacrilonitrile con coloranti cationici. Questi

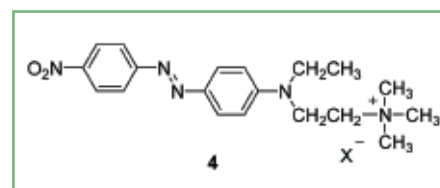
coloranti presentano un'alta affinità per i siti anionici delle fibre acriliche modificate e bassa capacità di migrazione. Come conse-



Schema 1



Schema 2

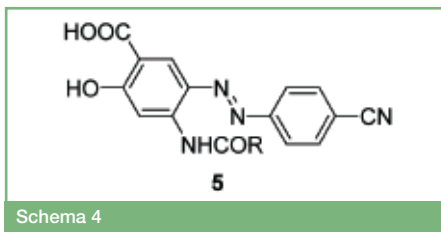


Schema 3

guenza si ottiene una saturazione superficiale dei siti e una distribuzione disuniforme del colorante nella fibra con conseguente comparsa di spiacevoli fenomeni di barratura dei manufatti. Per porre rimedio all'inconveniente si fa comunemente ricorso all'utilizzo di composti non colorati portanti nella loro struttura dei siti cationici [14].

Utilizzando il colorante cationico C.I. Basic Red 18, formula 4 (Schema 3), si sono ottenute ottime proprietà livellanti e ritardanti impiegando il DDDAC come additivo [15]. In generale è necessario sottolineare l'importante contributo fornito dalla sonicazione dei bagni di tintura sulla qualità di colorazione dei manufatti. Si deve inoltre evidenziare l'importante contributo alla valutazione della qualità dei manufatti ottenuto mediante l'utilizzo della colorimetria tristimolo [16]. Con questa tecnica risulta possibile effettuare valutazioni strumentali ed oggettive dell'uniformità e dell'intensità di colorazione in luogo di una soggettiva ed empirica osservazione viva dei campioni [12].

La tintura del nylon 66 con coloranti dispersi modello è stata studiata utilizzando le strutture 5 (Schema 4). Queste presentano la peculiare caratteristica di una idrofobia modulare. Mediante una vasta sperimentazione realizzata in presenza di un tensioat-



Schema 4

tivo non ionico si sono potuti indagare gli effetti impartiti da concentrazioni variabili di quest'ultimo sulla termodinamica e sulla cinetica della tintura. Nelle condizioni sperimentali utilizzate i coloranti hanno sempre mostrato isoterme di ripartizione tra il bagno e la fibra di tipo lineare e quindi riconducibili al modello nernstiano. La costante di ripartizione K è influenzata sia dalla struttura del colorante sia dalla concentrazione del tensioattivo. La diminuzione della concentrazione del tensioattivo e l'aumento dell'idrofobia del colorante concorrono, seppure in modo complesso (Fig. 1), ad incrementare la costante di ripartizione [17]. Anche la cinetica del processo è rallentata dall'incremento della concentra-

zione del tensioattivo [18]. La conoscenza dei parametri cinetici e termodinamici ha permesso di individuare le condizioni ottimali di applicazione:

- basse concentrazioni di tensioattivo;
 - alta temperatura;
 - colorante con prestazioni ottimali avente catena laterale R con 11 atomi di carbonio.
- Lo studio delle isoterme e delle curve cinetiche di tintura è stato esteso al dietilamminoazobenzene, utilizzato come modello della vasta famiglia di coloranti dispersi, alcuni dei quali precedentemente citati. Il modello ha permesso di verificare gli effetti impartiti dal tensioattivo non ionico, da additivi con struttura cationica mono o bicodata e dalle condizioni di applicazione [19]. Un'ulteriore estensione della ricerca, effettuata con metodologie chemiometriche (metodo delle superfici di risposta), ha permesso, anche in questo caso, di verificare che i migliori risultati (alti valori di esaurimento bagno e alta velocità di tintura) sono ottenibili utilizzando basse concentra-

zioni di tensioattivo, in presenza di DDDAC ($2 \times 10^{-5} M$) e alte temperature di tintura [20].

