

УДК 677.027.34

**ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ
БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АКТИВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ
ПРИ КРАШЕНИИ ХЛОПЧАТОБУМАЖНОЙ ТКАНИ**

С.ХАССАН, А.М.КИСЕЛЕВ

(Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна)

Одним из перспективных направлений в развитии процессов колорирования текстильных материалов является использование бифункциональных активных красителей (БФК). Как правило, эти красители

рекомендуются для крашения по периодическому способу, но могут быть применены и для непрерывных технологий крашения и печати [1]. Наиболее часто БФК в хромофорной системе содержат одновре-

менно моногалоидтриазиновую и винилсульфоновую активные группы. Такие гетеробифункциональные красящие вещества универсальны, требуют использования меньших количеств электролита, меньше зависят от величины модуля ванны. Они позволяют получить очень высокую степень ковалентной фиксации на целлюлозных текстильных материалах (более 90 %), что обуславливает получение окрасок высокой прочности [2].

Некоторыми зарубежными фирмами (Сумитомо, Япония, Клариант, Швейцария, и др.) разработаны различные технологии крашения БФК (метод охлаждения, "New All in" и др.), однако отечественных разработок в данной области пока немного.

В статье представлены результаты сравнительного изучения свойств и особенностей применения моно- и бифункциональных активных красителей в процессе крашения подготовленной хлопчатобумажной ткани. Характеристика использованных в работе красителей представлена в табл. 1.

В статье представлены результаты сравнительного изучения свойств и особенностей применения моно- и бифункциональных активных красителей в процессе крашения подготовленной хлопчатобумажной ткани. Характеристика использованных в работе красителей представлена в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Марка активного красителя	Тип хромофорной системы	Активная группа	Молекулярная масса, а.е.м	Содержание красящего вещества, %
Ярко-красный 5СХ	ДХТ	-Cl -Cl	615,0	75,9
Ярко-красный 6С	МХТ	-Cl	801,5	90,1
Бордо 4 СТ	ВС	-SO ₂ (CH ₂) ₂ CH=CH ₂	792,4	87,2
Ярко-голубой КХ	ДХТ	-Cl -Cl	681,4	96,2
Ярко-голубой К	МХТ	-Cl	840,2	86,2
БФ-красный 6С	МХТ+ВС	-SO ₂ (CH ₂) ₂ CH=CH ₂ +Cl	995,5	83,7
БФ-синий	МХТ+ВС	-SO ₂ (CH ₂) ₂ CH=CH ₂ +Cl	837,4	74,4

П р и м е ч а н и е. ДХТ – дихлортриазиновая система; МХТ – монохлортриазиновая система; ВС – винилсульфонозная система.

Известно, что для активных красителей, образующих ковалентную связь с волокном, повышение растворимости не приводит к снижению устойчивости окрасок к мокрым обработкам [3]. Однако повышенная растворимость красителя может снизить коэффициент его распределения между ванной и волокном и привести к уменьшению степени полезного использования. В результате исследования водной растворимости (табл. 2) исследуемых красителей установлено, что для БФК она сравнима с растворимостью монохлор-

триазиновых и винилсульфонового красителей. При этом выявлена корреляция между количеством сульфогрупп в молекулах активных красителей и их растворимостью в воде. В целом растворимость изученных красителей не достигает максимума (110...120 г/л), но находится на уровне, обеспечивающем технологические удобства крашения. При этом БФК, несмотря на достаточно высокую растворимость, образуют окраски с устойчивостью к мокрым обработкам не ниже 5 баллов.

Т а б л и ц а 2

Марка активного красителя	Количество сульфогрупп в молекуле красителя	Растворимость в воде, г/л
Ярко-красный 5СХ	3	80,4
Ярко-красный 6С	4	85,3
Бордо 4 СТ	4	88,2
Ярко-голубой КХ	2	77,6
Ярко-голубой К	2	73,3
БФ-красный 6С	4	90,2
БФ-синий	3	83,7

Диффузионная активность красителя определяет общую продолжительность процесса крашения и прочностные показатели окрасок, которые зависят от глубины проникновения молекул красителя в волокнистый субстрат. В работе, на основании расчета коэффициентов диффузии (по времени половинного крашения) активных красителей в целлюлозное волокно, уста-

