

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПИГМЕНТЫ ДЛЯ КОЛОРИРОВАНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ: ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ И УСТОЙЧИВОСТЬ К ДЕЙСТВИЮ СВЕТА

А.А. ЗАВОДЧИКОВА, В.В. САФОНОВ, В.Б. ИВАНОВ

(Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина,
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН)
E-mail: office@msta.ac.ru

Разработаны методы получения наноструктурированных пигментов (нанопигментов) путем нанесения текстильных красителей на модифицированный монтмориллонит.

The methods of nanostructured pigments (nanopigments) formation by drawing the textile dyes on the modified montmorillonite have been developed.

Ключевые слова: текстильные красители, нанопигменты, монтмориллонит, полимеры, устойчивость к действию света.

В настоящее время нанотехнологические подходы и продукты нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Перспективным считается и их использование при заключительной отделке текстиля [1], модификации волокон с целью улучшения физико-механических и физико-химических характеристик, крашении текстильных материалов [2], а также применение в качестве сорбентов для текстильных красителей [3].

Одним из наиболее доступных и широко используемых продуктов для получения нанокомпозитов путем смешения с органическими полимерами является природный минерал монтмориллонит, модифицируемый для лучшего совмещения катионактивными ПАВ [4]. Показано, что на него легко адсорбируются катионные красители, в частности, родамин В [5], причем адсорбированный краситель характеризуется повышенной светостойкостью в полипропиленовой матрице. Учитывая эти данные, целесообразным представляется изучение возможности получения нанопигментов на основе модифицированного монтмориллонита, а также исследование их устойчивости в полимерных матрицах, в частности, в полиакрилатной и полистирольной, в связи с широким использовани-

ем для отделки текстильных материалов.

Цель данного исследования – разработка методов нанесения катионных, кислотных, прямых, активных и дисперсных текстильных красителей на наноструктурированные частицы, обеспечивающих варьирование содержания красителя в нанопигменте в широких пределах, и анализ влияния типа и содержания красителя, а также полимерной матрицы на устойчивость окраски к действию света.

В качестве наноструктурированных частиц для получения нанокомпозитов использовали продукты модификации монтмориллонита катионактивным ПАВ формулы $(\text{HT})_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$, где HT – алкил C_{18} (~65%), C_{16} (~30%), C_{14} (~5%), межплоскостное расстояние 2,4 нм (Cloisite 20A, Sjuthern Clay Products, Inc., США).

Красители различных классов: катионные (красный 5Ж, розовый 2С, желтый 63), кислотные (алый, 100%, фиолетовый С, желтый прочный Н2КМ), дисперсные (оранжевый п/э, алый п/э, синий п/э), прямые (синий светопроочный КУ, коричневым светопроочный 2КХ) (ОАО "Новочебоксарский химический комбинат", Россия) и активные (Reactive Blue 38) наносили на модифицированный монтмориллонит, добавляя раствор заданного объема и концен-

трации в подходящем растворителе при постоянном перемешивании к дисперсии монтмориллонита в том же растворителе. В качестве растворителей применяли дистиллированную воду, ацетон марки "ч", бензол марки "х.ч", и этанол марки "технический". Полученный нанопигмент отделяли фильтрованием и сушили при комнатной температуре. Содержание красителя в нанопигментах (табл. 1 и 2) оценивали по его убыли в исходном растворе.

Окрашенные пленки толщиной 400...500 мкм получали путем диспергирования нанопигмента в растворе полимера (полистирола (ПС) марки ПСМ-115 и полиметилметакрилата (ПММА) марки Plexiglas 8N) в метилхлориде или бензоле марки х.ч. (либо в их смеси) с последующим медленным испарением растворителя при комнатной температуре. В отдельных случаях для улучшения диспергирования пигмента добавляли ПАВ.

Цветометрические характеристики пленок в системе CIELAB-76 определяли с по-

мощью спектроколориметра "ColorFlex".

Устойчивость окраски изучали в аппарате искусственной светопогоды "Suntest XLS+" ($\lambda \geq 290$ нм, 400 Вт/м², температура черной панели 40°C).

В табл. 1 и 2 приведены цветометрические характеристики полученных образцов. Из сопоставления этих данных следует, что значения L*, a*, b* зависят не только от типа красителя и его содержания на наночастицах, но и от типа полимерной матрицы. Последнее обстоятельство указывает на способность звеньев полимера встраиваться между слоев окрашенных наночастиц. Важно, что это явление, хорошо известное для неокрашенного модифицированного монтмориллонита, характерно и для синтезированных нами нанопигментов даже при высоких содержаниях красителя (вплоть до 20 мас.%). Эти данные свидетельствуют о том, что окрашенные полученными нанопигментами пленки обладают свойствами нанокompозитов.