Sulla base dei risultati ottenuti lo studio è stato esteso a sistemi ternari coinvolgenti la presenza nei bagni di tintura di componenti capaci di dar luogo all'esistenza di microemulsioni o loro precursori. Le microemulsioni sono caratterizzate dall'esistenza di microgocce (diametro minore di $0,1 \mu m$)

di fase olio disperse in acqua (microemulsioni olio in acqua). Si possono facilmente preparare utilizzando un tensioattivo e un cotensioattivo capaci di controllare i parametri chimico-fisici dell'interfase acqua olio. La presenza del cotensioattivo permette di ottenere, a livello delle microgocce, tensioni interfacciali molto basse, film interfacciali molto flessibili e strutture molto differenti entropicamente stabilizzate. Questi sistemi sono isotropi e termodinamicamente stabili. La struttura di questi sistemi organizzati è stata studiata utilizzando svariate metodologie. Frequentemente i coloranti organici sono stati utilizzati nel corso di queste ricerche [21-28]. Le interazioni tra colorante e sistema organizzato possono essere utilmente applicate per modificare lo stato di aggregazione del colorante.

A titolo di esempio la cianina 6 (Schema 5), in soluzione acquosa, presenta uno spettro elettronico di assorbimento tipico dei sistemi fortemente aggregati. Tale aggregazione è indotta dalla presenza delle due lunghe catene idrofobe. La sola presenza di un tensioattivo e di un cotensioattivo non disaggrega il sistema. La presenza dello xilene, Fig. 2, come fase olio produce un imponente fenomeno di disaggregazione [29].

I settori applicativi delle microemulsioni sono svariati e spaziano dalla detergenza alle pitture e vernici, ai prodotti farmaceutici ed ai cosmetici. Per l'applicazione al settore delle tinture si è dovuta tenere in conto la necessità di operare in presenza di concentrazioni di sistema organizzato molto basse onde evitare inibizioni tintoriali e grandi problemi nel trattamento dei reflui. Si parla in questo contesto di precursori di microemulsioni. In Fig. 3 si riporta in diagramma il campo di esistenza di un sistema monofasico tensioattivo (Ethofor RO/40, olio di ricino etossilato con rappor-

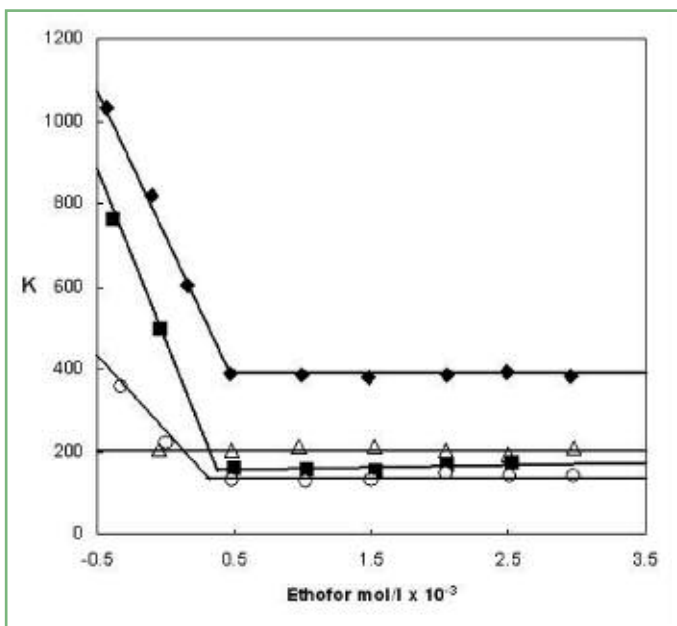


Fig. 1 - Effetto della concentrazione del disperdente (Ethofor RO/40) sui valori della costante di ripartizione K per i coloranti 5 ($R = \Delta C_1, \diamond C_7, \blacksquare C_{11}, \circ C_{15}$)