новлено, что БФК по диффузионной способности занимают промежуточное положение между красителями с различными активными группами (табл. 3) в соответствии со следующим рядом

$$\text{МХТ} > \text{БФК} > \text{ВС} > \text{ДХТ}.$$

Т а б л и ц а 3

Марка и тип активного красителя	Время половинного крашения, с	$D \cdot 10^9 \text{ см}^2/\text{с}$
Ярко-красный 5СХ (ДХТ)	96	2,62
Ярко-красный 6С (МХТ)	54	4,60
Бордо 4 СТ (ВС)	87	2,89
Ярко-голубой КХ (ДХТ)	90	2,80
Ярко-голубой К (МХТ)	60	4,20
БФ-красный 6С (МХТ+ВС)	72	3,50
БФ-синий (МХТ+ВС)	75	3,36

Экспериментально доказано, что максимальное влияние на скорость диффузии БФК оказывает температура крашения и концентрация мочевины в красильном растворе.

На основании определения сродства моно- и бифункциональных активных красителей к целлюлозному волокну (табл.4)

сделан вывод о том, что БФК обладают повышенной сорбционной способностью и величиной термодинамического сродства к указанному субстрату (сравнимыми с ди-хлортриазиновыми красителями), что свидетельствует о повышенной реакционно-способности по отношению к гидроксильным группам целлюлозы.

Т а б л и ц а 4

Марка активного красителя	Тип активного красителя	C^b , ммоль/кг	Кр	кДж/моль
Ярко-красный 5СХ	ДХТ	15,34	25,60	7,89
Ярко-красный 6С	МХТ	7,37	12,27	6,11
Бордо 4 СТ	ВС	2,27	3,78	3,24
Ярко-голубой КХ	ДХТ	8,98	14,95	6,59
Ярко-голубой К	МХТ	3,82	6,50	4,50
БФ-красный 6С	МХТ+ВС	11,16	19,26	7,03
БФ-синий	МХТ+ВС	16,27	22,02	8,04

С целью подтверждения данного вывода в работе определены константы скорости взаимодействия исследуемых красителей с целлюлозным волокном ($K_{\text{целл}}$, мин^{-1}) и значения степени их ковалентной фикса-

ции ($C_{\text{Ф}}$, %) при крашении хлопчатобумажной ткани по плюсовочно-запарному способу. Результаты эксперимента представлены в табл. 5.

Таблица 5

Марка и тип активного красителя	Выбираемость красителя, мг/г	Кцелл, мин ⁻¹	СФ, %
Ярко-красный 5СХ (ДХТ)	11,95	0,408	68,3
Ярко-красный 6С (МХТ)	5,03	0,153	65,7
Бордо 4 СТ (ВС)	8,02	0,263	65,0
Ярко-голубой КХ (ДХТ)	11,89	0,402	71,0
Ярко-голубой К (МХТ)	4,44	0,131	68,1
БФ-красный 6С (МХТ+ВС)	13,45	0,474	87,3
БФ-синий (МХТ+ВС)	13,78	0,490	90,1

Примечание. При проведении эксперимента образцы хлопчатобумажной ткани обрабатывались в растворе, г/л: краситель – 20; карбонат натрия – 10, продолжительность запаривания от 1 до 15 мин.

На основании определения констант скорости взаимодействия активных красителей с целлюлозным волокном был получен ряд, подтверждающий максимальную реакционную способность БФК:

$$\text{БФК} > \text{ДХТ} > \text{МХТ} > \text{ВС}.$$

Это связано с одновременным присутствием в хромофорной системе бифункциональных красителей монохлортриазиновой и винилсульфоновой групп и спецификой протекающих электронных взаимодействий. Высокая реакционная способность БФК обуславливает повышенную степень их ковалентной фиксации (до 90 %) в условиях крашения по плюсовочно-запарному и плюсовочно-термофиксационному способам.

Применение активных красителей в процессах колорирования текстильных материалов осложняется протеканием побочной реакции их гидролиза в водной среде. В результате наблюдается десорбция незафиксированной формы красителя при промывке, снижается прочность полученных окрасок, большее количество крася-

щего вещества поступает в сточные воды [4], [5].

