

УДК 677.842:678.046

## ПРИМЕНЕНИЕ СВЕТОРАССЕИВАЮЩИХ КРИСТАЛЛИТОВ ДЛЯ КОЛОРИРОВАНИЯ ХРОМОФОРСОДЕРЖАЩИХ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Т.Ю. ДЯНКОВА, А.П.МИХАЙЛОВСКАЯ, А.М. КИСЕЛЕВ

(Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна)

При колористической отделке арамидных и близких к ним по свойствам хромофорсодержащих волокнистых субстратов применение оксидов металлов представляет интерес не только как путь расширения возможностей колористического оформления, но и как способ повышения температурных пределов эксплуатации текстильного материала.

Объектами исследований служили ткани СВМ, арселон и русар. В качестве минеральных пигментов использовались комплексные соли на основе оксидов алюминия  $\text{CoO} \cdot 7,9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{ZnO} \cdot 0,13\text{P}_2\text{O}_5$  и  $2[\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2] \cdot \text{Na}_2\text{S}_4$ . Тонкодисперс-

ную форму пигмента фракционировали седиментационным методом.

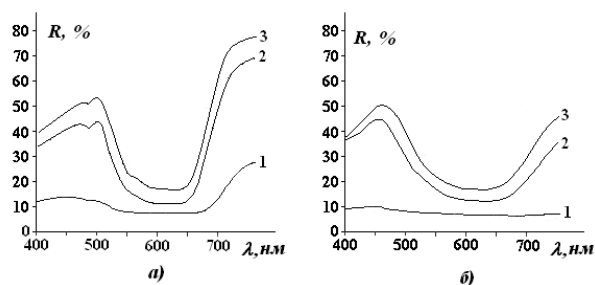


Рис. 1

На рис. 1 приведены спектры отражения пленок пигментов  $\text{CoO} \cdot 7,9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{ZnO} \cdot 0,13\text{P}_2\text{O}_5$  (а) и  $2[\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2] \cdot \text{Na}_2\text{S}_4$  (б) в желатине в полном тоне (кривая 1) и разбелов с ZnO при массовом соотношении 1,0: 2,5 и 1,0: 5,0 (кривые 2 и 3).

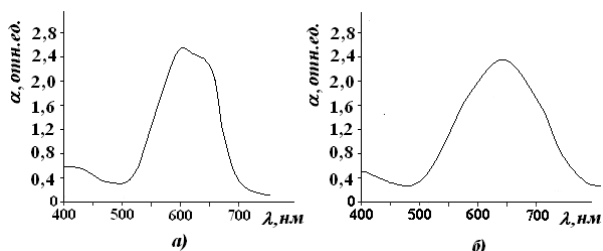


Рис. 2

Светорассеивающие свойства иллюстрирует рис. 2, на котором изображена зависимость коэффициентов рассеяния пигментов  $\text{CoO} \cdot 7,9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{ZnO} \cdot 0,13\text{P}_2\text{O}_5$  (а) и  $2[\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2] \cdot \text{Na}_2\text{S}_4$  (б) в пленках. Сравнение спектров отражения этих веществ в пленках со спектрами исследуемых ароматических гетероциклических волокон (рис. 3, верхняя кривая) показало возможность получения ахроматических цветов и с учетом рассеивающих свойств минеральной дисперсии матовых эффектов.

Крашение осуществляли периодическим способом кислотными красителями с предварительной обработкой при температуре кипения составом, содержащем в ка-

честве интенсификатора желатин, который является гидролизованным коллагеном и содержит в своем составе остатки различных аминокислот (27 % глицина, 16 % пролина и т.д.). Применение аминокислот при крашении ароматических гетероциклических волокон в кислой среде водорастворимыми красителями способствует образованию временных комплексов [1], [2] между протонированными азотсодержащими группировками в составе волокнообразующего полимера или аминокислотных остатков и анионами красителя. Применение тонкодисперсных форм красителя в этих условиях в обоих случаях способствовало повышению устойчивости окраски к физико-химическим воздействиям.

Исследование колористических свойств окрашенных тканей проводили на спектроколориметре фирмы Greta Macbeth.

Интенсивность окрасок ткани оценивали по разности коэффициентов отражения  $\Delta R$  исходной и окрашенной ткани, соответствующих значений функции Гуревича-Кубелки-Мунка (ГКМ). Значения  $R$  определяли для волновых диапазонов, соответствующих наибольшей удаленности ( $\Delta R$ ) спектров поглощения обработанного и исходного образцов. В табл. 1 приведены показатели, характеризующие интенсивность окраски волокна СВМ, окрашенного в различных условиях предварительной обработки.