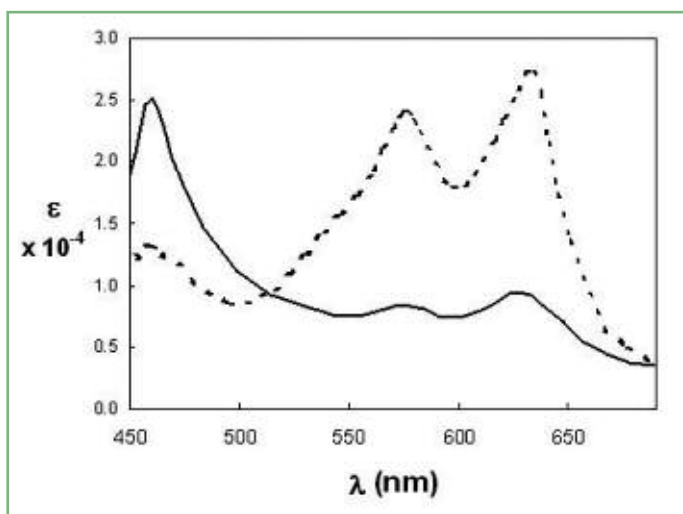
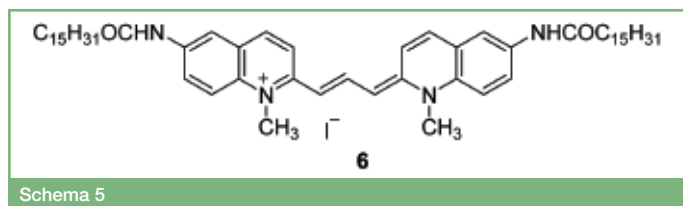


Fig. 2 - Spettri di assorbimento elettronico per il colorante 6 $5,11 \cdot 10^{-5}$ M in soluzione acquosa in presenza di: — 17,8% SDS e 18,2% butanolo; - - - 17,8% SDS, 18,2% butanolo, 4,0% xilene

to molare 1/40), cotensioattivo (*n*-butanolo) e fase olio (*n*-ottanolo), utilizzato in una serie di nostri lavori [30-32].

L'utilizzo di sistemi ternari (tensioattivo, cotensioattivo, fase olio) non modifica l'andamento delle isoterme di tintura poiché queste sono correlate all'interazione colorante fibra. Varia viceversa il valore delle costanti caratterizzanti le isoterme studiate. In generale la presenza della fase olio fa diminuire tale valore.

Anche la struttura del cotensioattivo influenza l'equilibrio del colorante tra bagno di tintura e fibra. All'aumentare del valore di HLB del cotensioattivo corrisponde un aumento della costante di ripartizione del colorante disperso applicato su rayon acetato [31]. Nell'ambito di questi dati sperimentali la miglior fase olio è risultata essere costituita da *n*-ottanolo.

fili (rapporto bagno più ristretto, alta velocità di salita della temperatura nella prima fase del processo, bassa temperatura di tintura) ottenendo nel contempo buona uniformità e intensità di colorazione [32, 33]. L'effetto di un sistema ternario, precursore di microemulsioni, è stato da noi studiato utilizzando una serie di coloranti modello con idrofobia modulare e con gruppi idrofili glucosidici (7) (Schema 6).

L'effetto della fase olio sulla costante di ripartizione del colorante è stato generalmente positivo e funzione della struttura del colorante. I test tecnologici hanno evidenziato la possibilità di otte-

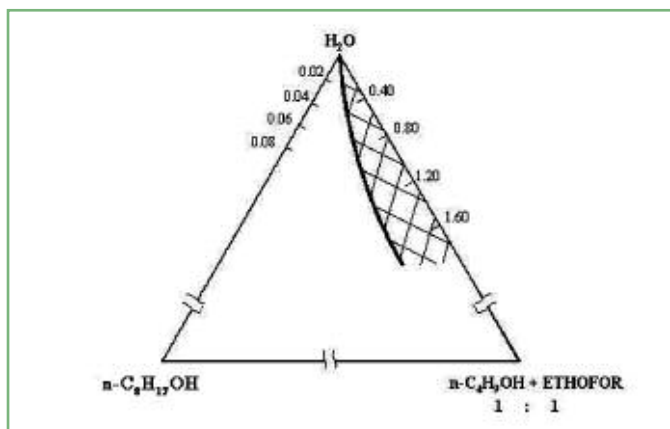


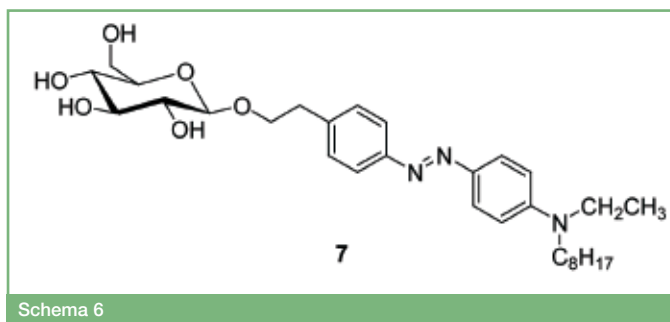
Fig. 3 - Diagramma H₂O, butanolo:Ethofor e ottanolo: sistema monofasico in zona tratteggiata

