

На рис. 3 побудовані залежності безрозмірних швидкостей точки після удару  $\dot{y} = u/v$  і повного імпульсу ударної реакції  $\dot{S} = S/mv$  від кута падіння  $a$  ( $K = 0,5$ ;  $f = 0,5$ ).

Оскільки  $tg b = u_t/u_n$ , то  $tg b = \frac{tg a}{K} - f \left(1 + \frac{1}{K}\right)$  при  $tg a > f(1+K)$ ;  $tg b = 0$  при  $tg a \leq f(1+K)$ .

Залежність  $tg b(a)$  приведена на рис. 4 ( $K = 0,5$ ;  $f = 0,5$ ).

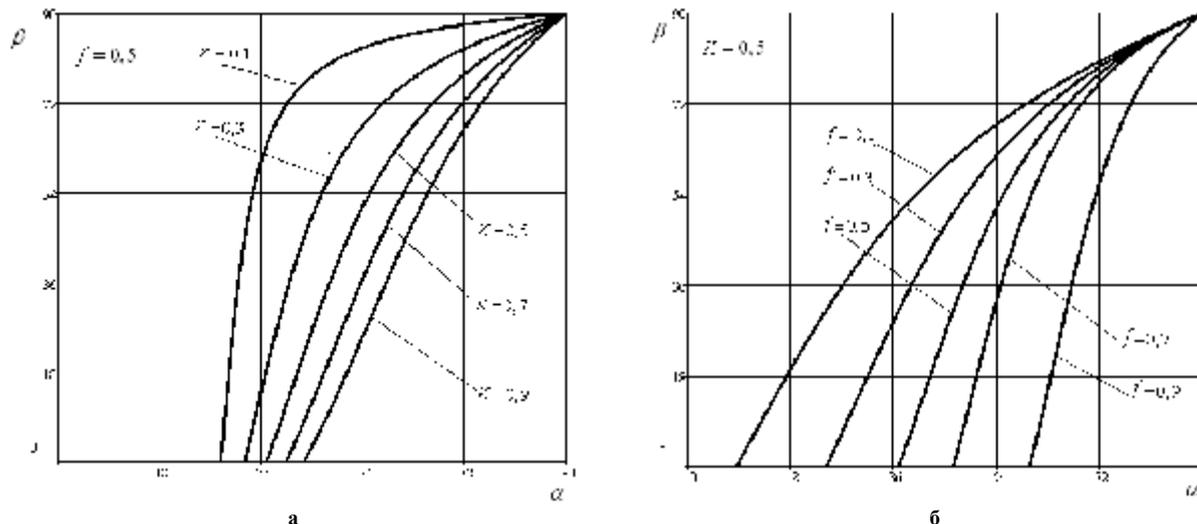


Рис. 4. Графіки залежності кута відбиття частинки  $b$  від кута удару  $a$  при різних значеннях коефіцієнтів відновлення  $K$  (а) і тертя  $f$  (б)

#### Висновки

Отримані фізична модель процесу нанесення часток полімеру на поверхню тканини струменем нагрітого повітря і математична модель процесу ударної взаємодії часток з поверхнею основи є основою для проектування систем нанесення полімеру на поверхню тканини струменем нагрітого повітря.

#### Література

1. Сорокин М.Ф. и др. Химия и технология пленкообразующих веществ. М. Химия. 1989. – 480 с.
2. Дронг В.И., Дубинин В.В., Ильин М.М. и др. Курс теоретической механики: Учебник для вузов. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. – 736 с.: ил.

Надійшла 20.8.2011 р.

УДК 677.027

Л.Н. КОНДРАТЮК, Л.А. НЕСТЕРОВА, Г.С. САРИБЕКОВ  
Херсонский национальный технический университет

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА АКТИВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ КРАШЕНИИ ХЛОПЧАТОБУМАЖНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

У статті розглянуто інтенсифікацію процесу фарбування бавовняних текстильних матеріалів активними барвниками. Досліджено вплив фарбувального складу із застосуванням інтенсифікаторів на процес гідролізу активних барвників.

*In the article intensification of process of dyeing of cotton textile materials is considered by active dyes. Influence of a dyeing structure with using of intensification of substance on the process of hydrolysis of active dyes is investigated.*

Ключові слова: фарбування, активні барвники, гідроліз.

