

Херсонський національний технічний університет
**ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ХІМІЧНОЇ БУДОВИ КИСЛОТНИХ
БАРВНИКІВ НА СВІТЛОСТІЙКІСТЬ ЗАБАРВЛЕНЬ**

Мета. Мета роботи полягає у визначенні залежності світлостійкості забарвлень, отриманих на вовняній тканині кислотними барвниками, від їх хімічної структури, а саме хімічного класу і будови хромофора та кількості сульфогруп.

Методика. Досліджування здійснювалось з використанням семи кислотних барвників з різною будовою хромофора та кількістю сульфогруп у молекулі. Фарбуванню підлягала чистововняна тканина, яка була попередньо підготовлена способом пероксидного відбілювання. Фарбування вовняного текстильного матеріалу здійснювалось способом, що визначався вирівнюючою властивістю кожного барвника. Інсоляцію пофарбованих зразків здійснювали на приладі з ртутно-вольфрамовою лампою. Світлостійкість зразків оцінювали за стандартом BS 1006 UK/TN шляхом визначення колірних відмінностей за допомогою колориметра.

Результат. У роботі наведені результати дослідження залежності світлостійкості отриманих на вовняній тканині забарвлень від хімічної структури кислотних барвників. Встановлена хімічна будова хромофору та необхідна кількість сульфогруп у молекулі кислотного барвника для забезпечення світлостійких забарвлень на вовняній тканині. Доведено, що з погляду хімічної будови для кислотних барвників вирішальним є кількість сульфогруп. Також визначено, що азобарвники, які мають оксігрупу в орто-положенні до азогрупи, утворюють стійкі до дії світла забарвлення.

Наукова новизна. Досліджено вплив хімічної будови молекул кислотних барвників – хімічний клас хромофору та кількість сульфогруп – на світлостійкість отриманих на вовняній тканині забарвлень.

Практична значимість. Визначено хімічну будову кислотних барвників, що забезпечують отримання забарвлень з високими показниками стійкості до дії світла.

Ключові слова: кислотні барвники, фарбування, світлостійкість, колірні відмінності, хромофор, сульфогрупи.

Вступ. Вовняні та бавовняні текстильні вироби здавна і до цього часу користуються надзвичайним попитом у споживачів завдяки унікальним властивостям, якими вони володіють. Так вовна має властивість утримувати температуру та завдяки здатності до звалювання може бути використана для виготовлення широкого асортименту текстильних матеріалів та виробів. Бавовняні текстильні матеріали є гігроскопічними, повітропроникними. Загалом одяг із натуральних волокон характеризується гігієнічністю.

Здатність тканини зберегти свій первісний колір є однією з найважливіших властивостей текстильного матеріалу. Стійкість кольору або збереження кольору тканин залежить від ряду чинників, як під час виготовлення текстильного матеріалу, так і під час експлуатації готових виробів. Відомо, що в процесі експлуатації під впливом різноманітних фізико-хімічних факторів, відбувається зношування текстильних матеріалів. Оскільки географічно Україна розташована так, що кількість сонячних днів складає 270-320 на рік, дія світла є одним із вагомих факторів, що впливають на зовнішній вигляд одягу незалежно від сезону [1].

Процес формування високоякісного забарвлення текстильних матеріалів відбувається комплексно протягом всього циклу опорядження, тому систематичне дослідження впливу факторів основних процесів підготовки, фарбування та заключної обробки на створення

забарвлення текстильних матеріалів із натуральних волокон, стійких до фізико-хімічних дій, зокрема до дії світла, є актуальним.

Постановка завдання. Одним з факторів, що впливає на світлостійкість забарвлення на текстильних матеріалах є хімічна будова барвників, тому метою дослідження є встановлення залежності світлостійкості забарвлення вовняної тканини від хімічної будови молекул кислотних барвників, а саме від типу хромофору та кількості сульфогрупи у молекулі.