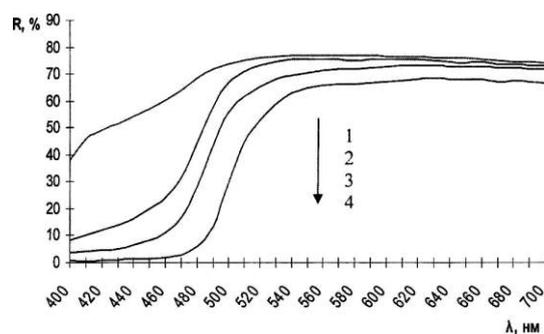
Т а б л и ц а 1

Тип и наименование красителя	Содержание красителя, мас. %	Цветометрические характеристики			Устойчивость, балл	
		L*	a*	b*	нанопигмента в ПС	красителя на волокне
Катионные	0,2	74,89	21,03	-1,66	3	5-6
Красный 5Ж	2,0	45,12	60,11	3,92	3	
	6,8	40,92	53,40	18,88	4	
	20,4	25,32	52,69	34,44	5	
Розовый 2С	0,7	74,04	26,62	-17,04	2	3-4
	2,0	68,30	37,00	-23,45	1	
	6,8	42,21	79,63	-37,36	1	
	20,4	32,96	74,93	-27,38	1	
Желтый 63	0,7	85,98	-9,45	33,15	2	4-5
	2,0	87,30	-12,26	52,38	1	
	6,8	83,75	-10,94	34,03	2	
	20,4	79,17	-2,96	96,85	3	
Кислотные	3,2	53,83	53,08	55,26	1	2-3
Алый, 100%						
Фиолетовый С	4,9	28,25	35,60	-63,83	1	2-3
Желтый прочный Н2КМ	1,4	75,24	3,88	69,93	3	6
Дисперсные	8,0	76,48	18,12	61,13	3	6
Оранжевый п/э						
Алый п/э	8,3	36,12	60,10	17,13	4	4-5
Reactive Blue 38	14,2	61,80	-50,34	-24,66	5-6	7

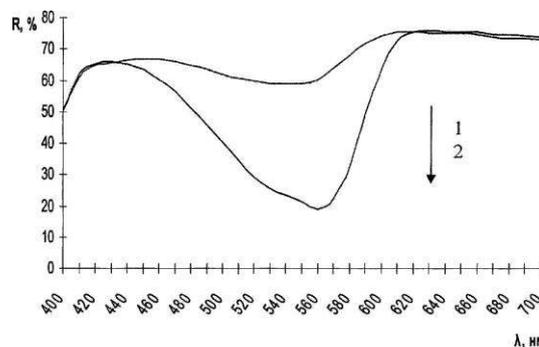
Тип и наименование красителя	Содержание красителя, мас. %	Цветометрические характеристики			Устойчивость, балл	
		L*	a*	b*	нанопигмента в ПММА	красителя на волокне
Катионные						
Красный 5Ж	2,0	41,03	63,00	14,47	4	5-6
	6,8	27,67	49,75	23,45	5	
	20,4	21,91	48,33	27,16	6	
Розовый 2С	6,8	40,54	79,98	-30,81	2	3-4
	20,4	31,21	68,74	-15,29	2	
Желтый 63	2,0	86,49	-14,26	68,50	3	4-5
	6,8	84,97	-12,12	92,32	4	
	20,4	80,83	-4,26	97,61	5	
Кислотные						
Алый, 100%	3,2	56,29	51,02	47,60	1	2-3
Фиолетовый С	4,9	36,18	30,12	-68,01	3	2-3
Желтый прочный Н2КМ	1,4	79,13	0,62	66,01	6	6
Дисперсные						
Оранжевый п/э	8,0	76,09	19,09	68,85	4	6
Алый п/э	8,3	33,85	61,43	20,45	5	4-5
Синий п/э	8,7	35,48	1,90	-55,47	5	7
Прямые						
Коричневый светопрочный 2КХ	4,4	32,04	48,58	39,47	2	4
Синий светопрочный КУ	1,5	12,73	25,83	-45,48	2	4

Облучение образцов в аппарате "Suntest XLS+" приводит к характерному изменению спектров отражения пленок, обусловленному уменьшением поглощения красителей (рис. 1). Характер этих изменений и их скорость определяются как природой красителя, так и его содержанием на наночастицах. Как видно на рис. 1-а (1 – 2,0% после облучения 24 ч; 2 – 2,0% до облучения; 3 – 20,4% после облучения 96 ч; 4 – 20,4% до облучения), при облучении пленок ПС, содержащих 4 мас.% нанопигмента на основе продукта Cloisite 20А, с