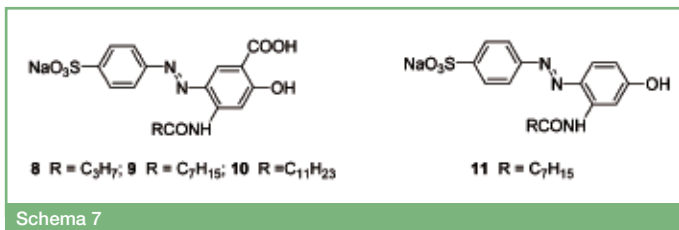
Prove tecnologiche hanno evidenziato la possibilità di trasferire le considerazioni sopra riportate all'impiego di diversi coloranti su fibra poliammidica per realizzare condizioni generali di tintura dif-

vere condizioni ottimali di applicazione e di effetti di colorazione sfruttando la presenza dei gruppi funzionali idrofili, delle catene alchiliche idrofobe e delle condizioni sperimentali di applicazione [34]. In questo contesto si è anche utilizzata la β-ciclodestrina come additivo nel bagno di tintura ottenendo buoni risultati.

Coloranti anfiliici

Nel paragrafo precedente si sono riportati i risultati ottenuti sfruttando le interazioni che possono instaurarsi tra un sistema cromatico, opportunamente funzionalizzato per agire da "colorante," e gli additivi di natura tensioattiva, o loro miscele complesse, presenti nei bagni di tintura. Un filone di ricerca complementare a quanto sopra esposto è rappresentato dagli studi sui coloranti che portano nella loro molecola sia il cromoforo





Schema 7

sia i particolari strutturali tipici dei tensioattivi, cioè funzionalità idrofile e idrofobe. Un sistema modello da noi studiato è rappresentato dai coloranti 8-11 (Schema 7).

I coloranti 8-10 contengono sia il gruppo solfonico sia il gruppo carbossilico. Il colorante 11 porta solo il gruppo solfonico. Queste strutture sono solubili e auto micellizzanti. Il fenomeno è facilmente rilevabile portando in grafico la tensione superficiale contro la concentrazione Fig. 4.

La lunghezza della catena alchilica e l'insieme delle caratteristiche dei gruppi idrofili determina il comportamento del sistema. La catena laterale R=C₃H₇ non permette di

ottenere micellizzazione. Negli altri casi il valore della CMC è influenzato dalla lunghezza della catena.

Il valore limite della tensione superficiale risulta fortemente dipendente dal numero di gruppi idrofili presenti [35]. Utilizzando questi coloranti in cicli di tintura si è riscontrato un meccanismo che evidenzia l'importante interazione fibra colorante dominata da fenomeni di salificazione tra i siti NH₃⁺ della fibra poliammidica e i gruppi -SO₃⁻ del colorante, con rilevazione di isoterme di tintura di tipo Langmuir. Si è potuto dedurre, da un gran numero di prove sperimentali, che le condizioni ottimali di applicazione (alte concentrazioni di colorante in fibra e conseguenti alti valori di esaurimento bagno) sono: temperatura di tintura intorno ad 80 °C, coloranti con

catena medio-lunga, pH di tintura intorno a 4. La partecipazione del gruppo carbossilico nell'interazione con la fibra sembra depressa da bassi valori di pH. Utilizzando una serie di coloranti di formula 11 ma con catena alchilica di lunghezza variabile tra R=CH₃ e R=C₁₁H₂₃ [36] si sono studiate le caratteristiche spettroscopiche ed il comportamento tintoriale. Il confronto fra le isoterme di tintura delle diverse strutture ha evidenziato un meccanismo tintoriale con l'andamento dei coloranti acidi su nylon 66 cui si aggiunge un secondo tipo di interazione fibra colorante. Infatti in Fig. 5 si rileva, per ogni colorante, che il valore di saturazione di ogni isoterma varia con la lunghezza della catena alchilica pur avendosi condizioni di pH costanti e quindi un numero costante di siti disponibili alla salificazione sulla fibra. Si è pure rilevato che la presenza di sistemi tensioattivi nel bagno di tintura inibisce il fenomeno tintoriale in fun-