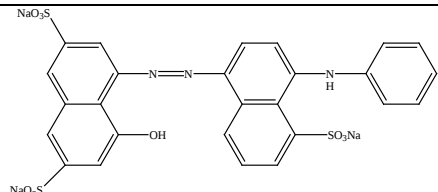
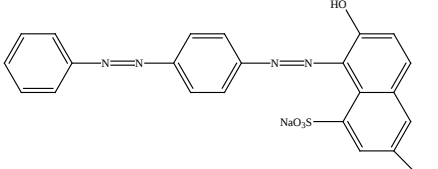
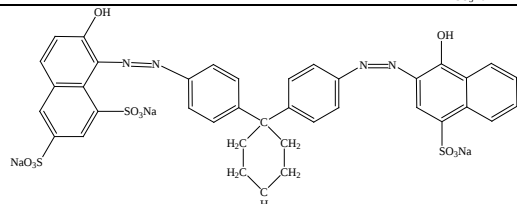
Матеріали та методи дослідження. У роботі використані кислотні барвники, характеристика яких наведена у табл. 1 [2].

Таблиця 1

Характеристика кислотних барвників

№	Назва, спосіб фарбування	Хімічна будова	Клас та група за хімічною будовою	Кількість сульфогруп
1	2	3	4	5
1	яскраво-синій II спосіб		арилметановий, триаміотриарил- метановий	2
2	яскраво-синій антрахіно- новий II спосіб		антрахіновий, аміноантрахі- новий	2
3	оранжевий I спосіб		моноазобравник, група бензолазо- нафталіну	1
4	червоний 2С I спосіб		моноазобравник, група азонафталіну	2

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5
5	синій 2К II спосіб		моноазобарвник, група азонафталіну	3
6	червоний 2Ж I спосіб		дисазобарвники (спряжені азогрупи), група азобензолазо- нафталіну	3
7	алий 2Ж II спосіб		дисазобарвник (роз'єднані азогрупи), група дифенілцикло- гексану	3

Дослідженню підлягала чистововняна тканина з поверхневою щільністю 150 г/см², що була підготовлена шляхом пероксидного відбілювання [3]. Вона була пофарбована кислотними барвниками за способами, вказаними у табл. 1 [3, 4]. Способи фарбування залежать від вирівнюючої властивості барвника.

Модуль ванни при фарбуванні складав М=50, маса зразка – 2 г, об'єм фарбувальної – ванни 100 мл. Склад фарбувальної ванни (у % від маси тканини): барвник – 1%, сульфат натрію – 10, оцтова кислота (30%-ова) – 4 (спосіб I) або сульфат амонію – 4 (спосіб II).

У загальний об'єм води вводили сульфат натрію та кислотний агент (оцтову кислоту або сульфат амонію), нагрівали до 40°C та поміщали у розчин зразки вовни. Обробку проводили протягом 10 хв. Потім зразки виймали, додавали у розчин барвник та знову занурювали тканину. Нагрівали фарбувальну ванну до кипіння протягом 30 хв. і фарбували при кипінні 45 хв. Забарвлені зразки промивали холодною водою та висушували [3, 4].

Світлостійкість зразків оцінювали за стандартом BS 1006 UK/TN після інсоляції на приладі з ртутно-вольфрамовою лампою RF 1201 BS («REFOND») та визначення кольорних відмінностей на колориметрі PCE-TCR 200.

Результати дослідження. Кислотні барвники є натрієвими солями складних органічних сульфокислот. Вони розчинні у воді та мають загальну формулу Бар(SO₃Na)_n, де Бар – хромофорна частина барвника, яка визначає його колір; SO₃Na – сульфогрупи, що надають розчинність барвнику, їх кількість варіюється від 1 до 4.

Взаємодія кислотних барвників з вовною здійснюється рахунок іонних зв'язків аніонів барвників з протонованими у кислому середовищі аміногрупами волокна [5]:



Крім іонного зв'язку кислотні барвники утримуються на вовні за допомогою водневих зв'язків та сил Ван-дер-Ваальса, які є енергетично слабшими за іонні [5].

Загалом фотодекструкція будь-яких барвників відбувається за наступним механізмом [6, 7]:

I СТАДІЯ: $\text{Бар} + h\nu \rightarrow \text{Бар}^*$;

II СТАДІЯ: $\text{Бар}^* + x \rightarrow \text{продукти фтодеструкції}$,

де Бар – барвник;

Бар* – барвник у фотозбудженому стані;

x – активні частинки (кисень, вода, пероксиди, радикали тощо);

h – постійна Планка;

ν – частота коливань світла.