20,4 мас.% красителя катионного желтого 63 даже после продолжительного (96 ч) облучения спектр отражения меняется относительно меньше, чем аналогичных образцов с нанопигментом, содержащим 2 мас.% того же красителя через небольшое время облучения (24 ч). Краситель катионный розовый 2С в тех же условиях еще менее устойчив, и резкое изменение спектра отражения (рис. 1-б: 1 – 2,0% после облучения 12 ч; 2 – 2,0% до облучения) наблюдается уже после незначительного времени облучения (12 ч).



а)



б)

Рис. 1

Бальные оценки устойчивости окраски пленок ПС (табл. 1) и ПММА (табл. 2), содержащих нанопигменты на основе красителей различных классов, свидетельствуют о том, что устойчивость тем выше, чем больше содержание красителя на наночастицах. Полученные результаты коррелируют также с данными по устойчивости окраски для тех же красителей на волокне.

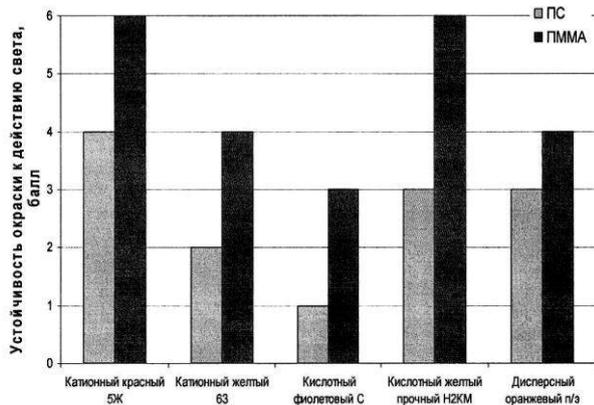


Рис. 2

Как показано на рис. 2, устойчивость окраски существенно зависит от природы полимерной матрицы, причем различие для ПММА и ПС часто достигает 2, а иногда и 3 баллов. Это может быть связано

как непосредственно с более высокой светостойкостью собственно матрицы, так и с ее влиянием на фотохимические свойства нанесенных на наночастицы красителей. Учитывая более высокую полярность боковых сложноэфирных групп ПММА, способных сольватировать молекулы красителей, последнее обстоятельство представляется более важным. Данные по влиянию полимерной матрицы на устойчивость окраски подтверждают сделанный выше вывод об интерполяции звеньев полимера в структуру нанопигмента с образованием нанокompозитов.

Важным дополнительным преимуществом использования предварительно нанесенных на наноструктурированные частицы красителей является возможность получения колористических эффектов путем варьирования как концентрации красителя на наночастицах, так и содержания самих наночастиц в окрашиваемом материале. Как следует из данных табл. 3, при одном и том же количестве красителя (0,24 мас.%), введенного в ПММА в виде нанопигмента, цветометрические характеристики для образцов с разным содержанием пигмента существенно различаются.

Таблица 3

Содержание красителя на носителе, %	Содержание нанопигмента в полимере, мас.%	Цветометрические характеристики		
		L*	a*	b*
6,8	4	23,93	47,19	23,59
20,4	1,3	36,06	56,67	35,64

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы нанесения катионных, кислотных, прямых, активных и дисперсных красителей на модифицированный монтмориллонит.

2. Получены нанопигменты с различным содержанием красителя и определены цветометрические характеристики окрашенных ими полимеров.

3. Установлено влияние природы и содержания красителя на устойчивость пленок к действию света.

4. Обнаружено влияние полимерной матрицы на цветометрические характеристики и устойчивость.

5. Установлена возможность получения дополнительных колористических эффектов путем варьирования как содержания красителя на частицах, так и концентрации самих частиц в полимере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чалая Е.Н., Сафонов В.В. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2007, № 3С. С. 64...68.
2. Sun Gang, Li Dapeng. US Patent 7048771, 2006
3. Yiqi Yang, Qinguo Fan, Samuel C. Ugbolue. II Textile Research Journal. – V. 75, №.8, 2005. P. 622...627
4. Попов В.А., Кобелев А.Г., Чернышев В.Н. Нанопорошки в производстве композитов. – М.: Ин-

термет Инжиниринг, 2007.

5. *Raha Sumanta, Ivanov Ivan at al. II Applied Clay Science.* – V. 42. № 3-4, 2009. P. 661...666.

Рекомендована кафедрой химической технологии волокнистых материалов. Поступила 09.04.10.