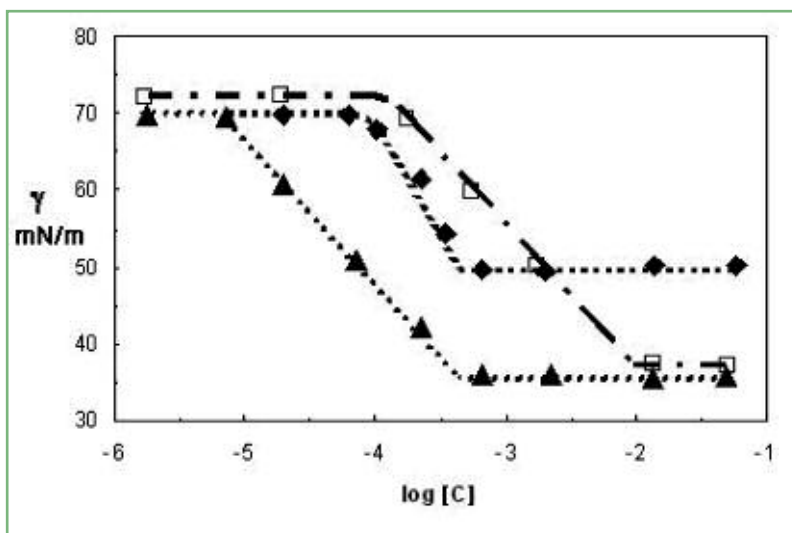


Fig. 4 - Diagramma tensione superficiale/concentrazione γ vs LogC per i coloranti: \square 9, \blacktriangle 10, \blacklozenge 11

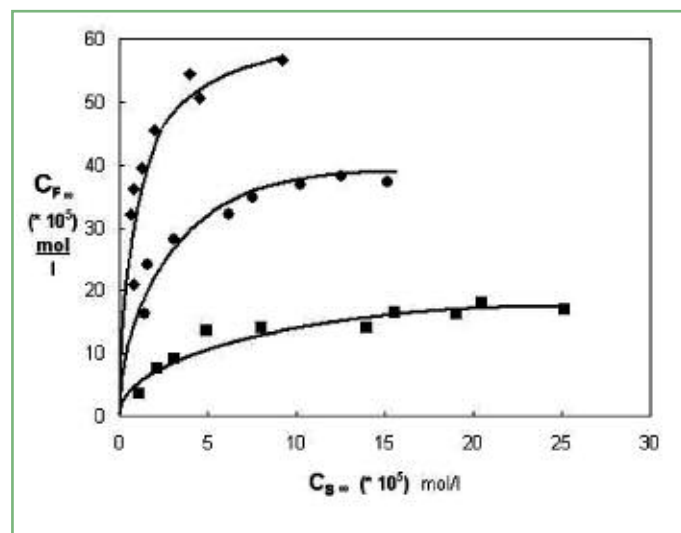


Fig. 5 - Isotherme di tintura (pH 4,8, T = 80 °C) per i coloranti di struttura 11 (\blacklozenge R = C₁₁H₂₃; \bullet R = C₇H₁₅; \blacksquare R = CH₃)

Surfactants and Dyes: a Fascinating Interface

A review of the research achievements obtained by our research group in a few decades is performed on the dye-surfactants interactions. The review covers the dyeing of textiles with disperse dyes and the amphiphilic dyes.

ABSTRACT

zione del tipo di tensioattivo, della sua concentrazione e della struttura del colorante. L'importanza industriale dei coloranti anfilici è conosciuta da lunghi anni. Si ricorda, a questo proposito, l'introduzione dei coloranti Carbolan per la tintura della lana, a far tempo dagli anni Trenta del secolo scorso. La loro struttura è quella degli usuali azo coloranti portanti però una lunga catena alchilica, che, promuovendo interazioni di tipo idrofobo con le catene polimeriche della lana, provvedono ad inibire il desorbi-

mento dalla fibra con conseguente incremento dei valori di solidità al lavaggio [37]. Non si deve dimenticare l'utilizzo di coloranti anfilici nella tecnologia della fotografia a colori [38, 39]. La presenza in questi sistemi di gruppi idrofili solubilizzanti e di catene alchiliche con 17-18 atomi di carbonio, garantisce da un lato l'incorporazione nell'emulsione fotografica dei componenti e dall'altro limita i fenomeni diffusivi dei coloranti che potrebbero dar luogo a perdita di risoluzione dell'immagine.