В связи с этим в работе методом десорбции гидролизованной формы красителей определена степень их гидролиза. Значения константы скорости гидролиза рассчитывали по уравнению первого порядка [6]:

$$K_g = \frac{2,303}{t_1 - t_2} \lg \frac{D_2}{D_1}, \quad (1)$$

где $t = t_1 - t_2$ – время гидролиза красителя, мин; D_1 – оптическая плотность раствора при времени t_1 ; D_2 – оптическая плотность раствора при времени t_2 .

Сравнение результатов изучения кинетики гидролиза и ранее полученных данных о реакционной способности активных красителей позволило выявить наличие обратной связи между этими характеристиками (табл. 6). Отсюда следует вывод о том, что БФК характеризуются минимальной скоростью гидролиза по сравнению с монофункциональными красителями (значения K_g для БФ-красного 6С и БФ-синего составляют соответственно 5,7 и 4,8 мин⁻¹).

Таблица 6

Марка и тип активного красителя	Кцелл, мин ⁻¹	СФ, %	K_g , мин ⁻¹
Ярко-красный 5СХ (ДХТ)	0,408	68,3	8,4
Ярко-красный 6С (МХТ)	0,153	63,7	14,9
Бордо 4 СТ (ВС)	0,263	65,0	18,1
Ярко-голубой КХ (ДХТ)	0,402	71,0	7,3
Ярко-голубой К (МХТ)	0,131	68,0	16,8
БФ-красный 6С (МХТ+ВС)	0,474	87,3	5,7
БФ-синий (МХТ+ВС)	0,490	90,1	4,8

Примечание. 1. Данные представлены для плюсовочно-запарного способа крашения. 2. Значения K_g приведены для $t = 120$ мин. 3. Значения $K_{целл}$ и СФ взяты из табл. 5.

При экспериментальной оценке влияния pH и температуры на степень гидролиза БФК показано, что они более устойчивы к щелочному гидролизу в диапазоне pH = 6.8-13.1 и действию повышенных температур (80...85°C).

Таким образом, полученные сравнительные результаты свидетельствуют о преимуществах БФК перед монофункциональными активными красителями при крашении хлопчатобумажной ткани. Они выражаются в повышении степени ковалентной фиксации, снижении степени и скорости гидролиза, получении более интенсивных и прочных окрасок при уменьшении загрязнения производственных сточных вод.

ВЫВОДЫ

1. Проведено сравнение свойств моно- и бифункциональных активных красителей при крашении хлопчатобумажных тканей по непрерывным технологиям.

2. Установлено, что БФК характеризуются достаточной растворимостью, повышенным сродством и реакционной способностью по отношению к целлюлозному волокну, что обуславливает увеличение степени их ковалентной фиксации (до 90%) и, как следствие, интенсивности и прочности окрасок.

3. На основании изучения кинетики гидролиза активных красителей показано, что БФК менее склонны к образованию гидролизованной формы в щелочной среде и при повышенных температурах.

4. Подтверждена перспективность использования БФК в процессах колорирования текстильных материалов из целлюлозных волокон.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кочергин А.Б., Разуваев А.В.* Экономичная гамма бифункциональных активных красителей // *Текстильная химия*. – 2004, № 3. С.21...28.

2. *Карпов В.В.* Активные красители в Советском Союзе и в России // *Текстильная химия*, 2004. – № 3. С.9...12.

3. *Романова М.Г., Гордеева Н.В.* Активные красители в текстильной промышленности. – М.: Легпромбытиздат, 1987.

4. *Кричевский Г.Е.* Физико-химические основы применения активных красителей. – М.: Легкая индустрия, 1977.

5. *Калонтаров И.Я.* Свойства и методы применения активных красителей. – Душанбе, Дониш, 1970.

6. *Николаева Н.В.* Исследование совместимости активных красителей в процессах крашения материалов из целлюлозных волокон: Дис....канд. техн. наук. – М.: РосЗИТЛП, 2005.

Рекомендована кафедрой химической технологии и дизайна текстиля. Поступила 25.12.06.