На першій стадії відбувається фізичний процес шляхом вибіркової адсорбції певної частини спектру барвником, у результаті чого частина його молекул переходить у збуджений стан, що характеризується підвищеною реакційною здатністю молекули протягом певного часу. Друга стадія – хімічний процес окислення, представляє собою реакцію збуджених молекул барвника з активними речовинами (кисень, вода, пероксиди, радикали тощо), у результаті чого утворюються продукти фотодекструкції [8-10].

Відомо [7], що властивості барвників, їх хімічна будова, фізичний стан та концентрація на волокні є основним з факторів, від яких залежить світлостійкість забарвлень на текстильних матеріалах. Хімічна будова барвників визначає дві найважливіші їх характеристики: спектральні (поглинаюча здатність) та реакційна здатність у збудженому і основному станах.

Структурно молекулу барвника можна поділити на дві частини: основний скелет (хромофор) – триарилметанова, антрахінонова, азо- та дисазогрупи і групи-замісники (ауксохроми) – сульфо-, оксі- та аміногрупи. Саме хімічна будова хромофора характеризує поглинаючу здатність молекул барвників та визначає їх колір [2]. Відповідно до схеми реакції кислотних барвників з вовняним волокном взаємодія між ними відбувається за рахунок іонних зв'язків між сульфогрупами барвників та аміногрупами волокна. Тому у роботі було досліджено вплив саме цих характеристик хімічної будови – хімічної будови хромофора та кількості сульфогруп – на світлостійкість отриманих забарвлень. Отримані результати наведені на рис. 1, 2.

Відповідно до механізму фарбування кислотними барвниками, світлостійкість кислотних барвників на вовняній тканині зростає зі збільшенням числа сульфогруп у молекулі барвника.

Як і звичайному окисленню, фотоокисленню легше піддаються менш стійкі з хімічного погляду сполуки. Тому більш світлостійкими є барвники, які не мають в молекулі рухливих атомів та нестійких зв'язків. У органічних барвниках до числа рухливих атомів, тобто тих, що легко заміщуються і відщеплюються, відносять атоми водню, аміно- та оксигруп, а до числа нестійких зв'язків – зв'язки з порушеною ароматичністю (хіноїдні ядра) [7, 10]. Шляхом підвищення стійкості барвників до дії світла є зменшення рухливості атомів, що досягається ацилуванням, алкілуванням арилуванням аміно- та оксигруп, або заміщенням атомів водню у цих групах атомами металів при комплексоутворенні. Запобігання утворення хіноїдних структур шляхом азогідразонної таутомерії є ще одним з шляхів підвищення стійкості до дії світла азобарвників.

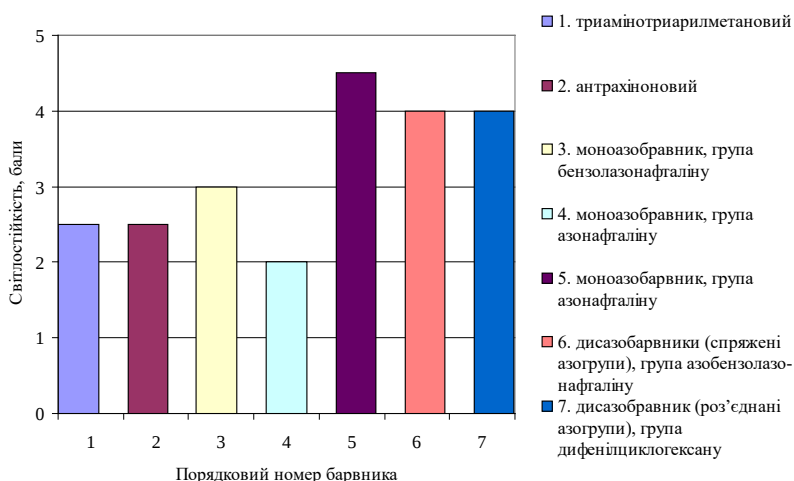


Рис. 1. Вплив хімічного класу хромофора кислотних барвників на їх світлостійкість

