

УДК 677.014.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОВМЕЩЕНИЯ
ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ЛЬНОВОЛОКНА
И КРАШЕНИЯ ЕГО СЕРНИСТЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ**

**RESEARCH OF THE POSSIBILITY OF COMBINATION
OF FLAX CHEMICAL MODIFICATION
AND ITS SULFUR DYEING PROCESS**

В.Г. СТОКОЗЕНКО, А.П. МОРЫГАНОВ
V.G. STOKOZENKO, A.P. MORYGANOV

(Институт химии растворов РАН, г. Иваново)
(Institute of Solution Chemistry RAS, Ivanovo)
E-mail vgs@isc-ras.ru

На основании редоксметрических исследований систем, создаваемых в растворе при химической модификации льняного волокна, установлено, что образующийся в результате гидролиза его полиуглеводных компонентов комплекс редуцирующих веществ может выступать в качестве восстановителя для сернистых красителей. По эффективности восстановления красителей и качеству крашения предлагаемые системы не уступают традиционному восстановителю – сульфиду натрия. Показана принципиальная возможность совмещения в одну стадию процесса химической модификации льноволокна и его крашения сернистыми красителями.

On the basis of redox potential measurements in the systems made in solutions during chemical modification of flax fiber it is determined that the complex of reductants that have been generated as a result of flax polycarbohydrates hydrolysis

can be a reducing agent for sulfur dyes. The offered systems do not yield to a traditional reducing agent – sodium sulfide – in effectiveness of dyes reduction and quality of dyeing.

Ключевые слова: льняное волокно, сернистые красители, химическая модификация.

Keywords: a flax fiber, sulfur dyes, chemical modification.

Сернистые красители по объемам использования занимают одно из первых мест в мире (~30 %). Экономичность, простота в применении, возможность получать интенсивные тона даже на суровом хлопке (вплоть до крашивания "мертвых" волокон) обеспечивают на них постоянный спрос. В льняной промышленности до настоящего времени они имели ограниченное применение из-за узкой цветовой палитры. Однако работы ведущих фирм по совершенствованию выпускных форм красителей, расширению цветовой гаммы и разработке прогрессивных технологий колорирования поддерживают интерес предприятий к их использованию. Так, с целью экологизации процесса крашения традиционному восстановителю – сульфиду натрия – в качестве альтернативы предлагаются вещества из класса моно- или олигосахаридов (глюкоза, фруктоза, изомальтоза, изомальтулоза и пр.) [1], [2].

Комплекс редуцирующих веществ, образующихся в процессах химической модификации льноволокна при гидролитической деструкции углеводов, может проявлять не меньшую эффективность при восстановлении сернистых красителей, чем вышеуказанные соединения. Этот факт был установлен ранее при разработке технологии совмещенной химической модификации и крашения льноволокна кубовыми красителями [3]. Регулируя процесс гидролиза полисахаридов в красильно-модифицирующих растворах (в частности, на стадии так называемого "разогрева" системы, где, наряду с дроблением комплексных пучков, в раствор переходят вещества, создающие окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) на

границе раздела фаз "волокно-раствор"), можно обеспечить перевод красителей в лейкоформу либо без участия сульфида натрия, либо при минимальном его содержании. Присутствие в модифицирующих составах триэтанолamina (ТЭА) способствует, наряду с активацией очистки волокна, улучшению фиксации красителя, повышению ровноты окраски и устойчивости ее к мокрым обработкам [4].

Для оценки возможности совмещения двух процессов исследовалась динамика изменения создаваемого в красильно-модифицирующей системе ОВП (табл. 1). Образцы волокон (масса 2 г) обрабатывали в растворах гидроксида натрия (10 г/л) и с добавкой ТЭА (5/л) и без него. Модуль ванны 1:50. Измерение ОВП проводили с помощью цифрового рН-метра ОР 211/1 с платиновым и хлорсеребряным электродами при изменении температуры системы от 30 до 100°C (скорость поднятия температуры ~1°C в мин) и, начиная со 100°C, в изотермических условиях во временном диапазоне 1...120 мин.

Данные табл.1 свидетельствуют, что введение ТЭА стимулирует рост ОВП уже при разогреве системы. Через 10 мин обработки при 100°C ОВП достигает уровня -700 мВ, что свидетельствует об интенсивном гидролизе полисахаридов и накоплении в растворе редуцирующих продуктов их деструкции. Известно, что уже при ОВП -650 мВ восстановление сернистых красителей и сам процесс крашения происходят достаточно эффективно [5]. Это дает основание полагать, что образующийся комплекс редуцирующих веществ может выступать в качестве восстановителя сернистых красителей.

| Условия обработки | Значения ВП исследуемых систем, -мВ | |
|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------|
| | NaOH+волокно | NaOH + ТЭА+волокно |
| Разогрев, t°C | | |
| 30 | 54 | 126 |
| 40 | 77 | 158 |
| 50 | 86 | 188 |
| 60 | 108 | 224 |
| 70 | 136 | 268 |
| 80 | 168 | 307 |
| 90 | 225 | 386 |
| Обработка при 100°C в течение, мин | | |
| 1 | 522 | 518 |
| 10 | 570 | 742 |
| 20 | 577 | 772 |
| 30 | 590 | 788 |
| 40 | 625 | 790 |
| 60 | 630 | 800 |
| 120 | 632 | 804 |

Для подтверждения высказанного предположения в лабораторных условиях были смоделированы одностадийные процессы химической модификации и крашения льняного волокна сернистыми красителями (сернистый черный К, сернистый коричневый Ж).

