

УДК 677.027

Л.О. НЕСТЕРОВА, Л.М. КОНДРАТЮК, Г.С. САРІБЕКОВ

Херсонський національний технічний університет

**ВПЛИВ ІНТЕНСИФІКАТОРІВ НА ТЕРМОДИНАМІЧНІ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕСУ ФАРБУВАННЯ АКТИВНИМИ БАРВНИКАМИ**

У статті розглянуто вплив інтенсифікаторів на термодинамічні характеристики процесу фарбування бавовняних текстильних матеріалів активними барвниками. Встановлено, що введення до фарбувального складу досліджуваних інтенсифікуючих агентів обумовлює підвищення спорідненості барвника до волокна

Ключові слова: фарбування, активні барвники, спорідненість

Для фарбування целюлозних текстильних матеріалів найбільш перспективним класом барвників є активні. Такі барвники характеризуються наявністю рухливих реакційноздатних атомів або груп, за рахунок яких протікає хімічна реакція з певними функціональними групами волокнистого матеріалу з утворенням ковалентного зв'язку.

Реакційноздатна група є специфічним елементом молекули активного барвника [1]. Вибір реакційної системи визначає міру активності барвника, міцність зв'язку з целюлозою, стійкість активних барвників при зберіганні, а також спосіб їх застосування.

Для оцінки здатності барвника переходити з фарбувального розчину у волокно на різних стадіях процесу фарбування використовують методи термодинаміки нерівноважних процесів. В якості основної термодинамічної характеристики процесу фарбування застосовують показник спорідненості барвника до волокна, який визначає рушійну силу процесу фарбування [1–3].

Відомо, що з метою регулювання величини спорідненості барвника до волокна, сили тяжіння забарвлених частинок до активних центрів субстрату, можна використовувати температурний чинник або змінювати природу барвника в розчині, шляхом їх сольватації молекулами текстильно-допоміжних речовин або гідрофільних органічних сполук [2].

Величина спорідненості різних активних барвників до целюлози визначається хромофорною системою і складає від 6,30 до 16,80 кДж/моль. Вплив сил спорідненості в умовах фарбування забезпечує в сотні разів більшу концентрацію барвника у волокні, чим його вміст у розчині. Таким чином, для збільшення ковалентної фіксації активних барвників необхідно підвищувати їх спорідненість до целюлози. У свою чергу здатність барвника вибірково сорбуватися волокном не повинна бути дуже високою, оскільки при цьому знижується рівнота забарвлення і ускладнюється промивання забарвленого текстильного матеріалу від гідролізованого барвника.

Тепловий ефект характеризує міцність зв'язку барвника з функціональними групами полімеру. Величина теплового ефекту процесу фарбування включає тільки теплові зміни в системі, які відповідають утворенню зв'язку між барвником і целюлозою.

Стандартна ентропія фарбування характеризує зміну впорядкованості у фарбувальній системі під час переходу одного моля барвника у волокно із зовнішньої фази розчину.

У розчині молекули та іони барвника гідратовані, але можуть вільно переміщуватися по всіх напрямках.

Частинки барвника знаходяться в стані хаотичного розподілу, в найбільш вірогідному стані. Проникаючи у волокно молекули барвника, розташовуються орієнтовано, і мають значно меншу свободу руху. Отже, зміну ентропії в процесі фарбування можна розглядати як міру ступеня орієнтації і ущільнення молекул барвника при локалізації їх у волокні в порівнянні з розчином. Важливу роль в змінах ентропій займають процеси дегідратації молекул води. В момент, коли молекули барвника адсорбуються активними групами або ділянками макромолекул волокна, оболонки гідратів, як полімеру, так і барвника руйнуються, і молекули води стають вільними, отримують таку ж рухливість, як і в зовнішньому розчині [4].

Постановка завдання

У зв'язку з цим, доцільно досліджувати властивості фарбувальної системи в динаміці протікання процесу фарбування. Мета роботи полягала в дослідженні впливу інтенсифікаторів на термодинамічні характеристики процесу фарбування.

Об'єкти та методи дослідження

Фарбування бавовняних тканин активними барвниками різного типу здійснювали за технологіями, рекомендованими виробниками. Інтенсифікуючі агенти вводили разом з електролітом.

