УДК 677.027.5
DOI 10.47367/0021-3497_2026_3_211

ГИДРОЛИЗ АКТИВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В СОСТАВЕ ЧЕРНИЛ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ INKJET ПЕЧАТИ ХЛОПЧАТОБУМАЖНЫХ ТКАНЕЙ

HYDROLYSIS OF REACTIVE DYES IN INK FOR INKJET PRINTING OF COTTON FABRICS

А.В. ЗАХАРОВА, Н.А. ТИХОМИРОВА, А.М. КИСЕЛЕВ

A.V. ZAKHAROVA, N.A. TIKHOMIROVA, A.M. KISELEV

(Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна)

(Saint Petersburg state University of industrial technologies and design)

E-mail: anaszavchar@gmail.com

Представлены результаты исследования пролонгированного воздействия растворителя на реакционную способность активных красителей, применяемых в водных растворах чернил для цифровой Inkjet печати текстильных материалов. С применением метода восходящей бумажной хроматографии определена степень гидролиза красителя с винилсульфоновой

активной группировкой, а с применением потенциометрического титрования – красителя с монохлортриазиновой активной группировкой. Определено, что в выбранных пробах активных красителей уже содержится гидролизованная форма, а длительное хранение в нейтральной водной среде привело к значительному ее увеличению.

Формирование окрасок полихромных орнаментов методом прямой каплеструйной печати (inkjet) происходит непосредственно на текстильном материале в результате капельного нанесения растворов из чернильниц (от 4 до 8), в которых могут находиться составы с различным сроком хранения, что потенциально может привести к изменению цветности элементов орнамента из-за удаления гидролизованного красителя даже одного цвета в результате технологических процессов. Проведен анализ влияния степени гидролиза на колористические и прочностные показатели устойчивости окраски в результате применения свежеприготовленных, полностью гидролизованных и находившихся в водной среде в течение года красителей. Подтверждено снижение степени фиксации красителей, находившихся в нейтральной водной среде в течение года, по устойчивости окраски цветных образцов хлопчатобумажной ткани, окрашенных с учетом особенностей цифровой печати. Получены более высокие показатели устойчивости окраски к стирке с использованием монохлортриазинового красителя, что связано с его более высокой гидролитической устойчивостью.

This paper presents the results of a study on the prolonged effect of a solvent on the reactivity of reactive dyes used in aqueous ink formulations for digital Inkjet printing of textile materials. The degree of hydrolysis of a dye with a vinyl sulfone active group was determined using ascending paper chromatography, while potentiometric titration was used for a dye with a monochlorotriazine active group. It was found that the selected samples of reactive dyes already contained a certain amount of the hydrolyzed form, and long-term storage in a neutral aqueous medium led to a significant increase in its content.

The formation of polychromatic patterns by direct inkjet printing occurs directly on the textile substrate through the drop-on-deposition of solutions from ink cartridges (ranging from 4 to 8). These cartridges may contain formulations with different storage histories, which could potentially cause a change in the colour of pattern elements due to the removal of hydrolyzed dye – even of the same colour – during subsequent processing steps. The influence of the degree of hydrolysis on the colorimetric properties and colour fastness was analysed by applying freshly prepared, fully hydrolyzed, and one-year-stored (in aqueous medium) dyes. A decrease in the fixation rate of dyes stored in a neutral aqueous medium for one year was confirmed based on the colour fastness of dyed cotton fabric samples produced under digital printing conditions. Higher washing fastness values were obtained with the monochlorotriazine dye, which is attributed to its greater hydrolytic stability.

Ключевые слова: каплеструйная печать, активный краситель, гидролиз, бумажная восходящая хроматография, потенциометрическое титрование, фиксация, хлопчатобумажная ткань, качество окраски.

Keywords: inkjet printing, reactive dye, hydrolysis, ascending paper chromatography, potentiometric titration, fixation, cotton fabric, colour quality.

Введение

В последние годы наблюдается расширение применения прямой струйной печати (inkjet printing) для узорчатой расцветки текстильных изделий. Данная технология имеет ряд преимуществ, среди которых следует выделить: сокращение затрат на изготовление печатных шаблонов и времени воспроизведения печатной композиции на текстильном материале, персонализацию печатного рисунка, экономичность малых партий продукции, широкую цветовую гамму и быструю смену рисунка и колорита при художественно-колористическом оформлении текстиля. К проблемам струйной (цифровой) печати относятся сравнительно невысокая скорость процесса и нехватка высококвалифицированного персонала для настройки и обслуживания специального печатного оборудования (текстильных принтеров, плоттеров и др.) (https://lp-magazine.ru/lpmagazine/2025/01/1427 (дата обращения: 10.01.2026)) [1].

