

ÜBER DIE THEORIE DER REAKTIVFARBSTOFFE UND IHRE VERWENDUNG ZUM FÄRBen VON ZELLULOSEFASERN

DIE REAKTIVE FÄRBUNG, HYDROLYSE DES FARBSTOFFES
UND HYDROLYSE DER BINDUNG ZWISCHEN FARBSTOFF UND ZELLULOSE

Von

Z. CSÜRÖS und J. ZOBOR-FRANKL

Lehrstuhl für Organisch-Chemische Technologie, Technische Universität Budapest

(Eingegangen am 30. November, 1965)

Zu den bedeutendsten Entdeckungen der Farbstoffchemie im letzten Jahrzehnt gehören die Reaktivfarbstoffe. Es sind dies farbige Verbindungen, die mit Hilfe bestimmter Gruppen im Laufe des Färbvorganges mit den Hydroxyl-, oder Amino- und Iminogruppen enthaltenden Polymeren, d. h. mit Zellulose-, Woll- und Polyamid-Faserstoffen kovalente chemische Bindungen bilden.

Die vor der Entdeckung der Reaktivfarbstoffe bekannten Färbverfahren beruhen auf zwei verschiedenen Prinzipien. Einerseits beruhen sie auf der Verwendung von Farbstoffen, die infolge ihrer Affinität auf die van der Waalschen Kräfte oder auf die Satzbildung zwischen den Farbstoffionen und den entsprechenden Gruppen der Faserstoffe zurückgeführt werden können. Diese Vorgänge bilden typische reversible Verteilungsvorgänge. Bei dem anderen Verfahren werden farbgebende Verbindungen durch Kupplung bzw. Kondensation irreversibel in wasserunlösliche Pigmente umgewandelt [1].

Die Forschung befaßt sich seit langem mit der Darstellung von Farbstoffen, die mit den verschiedenen Faserstoffen kovalente Bindungen bilden. RATTEE und STEPHEN gelang es, die Bedingungen zu finden, unter denen die Zellulose auf verhältnismäßig einfache Weise unter Bildung einer chemischen Bindung gefärbt werden kann. Als Ergebnis ihrer Arbeit wurden 1954 die ersten Farbstoffe vom Typ Dichlortriazin entdeckt [2].

Im Laufe der folgenden Jahre wurden zahlreiche Reaktivfarbstoffserien in den Handel gebracht, die die verschiedensten reaktiven Gruppen vom Typ Dichlortriazin, Monochlortriazin, Trichlorpyrimidin, β -Oxyäthylsulfonsäureester, β -Amino-äthylsulfonschwefelsäureester, Acrylamid, 2,3-Dichlorchinoxalin, Isocyanat usw. enthalten.

Im ersten Jahrzehnt nach dem Erscheinen der ersten Reaktivfarbstoffe wurde es klar, daß die Reaktivfarbstoffe eine neue Klasse der Farbstoffe darstellen, die heute als eine streng umgrenzte und in ihrer Bedeutung den älteren Direkt-, Küpen- und Entwicklungsfarbstoffen völlig gleichwertige Klasse betrachtet wird. Ebenso sind die besonderen Eigenheiten dieser Farb-

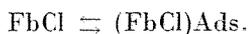
stoffklasse; ihre Vorteile und auch die Grenzen ihrer Verwendbarkeit heute völlig klargestellt.

Ein Großteil der Forscher, die sich mit den Reaktivfarbstoffen befaßten, ging auch auf die Untersuchung der Kinetik und des Mechanismus der Reaktion zwischen Reaktivfarbstoffen und Zellulose ein. Die Reaktion der Reaktivfarbstoffe mit der Zellulose bietet ein überzeugendes Beispiel dafür, daß ein tieferes Verständnis und eine gründlichere Untersuchung der textilchemischen Reaktionen erst dann möglich ist, wenn über deren physikalisch-chemische und theoretisch-organisch-chemische Grundlagen, d. h. über ihre Kinetik und ihren Mechanismus genaue Informationen vorliegen.

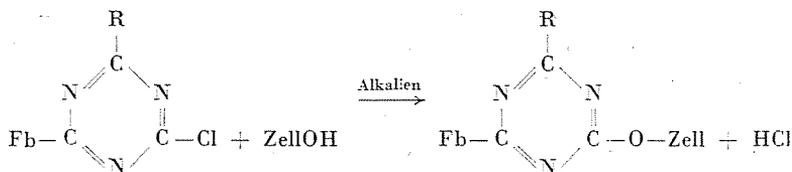
Beim Färben spielen sich neben- bzw. nacheinander mehrere Vorgänge ab. Zu Beginn verbreitet sich im neutralen Medium der Reaktivfarbstoff in der Faser und wird an der Grenzfläche zwischen Wasser und Zellulose zum Teil adsorbiert. Nach Zusatz von Alkalien tritt der adsorbierte Farbstoff mit der Zellulose in Reaktion, in Abhängigkeit von der angewendeten Temperatur und dem pH-Wert setzt jedoch auch die Reaktion der Reaktivfarbstoffe mit den Hydroxylgruppen des Wassers ein. Mit fortschreitender Zeit und unter Einwirkung der beiden genannten Faktoren beginnt unter besonderen Bedingungen auch die Hydrolyse der bereits zustande gekommenen Farbstoff-Zellulose-Bindungen [3].