Колорування активними барвниками Drimarene Navy Blue - CLR і Drimarene Orange CL - 3R проводили за теплим способом при модулі $M = 30$; текстильний матеріал обробляли ($T = 40^\circ\text{C}$) фарбувальним розчином упродовж 15 хв, потім вводили електроліт. Через 35 хв, після додавання електроліту, порційно вводили лужний агент і продовжували обробку ще 50 хв при $T = 60^\circ\text{C}$. Пофарбовану тканину промивали і сушили.

Фарбування барвниками Solazol (Yellow SP - 3R, Red SP - 3B, Navy blue SP - BR) проводили за теплим способом при модулі $M = 30$; текстильний матеріал обробляли фарбувальним розчином при температурі 25°C упродовж 15 хв, потім вводили електроліт. При цьому підвищували температуру до 60°C . Через 20 хв, після введення електроліту, дозували лужний агент і продовжували обробку ще 60 хв. Після фарбування тканину промивали і сушили. Фарбування текстильного матеріалу барвниками Ostazin: Yellow V - 4G, Red V - RB, Blue V - R проводили за теплим способом при модулі $M = 30$. Текстильний матеріал обробляли фарбувальним розчином при температурі 25°C упродовж 10 хв, потім вводили електроліт. Через 10 хв, після додавання електроліту, порційно вводили лужний агент і продовжували обробку ще 100 хв при $T = 60^\circ\text{C}$. По закінченню фарбування тканину промивали і сушили.

Для визначення величини термодинамічної спорідненості водорозчинного активного барвника до целюлозного волокна зразки бавовняної тканини масою 1 г просочували розчином хлориду натрію (30 г/л), віджимали і витримували в розчині барвника при 25°C і 40°C упродовж 6 діб. Після віджимання забарвленого зразка проводили екстракцію сорбованого барвника п'ятикратним кип'ятінням в дистильованій воді. По калібрувальним графікам визначали концентрацію барвника в екстракті. Залишкову кількість барвника на волокні (не видалену при кип'ятінні) розраховували за допомогою колориметрування зразків до і після екстракції. Визначення спорідненості барвника до волокна в роботі здійснювали також експрес методом (методом краплинної хроматографії). На бавовняний текстильний матеріал наносили розчини барвників Drimarene Navy Blue - CLR і Drimarene Orange CL - 3R концентрацією 10 г/л об'ємом 0,1 мл. В центр кольорової плями, що утворилася, по краплях наносили дистильовану воду до тих пір, поки пляма барвника не припиняла зростати. Величину спорідненості

барвника до целюлозного волокна розраховували по діаметру кольорової плями. Вимірювали діаметр плями по утку (d_y) і по основі (d_o), і підсумовували дані (Σd). Розрахунковим шляхом визначали спорідненість барвника до волокна [5].

Результати та їх обговорення

Результати досліджень впливу інтенсифікаторів на спорідненість активних барвників представлені в табл. 1.

Таблиця 1. Спорідненість активних барвників

- $\Delta\mu^\circ$, кДж/моль	Активний барвник					
	Solazol Yellow SP - 3R	Solazol Red SP - 3B	Solazol Navy SP-BR	Ostazin Yellow V-4G	Ostazin Red V-RB	Ostazin Blue V-R
T=25°C	12,4	8	7,4	6,4	9,9	10,3
T=40°C	10,5	6,4	6,9	4,8	6,2	9,8

Аналіз отриманих даних показує, що із підвищенням температури від 25°C до 40°C спорідненість досліджуваних активних барвників зменшується, що відповідає теоретичним уявленням про вплив високих температур на величину спорідненості [4].

Результати досліджень впливу інтенсифікаторів на спорідненість активних барвників Drimarene Navy Blue - CLR і Drimarene Orange CL - 3R представлені в табл. 2.