#### Введение

Основными достоинствами активных красителей, отличающими их от красителей других классов, являются яркость и высокая устойчивость окрасок в эксплуатации. По цветовому охвату они превосходят не только прямые, но и кубовые красители.

Проблема применения активных красителей включает в себя три основных направления:

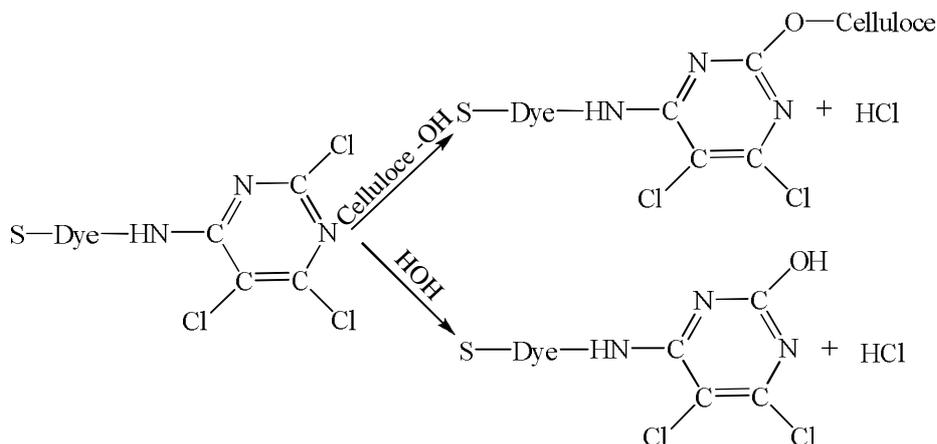
1) контроль и управление скоростью и степенью фиксации активных красителей при различных методах крашения и печатания;

2) контроль и управление скоростью и степенью удаления незафиксированных активных красителей при промывке окрашенных и напечатанных текстильных материалов;

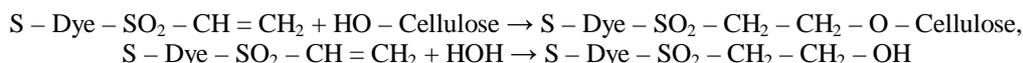
3) обеспечение высокой устойчивости окраски, полученной с помощью активных красителей, к различным физико-химическим и физико-механическим воздействиям в процессе эксплуатации окрашенных изделий [1].

Установление кинетических закономерностей этих процессов, в первую очередь, ковалентной фиксации и разрушения красителя при эксплуатации, невозможно без знания химизма реакций. Активные красители участвуют в двух одновременно протекающих реакциях: основной – с волокном, и побочной – с молекулами воды.

У пиримидиновых красителей в реакциях с волокном и с молекулами воды участвует атом хлора преимущественно во втором положении [2]:



Винилсульфоновые красители в своей активной форме реагируют с целлюлозой и водой по схеме:



В связи с этим гидролиз многие исследователи анализировали по двум причинам:

знание механизма гидролиза позволяет управлять реакцией, что дает возможность повысить эффективность использования активных красителей;

гидролиз активных красителей является в некотором роде моделью реакции красителя с гидроксильными группами целлюлозных волокон.

Механизм гидролиза активных красителей различного типа в зависимости от многочисленных факторов (температуры, pH среды, ионной силы раствора, концентрации красителя и электролита) исследовали Кричевский Г.Е., Калантаров И.Я., Венкатараман К [1].

В работах Кричевского Г.Е., Садова Ф.И. и Моршовича И.М. подробно рассмотрена кинетика гидролиза активных красителей в растворе в отсутствие волокнистого материала и в его присутствии при малых и средних модулях. Текстильный материал, сорбируя краситель из ванны, будет изменять концентрацию красителя в ней и тем самым влиять на скорость гидролиза. Чем меньше модуль ванны, тем сильнее влияние волокнистого материала на скорость гидролиза красителя в ванне. Кроме того, также оказывает влияние различная сорбционная способность активной и гидролизованной форм красителя.

При двухстадийном методе крашения целлюлозных волокон на первой стадии крашения в нейтральной среде гидролиз практически не имеет места даже в случае высокорекреационноспособных красителей. На второй стадии крашения, когда в красильную ванну вводится щелочной агент и создается необходимый для реакции красителя с волокном pH среды, начинается гидролиз красителя. При этом следует иметь в виду, что активная форма красителя на этой стадии крашения будет находиться и в ванне, и в волокне, во внутреннем его растворе и сорбированном состоянии. Теоретически гидролиз красителя может протекать в обеих фазах. Однако наибольшая скорость гидролиза будет в ванне, где он будет протекать как обычная гомогенная реакция.