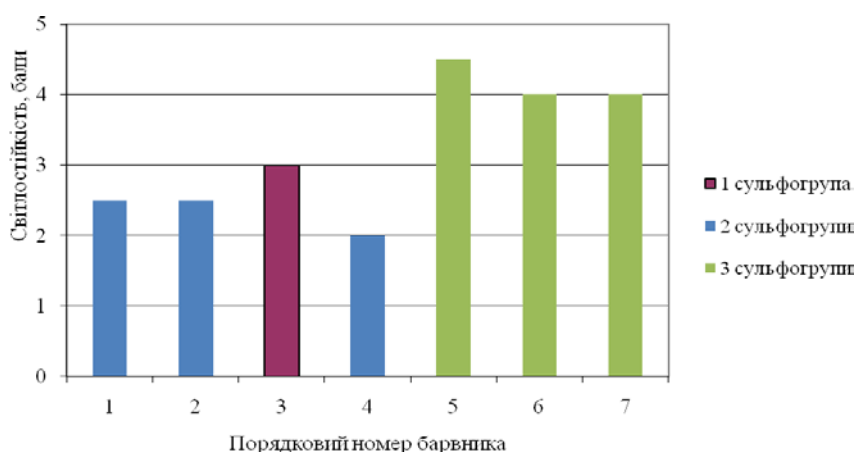
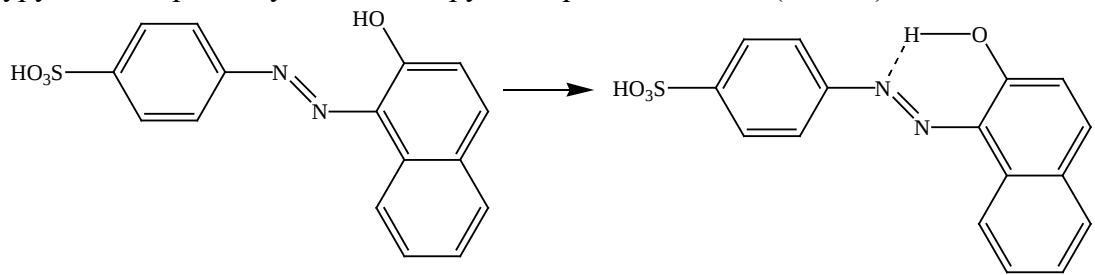


Рис. 2. Вплив кількості сульфогруп у молекулах кислотних барвників на їх світлостійкість

Щодо хімічної будови кислотних барвників, то найвищі показники стійкості до дії світла серед досліджуваних демонструють кислотні дисазобарвники червоний 2Ж і алий 2Ж (№6 і №7) та азобарвник групи азонфталіну з трьома сульфогрупами синій 2К (№5).

Однак забарвлення кислотним азобарвником групи бензолазонафталіну з однією сульфогрупою оранжевий (№3) теж має порівняно високу світлостійкість. Це пояснюється тим, що у молекулі кислотного оранжевого водневий зв'язок закріплює рухливий атом водню та перешкоджає тауамерному перетворенню в хімічно нестійку хінонгідразонну структуру завдяки розташуванню оксигрупи в орто-положенні (табл. 1):



Таким чином, не дивлячись на те, що у молекулі кислотного оранжевого присутня тільки одна сульфогрупа та, крім цього, оксігрупа, що належить до рухливих груп, світлостійкість забарвлення цим барвником є порівняно високою через закріплення стійкої азоформи барвника. Подібна поведінка характерна також для кислотних дисазобарвників червоного 2Ж і алого 2Ж (№6 і №7), які теж мають у своїх молекулах оксігрупу у пароположенні до азогрупи (табл. 1) та демонструють високі показники світлостійкості забарвлень.

Висновки. Доведено, що при формуванні світлостійких забарвлень для досліджуваних кислотних барвників вирішальним фактором з погляду їх хімічної будови є кількість сульфогруп. Визначено, що умовою отримання забарвлень з високою світлостійкістю є наявність у молекулі кислотного барвника двох та більше сульфогруп, оскільки взаємодія барвників з вовняним волокном відбувається за участі даних груп шляхом утворення іонного зв'язку.

Крім цього встановлено, що азобарвники, які мають оксігрупу в орто-положенні до азогрупи і здатні утворювати між собою водневий зв'язок, що закріплює рухливий атом водню та перешкоджає таутамерному перетворенню в хімічно нестійку хінонгідразонну структуру. Таким чином при фарбуванні кислотними барвниками з указаною будовою молекул отримують стійкі до дії світла забарвлення.