Внедрение каплеструйной технологии печати текстильных материалов выдвинуло особые требования к свойствам печатных составов (чернил), формирующих печатные изображения. В научных публикациях повышенное внимание уделено оценке степени дисперсности и снижению агрегации красителя в водном растворе чернил, поскольку эти свойства влияют на режим работы печатающих головок (возможность забивания сопел форсунок), что приводит к нарушению печатного процесса и дорогостоящему ремонту важнейшего узла текстильного принтера [2]. В этой связи очевидна перспективность выбора для прямой струйной печати красителей с высокой растворимостью в воде, универсальностью по отношению к текстильным материалам различного волокнистого состава, а также обеспечивающих получение окрасок с высокими колористическими и прочностными показателями. Этим требованиям наиболее полно отвечают активные красители [3].

В настоящее время в рамках организации цифровой технологии на печатных участках и малых предприятиях обеспечивается снабжение готовыми составами чернил различных фирм с маркировкой "для прямой inkjet печати", в частности, для оформления материалов из хлопковых и шелковых волокон со сроком годности для использования от 12 до 18 месяцев (https://www.ttbz.org.cn/standardDetail.html#eHFiamZnbjdwOTFzbHM0ZHFydm5xdmFlY3ZsMzdlZw== (дата обращения: 02.05.2026)).

Следует иметь в виду, что коммерческие выпускные формы чернил с высокой концентрацией (0.5…10%) активных красителей с пониженной реакционной способностью (монохлортриазиновых и винилсульфоновых) уже на начальном этапе применения могут включать некоторую часть гидролизованной формы, образовавшейся в процессах синтеза, очистки и первичной стадии хранения [4, 5].

Вопросы количественного содержания гидролизованной формы активного красителя в выпускной форме и ее влияния на качество печати рассмотрены в ряде работ [4, 6…9, 12, 13] и являются актуальными для процесса inkjet печати, при реализации которого используются чернила на основе активных красителей с различным, в том числе критическим, сроком хранения.

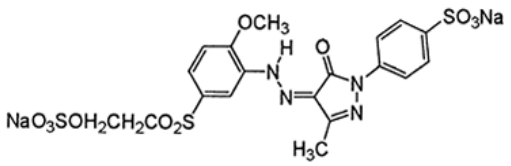
Целью настоящей работы является изучение взаимосвязи между длительным хранением чернил на основе монохлортриазиновых и винилсульфоновых активных красителей и эффективностью их использования для технологии inkjet печати хлопчатобумажных текстильных материалов. В данном направлении исследовано влияние хранения водных растворов активных красителей на степень их гидролиза с целью определения его влияния на колористический результат, получены сравнительные данные по интенсивности и устойчивости окраски к стирке при колорировании хлопковой ткани.

Объекты и методы исследования

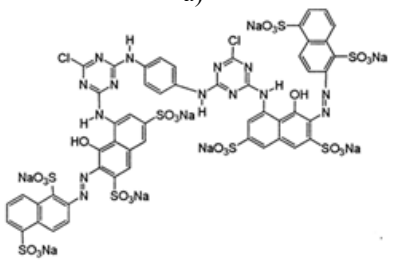
При проведении экспериментальных исследований использовались активные красители (рис. 1: а – желтый 2КТ (винилсульфоновый); б – красный НЕ7В (монохлортриазиновый)).

Водные растворы красителей наносились капельным методом на хлопчатобумажную ткань (бязь арт. 262В) с предобработкой, состав которой включал текс-

тильно-вспомогательные вещества (манутекс RS – 6%; карбонат натрия – 30 г/л; мочевина – 100 г/л), необходимые для образования ковалентной связи при фиксации красителя на волокне, которая осуществлялась по стандартной методике – сушка, запаривание и промывка [10].



а)



б)

Рис. 1

Степень гидролиза винилсульфонового красителя оценивали методом восходящей бумажной хроматографии. Полный гидролиз красителя производился его выдерживанием в 2н растворе NaOH при 90 ºС в течение 60 мин. Далее выполнялось хроматографирование пробы винилсульфонового красителя с использованием в качестве элюента смеси "бутанол-уксусная кислота-вода-диметилформамид-пропиленкарбонат" в массовом соотношении 4:3:2:1:1 [10].

Степень гидролиза монохлортриазинового красителя определяли по содержанию ионов хлора методом потенциометрического титрования. Содержание ионов хлора определяли в свежеприготовленном растворе красителя и в растворе красителя, принудительно гидролизованного 3н раствором NaOH при 100ºС в течение 180 мин [11].

