

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ЛЕЙКОКИСЛОТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ КРАШЕНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ КУБОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

И.Ю. ВАШУРИНА, А.С. ПОГОРЕЛОВА, Ю.А. КАЛИННИКОВ

(Институт химии растворов РАН, г. Иваново)

Целью настоящей работы явилась оценка возможности повышения эффективности лейкокислотной технологии крашения текстильных материалов кубовыми красителями [1] путем замены традиционно используемого синтетического диспергатора НФ [2] экологически безопасным препаратом на основе природных гуминовых кислот (ГК). Последние представляют собой биополимерные соединения, отличающиеся исключительным разнообразием фрагментов и группировок в молекулах и обладающие набором ценных свойств, которые могут быть использованы в технологиях отделочного производства.

Применительно к процессам колорирования кубовыми красителями такими свойствами являются высокая склонность ГК к взаимодействию с гидрофильными [3], [4] и гидрофобными [5...8] органическими веществами, поверхностная активность [9], [10], способность к участию в окислительно-восстановительных реакциях [11...13]. Ранее был получен хороший результат при использовании ГК как компонента составов для крашения кубовыми красителями по щелочно-восстановительной технологии и выявлена их каталитическая активность в процессе восстановления кубовых красителей [14].

Нами исследовалось влияние торфяных гуминовых кислот на состояние лейкокислот кубовых красителей в коллоидных растворах как на фактор, во многом определяющий протекание адсорбционно-диффузионных процессов при крашении текстильных материалов [15], а также на показатели крашения хлопчатобумажной ткани.

Сопоставлялись спектры поглощения коллоидных растворов красителей, содержащих и не содержащих добавки ГК. Изучаемые системы готовили посредством смешения нужных объемов двух заранее приготовленных составляющих – щелочного раствора натриевой соли лейкосоединения кубового красителя и водного раствора уксусной кислоты (в который, когда требовалось, дополнительно вводили 0,05 г/л ГК). Концентрация каждого красителя подбиралась с тем расчетом, чтобы спектр его лейкокислоты лежал в оптимальном диапазоне регистрации. pH растворов устанавливался на уровне 6,53. Красители предварительно очищались по методике из [16]. Полученные данные для двух кубовых красителей – золотисто-желтого КХ и ярко-зеленого С – представлены на рис. 1 и 2, соответственно.

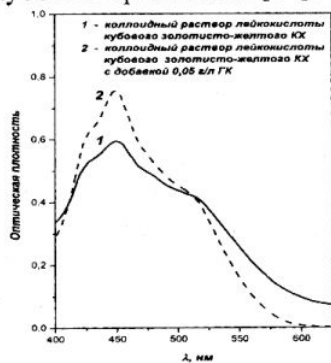


Рис. 1

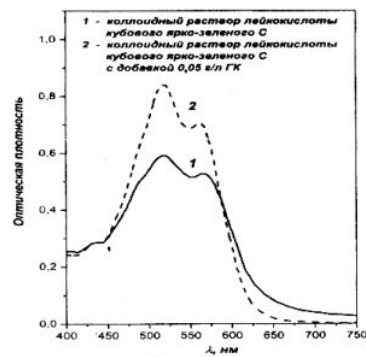


Рис. 2

В изменении спектральных кривых коллоидных растворов лейкокислот кубовых красителей при введении в них гуминовых кислот отчетливо прослеживается несколько тенденций. Первая – общее повышение интенсивности поглощения света красителем; вторая – общее сужение полосы  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода; третья – перераспределение интенсивностей отдельных полос, составляющих длинноволновую часть спектра поглощения.

Первые две тенденции являют собой классическую спектральную картину, отражающую распад ассоциатов красителей в растворе [17]. Третью тенденцию можно интерпретировать, опираясь на представления, развитые в [18], где доказано, что основные максимумы в спектрах кубовых красителей обусловлены поглощением мономеров, тогда как плечи на восходящей и нисходящей ветвях спектра – поглощением ассоциатов.