Beim Färben von Zellulosefasern mit Reaktivfarbstoffen spielen sich somit infolge des pH-Wertes der Lösung und der Affinität des Farbstoffes folgende konkurrente Reaktionen neben- bzw. nacheinander ab:

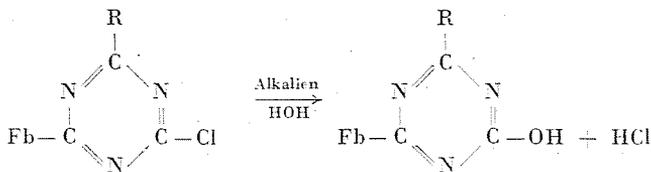
A. Adsorption des Farbstoffes:



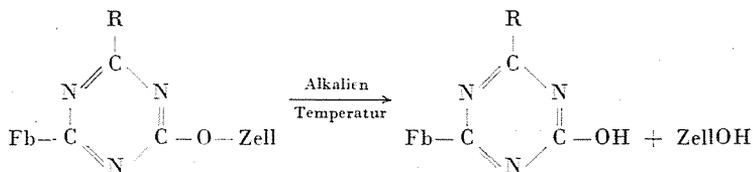
B. Färbereaktion:



C. Hydrolyse des Farbstoffes:



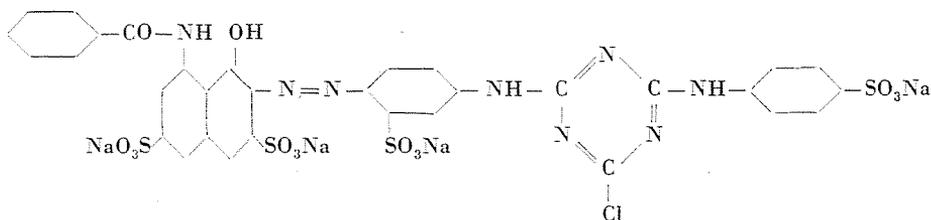
D. Hydrolyse der Farbstoff-Zellulose-Bindung:



Fb = Farbstoffgruppe

ZellOH = Zellulose

Diese Reaktionen haben wir an Reaktivfarbstoffen vom Typ Monochlortriazin (Cibacronbrillantrot 3B CIBA) studiert.



A. Färben im neutralen Medium

Bei Reaktivfarbstoffen können zwei Teile des Färbeprozesses unterschieden werden: im neutralen Medium findet ein dem Direktfärben ähnlicher Vorgang statt, dem im alkalischen Medium die Reaktion des Farbstoffes mit dem Faserstoff folgt.

Die reaktiven Farbstoffe haben ähnlich wie die Direktfarbstoffe eine gewisse Affinität zur Zellulose. Zum Färben ist es erforderlich, daß die Farbstoffe entsprechend nahe an die Zellulose herangelangen. Dies wird durch die abstoßende Wirkung der Farbstoffanionen, die durch die elektrolytische Dissoziation der sulfonsäuren Salze des Farbstoffes entstehen, ferner durch die negativ geladene Zellulose gehindert.

Das Aufziehen des Farbstoffes muß fast immer durch Zusatz von Elektrolyten befördert werden.

Die Elektrolyte haben folgende Wirkung [5]:

a) Sie verstärken die Aktivität des Farbstoffes in der Lösung, da die Na^+ -Ionen des Salzes das chemische Potential des als Natriumsalz vorhandenen Farbstoffes erhöhen.

b) Sie verdichten die negative elektrische Ladung, die »Belegung« der Grenzfläche der Faser, so daß der Farbstoff näher an die Faser herangelangen kann.

c) Die in der Faser befindlichen Farbstoffanionen halten eine entsprechende Zahl von Na^+ -Ionen in ihrer Nähe fest, die keine Affinität zur Zellulose haben. Die beweglichen Na^+ -Ionen trachten, in die an Ionen ärmere Lösung zurückzugelangen, wobei natürlich infolge des Gesetzes der Elektroneutralität auch Anionen des Farbstoffes mitgeführt werden. Wenn die Elektrolyt-Konzentration der Lösung — durch Zusatz von Natriumchlorid — erhöht wird, erhält man eine gleichmäßigere Verteilung der Na^+ -Ionen, so daß es zu keiner Zurückwanderung der Na^+ -Ionen von der Faser in die Lösung kommt.

Zur Ermittlung des Zusammenhanges zwischen der Elektrolyt-Konzentration und dem Ausziehen des Farbstoffes haben wir Versuche durchgeführt. Aus Literaturangaben [6] ist bekannt, daß der Farbstoff Cibacronbrillantrot 3B in Gegenwart von Elektrolyten Baumwolle in neutralem Medium nur geringfügig färbt, weshalb zum Färben von Baumwolle der Zusatz einer verhältnismäßig hohen Salzmenge — etwa 40 — 100 g/l-erforderlich ist.