Данные по степени гидролиза выпускной и гидролизованной форм активных красителей сравнивались с образцами растворов красителей, хранившихся в течение одного года.

Объективная оценка колористических показателей окрасок осуществлялась по спектрам отражения, полученным с использованием спектроколориметра Color i5 фирмы Gretag Macbeth (Швейцария). Интенсивность окрасок оценивалась по функции Гуревича-Кубелки-Мунка, а их устойчивость к мокрым обработкам – в соответствии с ГОСТ Р ИСО 105.

Результаты исследования и их обсуждение

Значения хроматографических характеристик (R_f), по которым оценивалась степень гидролиза активного винилсульфонового красителя, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Исследуемые водные растворы красителя	Значение Rf форм красителя Активного желтого 2КТ		
	Xp-SO_2-CH_2-CH_2-OSO_3Na	Xp-SO_2-CH_2-CH_2-OH	Xp-SO_2-CH=CH_2
Свежеприготовленный раствор красителя	0,45	0,62	0,84
Раствор красителя, хранившийся в стандартных условиях в течение 12 месяцев	0,42	0,69	-
Раствор красителя, подвергнутый принудительному гидролизу	0,36	0,83	-

Содержание различных форм винилсульфонового красителя определялось по оптической плотности растворов, полученных экстракцией элюированных пятен с хроматографической бумаги [10]. Анализ результатов хроматографического исследования свежеприготовленного раствора показал, что в выбранной пробе Активного желтого светопрочного 2КТ содержится около 10% гидролизованного красителя, 70% в эфирной форме и 20% в винилсульфоновой.

Хранение водного раствора данного красителя в течение года в нейтральной среде выявило наличие полного гидролиза

активной винилсульфоновой формы. Аналогичный результат получен для условий модельного принудительного гидролиза данного красящего вещества.

Установлено, что содержание менее активной эфирной формы красителя в растворе после годичного хранения изменяется незначительно по сравнению с ее содержанием в исходном продукте. Наличие некоторого количества эфирной формы в принудительно гидролизованном красителе указывает на ее определенную устойчивость и отсутствие перехода в полностью неактивную форму даже при взаимодействии с гидроксильными группами воды в достаточно жестких условиях щелочной среды.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что длительное хранение и принудительный гидролиз активного винилсульфонового красителя приводят к потере активной винилсульфоновой формы, но сохранению потенциально активной эфирной формы хромофорного соединения.

Степень гидролиза активного монохлортриазинового красителя оценивали по возрастанию содержания ионов хлора в растворе красителя, количество которых определялось методом потенциометрического титрования. Результаты измерений и относительное содержание гидролизованной формы красителя Активного красного HE7B представлены в табл. 2.

Таблица 2

Исследуемые водные растворы красителя	Содержание ионов хлора в растворе, г / г красителя	Содержание гидролизованного красителя, %
Свежеприготовленный раствор красителя	0,011	36
Раствор красителя, хранившийся в стандартных условиях в течение 12 месяцев	0,023	78
Раствор красителя, подвергнутый принудительному гидролизу	0,030	100

При условном допущении 100%-ного содержания ионов хлора в растворе с принудительно гидролизованным красителем содержание гидролизованной формы в исходном красителе (выпускная форма) составляет приблизительно 30%.

Сравнение степени гидролиза монохлортриазинового и винилсульфонового активных красителей показало, что при хранении в течение длительного времени потенциальная активность монохлортриазинового красителя снижается в два раза по сравнению с винилсульфоновым, эфирная форма которого практически не подвергается гидролизу в процессе хранения.

С учетом условий приготовления и хранения растворов красителей изучено их взаимодействие с целлюлозным волокном и проведен расчет их степени фиксации. Для расчета использована формула:

$$СФ\% = \frac{K/S_{\text{до обработки}}}{K/S_{\text{после обработки}}} \cdot 100\%. \quad (1)$$

Полученные данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Исследуемые водные растворы красителя	Фиксация красителя, %	
	Желтый 2КТ	Красный HE7B
Свежеприготовленный раствор красителя	80	65
Раствор красителя, хранившийся в стандартных условиях в течение 12 месяцев	67	61
Раствор красителя, подвергнутый принудительному гидролизу	9	27

Представленные результаты свидетельствуют о протекании гидролиза активных красителей в нейтральном водном растворе, что значительно снижает их реакционную способность и степень фиксации на волокнистом материале. Это обстоятельство в целом приводит и к снижению эффективности использования активных красителей в процессе inkjet печати.