Единственной работой, в которой делается попытка сравнить экспериментально скорость гидролиза красителя в волокне и во внешнем растворе, является исследование В. Бекманна, Д. Хильдебранда и Х. Пезенкера [1, 3]. Эти авторы, использовавшие технику экстракции и хроматографического разделение активной и гидролизованной формы дихлортриазиновых и хиноксалиновых красителей, показали, что гидролиз красителя в волокне идет со скоростью, соизмеримой со скоростью гидролиза во внешнем растворе. В этой работе весь активный краситель в фазе волокна принимается как субстантивно связанный, что неточно, так как равновесное распределение красителя между внутренним раствором и внутренней поверхностью волокна определяется величиной константы равновесия внутренней изотермы сорбции, отличной от единицы.

Наиболее важным и сложным в гидролизе активных красителей является вопрос о влиянии

различных компонентов красильного раствора на протекание реакции красителя с водой. Знание таких закономерностей позволит спрогнозировать образование неактивной формы красителя и соответственно наиболее эффективно осуществлять процесс крашения. Реакционная способность активных красителей, прежде всего, зависит от условий реакции: pH среды, температуры, концентрации электролита. Поэтому, оценка реакционной способности активных красителей, произведенная в одних условиях, не может быть использована для оценки реакционной способности одних и тех же красителей, но в других условиях. Соответственно, характеристика реакционной способности активного красителя для одного технологического режима крашения не может быть применена для иного режима крашения [3,4].

В связи с этим актуальной является задача исследования процесса гидролиза активных красителей с целью повышения эффективности крашения хлопчатобумажных тканей.

**Методика исследования.** В работе использовали выпускные формы активного красителя Drimagene Orange CL – 3R.

Крашение осуществляли периодическим способом. Целлюлозный текстильный материал погружали в красильный раствор, содержащий активный краситель при температуре 60 °С. После 15 минут от начала крашения вводили натрий хлорид с интенсификатором; после 50 минут от начала крашения – дозировано натрий карбонат. Длительность процесса крашения составляла 120 мин. После крашения текстильный материал подвергали промывке и сушке.

Для крашения использовали следующие интенсификаторы: из класса карбоновых кислот – К1 (1 г/л), К2 (0,25 г/л), К6 (5 г/л), спиртов – С2 (5 г/л), С3 (3 г/л), а также поверхностно-активных веществ П2 – (3 г/л). В качестве критерия эффективности исследуемых интенсификаторов использовали степень ковалентной фиксации красителя на волокне, путем сопоставления окрашенных образцов без интенсификации процесса.

#### Экспериментальные исследования.

Полученные данные, характеризующие влияние исследуемых интенсификаторов (рис. 1), показывают, что карбоновые кислоты К2 и К6 способствуют повышению степени фиксации красителя на 8,4 % и 5,5 %. Введение органических спиртов С2 и С3 обеспечивает повышение ковалентной фиксации на 3,4 % и 2,7 % соответственно. При использовании интенсификатора К1 достигается максимальное увеличение ковалентно-фиксированного красителя на 12 %.

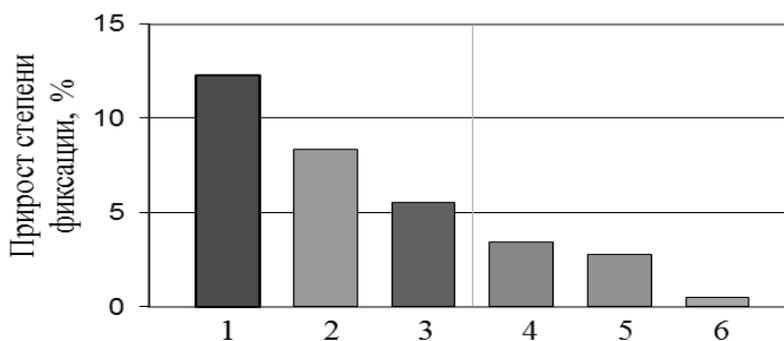


Рис. 1. Влияние интенсификаторов на степень фиксации активного красителя Drimagene Orange CL: 1 – К1; 2 – К2; 3 – К6; 4 – С2; 5 – С3; 6 – П2

Учитывая значительное повышение степени ковалентной фиксации красителя на волокне при введении интенсификаторов целесообразно исследовать их влияние на процесс гидролиза. В связи с этим следующим этапом являлось исследование влияния интенсификаторов на степень гидролиза Orange CLR. Изучено действие компонентов красильных растворов, по технологии, рекомендуемой производителем активных красителей, на степень гидролиза в зависимости от длительности процесса крашения в пределах 120 минут. Определение содержания активной формы проводили при температуре 60°С в условиях исключающих ковалентную фиксацию красителя с волокном.