Das Fortschreiten des Färbens wurde durch Kolorimetrieren von Proben verfolgt, die wir der Flotte entnahmen. Im neutralen Medium ist die Möglichkeit einer chemischen Reaktion ausgeschlossen, die Herabsetzung der Farbstoffkonzentration in der Lösung gibt mithin Aufschluß über die Menge des adsorptiv gebundenen Farbstoffes. Mit zunehmender Elektrolytmenge wächst die Menge des an der Zellulose adsorbierten Farbstoffes erheblich an. Eine übermäßige Erhöhung der Salzkonzentration ist unzweckmäßig, da sich unter der Einwirkung von hohen Elektrolytkonzentrationen Farbstoffaggregate bilden, wobei die Affinität abnimmt.

Der Zusatz von Elektrolyten beeinflusst auch das Gleichgewicht der Flotte und verschiebt es sehr wesentlich aus der Lösung nach der Faser hin. Das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich in ungefähr 20 Minuten ein.

Aus den Versuchsergebnissen erhellt sich, daß die Änderung der Temperatur das Färben mit Cibacronbrillantrot 3B in neutralem Medium nur unwesentlich beeinflusst, daß vielmehr die Erhöhung der Temperatur lediglich das Zustandekommen des Gleichgewichts beschleunigt.

B. Die Färbereaktion

Die Bedingung für das Zustandekommen der Reaktion zwischen Reaktivfarbstoff und Zellulose bildet die Sicherung des alkalischen Mediums. Eine kovalente Bindung zwischen Reaktivfarbstoff und Zellulose kommt allein im alkalischen Medium zustande. Der p_H -Wert und die Temperatur der Flotte bestimmt die Reaktionsfähigkeit der reaktiven Gruppe. Die Aufziehggeschwindigkeit der Dichlortriazin-Farbstoffe ist auch bei Raumtemperatur und im schwach alkalischen Medium ausreichend, die Erhöhung der Temperatur und des p_H -Wertes verzögert die Aufnahme des Farbstoffes. Weniger reaktiv sind

die Monochlortriazin-Farbstoffe, die beim Färben eine höhere Temperatur (70–80° C) und eine stärker alkalische Flotte ($p_H = 11$) erfordern. Bei der Fixierung des Farbstoffes findet auch eine Adsorption statt, so daß am Ende des Färbens eine erhöhte Farbstoffaufnahme beobachtet werden kann. Eine Beschleunigung der Reaktion durch die Erhöhung der Temperatur und des p_H -Wertes birgt Gefahren in sich, da die Hydrolyse des Farbstoffes und auch die der Farbstoff-Zellulose-Bindung in den Vordergrund rückt [1, 3, 7, 8].

Farbstoffaufnahme

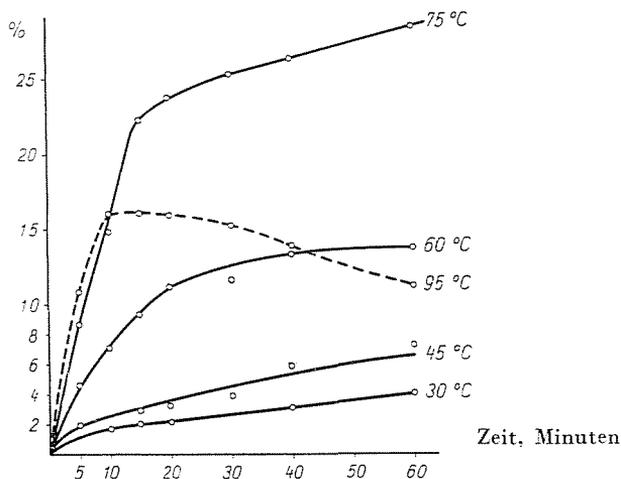


Abb. 1. Wirkung der Temperatur auf die Fixierung des Farbstoffes. (Alkali: 20 g/l Na_3PO_4)
Farbstoff: Cibacronbrillantrot 3B

Untersucht wurde auch die Wirkung unterschiedlicher Färbetemperaturen und verschiedener Alkalien auf die Aufnahme des Monochlortriazin-Farbstoffes Cibacronbrillantrot 3B, u. zw. mit dem Ziel, die optimalen Färbebedingungen zu ermitteln. Gefärbt wurde hierbei nach dem Ausziehverfahren. Die Farbstoffkonzentration betrug in jedem Fall 10% Cibacronbrillantrot 3B, die Zeitdauer des Färbens 15 + 60 Minuten; an Zusätzen wurden 50 g/l Natriumchlorid und die entsprechende Menge Alkalien verwendet; das Flottenverhältnis betrug 1 : 50. Das Fortschreiten der Färbung verfolgten wir, indem wir in bestimmten Zeitintervallen Stoffproben entnahmen und die Menge des aufgenommenen Farbstoffes bestimmten.

Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, wie sehr die reaktive Färbung durch die Temperatur beeinflusst wird. Bei einer Temperatur von 95° C und bei Verwendung von Na_3PO_4 (Abb. 1) spielt neben der Färbung auch die Hydrolyse des Farbstoffes sowie die Spaltung der chemischen Bindung zwischen Farbstoff und Zellulose eine bedeutende Rolle. Das 15 Minuten währende Färben ergab eine maximale Farbstoffaufnahme; bei Fortsetzung des Färbens

trat die Hydrolyse der Bindung in den Vordergrund. Am Ende des Färbeproganges war der Farbton um ungefähr 20% heller als beim maximalen Ausziehen. Die optimale Färbetemperatur beträgt 75° C. Bei dieser Temperatur treten die störenden Reaktionen zurück und das Material färbt sich in günstigem Ausmaß. Niedrigere Temperaturen beeinträchtigen die Reaktionsfähigkeit der Monochlortriazin-Farbstoffe so sehr, daß schon ein Absinken der Temperatur um 15° C die Farbstoffaufnahme auf etwa die Hälfte des maximalen Wertes vermindert.