При использовании растворов красителей после длительного хранения выявлено, что показатели устойчивости окраски значительно выше при применении монохлортриазинового активного красителя, который в большей степени сохраняет способность к фиксации на целлюлозном волокне, что связано с определенной устойчивостью монохлортриазиновых группировок к гидролизу и особенностями химического строения хромофорной системы красителя. Колористические показатели окрасок напечатанных образцов хлопчатобумажной ткани представлены в табл. 4 (1 – свежеприготовленный раствор красителя; 2 – раствор красителя, хранящийся в стандартных условиях в течение года; 3 – раствор красителя, подвергнутого принудительному гидролизу).

Таблица 4

Краситель	Характеристики окраски					
	K/S			Устойчивость окраски к стирке, балл		
	1	2	3	1	2	3
Активный желтый 2КТ	7,80	6,96	0,96	4/4/5	2/3/3	1/4/4
Активный красный НЕ7В	5,14	5,06	4,99	4/4/5	3/3/4	3/3/3

Полученные результаты показали, что хранение растворов красителей в течение года приводит к снижению показателей устойчивости окраски и это связано с протеканием реакции гидролиза в нейтральной водной среде. Монохлортриазиновые красители формируют не только более интенсивные, но и более устойчивые окраски вследствие сохранения реакционной способности по отношению к целлюлозному волокну.

Следует отметить, что при каплеструйной технологии в условиях минимизированного нанесения высококонцентрированного раствора красителя на волокно, в отличие от традиционной технологии текстильной печати, повышается риск получения более низких показателей устойчивости окраски, снижения эффективности использования активных красителей из-за повышения содержания гидролизованного красителя в силу длительного хранения и медленного расходования растворов чернил, поставляемых в виде готовых водных составов.

Решение данной проблемы возможно при целенаправленном выборе активных красителей с высокой гидролитической устойчивостью, контролем реакционной способности, а именно их степени фиксации при использовании чернил с различным сроком хранения, позволяющей прогнозировать колористический результат при каплеструйной технологии печати текстильных материалов.

ВЫВОДЫ

1. Оценено влияние длительного хранения водных растворов монохлортриазинового и винилсульфонового активных красителей на их устойчивость к гидролизу, а также колористические и прочностные показатели окрасок печатных рисунков на хлопчатобумажной ткани.

2. На основании проведенных исследований рекомендовано в составах чернил преимущественное применение монохлортриазиновых активных красителей, менее склонных к гидролизу, или красителей, характеризующихся повышенной гидролитической устойчивостью в водных растворах, что позволит прогнозировать колористический результат при технологии inkjet печати.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Vodyashkin A.A., Milkin P.A., Makeev M.O.* Inkjet Printing Is a Promising Method of Dyeing Polymer Textile Materials // Polymers. 2025. Vol. 17, No. 6. P. 756. – DOI: 10.3390/polym17060756.

2. *Кураев А.Ю., Киселев А.М., Тихомирова Н.А., Зайченко Л.П.* Свойства растворов красителей для струйной печати текстильных материалов // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2009. № 6 (321). С. 66…68.

3. *Menezes E.* Chemistry of Inks and Chemicals Used in Digital Printing / E. Menezes, M. Paranjape, A. Damle // Digital Printing / ed. by A. Athalye, H. Patil. Singapore: Springer, 2026. С. 189…217. – DOI: 10.1007/978-981-95-2593-5_6.

4. *Menezes E., Paranjape M., Damle A.* Chemistry of Inks and Chemicals Used in Digital Printing // Digital Printing: Sustainable Solution to Fashion Industry / eds.

A. Athalye, H. Patil. Singapore: Springer, 2025. P. 189…217. – DOI: 10.1007/978-981-95-2593-5_6.

5. *Siddiqua U.H., Ali S., Tufail A. et al.* Relationship between reactive group chemistry and printing properties of heterofunctional reactive dyes via screen printing // Scientific Reports. 2023. Vol. 13. Art. no. 7259. – DOI: https://doi.org/10.1038/s41598-023-33819-3.

6. *Lu Z., Xu J., Xu Z. etc.* Meng Study of reactive dyes and their hydrolyzed forms in a real trichromatic dyeing process by capillary electrophoresis with UV detection // Analytical Sciences. 2024. Vol. 40, № 9. P. 1641…1651. – DOI: 10.1007/s44211-024-00600-z.

7. *Кондратюк Л.Н., Нестерова Л.А., Сарибеков Г.С.* Исследование процесса гидролиза активных красителей при крашении хлопчатобумажных текстильных материалов // Вісник Херсонського національного технічного університету. 2011. № 4. С. 172…176.

