

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ЩЕЛОЧНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ КРАШЕНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ КУБОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

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

(Институт химии растворов РАН, г. Иваново)

Согласно щелочно-восстановительной технологии крашения кубовый краситель наносят на ткань в виде водорастворимой натриевой соли его лейкокислоты. Высокая скорость сорбции красителя, обусловленная, главным образом, большими количествами неорганических электролитов (восстановителя и щелочи) в красильной ванне, существенно затрудняет получение ровных окрасок [1]. Поэтому в составы для колорирования текстильных материалов как неотъемлемый компонент вводят выравнивающие реагенты – химические соединения, способные взаимодействовать с красителем в жидкой среде и тем самым тормозить его переход из раствора на волокно [1,2]. Негативной стороной такого приема является снижение количества адсорбированного красителя.

В этой связи актуальной задачей является разработка новых выравнивателей, способных к эффективному взаимодействию с красителем в жидкой среде и не влияющих отрицательно на сорбцию красящего соединения волокном. Желательно, чтобы новые ТВВ были экологически безопасны и относительно недороги.

По нашему предположению, эту роль могли бы выполнять гуминовые кислоты (ГК) – биополимерные соединения, водорастворимую солевую форму которых легко получить из доступного натурального органического сырья – каменного или бурого угля, торфа, сланцев, сапропелей [3]. Благодаря большому разнообразию фрагментов и функциональных группировок в молекулах гуминовые кислоты обладают высокой склонностью к взаимодействию в растворе с веществами как гидрофильного, так и гидрофобного характера.

Ранее спектрофотометрическим методом нами выявлено разрушение ассоциа-

тов кубового красителя в щелочно-восстановительном растворе под действием гуминовых кислот, выделенных из торфа [4]. Эффект диспергирования, как было установлено, зависит от концентрации добавки и проявляется в двух концентрационных диапазонах – при $C_{ГК}=0,05...0,1$ г/л, (в виде четко выраженного максимума оптической плотности) и при $C_{ГК} \geq 0,15...0,2$ г/л (в виде монотонного подъема оптической плотности).

Было обосновано, что максимум обусловлен образованием непрочных гетероассоциатов между ионами красителя и диссоциированными полимерными молекулами ГК, а подъем – включением ионов кубового красителя в мицеллы ГК. Вывод о смене механизмов взаимодействия кубового красителя с биополимерной добавкой при наращивании концентрации последней базируется на известном свойстве молекул ГК менять конформацию по мере увеличения их содержания в растворе – с полностью раскрытой цепи на плотно скрученную спираль. При этом доказано, что по достижении некоторой пороговой концентрации (0,1...0,2 г/л) ГК становятся способными к мицеллообразованию с включением посторонних соединений в ядро мицеллы [5], [6].

Таким образом, гуминовые кислоты аналогично известным выравнивающим реагентам способны взаимодействовать с ионами кубовых красителей в растворе, причем взаимодействие может быть как слабым (формирование гетероассоциатов с вовлечением стандартного набора непрочных взаимодействий [7]), так и прочным (солюбилизация в ядре мицеллы).

В свете изложенного очевидна целесообразность попыток усовершенствования щелочно-восстановительного способа

крашения тканей кубовыми красителями – применяя препараты на основе гуминовых кислот как потенциальные текстильно-вспомогательные вещества выравнивающего действия.

Прежде всего требовалось убедиться в том, что введение ГК в состав красильной ванны не вызовет ухудшения других показателей крашения – содержания красителя на ткани, цветовых характеристик (светлоты, насыщенности, цветового тона), устойчивости окрасок к мокрым обработкам и трению.

В работе использовали красители различного молекулярного строения – кубовый золотисто-желтый КХ (полициклохиноновый), кубовый ярко-зеленый С и кубовый ярко-фиолетовый К (производные виолантрона). Гуминовые кислоты выделяли из специально подобранного торфа и применяли в виде 1%-ного водного раствора с рН 7,8...8,1 [8].

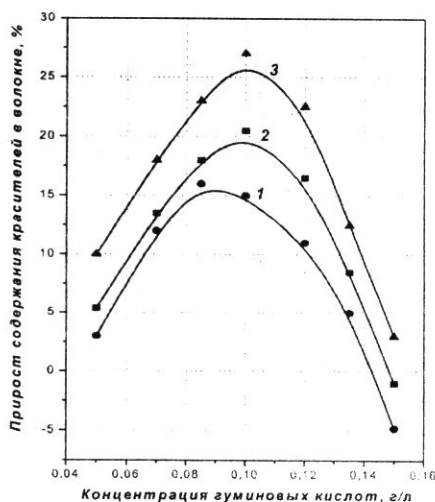


Рис. 1

Кривые на рис.1 (1 – кубовый золотисто-желтый КХ; 2 – кубовый ярко-зеленый С; 3 – кубовый ярко-фиолетовый К) отражают влияние ГК на выход кубовых красителей в целлюлозное волокно.