Література

1. Український гідрометеорологічний центр. Режим доступу: https://meteo.gov.ua/ua/33345/climate/climate_stations/.
2. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. – Москва: Химия, 1984. – 592 с.
3. Лабораторный практикум по химической технологии текстильных материалов: [под ред. Г. Е. Крического]. – Москва: Росс. заоч. ин-т. текстильной и легкой промышленности, 1995. – 414 с.
4. Красители для текстильной промышленности. Колористический справочник: [под ред. А.Л. Бяльского и В.В. Карпова]. – Москва: Химия, 1971. – 312 с.
5. Кричевский Г. Е. Химическая технология текстильных материалов. В 3 т. Т. 2. Колорирование текстильных материалов. – Москва: Росс. заоч. ин-т. текстильной и легкой промышленности, 2001. – 540 с.
6. Batchelor S. N. The photofading mechanism of commercial reactive dyes on cotton / S.N.Batchelor, D. Carr, C.E.Coleman, L.Fairclough, A.Jarvis // Dyes and Pigments. – 2003. – Vol. 59, Issue 3. – P. 269-275. doi.org/10.1016/S0143-7208(03)00118-9.

References

1. *Ukrain's'kiy gidrometeorologichniy tsentr* [Ukrainian Hydrometeorological Center]. Retrieved from https://meteo.gov.ua/ua/33345/climate/climate_stations/ [in Ukraine].
2. Stepanov, B. I. (1984). *Vvedeniye v khimiyu i tekhnologiyu organicheskikh krasiteley* [Introduction to the chemistry and technology of organic dyes]. Moscow, Russia: Khimiya [in Russian].
3. *Laboratornyy praktikum po khimicheskoy tekhnologii tekstil'nykh materialov* [Laboratory Workshop on Chemical Technology of Textile Materials]. (1995). Edited by G. Ye. Kricheskiy. Moscow, Russia: Ross. zaoch. in-t. tekstil'noy i legkoy promyshlennosti [in Russian].
4. *Krasiteli dlya tekstil'noy promyshlennosti. Koloristicheskiy spravochnik* [Dyes for the textile industry. Color Guide]. (1971). Edited by A.L. Byal'sksy, V. V. Karpov. Moscow, Russia: Khimiya [in Russian].
5. Kricheskiy, G. Ye. (2001). *Khimicheskaya tekhnologiya tekstil'nykh materialov. T. 2. Kolorirovaniye tekstil'nykh materialov* [Chemical technology of textile materials. V. 2. Coloring of textile materials]. (Vols. 1–3; Vol. 2). Moscow, Russia: Ross. zaoch. in-t. tekstil'noj i legkoj promyshlennosti [in Russian].
6. Batchelor S. N. The photofading mechanism of commercial reactive dyes on cotton / S.N.Batchelor, D.

7. Кричевский Г. Е. Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов. – Москва: Химия, 1986. – 248 с.
8. Oakes. J. Photofading of textile dyes / J. Oakes. // Coloration Technology. – 2008. – Vol. 31. P. – 21-28. doi: 10.1111/j.1478-4408.2001.tb00134.x.
9. Antram R. J. Dung-stain (penstain) of wool and its effect on dyed colour and photofading / R.J. Antram, W.R. Regnault, G.A. Wickham // New Zealand Journal of Agricultural Research. – Vol. 35, Issue 3. – P. 269-276. doi: 10.1080/00288233.1992.10427504.
10. Bandara J. Fast kinetic spectroscopy, decoloration and production of H₂O₂ induced by visible light in oxygenated solutions of the azo dye Orange II / J. Bandara, J. Kiwi // New Journal of Chemistry. – 1999. – Vol. 23. – P. 717-724. doi: 10.1039/A902425E.
- Carr, C. E. Coleman, L. Fairclough, A. Jarvis // Dyes and Pigments. – 2003. – Vol. 59, Issue 3. – P. 269-275. doi.org/10.1016/S0143-7208(03)00118-9.
7. Krichevskiy, G. Ye. (1986). Fotokhimicheskiye prevrashcheniya krasiteley i svetostabilizatsiya okrashennykh materialov [Photochemical transformation of dyes and light stabilization of colored materials]. Moscow, Russia: Khimiya [in Russian].
8. Oakes. J. Photofading of textile dyes / J. Oakes. // Coloration Technology. – 2008. – Vol. 31. P. – 21-28. doi: 10.1111/j.1478-4408.2001.tb00134.x.
9. Antram R. J. Dung-stain (penstain) of wool and its effect on dyed colour and photofading / R. J. Antram, W. R. Regnault, G. A. Wickham // New Zealand Journal of Agricultural Research. – Vol. 35, Issue 3. – P. 269-276. doi: 10.1080/00288233.1992.10427504.
10. Bandara J. Fast kinetic spectroscopy, decoloration and production of H₂O₂ induced by visible light in oxygenated solutions of the azo dye Orange II / J. Bandara, J. Kiwi // New Journal of Chemistry. – 1999. – Vol. 23. – P. 717-724. doi: 10.1039/A902425E.