Die Untersuchung der Änderung der Na_3PO_4 -Konzentration in Abhängigkeit von der Farbstoffaufnahme führte zu der Feststellung (Tabelle I), daß die

Farbstoffaufnahme

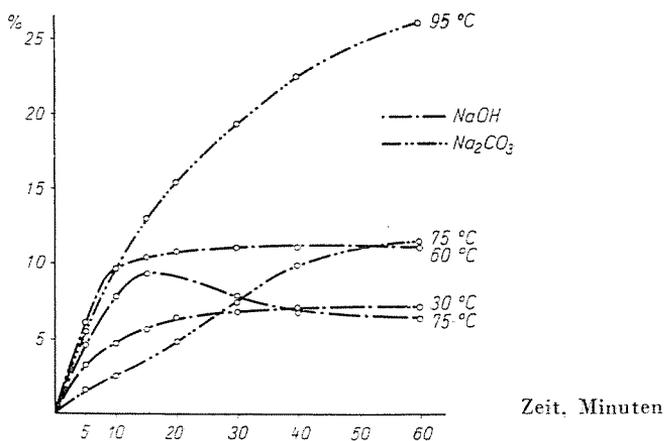


Abb. 2. Die Wirkung der Änderung von Temperatur und verwendetem Alkali auf die Farbstoffaufnahme. Farbstoff: Cibacronbrillantrot 3B

bestentsprechende Konzentration unter den gegebenen Färbbedingungen 10 g/l Na_3PO_4 ($p_{\text{H}} = 12,36$) beträgt. Die Musterkarten der CIBA empfehlen 20 g/l Na_3PO_4 [9]. Zwischen den beiden Werten besteht ein gewisser Widerspruch, doch ist dieser Widerspruch nur scheinbar, weil unter technischen Bedingungen nach dem Ausziehverfahren mit einem Flottenverhältnis von 1 : 20 gefärbt wird, was den Bedarf an Alkalien wesentlich beeinflusst.

Bei Verwendung von Kaliumkarbonat haben die Temperaturänderungen die gleiche Wirkung wie sie bei Verwendung von Na_3PO_4 beobachtet werden kann. Da jedoch K_2CO_3 ein schwächeres Alkali ist (bei einer Konzentration von 20 g/l K_2CO_3 beträgt der p_{H} -Wert der Flotte 11,73), ist die Farbstoffaufnahme geringer (Tabelle II).

Wird bei 75° C mit NaOH gefärbt, welches ein stärker alkalisches Medium ergibt, durchläuft die Farbstoffaufnahme in Abhängigkeit von der Zeit ein Maximum (Abb. 2).

Tabelle I

Wirkung der Na_3PO_4 -Konzentration auf die Farbstoffaufnahme
 Farbstoff: Cibacronbrillantrot 3B. Temperatur: 75° C

Na_3PO_4 g/l	pH	Zeit Minuten	$\beta \cdot 10^{-3}$ 510 nm l/mg · cm	Gefärbte Probe g	Farbstoff- aufnahme, mg/g
20	12,53	5	34,8480	0,5106	8,75
		10	61,1780	0,5264	14,90
		15	82,1180	0,4700	22,40
		20	89,3140	0,4791	23,90
		30	99,9060	0,5023	25,50
		40	95,6800	0,4629	26,50
		60	103,4360	0,4526	29,30
10	12,36	5	31,1680	0,4909	8,14
		10	35,9840	0,4523	10,20
		15	59,8180	0,5478	14,00
		20	96,2080	0,5398	22,85
		30	108,1840	0,4670	29,70
		40	127,4020	0,4804	34,00
		60	133,9680	0,4771	36,00
5	12,21	5	17,9760	0,4475	5,15
		10	34,0560	0,4323	10,10
		15	51,3220	0,4470	14,72
		20	60,9380	0,4414	17,70
		30	78,4580	0,4332	23,22
		40	83,5300	0,4313	24,83
		60	93,2780	0,4755	25,15
3	11,89	5	13,1448	0,4494	3,75
		10	37,9940	0,4842	10,06
		20	52,6540	0,4450	15,17
		30	67,9940	0,4795	18,18
		40	77,9700	0,5121	19,52
		60	74,1600	0,4735	20,08

β = Extinktionskoeffizient. Extinktion der Vergleichslösung: $E = 0,39$, Konzentration: $c = 0,05$ g/l.