Conclusioni

Riprendendo la frase con cui si è aperta questa carrellata, merita rimarcare come l'attività in ambito GICI, particolarmente sostenuta dal Prof. Santacesaria, abbia consentito di realizzare un concreto e fruttuoso scambio di collaborazioni scientifiche fra gruppi di ricerca, consolidatesi negli anni e tuttora altamente vitali, che hanno portato a tematiche di lavoro capaci di svilupparsi anche in ambiti diversi da quelli di partenza.

Bibliografia

- [1] M.J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, 1989.
- [2] H. Zollinger, *Color Chemistry*, VCH, Weinheim, 1987.
- [3] A. Johnson, *The Theory of Coloration of Textiles*, Society of Dyers and Colourists, Bradford, 1989.
- [4] F.J. Jones, *J. Soc. Dyers Colour.*, 1984, **100**, 66.
- [5] M.J. Rosen, *Chemtech*, 1985, 292.
- [6] *Colour Terms And Definitions*, Society of Dyers And Colourists, Bradford, 1988.
- [7] J.F. Dawson, *Rev. Prog. Color. Relat. Top.*, 1978, **9**, 25.
- [8] A. Datyner, *Surfactants in Textile Processing*, Marcel Dekker, New York, 1983.
- [9] G. Hallas, in *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes*, J. Griffiths Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1984.
- [10] J.F. Dawson, *Rev. Prog. Color. Relat. Top.*, 1984, **14**, 90.
- [11] E.R. Trotman, *Dyeing And Chemical Technology of Textile fibers*, Charles Griffin, High Wycombe, 1984.
- [12] E. Barni *et al.*, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 1988, **9**, 75.
- [13] R. Carpignano *et al.*, *J. Soc. Dyers Colour.*, 1985, **101**, 270.
- [14] W. Beckmann, in *The Dyeing of Synthetic-Polymer and Acetate Fibers*, D.M. Nunn Ed., The Dyers Company Publication Trust, Bradford, 1979.
- [15] E. Barni *et al.*, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 1988, **9**, 309.
- [16] F.W.J. Billmeyer, M. Saltzmann, *Principles of Color Technology*, Wiley, New York, 1981.
- [17] P. Savarino *et al.*, *J. Soc. Dyers Colour.*, 1988, **104**, 125.
- [18] P. Savarino *et al.*, *Ann. Chim. (Rome)*, 1988, **78**, 179.
- [19] P. Savarino *et al.*, *Ann. Chim. (Rome)*, 1988, **78**, 381.
- [20] R. Carpignano *et al.*, *Dyes and Pigments*, 1988, **10**, 23.
- [21] K. Kalyanasundaram, *Photochemistry in Microheterogeneous Systems*, Academic Press, New York, 1987. cap. 5.
- [22] D.S. Rushforth *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 6668.
- [23] K.S. Schanze, D.G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 6734.
- [24] P.D.I. Fletcher, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1986, **82**, 2651.
- [25] C.A. Jones *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 1495.
- [26] N.S. Dixit, R.A. Mackay, *J. Phys. Chem.*, 1983, **105**, 2928.
- [27] K.R. Wormuth *et al.*, *Langmuir*, 1990, **6**, 1035.
- [28] S.E. Friberg *et al.*, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 1993, **13**, 611.
- [29] P. Savarino *et al.*, *Colloids Surf.*, 1990, **48**, 47.
- [30] E. Barni *et al.*, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 1991, **12**, 257.
- [31] P. Savarino *et al.*, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 1993, **14**, 17.
- [32] P. Savarino *et al.*, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 1995, **16**, 51.
- [33] E. Barni *et al.*, in *Industrial Applications of Microemulsions*, C. Solans and H. Kunieda Ed., Marcel Dekker, New York, 1997, cap. 10.
- [34] P. Savarino *et al.*, *Dyes and Pigments*, 2000, **47**, 177.
- [35] P. Savarino *et al.*, *Ann. Chim. (Rome)*, 1987, **77**, 285.
- [36] P. Savarino *et al.*, *Colloids Surf.*, 1989, **35**, 251.
- [37] J. Meybeck, P. Galafassi, *Appl. Polym. Symp.*, 1971, **18**, 463.
- [38] E. Barni *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 1991, **24**, 98.
- [39] E. Barni *et al.*, in *Modern Colorants: Synthesis and Structures*, A.T. Peters and H.S. Freeman Ed., Blackie Academic & Professional, London, 1995, cap. 7.