Анализируя спектральные зависимости обоих кубовых красителей в коллоидных растворах, содержащих добавку ГК, видим, что плечи сглажены: в случае кубового золотисто-желтого КХ это относится к длинноволновому плечу (рис. 1), а в случае кубового ярко-зеленого С – к коротковолновому (рис. 2). Следовательно, перераспределение интенсивностей полос поглощения в спектрах коллоидных растворов лейкокислот кубовых красителей также свидетельствует о распаде ассоциатов в присутствии 0,05 г/л ГК.

Дополнительно следует отметить, что коллоидные системы, содержащие добавку ГК, характеризуются большей агрегативной устойчивостью – коагуляция красителя начинается не через 30...40 мин после приготовления раствора, а через 5...7 ч.

Механизм стабилизации растворов лейкокислот кубовых красителей под действием ГК можно представить следующим образом. При смешении щелочного раствора, в котором лейкосоединение кубового красителя находится в ионной форме, с укусно-кислым раствором ГК образующиеся молекулы лейкокислоты красителя имеют возможность взаимодействия не

только друг с другом (как происходит в отсутствие диспергирующих средств), но и с макромолекулами биополимера. Каждая молекула полимерного соединения может связывать одновременно много молекул красителя. В этом, очевидно, и состоит главное отличие гуминовых соединений как диспергаторов коллоидных растворов лейкокислот кубовых красителей от других известных ТВВ того же назначения, в частности, диспергатора НФ.

Все изложенное позволяло рассчитывать на то, что гуминовые кислоты вполне могут быть использованы взамен известных диспергаторов в составах для крашения тканей кубовыми красителями по лейкокислотному способу. Кроме того, относительное увеличение в присутствии ГК доли мономеров как хорошо сорбируемого компонента коллоидной системы (особенно ярко это проявляется в спектрах кубового золотисто-желтого КХ на рис. 1) давало основания ожидать возрастания выхода красителей на волокно.

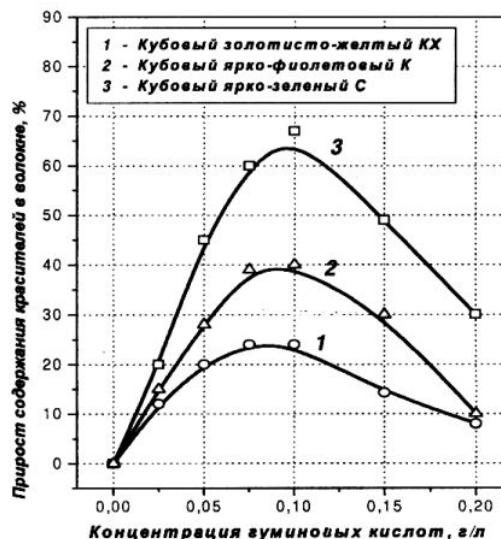


Рис. 3

Влияние ГК на фиксацию трех кубовых красителей при крашении хлопчатобумажной ткани по лейкокислотной технологии иллюстрируется кривыми на рис. 3. Сравнение проводили с составом, в котором в качестве диспергирующего средства ис-

пользовался диспергатор НФ (точка, в которой  $C_{ГК} = 0$ ).

Видно, что применение ГК действительно позволяет значительно повысить содержание кубовых красителей на волокне. Как и при крашении по щелочно-восстановительному способу, полученные зависимости имеют ярко выраженный максимум в области концентрации добавки 0,075...0,1 г/л. Следовательно, интенсификация гуминовыми кислотами адсорбции волокном диссоциированной (в щелочно-восстановительном способе) и недиссоциированной (в лейкокислотной технологии) лейкоформ кубового красителя осуществляется, вероятнее всего, по одному и тому же механизму, предположенному ранее [14]. В этом механизме макромолекулы ГК играют роль переносчика, доставляющего мономеры красителя на поверхность сорбента.

Прирост содержания красителей в волокне при крашении из коллоидного раствора на 10...35% выше, чем при крашении из щелочно-восстановительной ванны [14]. Это вполне закономерно, поскольку в слабокислой среде краситель недиссоциирован, что в значительной степени снимает ограничения, обусловленные действием сил электростатического отталкивания, и открывает новые возможности его взаимодействия с молекулами ГК, а значит, и его переноса из раствора в окрашиваемый материал.