Tabelle II

Wirkung der Änderung der Temperatur auf die Farbstoffaufnahme bei Verwendung von K_2CO_3 Farbstoff: Cibacronbrillantrot 3B Alkali 20g/l K_2CO_3

Temperatur °C	Zeit Minuten	$\beta \cdot 10^{-3}$ 510 nm l/mg · cm	Gefärbte Probe g	Farbstoff- aufnahme mg/g
95	5	35,2840	0,4435	10,20
	10	52,8360	0,4516	15,00
	15	65,0780	0,4510	18,50
	20	72,4500	0,4485	20,71
	30	90,1360	0,4795	24,10
	40	105,7700	0,5121	26,48
	60	96,9420	0,4482	27,73
75	5	43,2800	0,4552	12,19
	10	52,1380	0,4655	14,36
	15	69,5420	0,4328	20,60
	20	92,5920	0,5150	23,05
	30	90,3580	0,4534	25,55
	40	105,2420	0,4721	28,58
	60	109,5820	0,4652	30,20
60	5	8,9780	0,4919	2,34
	10	11,9790	0,5171	2,97
	15	21,1240	0,4440	6,10
	20	31,9920	0,5404	7,59
	30	36,1680	0,4637	10,00
	40	44,1800	0,4947	11,45
	60	55,6060	0,5505	12,95
45	5	6,6822	0,4305	1,99
	10	6,7840	0,4415	1,97
	20	12,7890	0,4658	3,52
	30	14,5324	0,4415	4,22
	40	18,5828	0,4727	5,04
	60	17,9552	0,4327	5,32
30	5	2,2434	0,4425	0,65
	10	5,3914	0,4139	1,67
	15	6,8904	0,4724	1,87
	20	6,9420	0,4450	2,00
	30	7,7310	0,4610	2,15
	40	8,0472	0,4447	2,32
	60	8,7102	0,4558	2,45

β = Extinktionskoeffizient. Extinktion der Vergleichslösung: $E = 0,39$. Konzentration: $c = 0,05$ g/l.

Wesentlich beeinflussen das Ausziehen des Farbstoffes die unter der Einwirkung des stärker alkalischen Mediums erhöhte Inaktivierung des Farbstoffes und die Hydrolyse der Bindung zwischen Farbstoff und Zellulose. Zwar durchläuft die Kurve der Farbstoffaufnahme bei sinkender Temperatur kein Maximum, dennoch üben die beiden genannten Faktoren noch immer eine erhebliche Wirkung aus. Zweckmäßig wird man NaOH selbst bei niedrigeren Temperaturen nicht verwenden, da es die Farbstoffaufnahme ungünstig beeinflusst.

Bei Verwendung von Soda ist die Lage umgekehrt. 75° C stellt nicht die geeignete Temperatur dar. Da die Soda schwächer alkalisch ist, kann die maximale Farbstoffaufnahme nur bei höherer Temperatur erreicht werden. Auch bei dieser ist keine Hydrolyse zu befürchten.

C. Hydrolyse des Farbstoffes

Die Haltbarkeit von Lösungen der Reaktivfarbstoffe ist in neutralem Medium der der Direktfarbstoffe ähnlich. Bei Temperaturen von weniger als 30° C sind die Lösungen — auch in Gegenwart von schwachen Alkalien (NaHCO₃) — mehrere Stunden hindurch haltbar.

Im alkalischen Medium und bei höheren Temperaturen treten die Reaktivfarbstoffe mit den Hydroxylionen der Lösung in Reaktion, wodurch ihre Chloratome gegen Hydroxylgruppen ausgetauscht werden, wobei die Reaktivfarbstoffe ihre Reaktionsfähigkeit verlieren, so daß sie mit der Zellulose keine chemische Bindung mehr eingehen können.

Wir haben auch die Wirkung der Alkalien und der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Farbstoffhydrolyse untersucht. Aus dem Maß der Inaktivierung kann auf die Haltbarkeit der Farbstofflösung sowie auf die sichere Durchführbarkeit des Färbens gefolgert werden.

Die Hydrolyse des Farbstoffes wurde wie folgt untersucht. Die Lösung der zum Färben erforderlichen Alkali- und Salzmengen sowie des Farbstoffes Cibacronbrillantrot 3B wurde bei Raumtemperatur und bei Temperaturen bis 95° C verschieden lang aufbewahrt, so daß sich die Inaktivierung des Farbstoffes vollziehen konnte. Sodann wurden in der Lösung Baumwollgewebe nach dem Ausziehverfahren (Farbstoffkonzentration 10%, Temperatur 75° C, Dauer des Färbens 60 Minuten, Flottenverhältnis 1 : 50) gefärbt. Wir benutzten hierzu die Lösung des teilweise hydrolysierten Farbstoffes und verglichen die gewonnene Farbtiefe mit der unter den üblichen Bedingungen erhaltenen.

Aus den Daten der Tabelle III ist klar ersichtlich, daß die Erhöhung der Temperatur die Hydrolyse des Farbstoffes wesentlich beeinflusst. Bei einer Temperatur von 95° C wird schon in 5 Minuten mehr als die Hälfte des vor-

handenen Farbstoffes hydrolysiert. Bei Raumtemperatur beträgt die Inaktivierung nach 2 Tage langem Stehenlassen 67%. Bei 75° C, bei optimaler Färbetemperatur, kann während des Färbens eine hydrolysebedingte 36%ige Farbstoffabnahme beobachtet werden. Sie ist so groß, daß sie beim Färben beachtet werden muß. Verminderung der verwendeten Alkalimenge drängt die Hydrolyse zurück.