Таблица 1

Предварительная обработка	$R_{\max}$ , %	$F(R_{\max})$ , %
отсутствует (600 / 580 нм)	29,91 / 24,07	0,96 / 1,20
$2[\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2] \cdot \text{Na}_2\text{S}_4$ (600 нм)		
- с желатином	27,44	1,04
- без желатина	29,90	0,96
$\text{CoO} \cdot 7,9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{ZnO} \cdot 0,13\text{P}_2\text{O}_5$ (580 нм)		
- с желатином	22,15	1,37
- без желатина	24,05	1,19

D-элементы в составе светорассеивающих кристаллов, используемых в виде тонкой дисперсии, могут образовывать комплексы как с красителями, так и с интенсификаторами, что, по-видимому, позволяет им закрепиться на волокне. Кроме того, установлено, что комплексная соль

выбирается из раствора волокном СВМ до 3 мас. %.

Эффективность использования солей на стадии предварительной обработки в присутствии желатина иллюстрирует рис. 3, на котором показано влияние солей на повышение интенсивности окраски нитей

СВМ, окрашенных кислотными красителями голубым О (а) и фиолетовым антрахиноновым (б) при изменении концентраций красителей в растворе в пределах от 0,5 до 10,0 % от массы волокна.

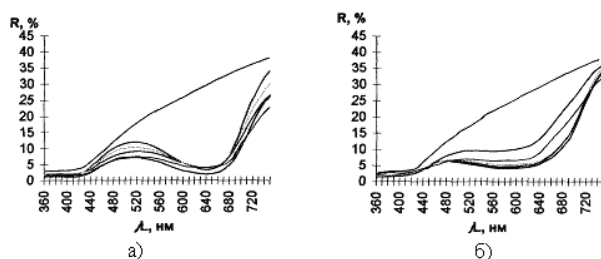


Рис. 3

При крашении волокна СВМ кислотными красителями голубым О и фиолетовым антрахиноновым можно отметить следующие закономерности: использование соли

$2[\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2]\cdot\text{Na}_2\text{S}_4$  позволяет получать более глубокие тона, чем применение  $\text{CoO}\cdot 7,9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{ZnO}\cdot 0,13\text{P}_2\text{O}_5$ ; целесообразно использование обработки волокна раствором комплексной соли совместно с желатином (наибольшие значения  $F(R)$ ).

Для сравнительного анализа физико-механических свойств текстильного материала до и после обработки по предлагаемому режиму определяли разрывную нагрузку на приборе «Instron-1122». Установлено, что по показателям прочности на разрыв образцы нитей СВМ, окрашенные с использованием светорассеивающих кристаллитов, приближаются к исходному неокрашенному образцу и превышают на 18...33% значения разрывной нагрузки образцов, окрашенных без применения солей (табл. 2).

Таблица 2

Вид обработки (краситель, комплексная соль)	Разрывная нагрузка, Н
Нет обработки	9,15
Кислотный голубой О, соль отсутствует	7,71
Кислотный фиол. антрахиноновый, соль отсутствует	6,85
Кислотный голубой О, $2[\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2]\cdot\text{Na}_2\text{S}_4$	9,10
Кислотный голубой О, $\text{CoO}\cdot 7,9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{ZnO}\cdot 0,13\text{P}_2\text{O}_5$	9,14
Кислотный фиол. антрах., $2[\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2]\cdot\text{Na}_2\text{S}_4$	9,12
Кислотный фиол. антрах., $\text{CoO}\cdot 7,9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{ZnO}\cdot 0,13\text{P}_2\text{O}_5$	9,14

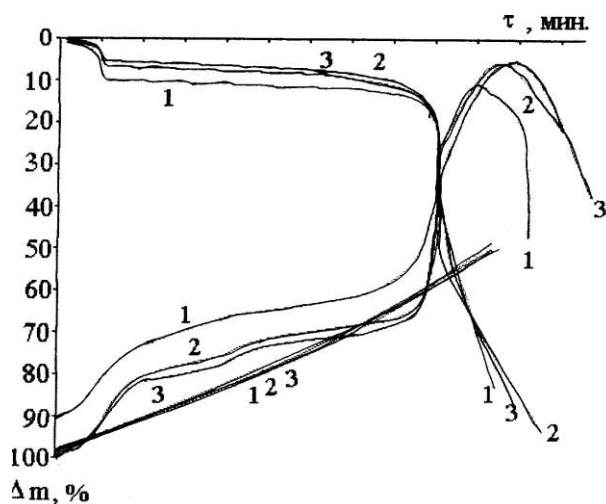


Рис. 4

На рис. 4 приведены сканированные кривые температуры, термогравиметрии и энтальпии, синхронно описывающие поведение образцов в условиях плавного прогрева на воздухе (исследования проводили

не дериватографе фирмы «Мом» при скорости нагрева  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). Изменение устойчивости к термическому окислению параамидного волокна, окрашенного с использованием комплексной соли  $2[\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2]\cdot\text{Na}_2\text{S}_4$  кислотными красителями голубым О и фиолетовым антрахиноновым по сравнению с исходным неокрашенным образцом описывают соответственно серии кривых 1, 2 и 3.