Видно, что сорбция красителей не только не снижается, как это обычно происходит при введении в красильный раствор выравнивателей, но, напротив, значительно увеличивается. Это увеличение максимально для всех трех красителей при концентрации ГК 0,075...0,1 г/л, при кото-

рой, как сказано выше, имеет место распад ассоциатов красителя как результат взаимодействия ионов красителя с полианионом добавки.

Вследствие того, что каждая полимерная молекула ГК является носителем многих (к тому же разнообразных) адсорбционных центров, она может связать в гетероассоциат несколько ионов красителя. Чем больше молекулярная масса красителя, тем менее устойчив должен быть гетероассоциат в растворе и тем сильнее должен быть выражен эффект повышения сорбции красителя текстильным материалом.

Именно такая тенденция проявляется в изученных системах: максимальный прирост содержания на волокне наблюдается при крашении ткани кубовым ярко-фиолетовым К ($M = 525$, $\Delta C = 27\%$); несколько ниже – при крашении кубовым ярко-зеленым С ($M = 517$, $\Delta C = 21\%$); наименьший – при крашении кубовым золотисто-желтым КХ ($M = 490$, $\Delta C = 16\%$).

Таким образом, в диапазоне концентраций 0,075...0,1 г/л гуминовые кислоты, сами не обладая сродством к целлюлозному волокну, играют роль переносчика красителя из раствора на волокнистый субстрат. В то же время электростатическое отталкивание между анионами красителя и полианионами ГК в гетероассоциате делает его непрочным. Поэтому при адсорбции на волокне он легко разрушается, высвобождая ионы красителя. Большая диффузионная подвижность отдельных ионов кубового красителя по сравнению с ассоциатами, в виде которых краситель сорбируется волокном из ванн традиционного состава, должна обеспечить лучшую ровноту получаемых на ткани окрасок.

При более высоком содержании ГК в растворе начинается конформационная перестройка их молекул. Сворачиваясь, молекулы становятся не способными взаимодействовать с ионами кубового красителя и эффект повышения сорбции красителя постепенно нивелируется, а по достижении ККМ_{ГК} и вовсе становится отрицательным вследствие сольubilизации красителя в мицеллах.

Экспериментально установлено, что применение ГК как компонентов красильных растворов при крашении тканей кубовыми красителями по щелочно-восстановительному способу не приводит к изменениям цветового тона окрасок и не ухудшает их прочности к физико-химическим воздействиям.

Оценку влияния добавок гуминовых кислот в красильные растворы на ровноту получаемых окрасок проводили двумя способами. Прежде всего использовали стандартный подход, основанный на сопоставлении интенсивностей окрасок двух образцов ткани [2].

При определении начальной неровноты или выравнивания второй образец вводили в красильную ванну через 2 мин после начала окрашивания первого и красили 5 или 40 мин соответственно. Миграцию оценивали, проводя обработку предварительно окрашенного (но не мылованного) и неокрашенного образцов ткани в "холостой" ванне при температуре крашения в течение 40 мин.

Результаты сравнительной оценки выравнивающего действия ГК, перегола и ОП-10 приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

ТВВ	Начальная неровнота, %	Выравнивание, %	Миграция, %	Среднее значение, %
—	61	90	37	63
ОП-10 (0,3 г/л)	63	97	46	69
Перегол (2 г/л)	62	98	45	68
ГК: 0,05 г/л	63	97	48	69
0,10 г/л	64	99	47	70
0,15 г/л	62	98	42	67
0,20 г/л	61	96	40	66

Как следует из табл. 1, изученные ТВВ практически не влияют на начальную неровноту крашения, но существенно улучшают показатели выравнивания и миграции. Дополнительно важно отметить, что в случае, когда ровняющий эффект достигается за счет использования известных препаратов (особенно ОП-10), содержание красителя на ткани значительно снижается.

Наоборот, в случае применения в качестве выравнивающих агентов гуминовых кислот сорбция красителя волокном увеличивается. Максимальное ровняющее действие гуминовые кислоты оказывают при концентрации, равной 0,05...0,1 г/л.

Несмотря на то, что обычно способность препарата выравнивать окраски характеризуют несколькими показателями (табл.1), в конечном счете она определяется влиянием выравнивателя на миграцию красителя в слое волокон [1].

Как известно, общепринятой характеристики склонности красителя к миграции не существует и для ее описания используют самые разнообразные показатели —

время половинной миграции [9], миграционное число [10], [11], степень миграции [12]. Однако ни один из перечисленных показателей не дает представления о миграции красителя в целом — как о процессе, объединяющем стадии диффузии, адсорбции, десорбции и ресорбции красящего соединения.

Наиболее полную информацию о миграции красителя в условиях крашения дает изучение распределения красителя между тремя фазами — окрашенной ткани, неокрашенной ткани и щелочно-восстановительного раствора.

Для построения кривых распределения красителя использовали методику, изложенную в [13]. В соответствии с ней, в "холостой" ванне одновременно обрабатывали равные по массе образцы окрашенной и неокрашенной ткани. Предварительно образцы ткани разрезали на части таким образом, чтобы по форме фрагменты каждого образца были одинаковы, но отличались от фрагментов другого образца. После обработки в ванне материал высушивали, разделяли на две части в соответ-

вии с формой и в каждой части методом сернокислых зольей определяли количество красителя [14].