8. *Третьякова А.В., Сафонов В.В.* Инновационные технологии в цифровой печати // Современные инженерные проблемы в производстве товаров народного потребления. М.: РГУ им. А.Н. Косыгина, 2019. С. 51…53.

9. *Ujiie H.* Digital printing of textiles. Cambridge: Woodhead Publishing, 2006. 384 p. – ISBN 978-1-85573-951-2.

10. *Калонтаров И.Я.* Свойства и методы применения активных красителей. Душанбе: ДОНИШ, 1970. 204 с.

11. *Егоров Н.В., Лебедева В.И., Смирнова О.К. и др.* Отделка хлопчатобумажных тканей: справочник. В 2 ч. Ч. 1: Технология и ассортимент хлопчатобумажных тканей / под ред. Б. Н. Мельникова. М.: Легпромбытиздат, 1991. 432 с.

12. *Бобиев О.Г., Шахматов А.Н., Абулхаев В.Д.* Сравнение технологических характеристик активных красителей с активными группами различных типов // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2017. № 3 (369). С. 161…164.

13. *Осадчий Ю.П., Маркелов А.В., Пахотин Н.Е. и др.* Регенерация активных красителей ультрафильтрацией // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2019. № 5 (383). С. 135…138.

R E F E R E N C E S

1. *Vodyashkin A.A., Milkin P.A., Makeev M.O.* Inkjet Printing Is a Promising Method of Dyeing Polymer Textile Materials // Polymers. 2025. Vol. 17, No. 6. P. 756. – DOI: 10.3390/polym17060756.

2. *Kuraev A.Yu., Kiselev A.M., Tikhomirova N.A., Zaichenko L.P.* Properties of dye solutions for inkjet printing of textile materials // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Teknologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2009. No. 6 (321). P. 66…68.

3. *Menezes E., Paranjape M., Damle A.* Chemistry of Inks and Chemicals Used in Digital Printing // Digital Printing / ed. by A. Athalye, H. Patil. Singapore: Springer, 2026. P. 189…217. – DOI: 10.1007/978-981-95-2593-5_6.

4. *Menezes E., Paranjape M., Damle A.* Chemistry of Inks and Chemicals Used in Digital Printing // Digital Printing: Sustainable Solution to Fashion Industry / eds. A. Athalye, H. Patil. Singapore: Springer, 2025. P. 189…217. – DOI: 10.1007/978-981-95-2593-5_6.

5. *Siddiqua U.H., Ali S., Tufail A. et al.* Relationship between reactive group chemistry and printing properties of heterofunctional reactive dyes via screen printing // Scientific Reports. 2023. Vol. 13. Art. no. 7259. – DOI: https://doi.org/10.1038/s41598-023-33819-3.

6. *Lu Z., Xu J., Xu Z. etc.* Study of reactive dyes and their hydrolyzed forms in a real trichromatic dyeing process by capillary electrophoresis with UV detection // Analytical Sciences. 2024. Vol. 40, № 9. P. 1641…1651. – DOI: 10.1007/s44211-024-00600-z.

7. *Kondratyuk L.N., Nesterova L.A., Saribekov G.S.* Investigation of the hydrolysis process of reactive dyes in dyeing cotton textile materials // Visnyk Khersonskoho Natsionalnoho Tekhnichnoho Universytetu. 2011. No. 4. P. 172…176.

8. *Tretyakova A.V., Safonov V.V.* Innovative technologies in digital printing // Modern Engineering Problems in Consumer Goods Production. Moscow: Kosygin Russian State University, 2019. P. 51…53.

9. *Ujiie H.* Digital printing of textiles. Cambridge: Woodhead Publishing, 2006. 384 p. – ISBN 978-1-85573-951-2.

10. *Kalontarov I.Ya.* Properties and methods of application of reactive dyes. Dushanbe: DONISH, 1970. 204 p.

11. *Egorov N.V., Lebedeva V.I., Smirnova O.K. et al.* Finishing of cotton fabrics: handbook. In 2 parts. Part 1: Technology and assortment of cotton fabrics / ed. by B.N. Melnikov. Moscow: Legprombytizdat, 1991. 432 p.

12. *Bobiev O.G., Shakhmatov A.N., Abulkhaev V.D.* Comparison of technological characteristics of active dyes with active groups of different types // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Teknologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2017. No. 3 (369). P. 161…164.

13. *Osadchiy YU.P., Markelov A.V., Pakhotin N.E. et al.* Regeneration active dyes ultrafiltration // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Teknologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2019. No. 5 (383). P. 135…138.

Рекомендована кафедрой химических технологий им. проф. А.А. Хархарова СПбГУПТД. Поступила 27.04.26.