Степень гидролиза красителя исследовали в растворах следующего состава: 1 – активный краситель Orange CLR (10 г/л); 2 – активный краситель Orange CLR (10 г/л), хлорид натрия (70 г/л); 3 – активный краситель Orange CLR (10 г/л), хлорид натрия (70 г/л), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5 г/л), 4– 9 – растворы с интенсификатором (табл. 1).

Для количественного определения содержания гидролизованного красителя использовали метод бумажной восходящей хроматографии. Растворы, представленные в таблице 1, наносили с помощью микробюретки объемом 0,1 мл на стартовую линию бумажной хроматограммы. Хроматограмму помещали в хроматографический сосуд, с использованием элюентной смеси: ДМФА, бутанол, вода в соотношении 3: 11: 11. Проявление хроматограммы происходит в течение 8 – 24 часов. После проявления, окрашенные зоны растворяли в серной кислоте.

Таблица 1

Состав красильных растворов

Состав красильного раствора	Концентрация, г/л								
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9
Краситель Orange CLR	10	10	10	10	10	10	10	10	10
NaCl	-	70	70	70	70	70	70	70	70
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	-	5	5	5	5	5	5	5
Интенсификатор	-	-	-	К 1 (1 г/л)	К 6 (5 г/л)	К 2 (0,25г/л)	П2 (3 г/л)	С 2 (5 г/л)	С 3 (3г/л)

Полученные растворы колориметрировали. Концентрацию гидролизованного красителя определяли по калибровочным графикам.

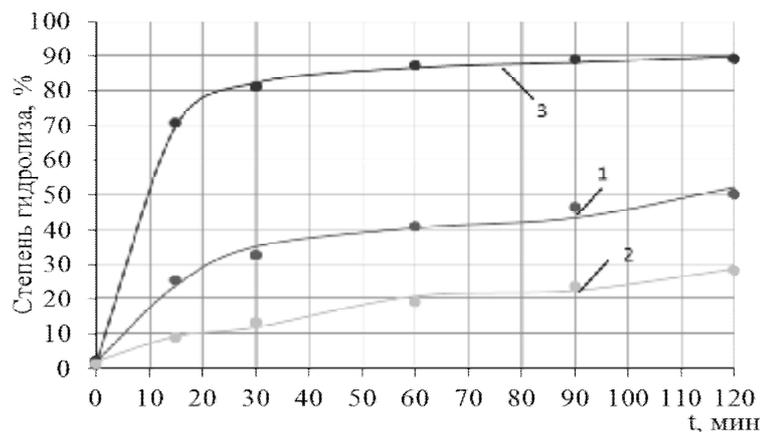


Рис. 2. Кинетика изменения содержания в растворах гидролизованной формы активного красителя Drimarene Orange CL при температуре 60°C:

1 – красильный раствор № 1

$$y = \frac{14,48 + 1,20 \cdot 10^2 x^{0,489}}{14,48 + x^{0,489}}$$

S = 2,710; R<sup>2</sup> = 0,9958

2 – красильный раствор № 2

$$y = \frac{1,01 + 0,78x}{1 + 3,20 \cdot 10^{-2} x - 1,00 \cdot 10^{-4} x^2}$$

S = 1,724; R<sup>2</sup> = 0,994

3 – красильный раствор № 3

$$y = \frac{1,998 + 17,00x}{1 + 0,18x - 5,90 \cdot 10^{-5} x^2}$$

S = 1,1097; R<sup>2</sup> = 0,9998

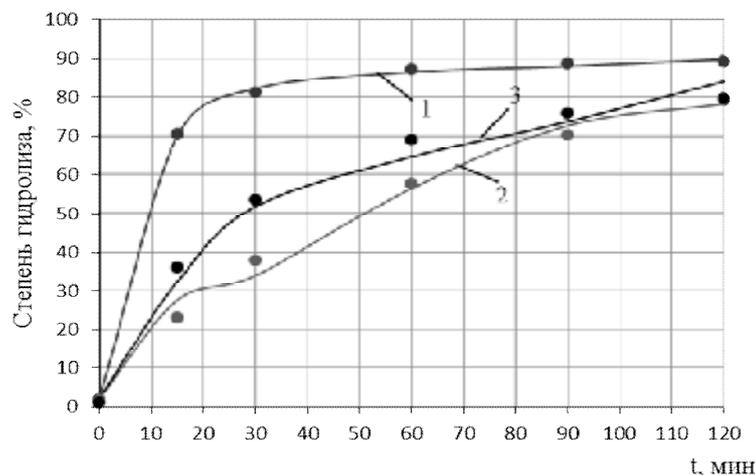


Рис. 3. Кинетика изменения содержания в растворах гидролизованной формы активного красителя Drimarene Orange CL при температуре 60°C:

1 – раствор № 3

$$y = \frac{1,998 + 17,00x}{1 + 0,18x - 5,90 \cdot 10^{-5} x^2}$$

S = 1,1097; R<sup>2</sup> = 0,9998

2 – раствор № 8

$$y = \frac{1,68 + 1,73x}{1 + 1,40 \cdot 10^{-2} x - 1,00 \cdot 10^{-8} x^2}$$

S = 3,977; R<sup>2</sup> = 0,996

3 – раствор № 9

$$y = \frac{29,13 + 9,09 \cdot 10^8 x^{1,142}}{3443 + x^{1,142}}$$

S = 7,386; R<sup>2</sup> = 0,988

На рис. 2 представлены данные, характеризующие содержание гидролизованной формы активного Drimarene Orange CLR при постоянной температуре 60°C в зависимости от продолжительности процесса. Степень гидролиза в растворе, содержащем активный краситель концентрацией 10 г/л (раствор № 1) на 120-й минуте достигает 52,06 %. Введение в красильный раствор электролита, хлорида натрия (раствор № 2), способствует снижению содержания активной формы, при этом степень гидролиза достигает 28,52 %. Из литературных источников известно, что введение в раствор красителя электролита вызывает ассоциацию красителя, и соответственно снижение вероятности протекания реакции красителя Orange CLR с водой [1].

Однако крашение активными красителями хлопчатобумажных тканей периодическим способом достаточно эффективно протекает при добавлении щелочного агента. В свою очередь щелочной агент повышает скорость реакции красителя с водой. Исследования содержания активной формы в красильном растворе, содержащем краситель, электролит и щелочной агент (раствор № 3) показывают, что степень гидролиза при длительности процесса 120 минут составляет 89,68 %.

Влияние действия спиртов на степень гидролиза активного красителя Drimarene Orange CL при температуре 60°C представлено на рис. 3.

Введение в красильный раствор спиртов C2 и C3 снижает образование неактивной формы в растворе до 78,15 % и 83,97 % соответственно.

При использовании в качестве интенсификатора поверхностно-активного вещества П2 степень гидролиза красителя на 120 минуте составляет 76,98 % (рис. 4), что на 12,7 % ниже по сравнению с

использованием красильного раствора без интенсифицирующих добавок.

Результаты исследований, полученные при использовании в качестве интенсификаторов карбоновых кислот представлены на рис. 5.

Введение в состав красильного раствора карбоновых кислот: К1, К2 и К6 обеспечивают снижение степени гидролиза. Так, интенсификаторы К2 и К6 на 120-й минуте снижают степень гидролиза на 6 % и 12,45 %, по сравнению со степенью гидролиза в растворе, не содержащем указанные компоненты.

Интенсификация процесса крашения карбоновой кислотой К1 способствует снижению содержания неактивной формы красителя Drimagene Orange CLR до 47,9 %.