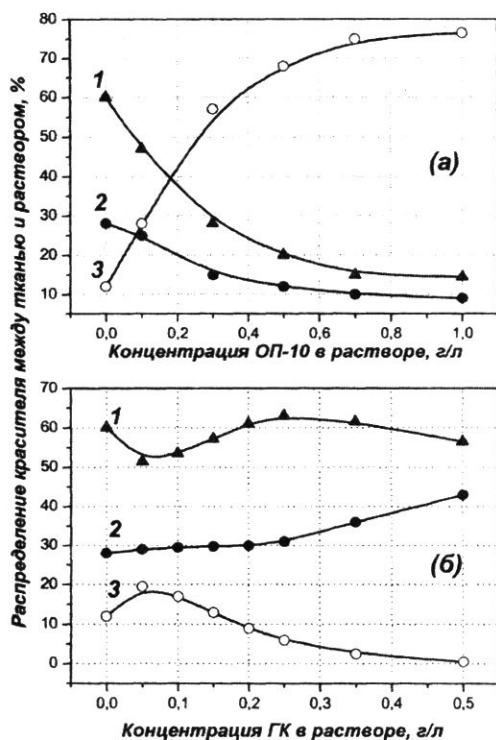


Рис. 2

На рис.2 представлены кривые распределения красителя кубового ярко-зеленого С между окрашенной тканью (кривые 1), неокрашенной тканью (кривые 2) и щелочно-восстановительным раствором (кривые 3) как функция концентрации в растворе либо препарата ОП-10 (рис.2-а), либо ГК (рис.2-б).

Время обработки ткани равнялось времени половинной миграции для данного красителя – 114 мин [13]. Содержание красителя в растворе и в ткани рассчитывали в процентах по отношению к первоначально окрашенному образцу.

Как следует из зависимостей на рис.2-а, увеличение концентрации ОП-10 в щелочно-восстановительном растворе вызывает монотонное уменьшение содержания красителя на ткани и резкое возрастание доли красителя, перешедшего в раствор. Это является следствием активного взаимодействия указанного препарата с красителем, что облегчает диффузию последнего внутри волокнистого субстрата, способствует

его десорбции с поверхности волокна и прочному удержанию в фазе раствора. Солубилизация красящего вещества в ванне во многом обусловлена мицеллообразованием ПАВ (ККМ ОП-10 = 0,15 г/л [15]).

Иначе выглядит картина распределения кубового ярко-зеленого С в случае, когда в качестве выравнивающего препарата в раствор введены ГК (рис. 2-б). Принципиально важным является то, что в ванну с волокна переходит лишь малая часть красителя, тогда как ресорбция красителя неокрашенной тканью, наоборот, очень значительна. Именно такая совокупность результатов являет собой эффект выравнивания в наиболее предпочтительном виде.

Примечательно, что ранее обсуждавшееся явление образования гетероассоциатов между молекулами ГК и ионами кубовых красителей сказалось и на форме кривых распределения красителя. Так, зависимость содержания красителя в растворе (кривая 3) имеет характерный максимум при концентрации биополимерной добавки 0,05...0,1 г/л. Ему соответствует минимум на зависимости содержания красителя на первоначально окрашенном образце ткани (кривая 1).

ВЫВОДЫ

Установлено, что в процессе крашения тканей кубовыми красителями по щелочно-восстановительной технологии гуминовые кислоты оказывают одновременно интенсифицирующее и выравнивающее действие. Комплексное позитивное влияние биополимерной добавки на результаты крашения объясняется взаимодействием ее молекул с красителем в растворе, приводящим к изменению как сорбционной активности, так и диффузионной подвижности красящего соединения в волокне.

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. Гуминовые вещества в биосфере // Сб. статей под ред. Орлова. – М.: Наука, 1993.

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

5. Жоробекова Ш.Ж., Мальцева Г.М. // Химия твердого топлива. – 1987, № 3. С.34...37.

6. Conte P., Piccolo A. // Environ. Sci. Technol. – V.33, 1999. P. 1682...1690.

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

8. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почвообразование. – Л.: Наука, 1980.

9. Артым М.И., Морыганов П.В. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1959, № 6. С.107...113.

10. Фельдман Л.С., Росинская Ц.Я., Беленький Л.И. // Текстильная промышленность. – 1977, № 2. С.63...64.

11. Фельдман Л.С., Росинская Ц.Я., Беленький Л.И. // Текстильная промышленность. – 1979, № 8. С.55...57.

12. Мищенко А.В., Якимчук Р.П. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1983, № 5. С.59...63.

13. Артым М.И., Морыганов П.В., Коробова А.Н. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1963, №1. С.110...117.

14. Корчагин М.В., Калинина К.Г., Шиканова И.А. и др. Лабораторный практикум по химической технологии волокнистых материалов. – М.: Легкая индустрия, 1976.

15. Поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. А.А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1979.

Рекомендована заседанием ученого совета. Поступила 03.06.03.