Tabelle III

Die Wirkung der Temperatur auf die Hydrolyse des Farbstoffes bei Verwendung von Na_3PO_4 . Farbstoff: Cibacronbrillantrot 3B. Alkali: 20 g/l Na_3PO_4

Temperatur °C	Zeit Minuten	$\beta \cdot 10^{-3}$ 510 nm l/mg · cm	Gefärbte Probe g	Aufgenommener Farbstoff, X mg/g	Umsatz. $\frac{A - X}{A}$ %
95	5	42,0480	0,4588	11,90	59,89
	10	39,9480	0,4304	11,75	59,38
	15	31,8300	0,4251	9,60	67,23
	20	13,9972	0,3979	4,51	84,60
	40	10,2826	0,3363	3,92	86,62
	60	7,9768	0,3353	3,05	89,59
	120	7,9614	0,3594	2,84	90,30
75	20	101,3140	0,4793	27,10	7,50
	40	79,4320	0,4447	22,90	21,84
	60	77,5920	0,5334	18,65	36,38
	120	11,9898	0,4630	3,32	88,67
	180	10,2754	0,6214	2,12	92,73
	300	4,0460	0,4759	1,09	96,27
60	30	102,9000	0,5277	25,00	14,66
	60	80,0840	0,4543	22,60	22,83
	120	18,9188	0,4620	5,25	82,08
	180	17,6934	0,4847	4,68	84,03
	300	8,6860	0,4759	2,34	92,01
45	30	105,8280	0,4744	28,60	4,43
	60	87,3660	0,4828	23,20	20,82
	120	40,0560	0,4755	10,80	63,14
	240	35,3760	0,4628	9,80	66,89
	360	33,8150	0,4516	9,60	67,23
22	48 ^h	32,0480	0,4325	9,50	67,57

β = Extinktionskoeffizient. Extinktion der Vergleichslösung: $E = 0,39$. Konzentration: $c = 0,05$ g/l. $A = 29,30$ Farbstoffgehalt der Probe vor der Hydrolyse.

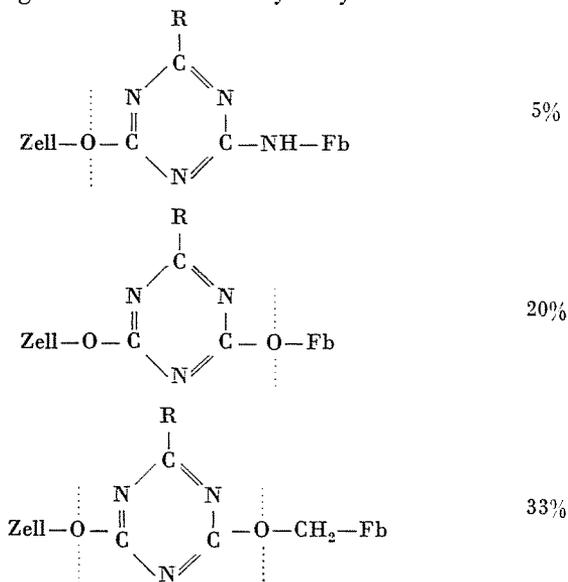
Zur Wirkung von Änderungen des p_H -Wertes auf die Hydrolyse kann festgestellt werden, daß sich in schwach alkalischen Medien verschwindend geringe Mengen von hydrolysiertem Farbstoff finden, dagegen tritt die Hydrolyse bei Werten von über $p_H = 11$ stark in den Vordergrund. In einer Farbstofflösung, die 12 g/l NaOH ($p_H = 13,70$) enthält, werden schon in einer halben Stunde mehr als 95% des Farbstoffes hydrolysiert.

Aus den Untersuchungen geht klar hervor, daß die Farbstoffe im alkalischen Medium bei höheren Temperaturen ohne Schädigung nicht längere Zeit hindurch in Lösung gehalten werden können. Diese Erscheinung wirkt in der Praxis des Foulard-Färbens Probleme auf.

D. Die Hydrolyse der Farbstoff-Zellulose-Bindung

Während des Färbens erleidet die entstandene kovalente Bindung zwischen Farbstoff und Zellulose unter der Einwirkung des alkalischen Mediums und der höheren Temperatur in gewissem Umfang eine Hydrolyse.

Untersuchungen bezüglich der Hydrolyse der zwischen Farbstoff und Zellulose entstandenen kovalenten Bindung wurden von BENZ [10] durchgeführt. Es wurde hierbei festgestellt, daß die zwischen den Monochlortriazin-Farbstoffen und der Zellulose zustande kommende Bindung gegen Alkalien empfindlicher ist als jene, die die Dichlortriazin-Farbstoffen mit der Zellulose eingehen. Die den Farbstoff mit der reaktiven Gruppe verbindende Brücke spielt in der Sicherung der Stabilität der Bindung eine wichtige Rolle. Die NH-Brücken sind gegenüber der alkalischen Hydrolyse stabiler als die Sauerstoff- oder Methoxyverknüpfungen. Ausmaß der Hydrolyse:



Im ersten Fall kann der Triazinring als Zyanurchlorid aufgefaßt werden, die Verknüpfung der Brücke trägt den Charakter eines Säureamids und ist stabiler als die esterartige Verknüpfung zwischen Farbstoff und Zellulose. Im zweiten Fall kommt eine Verknüpfung des reaktiven Teiles mit dem Farbstoff in Form eines Phenolesters zustande, und dieser Ester ist der Hydrolyse leichter zugänglich als die Ester der primären oder sekundären Alkohole. Im letzten Fall sind die beiden Komponenten annähernd gleich stabil, so daß auf beiden Seiten eine Möglichkeit für die Hydrolyse besteht.