Снижение интенсивности окраски при увеличении содержания добавки свыше 0,1 г/л, очевидно, обусловлено (как и в случае крашения из щелочно-восстановительной ванны) конформационной перестройкой полимерных молекул ГК, в результате которой они становятся способными к мицеллообразованию с прочным включением красителя в ядро мицеллы. Таким образом, оставаясь хорошо сольубилизированным, краситель в значительной степени утрачивает способность переходить из жидкой фазы в волокно.

Важным показателем при оценке эффективности новых усовершенствованных составов для крашения кубовыми красителями по лейкокислотной технологии явля-

ется количество красителя, смываемое с мокротожатой ткани на последующей стадии пропитки ее в щелочно-гидросульфитной ванне. В связи с этим определяли содержание кубового красителя в щелочно-гидросульфитных растворах как функцию концентрации гуминового препарата в красильных составах.

График строился в координатах:

$$\{[(C_{кр})_{ГК}] / [(C_{кр})_{НФ}]\} \cdot 100\% = f(C_{ГК}),$$

где  $(C_{кр})_{ГК}$  – концентрация красителя в щелочно-гидросульфитном растворе после пропитки в нем образцов ткани, на которые лейкокислота красителя наносилась из составов, содержащих гуминовые кислоты, г/л;  $(C_{кр})_{НФ}$  – концентрация красителя в щелочно-гидросульфитном растворе после пропитки в нем образцов ткани, на которые лейкокислота красителя наносилась из стандартного состава, содержащего диспергатор НФ, г/л;  $C_{ГК}$  – содержание гуминовых кислот в красильных составах, г/л.

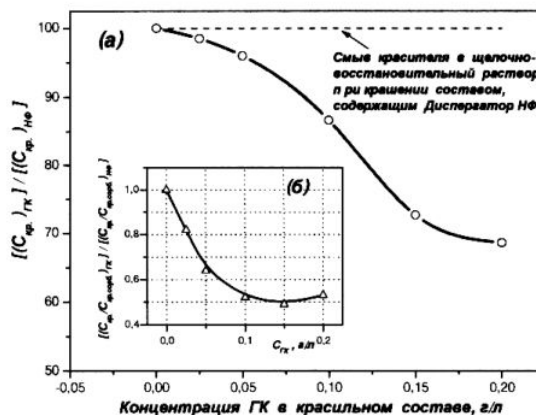


Рис. 4

Полученная зависимость (рис.4-а) представляет собой нисходящую кривую, из которой следует, что смыв адсорбированного красителя снижается на 13...30% в сравнении с таковым для варианта крашения стандартным составом, содержащим диспергатор НФ. Однако при этом не учтено то обстоятельство, что содержание красителя на исследованных образцах ткани также не являлось величиной постоян-

ной, поскольку оно зависит от состава красильной ванны. Вследствие этого наиболее корректно оценить устойчивость сорбированного красителя к последующему смыву в щелочно-гидросульфитный раствор, используя приведенные координаты:

$$[(C_{кр} / C_{кр.сорб})_{ГК}] / [(C_{кр} / C_{кр.сорб})_{НФ}] = f(C_{ГК})$$

где  $C_{кр.сорб}$  – содержание сорбированной на ткани лейкокислоты кубового красителя, г/кг;  $(C_{кр} / C_{кр.сорб})_{ГК}$  – приведенная концентрация красителя в щелочно-гидросульфитном растворе после пропитки в нем образцов ткани, на которые лейкокислота красителя наносилась из составов, содержащих ГК, г/л;  $(C_{кр} / C_{кр.сорб})_{НФ}$  – приведенная концентрация красителя в щелочно-гидросульфитном растворе после пропитки в нем образцов ткани, на которые лейкокислота красителя наносилась из стандартного состава, содержащего диспергатор НФ, г/л.

Указанное перестроение несколько меняет вид анализируемой кривой (рис. 4-б) – она становится амбигватной той, что представлена на рис.3. Это означает, что в изученных системах имеет место обратно пропорциональная зависимость между выходом красителя в волокно и его смывом в щелочно-гидросульфитную ванну. Иными словами, составам, характеризующимся максимальной адсорбцией красителя на ткани, соответствует также минимальная его десорбция в растворяющую среду. При этом важно подчеркнуть, что увеличение выхода красителя в волокно не вызывает ухудшения прочностных характеристик окраски.