SEMESHKO OLGA

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8309-5273>

solgaya@gmail.com

Kherson National Technical University

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ КИСЛОТНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА СВЕТОСТОЙКОСТЬ ОКРАСОК СЕМЕШКО О. Я.

Херсонский национальный технический университет

Цель. Цель работы заключается в определении зависимости светостойкости окрасок, полученных на шерстяной ткани кислотными красителями, от их химической структуры, а именно химического класса, строения хромофора и количества сульфогрупп.

Методика. Исследование осуществлялось с использованием семи кислотных красителей с разным строением хромофора и количеством сульфогрупп в молекуле. Крашению подвергалась чистошерстяная ткань, которая была предварительно подготовлена способом перексидного отбеливания. Крашение шерстяного текстильного материала осуществлялось способом, который определялся ровняющей способностью каждого красителя. Инсоляцию окрашенных образцов осуществляли на приборе с ртутно-вольфрамовой лампой. Светостойкость образцов оценивали по стандарту BS 1006 UK/TN путем определения цветовых различий с помощью колориметра.

Результат. В работе приведены результаты исследования зависимости светостойкости полученных на шерстяной ткани окрасок от химической структуры кислотных красителей. Установлено химическое строение хромофора и необходимое количество сульфогрупп в молекуле кислотного красителя для обеспечения светостойки окрасок на шерстяной ткани. Доказано, что с точки зрения химического строения для кислотных красителей решающим является количество сульфогрупп. Также определено, что азокрасители, которые имеют оксигруппу в орто-положении к азогруппе, образуют устойчивые к действию света окраски.

Научная новизна. Исследовано влияние химического строения молекул кислотных красителей – химической структуры хромофора и количества сульфогрупп – на светостойкость полученных на шерстяной ткани окрасок.

Практическая значимость. Определено химическое строение кислотных красителей, которые обеспечивают получение окрасок с высокими показателями устойчивости к воздействию света.

Ключевые слова: кислотные красители, крашение, светостойкость, цветовые различия, хромофор, сульфогруппы.

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE CHEMICAL STRUCTURE OF ACID DYES ON THE LIGHTFASTNESS OF COLOURS SEMESHKO O. Ya.

Kherson National Technical University

Purpose. The purpose of the work is to determine the dependence of the lightfastness of colours obtained on wool fabric with acid dyes on their chemical structure, namely, the chemical class, the structure of chromophore and the number of sulfo groups.

Methodology. The study was carried out using seven acid dyes with a different structure of the chromophore and the number of sulfo groups in the molecule. All-wool fabric previously prepared by peroxide bleaching was subjected to dyeing. Dyeing of wool textile material was carried out in a method that was determined by the leveling power of each dye. The insolation of the dyed samples was carried out on a device with a mercury-tungsten lamp. The light fastness of the samples was evaluated according to BS 1006 UK/TN standard by determining color differences using a colorimeter.

Findings. The article presents the results of a study of the effect of the structure of acid dyes on the lightfastness of the colours obtained. It is established the chemical structure of chromophore and the required number of sulfo groups in the acid dye molecule to provide light resistant colors on wool fabric. It has been proven that the number of sulfo groups is decisive for acid dyes from the point of view of chemical structure. It has also been established that azo dyes that have an oxy group at ortho-position to azo group form the light-resistant colours.

Originality. The influence of the chemical structure of acid dye molecules — the chemical class of chromophore and the number of sulfo groups — on the lightfastness of the colours obtained on wool fabric has been studied.

Practical value. The chemical structure of acid dyes, providing colours with high resistance to light exposure, was determined.

Keywords. acid dyes, dyeing, lightfastness, color differences, chromophore, sulfo groups.