Таблиця 2. Вплив інтенсифікаторів на спорідненість активних барвників

Барвник	Інтенсифікатор	Концентрація інтенсифікатора, г/л	- $\Delta\mu^\circ$, кДж/моль T=25°C	- $\Delta\mu^\circ$, кДж/моль T=40°C
Drimarene Orange CL – 3R	—	-	13,31	13,22
	C1	2	15,66	14,49
	C2	5	15,03	14,18
	C3	3	15,35	13,86
	C4	3	15,19	14,65
	K1	1	13,87	13,54
	K2	0,25	13,94	13,38
	K6	3	13,94	13,38
	A1	0,25	15,97	14,33
	A2	2	14,41	13,54
	П1	3	13,98	13,38
	П2	3	15,82	13,54
Drimarene Navy Blue – CLR	—	-	5,45	5,30
	C1	2	5,48	5,33
	C2	5	5,48	5,33
	C3	3	5,48	5,33
	C4	3	5,51	5,36
	K1	1	6,32	5,33
	K2	0,25	5,57	5,39
	K6	3	5,66	5,36
	A1	0,25	5,57	5,42
	A2	2	5,60	5,42
	П1	3	5,69	5,33
	П2	3	5,63	5,36

Аналіз отриманих даних показує, що введення інтенсифікаторів сприяє збільшенню спорідненості досліджуваних активних барвників.

Введення до складу фарбувального розчину спиртів підвищує спорідненість активних барвників Drimarene на 0,5-2,5 кДж/моль при 20°C і на 0,1-1,3 кДж/моль при 40°C. Органічні кислоти сприяють зростанню величини спорідненості на 0,6-0,9 кДж/моль при температурі 20°C, але при підвищенні температури в порівнянні зі стандартною технологією спорідненість активного барвника зростає на 0,1-0,3 кДж/моль.

Аналогічне зростання спостерігається при введенні у фарбувальний розчин поверхнево-активних речовин. Встановлено, що при 20°C спорідненість збільшується на 0,6-2,2 кДж/моль, а при 40°C - на 0,1-0,3 кДж/моль в порівнянні із стандартною технологією фарбування. При використанні амінів як інтенсифікуючих агентів підвищується спорідненість барвника до волокна на 1,5-2,5 кДж/моль.

Таким чином, застосування інтенсифікаторів процесу фарбування в складі фарбувального розчину дозволяє набувати високих значень розподілу барвника між зовнішнім середовищем і волокном, при досягненні значної ефективності використання активних барвників.

При низьких температурах значно впливає на спорідненість ентальпійна складова, яка визначає зміну тепловмісту системи. При абсолютному нулі (теоретична абстракція) спорідненість повністю визначається величиною ΔH° .

З підвищенням температури зростає вплив складової ентропії, яка при високих температурах визначає величину спорідненості барвника до волокна. Фіксації барвників мають велике значення, і спорідненість визначається їх співвідношенням.

Теплоту фарбування ΔH° визначали розрахунком залежності спорідненості $\Delta\mu^\circ$ від температури.

Визначення ентропійних ефектів фарбування, так само як і теплоти фарбування, виконували розрахунковим шляхом [3].

Отримані результати досліджень представлені в табл. 3.

Результати досліджень, представлені в таблиці 3, свідчать, що введення інтенсифікаторів до складу фарбувального розчину значно впливає на величину теплових ефектів залежно від хімічної будови барвника.

Встановлено, що використання карбонових кислот у складі фарбувального розчину Drimarene Orange CL-3R збільшує значення теплоти фарбування від 4,1 до 7,47 кДж/моль.

У разі Drimarene Navy Blue-CLR показник досягає максимального значення при використанні K1 і складає 20,87 кДж/моль. Збільшення ΔH у фарбувальній системі Drimarene Orange CL-3R спостерігається і у разі застосування органічних спиртів як інтенсифікуючих агентів.

Процес фарбування призводить до певної орієнтації і впорядкованості молекул (часток) барвника на волокні, зменшує ступінь свободи переміщення молекул.

Мінімальний показник ентропії характеризує підвищену впорядкованість, орієнтацію молекул барвника на волокні, а максимальні значення свідчать про хаотичне розташування часток барвника в розчині [5].