Очевидно, вода, в достаточном количестве присутствующая на мокроотжатой ткани, обеспечивает устойчивость адсорбировавшихся из ванны гетероассоциатов краситель – биополимерная добавка и предотвращает обратный переход красителя в раствор на стадии пропитки в щелочно-восстановительной ванне. В условиях последующих высокотемпературных обработок (сушка, запаривание), естественно, гетероассоциаты разрушаются и краситель, высвобождаясь в виде отдельных ио-

нов, легко диффундирует в толщу окрашиваемого материала.

## ВЫВОДЫ

Установлено, что использование экологически безопасных гуминовых кислот взамен диспергатора НФ в составах для крашения текстильных материалов кубовыми красителями по лейкокислотной технологии дает возможность существенно повысить выход красителей в волокно и сократить их непроизводительные потери в ходе щелочно-гидросульфитной пропитки. Предположен механизм интенсифицирующего действия предлагаемой добавки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Якимчук Р.П., Мищенко А.В., Булушева Н.Е. Применение кубовых красителей (физико-химические основы). – М.: Легпромбытиздат, 1985.
2. Гордеева Н.В., Романова М.Г., Ратновская Е.Д. Кубовые красители в текстильной промышленности. – М.: Легкая индустрия, 1979.
3. Graber E.R., Borisover M.D. // *Environ.Sci.Technol.* – Vol.32, 1998. P.258...263.
4. Ohga K., Tsuruhara T., Egashira N., Kuroi T. // *Anal.Sci.* – V.6, 1990. P.837...842.
5. Xing B. // *Environmental Pollution.* – V.111, 2001. P. 303...309.
6. Kress B.M., Ziechmann W. // *Chem.Erde.* – V.36, 1977. P.209...219.
7. Engeberson R.R., von Wandruszka R. // *Environ.Sci.Technol.* – V.33, 1999. P.4288...4303.
8. Shinozuka N., Lee C., Hayano S. // *Sci.Total Environ.* – V.62, 1987. P.311...314.
9. Сапунов В.А., Кучерко В.А., Зубова Т.И. // *Биологические науки.* – 1994, №10. С.142...147.
10. Hayase K., Tsubota H. // *J. Colloid and Interface Sci.* – V. 114, №1, 1986. P. 220...226.
11. Jun Ma, Nigel J., Graham D. // *Water Res.* – V. 33, №3, 1999. P.785...793.
12. Сыроежко А.М. и др. Использование гуматов s- и 3d-элементов в качестве катализаторов окислительно-восстановительных реакций и компонентов связующих для получения гранулированного бытового топлива // Тез. докл. Всесоюз. симп.: Проблемы катализа в углехимии. – Донецк, 1990. С.115...116.
13. Заявка 19641247, Германия, МПК<sup>6</sup> С 07 G 17/00 . 62 Д 3/00/. Способ применения гуминовых кислот и их солей в качестве ферментов, фиксированных на/в биологических пленках, и в качестве катализаторов при очистке газообразных, твердых веществ и воды. Оpubл. 24.07.97.

14. *Погорелова А.С.* Разработка теоретических основ применения гуминовых кислот в крашении и печатании тканей кубовыми красителями: Дис. ...канд. техн. наук. – Иваново, 2002.

15. *Мельников Б.Н., Морыганов А.П., Калинин Ю.А.* Теория и практика высокоскоростной фиксации красителей на текстильных материалах. – М.: Легпромбытгиздат, 1987.

16. *Никольская С.А.* Разработка совмещенных технологий мерсеризации и крашения хлопчатобумажных тканей кубовыми красителями: Дис....канд. техн. наук. – Иваново: ИвНИТИ, 1989.

17. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителя. – Л.: Наука, 1967.

18. *Полищук С.А.* Физико-химическое обоснование технологий колорирования текстильных материалов новыми выпускными формами органических красителей: Дис. ...докт. техн. наук. – Херсон, 1999.

Рекомендована заседанием ученого совета. Поступила 03.06.03.