Следует отметить, что присутствие комплексной соли  $2[\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2]\cdot\text{Na}_2\text{S}_4$  в составе волокна не затрагивает его химической и надмолекулярной структуры: термические константы и тепловые эффекты незначительно смещаются в результате экранного действия красителя и желатина. Соль  $2[\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2]\cdot\text{Na}_2\text{S}_4$  обладает высокой устойчивостью к термоокислительной деструкции (потеря массы при плавном прогреве до  $700\text{ }^\circ\text{C}$  не превышает

1,2 % [3]. Процесс десорбции композиции красителя и желатина описывается монотонной термогравиметрической кривой в температурном интервале 190...390°C. Отсутствие эндотермических эффектов в данном температурном диапазоне свидетельствует о наличии в аморфных зонах лишь слабых физико-химических взаимодействий, что способствует сохранению высокого уровня физико-механических и термоогнезащитных свойств.

Повышение огнезащитных характеристик ПГА волокнистых материалов за счет

формирования в их структуре комплексных солей на основе алюминия в процессе колорирования подтверждается данными термогравиметрии об устойчивости к термоокислительной деструкции образцов ткани арселон и русар с нанесенной пленкой, включающей кристаллы оксида алюминия в составе препарата  $2[\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2] \cdot \text{Na}_2\text{S}_4$  с концентрацией 5 и 10% (табл. 3). Цветность волокнистого материала в этом случае сохраняется в широких температурных пределах.

Т а б л и ц а 3

№	Образец, Концентрация $2[\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2] \cdot \text{Na}_2\text{S}_4$	Стадии десорбции							
		1		2		3		4	
		$T_{\text{к}}^1, ^\circ\text{C}$	$\Delta m^1, \%$	$T_{\text{к}}^2, ^\circ\text{C}$	$\Delta m^2, \%$	$T_{\text{к}}^3, ^\circ\text{C}$	$\Delta m^3, \%$	$T_{\text{к}}^4, ^\circ\text{C}$	$\Delta m^4, \%$
Арселон									
1	Исходный	90	8	-	-	-	-	490	12
2	- 5 %	122	2	255	4	350	10	525	7
3	- 20 %	135	3	298	8	335	11	510	6
Русар									
4	Исходный	115	6	-	-	-	-	470	11
5	- 5 %	120	4	290	4	340	9	470	10
6	- 20 %	152	2	310	4	362	8	572	9

Из табл. 3 видно, что окрашенные образцы не уступают исходным (неокрашенным) по устойчивости к термоокислительной деструкции: температура начала разложения у окрашенных образцов такая же или выше, чем у исходных (у арселона 510...525°C; 490°C – для исходного; у русара 470...572; 470 – для исходного). В обоих случаях присутствие пленкообразующих препаратов в композиции с минеральными оксидами d-металлов в составе нити повышает термостойкость полимера. Часть подводимой в виде тепла энергии затрачивается на десорбцию примесей. С повышением содержания минеральной добавки гигроскопичность материала снижается с 6...8 до 2...3%, а температура начала разложения возрастает особенно заметно у волокна на основе полипарабензамида с 470 до 572°C.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, использование светорассеивающих кристаллитов при колорировании арамидных волокон, позволяет получать равномерные интенсивные окраски, дает возможность углублять цвет окрашиваемых арамидов, комбинировать оттенки, а также сохранять физико-механические и повышать огнезащитные свойства материала.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Coffin D. R., Serad G. A. Properties and Applications of Celanese PBI – Polybenzimidazole Fiber // Textile Research Journal. – 1982. – Is. 7. – P.466...472.
2. Дянкова Т. Ю., Михайловская А. П. Выравнивающее действие аминокислот при крашении арамидных нитей // Сб. ст. аспирантов и докторантов СПГУТД. – СПб., 1999. С.155...158.
3. Неорганические пигменты. Оптические, колористические и физико-химические свойства / Сост.: Л. Ф. Корсунский и др. – Л.: НИОПиК, 1982.

Рекомендована кафедрой химической технологии и дизайна текстиля. Поступила 10.06.08.