Таблиця 3. Вплив інтенсифікаторів на термодинамічні характеристики активних барвників

Барвник	Інтенсифікатор	Концентрація інтенсифікатора, г/л	-ΔH°, кДж/моль	ΔS°, Дж/моль·К	ΔS°, Дж/моль·К
				T = 25°C	T = 40°C
Yellow SP - 3R	—	—	50,75	212,03	128,61
Red SP - 3B	—	—	40,63	163,32	109,36
Navy blue SP-BR	—	—	12,92	19,03	17,64
Yellow V-4G	—	—	38,33	150,14	107,14
Red V-RB	—	—	83,95	315,03	248,41
Blue V-R	—	—	20,30	102,68	33,53
Drimarene Navy Blue – CLR	—	—	7,58	44,45	41,14
	C1	2	7,63	44,72	41,40
	C2	5	7,63	44,72	41,40
	C3	3	7,63	44,72	41,40
	C4	3	7,68	45,00	41,65
	A1	0,25	7,78	45,56	42,17
	A2	2	8,26	47,28	43,68
	K1	1	20,87	92,80	83,69
	K2	0,25	8,20	47,00	43,42
	K6	3	10,05	53,60	49,22
Drimarene Orange CL – 3R	П1	3	10,94	56,76	51,99
	П2	3	9,57	51,88	47,70
	—	—	14,63	95,35	88,97
	C1	2	32,72	165,12	150,85
	C2	5	27,58	145,45	133,42
	C3	3	37,15	179,18	162,97
	C4	3	23,04	130,46	120,41
	A1	0,25	39,95	190,88	173,45
	A2	2	27,12	141,71	129,89
	K1	1	18,73	111,25	103,08
K2	0,25	22,10	122,90	113,34	
K6	3	24,14	124,78	116,56	
П1	3	22,78	125,46	115,53	
П2	3	49,17	221,80	200,35	

Введення інтенсифікуючого агента K1 у фарбувальну систему активного барвника Drimarene Navy Blue-CLR, сприяє підвищенню показнику ентропії в 2 рази. Інтенсифікатор П2, введений у фарбувальний розчин Drimarene Orange CL-3R, збільшує величину ентропії з 95,35 до 221,80 Дж/моль·К при 25 °С, а при 40 °С з 88,97 до 200,35 Дж/моль·К.

Висновки

Використання досліджуваних інтенсифікуючих агентів у фарбувальних розчинах забезпечує збільшення спорідненості активних барвників до волокна ($\Delta\mu^\circ$), підвищення взаємодії з полімером (ΔH) і утворення з целюлозою більш впорядкованого комплексу (ΔS).

Список використаної літератури:

1. Лабораторный практикум по применению красителей // Под ред. Б.Н. Мельникова. – М.: Легкая индустрия, 1972.– 246 с.
2. Технологические расчеты в химической технологии волокнистых материалов / Под ред. Л.И. Беленького. – М.: Высшая школа, 1985.– 240 с.
3. Лабораторный практикум по химической технологии волокнистых материалов. Учеб. пособие для студентов вузов текстильной промышленности / М. В. Корчагин, Н. М. Соколова, И. А. Шиканова и др. – М.: «Легкая индустрия», 1976. – 352 с.
4. Мельников Б.Н., Блиничева И.Б. Теоретические основы технологии крашения волокнистых материалов.– М.: Легкая индустрия, с.1978.– 304.
5. Челая Н.Е., Сафонов В.В. Сродство красителей к волокну как оценка эффективности крашения // Текстильная промышленность, 2004, №6, с.30 – 31.

Стаття надійшла до редакції 26.03.2012

Влияние интенсификаторов на термодинамические характеристики процесса крашения активными красителями

Нестерова Л.А., Кондратюк Л.Н., Сарибеков Г.С.

Херсонский национальный технический университет

В статье рассмотрено влияние интенсификаторов на термодинамические характеристики процесса крашения хлопчатобумажного текстильного материала активными красителями. Установлено, что введение в красильный состав исследуемых интенсифицирующих агентов способствует повышению сродства красителя к волокну.

Ключевые слова: крашение, активные красители, сродство.

Influence of intensifying agents on the thermodynamics descriptions of the process of dyeing reactive dyes

Nesterova L.A., Kondratuk L.N., Saribecov G.S.

Kherson National Technical University

In the article influence of the intensifying agents on the thermodynamics descriptions of the process of a dyeing of cotton textile material by reactive dyes is considered. It is set that introduction to a dyeing composition of the investigated intensifying agents assists the increase of affinity of dye to the fibre.

Keywords: dyeing, reactive dyes, affinity.