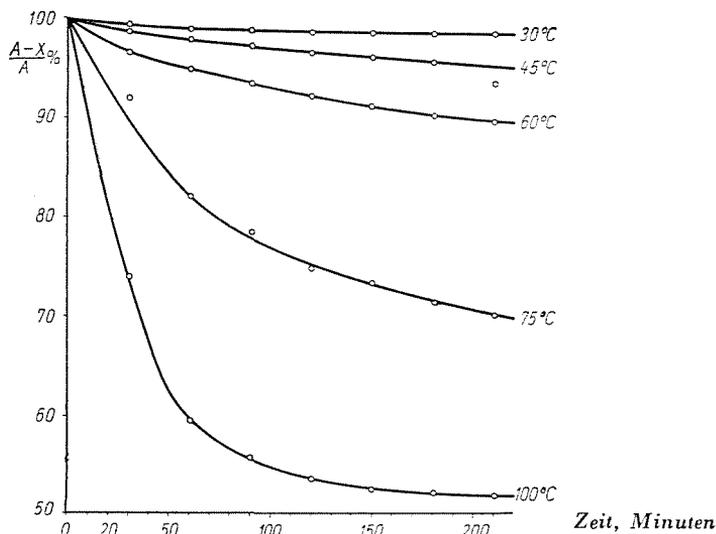


Abb. 3. Hydrolyse der Farbstoff-Zellulose-Bindung in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Stabilität der Bindung zwischen Farbstoff und Zellulose wird durch die Struktur der reaktiven Gruppe, der Brücke und des Farbstoffteils beeinflusst, wobei jedoch die des Farbstoffteiles den größten Einfluß ausübt.

Unsere Versuche erstreckten sich auch auf die alkalische Hydrolyse der kovalenten Bindung zwischen Farbstoff und Zellulose in Abhängigkeit vom pH-Wert und von der Hydrolysetemperatur. Die Versuche nahmen folgenden Verlauf: Nach dem Ausziehverfahren wurden mit dem Farbstoff Cibacronbrillantrot 3B 10%-ige Färbungen durchgeführt, wobei die Farbstoffaufnahme des Baumwollgewebes ermittelt wurde. Die Hydrolyse der Farbstoff-Zellulose-Bindung erfolgte in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben. Die Menge der alkalischen Lösung entsprach einem Flottenverhältnis von 1 : 50. Die Hydrolyse erfolgte bei Siedehitze, weil bei dieser Temperatur selbst die geringen Geschwindigkeiten der Hydrolyse gemessen werden können. Bei der Untersuchung der Wirkung von Temperaturänderungen wurden stets die ent-

Tabelle IV

Die Wirkung des p_H -Wertes auf die Hydrolyse der Farbstoff-Zellulose-Bindung bei 100° C.
Farbstoff: Cibacronbrillantrot 3B

p_H	Zeit Minuten	$\beta \cdot 10^{-3}$ 510 nm l/mg · cm	Gefärbte Probe g	Abgelöster Farbstoff X mg/g	Umsatz $\frac{A - X}{A}$ %
8,25 30 g/l NaHCO ₃	15	0,0970	0,4146	0,03	99,84
	30	0,5098	0,4850	0,13	99,54
	60	0,8439	0,4328	0,25	99,14
	120	1,6756	0,5115	0,42	98,58
	180	1,5914	0,4745	0,43	98,50
	360	4,7018	0,4637	1,30	95,56
10,35 20 g/l Na ₂ CO ₃	15	3,1252	0,4452	0,90	96,92
	45	5,9962	0,5125	1,50	94,88
	75	8,3330	0,4645	2,30	92,15
	105	12,4706	0,4568	3,50	88,05
	135	18,6338	0,4977	4,80	83,61
	165	19,5794	0,4564	5,50	81,22
11,73 20 g/l K ₂ CO ₃	15	8,1544	0,4639	2,25	92,30
	30	10,6784	0,4872	2,81	90,40
	60	14,0756	0,4985	3,62	87,64
	120	14,7984	0,4673	4,06	86,14
	180	18,3328	0,4418	5,32	81,50
	360	22,2800	0,4238	6,74	76,99
11,89 3 g/l Na ₃ PO ₄	15	3,9198	0,4370	1,15	96,07
	30	10,0912	0,5175	2,50	94,88
	60	11,4512	0,4318	3,40	88,39
	150	17,7294	0,4546	5,00	82,93
	180	24,5280	0,4838	6,50	77,81
	330	25,8140	0,4243	7,80	73,37
12,21 5 g/l Na ₃ PO ₄	15	6,3962	0,4316	1,90	93,51
	45	10,5534	0,4510	3,00	89,76
	75	16,8654	0,4805	4,50	84,64
	105	24,7040	0,4872	6,37	78,24
	135	29,3240	0,4851	7,75	73,54
	165	33,1200	0,4718	9,00	69,28