Обработке подвергали льняное волокно при модуле ванны 1:50. Количество красителя составляло 15 % от массы волокна; концентрация гидроксида натрия – 5 г/л, ТЭА – 5 г/л; электролита (хлористого натрия) – 10 г/л. Для сопоставления результатов крашения аналогичные образцы льняного волокна были окрашены по описанному в [4] способу.

Систему подвергали 60-минутному разогреву для достижения необходимой концентрации редуцирующих веществ; скорость поднятия температуры до 95...100°C поддерживали на уровне 1°/мин. Длительность процесса крашения составляла 60 мин. Заключительные операции (окисление красителя, промывку) проводили по стандартным методам [4], [5].

Краситель, затертый со смачивателем, вносили в модифицирующий состав спустя 60 мин после начала обработки волокна. Такая последовательность внесения красителя обусловлена тем, что на начальных стадиях обработки рабочие растворы имеют повышенную щелочность, которая, как известно, оказывает негативное влияние на состояние красителя и качество окрасок

волокна. Анализ динамики изменения щелочности растворов в процессе химической модификации волокон льна (температура 100°C) (рис.1) показал, что, вследствие связывания части гидроксида натрия продуктами деструкции примесей, его содержание понижается до уровня, соответствующего технологическим регламентам крашения.

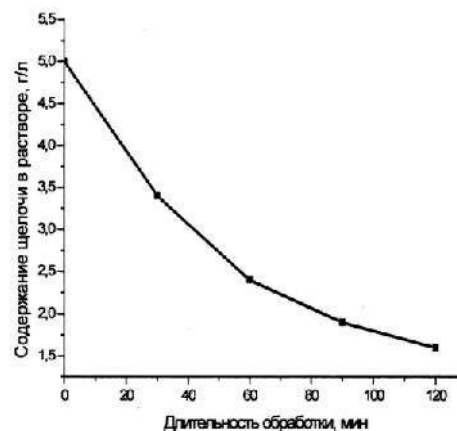


Рис. 1

Таким образом, регулируя временные параметры проведения процесса, дальнейший одностадийный процесс крашения и элементаризации волокон можно осуществлять в диапазоне концентраций щелочи, безопасном с точки зрения ухудшения качества окраски. При этом обеспечивается глубокое проникновение красителя в структуру волокна и, судя по показателю

насыщенности окраски, достаточно полное его использование (табл. 2).

Результаты, полученные при крашении льняного волокна, подтверждают высказанное предположение о возможности перевода в лейкоформу сернистых красителей восстановительными системами, создающимися при его обработке щелочными растворами. Комплекс восстанавливающих

продуктов гидролиза полиуглеводных примесей и самой целлюлозы в совокупности с компонентами модифицирующих составов могут составить достойную альтернативу сульфиду натрия. Окраска, полученная с использованием такого приема, практически не уступает по насыщенности окраске льноволокна, полученной в присутствии сульфида натрия.

Т а б л и ц а 2

| Показатели | Значения показателей | |
|---|--|----------------------------------|
| | крашение по традиционному периодическому способу | крашение по совмещенному способу |
| Колористические показатели, % (определены на цветоизмерительном комплексе "Колорист") | | |
| Светлота | 27,9 | 28,1 |
| Насыщенность | 26,4 | 26,8 |
| Устойчивость к физико-химическим воздействиям, балл | | |
| к сухому трению | 5 | 5 |
| к мокрому трению | 4 | 4 |
| к действию раствора мыла и соды при 40°C | 4 | 5 |
| к действию раствора мыла и соды при 100°C | 4 | 4 |

Протекающие в красильно-модифицирующих составах интенсивные процессы дробления комплексов, наряду с окрашиванием, обеспечивают выход волокна с

техническими характеристиками, аналогичными показателям для модифицированного льноволокна (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

| Показатели | Значения показателей модифицированных волокон | | |
|--|---|---------------------------------|--------------|
| | окрашенных сернистым черным | окрашенных сернистым коричневым | неокрашенных |
| Линейная плотность, текс | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| Средняя длина, мм | 51,2 | 52,0 | 52,4 |
| Количество волокон, % с длиной, мм: | | | |
| менее 15,0 | 18,0 | 17,2 | 18,0 |
| 15,1...60,0 | 74,5 | 76,2 | 77,2 |
| более 60,1 | 7,5 | 6,6 | 4,8 |
| Извитость (количество изгибов на 1 см) | 2...4 | 2...4 | 2...4 |

В Ы В О Д Ы

На основании оценки ОВП систем, образующихся в результате гидролитической деструкции полиуглеводных компонентов льноволокна при его химической модификации, показана принципиальная возможность совмещения в одну стадию процесса химической модификации льноволокна и его крашения сернистыми красителями.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Blackburn R.S, Harvey A. Green chemistry methods in sulfur dyeing: application of various reducing D-sugars and analysis of the importance of optimum redox potential // Environ. Sci. and Technol. – Т.38, №14, 2004. Р.4034...4039.
2. Shukla S.R., Roshan P.S. Sulphur dyeing using non-sulphide reducing agents // Indian J. Fibre and Text. Res. – Т.29, №4, 2004. Р. 454...461.
3. Кокорина Л.Ю. и др. Разработка совмещенной технологии химической котонизации и крашения кубовыми красителями короткого льноволокна // Текстильная химия. – 2000, №1. С. 75...77.

4. Мельников Б.Н., Щеглова Т.Л., Виноградова Г.И. Применение красителей: Учебное пособие для вузов. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.

5. Красители для текстильной промышленности: Справочник. / Под ред. А.Л. Бяльского, В.В. Карпова. – М.: Химия, 1971.

Рекомендована научно-техническим семинаром. Поступила 07.10.11.