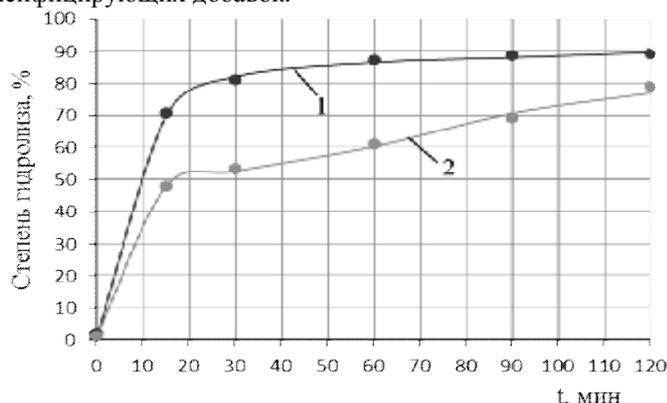


Рис. 4. Кинетика изменения содержания в растворах гидролизованной формы активного красителя

Drimagene Orange CL при температуре 60°C:

1 – раствор № 3

2 – раствор № 7

$$y = \frac{1,998 + 17,00x}{1 + 0,18x - 5,90 \cdot 10^{-5}x^2}$$

$$y = \frac{1,01 + 25,09x}{1 + 0,48x - 1,00 \cdot 10^{-3}x^2}$$

S = 1,1097; R<sup>2</sup> = 0,9998

S = 1,4383; R<sup>2</sup> = 0,9995

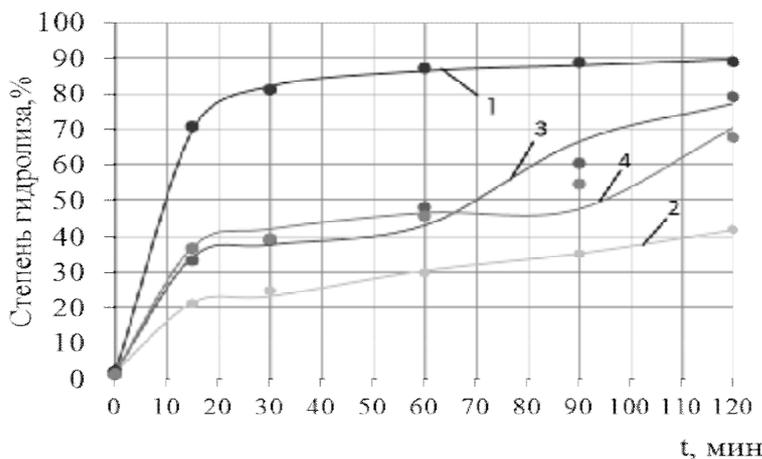


Рис. 5. Кинетика изменения содержания в растворах гидролизованной формы активного красителя Drimagene Orange CL при температуре 60°C:

1 – раствор № 3

2 – раствор № 4

$$y = \frac{1,998 + 17,00x}{1 + 0,18x - 5,90 \cdot 10^{-5}x^2}$$

$$y = \frac{1,01 + 5,996x}{1 + 2,39 \cdot 10^{-1}x + 9,00 \cdot 10^{-4}x^2}$$

S = 1,1097; R<sup>2</sup> = 0,9998

S = 1,2981; R<sup>2</sup> = 0,9983

3 – раствор № 5

4 – раствор № 6

$$y = \frac{1,02 + 12,35x}{1 + 3,33 \cdot 10^{-1}x + 1,50 \cdot 10^{-3}x^2}$$

$$y = \frac{1,01 + 6,16 \cdot 10^{10}x}{1 + 1,79 \cdot 10^9x - 7,35 \cdot 10^6x^2}$$

S = 4,9364; R<sup>2</sup> = 0,9928

S = 4,6547; R<sup>2</sup> = 0,9917

**Выводы.**

Введение в красильный раствор исследуемых органических интенсификаторов способствует значительному снижению степени гидролиза активного красителя Drimagene Orange CL в красильных растворах, что позволяет максимально повысить эффективность процесса крашения хлопчатобумажных тканей.

**Литература**

1. Кричевский Г.Е. Физико-химические основы применения активных красителей / Кричевский Г.Е. – М.: Легкая индустрия, 1977. – 264 с.
2. Мельников Б.Н. Применение красителей / Б.Н. Мельников, П.В. Морыганов. – М.: Легкая индустрия, 1971. – 264 с.
3. Мельников Б.Н. Теория и практика интенсификации процесса крашения / Б.Н. Мельников, П.В. Морыганов. – М.: Легкая индустрия, 1969. – 272 с.
4. Маркова О.Ю. Анализ реакционной способности и устойчивости к гидролизу моно- и бифункциональных красителей / О.Ю. Маркова, Л.А. Лобанова, Н.В. Николаева // Текстильная промышленность. – 2010. – № 3. – С. 26-34.

Надійшла 22.8.2011 р.