Tabelle IVa

p_H	Zeit Minuten	$\beta_{510}^{10^{-3}}$ 1/mg · cm	gefärbte Probe g	abgelöster Farbstoff X mg/g	Umsatz $\frac{A - X}{A}$ %
12,36	15	11,8316	0,4653	3,26	88,87
	45	17,7150	0,4410	5,15	82,42
	75	23,7840	0,5082	6,00	79,52
	105	26,4180	0,5018	6,75	76,96
10 g/l	135	31,5260	0,4491	9,00	69,28
	165	33,9820	0,4348	10,02	65,80
12,53	30	27,2480	0,4852	7,20	75,43
	60	37,5300	0,4184	11,50	60,75
20 g/l	90	42,5240	0,4276	12,75	56,48
	120	46,3500	0,4519	13,15	55,12
Na ₃ PO ₄	150	45,4560	0,4301	13,55	53,75
	180	54,3120	0,4108	16,95	42,15
	210	63,0460	0,4713	17,15	41,46
13,70	30	33,1335	0,4620	9,25	68,43
	60	36,1980	0,4760	9,75	66,72
12 g/l	90	48,4700	0,4690	13,25	54,77
	120	53,1400	0,4542	15,00	48,80
NaOH	150	65,7680	0,4832	17,45	40,44
	180	71,8800	0,4313	21,25	27,47
	210	76,3620	0,4450	22,00	24,91

β = Extinktionskoeffizient. Extinktion der Vergleichslösung: $E = 0,39$. Konzentration der Vergleichslösung: $c = 0,05$ g/l. $A = 29,30$ Farbstoffgehalt der Probe vor der Hydrolyse.

sprechenden Temperaturen eingestellt. Das Fortschreiten der Hydrolyse verfolgten wir durch Kolorimetrieren der in verschiedenen Zeitintervallen entnommenen Proben.

Die Wirkung des p_H -Wertes auf die Hydrolyse der Farbstoff-Zellulose-Bindung ist aus Tabelle IV ersichtlich. Wie aus dieser hervorgeht, kommt es ähnlich wie bei der Inaktivierung des Farbstoffes bei Werten von $p_H < 11$ nur zu einer geringfügigen Hydrolyse. Mit wachsendem p_H -Wert des Mediums rückt die Hydrolyse zunehmend in den Vordergrund, wobei im NaOH-Medium binnen 3 1/2 Stunden mehr als 75% des Farbstoffes entfernt werden kann. Durch Senkung der Temperatur läßt sich die Hydrolyse fast völlig zurückdrängen (Abb. 3).

Zusammenfassung

Beim Färben von Zellulose mit Reaktivfarbstoffen kommt es je nach der Färbetemperatur, dem p_H -Wert der Farbstofflösung und der Affinität des Farbstoffes zugleich mit dem Färben auch zu einer Adsorption und Hydrolyse des Farbstoffes sowie zu einer Hydrolyse der Farbstoff-Zellulose-Bindung. Diese Vorgänge wurden einer eingehenden Untersuchung unterzogen, wobei Cibacronbrillantrot 3B, ein Monochlortriazin-Farbstoff, verwendet wurde. Die Menge des adsorbierten Farbstoffes wird durch die Temperatur nur in geringem Maße beeinflusst. Bei höheren Temperaturen geht die Ausbildung des Adsorptionsgleichgewichtes schneller vor sich. Die Untersuchung der Wirkung von Temperatur und p_H -Wert ergab, daß die größte Farbstoffaufnahme unter den gegebenen Versuchsbedingungen bei 75° C und bei Verwendung von 10 g/l Na_3PO_4 erreicht wird. Bei höheren Temperaturen und in stärker alkalischen Lösungen rückt die Hydrolyse des Farbstoffes und die Spaltung der Bindung zwischen Farbstoff und Zellulose in den Vordergrund, wobei sich die Farbstoffaufnahme verringert.

Literatur

1. VICKERSTAFF, T.: J.S.D.C. **73**, 273 (1957).
2. ZOLLINGER, HCH.: Ang. Chem. **73**, 125 (1961).
3. DAWSON, T. L.—FERN, A. S.—PRESTON, C.: J.S.D.C. **76**, 210 (1960).
4. PANCHARTEK, J.—ALLAN, Z. J.—MUZIK, F.: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **25**, 2793 (1960).
5. CSÚRÖS, Z.—RUSZNÁK, I.: Textilchemie, Budapest, 1964. H. IX. Seite 419.
6. ULRICH, P.: Textil Rundschau **14**, 427 (1959).
7. WEGMANN, J.: J.S.D.C. **76**, 205 (1960).
8. RATH, H.—PÄSSLER, M.: Melliand Textilberichte **42**, 787 (1961).
9. Cibacron-Farbstoffe in der Stückfärberei: Ciba Musterkarte Nr. 2900/60.
10. BENZ, J.: J.S.D.C. **77**, 734 (1961).

Prof. Dr. Zoltán CSÚRÖS }
Judith ZOBOR-FRANKL } Budapest XI. Múegyetem rkp. 3. Ungarn