

УДК 677.37.027.423.1

**ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ d-МЕТАЛЛОВ
НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ОКРАСКИ
В РОСПИСИ НАТУРАЛЬНОГО ШЕЛКА***Н.Н. ПОЧЕХОВСКАЯ, А.Е. ТРЕТЬЯКОВА, В.В. САФОНОВ***(Московский государственный текстильный университет им. А.Н.Косыгина)**

Одним из наиболее ценных и привлекательных способов колорирования является батик – ручная роспись различными красителями, как правило, водорастворимыми, имеющими сродство к фиброину [1].

Прямые красители в шелковой промышленности широко применяют для крашения и росписи разнообразных тканей из натурального шелка. Простые в использовании, относительно дешевые, они позволяют получить богатую гамму расцветок. Прочность окрасок прямыми красителями на натуральном шелке определяется особенностями прямых красителей. Средние и темные расцветки не всегда имеют требуемые показатели прочности к мокрым обработкам. В этом случае необходимы дополнительные обработки для закрепления красителя на волокне. Также не все прямые красители обладают достаточной устойчивостью к действию света, в то время как светостойкость полученных окрасок является важным показателем качества настенных панно, получаемых методом ручной росписи.

Кислотные красители также широко используются для росписи натурального шелка. Они хорошо комбинируются в смесях, окраска ими – равномерная. Однако устойчивость окрасок обычными кислотными красителями к мокрым обработкам не всегда обеспечивает необходимые требования. Поэтому допускается применение данных красителей только при росписи изделий, не подвергающихся стирке, на-

пример, для настенных панно. Помимо настенных панно ручная роспись широко применяется для создания разнообразной одежды, которая может подвергаться многозначительным стиркам [2].

В связи с вышесказанным существует необходимость совершенствования оригинального метода художественно - колористического оформления шелковой ткани водорастворимыми красителями с целью улучшения потребительских свойств готовых изделий.

Из литературы известно, что катионы металлов оказывают существенное влияние в процессах отделки текстильных материалов, образуя различные по прочности и строению комплексы как с красителем, так и с волокном, изменяют электрохимические свойства волокна, структуру и жесткость воды [3]. Ионы металлов могут выполнять роль дополнительных активных центров сорбции на волокне. Известно, что взаимодействие металла с красителем в процессах крашения может привести к изменению колористических параметров, прочности окраски и прочности самого волокна.

Для повышения качества готовых изделий в работе предложено использование катионов переходных d-металлов в росписи натурального шелка водорастворимыми красителями: прямым синим светостойким и кислотным фиолетовым антрахиновым.

Характеристика ткани из натурального шелка приведена в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Наименование ткани	Артикул	ГОСТ	Ширина, см
Креп-шифон	11001	20723–84	105

В качестве ионов металлов использовались соли d-металлов IV периода периодической таблицы Д.И. Менделеева.

Прямой краситель растворяли в горячей воде, вводили мочевины и соответствующие соли металлов. Ткань расписывали по методу холодного батика, после чего запаривали в среде насыщенного пара и по окончании промывали с последующей сушкой.

Кислотный краситель растворяли в горячей воде, вводили глауберову соль, мочевины, уксусную кислоту и соли металлов. Далее использовали те же операции, что и при росписи прямым красителем [4].

Измерения спектров отражения окрашенных образцов без добавок, затем с добавками катионов d-металлов проводили на спектрофотометре Orintex (Италия).

Результаты окрашиваемости оценивались относительно эталона, окрашенного в тех же условиях, без солей d-металлов. Концентрационные зависимости изменения окрашиваемости выстраивали при помощи трендовых кривых полиномиального характера второго порядка, представляющие собой среднеквадратичное отклонение от экспериментальных точек.

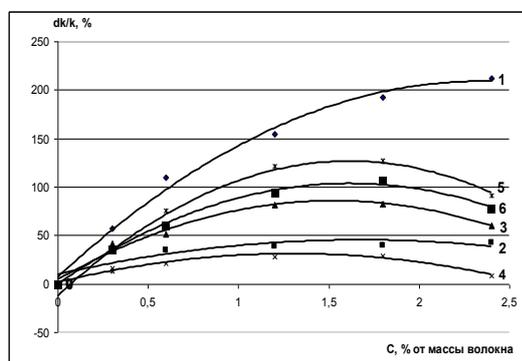


Рис. 1

На рис. 1 показано влияние катионов d-металлов на окрашиваемость натурального шелка прямым синим светопрочным: (1 – VO^{+2} ; 2 – Mn^{+2} ; 3 – Fe^{+2} ; 4 – Co^{+2} ; 5 – Ni^{+2} ; 6 – Cu^{+2}). Из рисунка видно, что про-

слеживается тенденция к повышению окрашиваемости от 10 до 210%, при этом характер кривых практически идентичен – параболы с максимумом при концентрации добавок 1,2...1,8% от массы волокна. Предполагается, что, обладая достаточным количеством вакантных атомных орбиталей на валентном уровне и небольшим размером, катионы d-металлов способны проникать вглубь шелкового волокна и образовывать координационные связи с его активными центрами. Таким образом, волокно, приобретая дополнительные центры сорбции, в виде катионов металлов, способно сорбировать большее количество красителя. Кроме того, ранее проводимые эксперименты показали, что при взаимодействии ряда красителей с катионами металлов возможно образование комплексов более глубокого оттенка, чем исходный краситель. В области больших концентраций добавок (2,4 % от массы волокна) наблюдается небольшой спад окрашиваемости. Возможно, это связано с тем, что при больших концентрациях катионы d-металлов в большей степени реагируют с молекулой красителя, из-за чего ионы красителя ассоциируются в более крупные агрегаты, что может являться причиной снижения окрашиваемости.

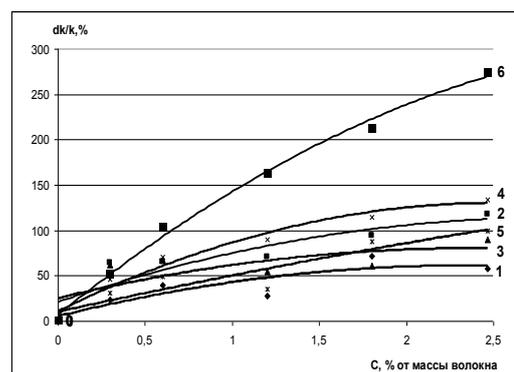


Рис. 2

При росписи кислотным фиолетовым антрахиноновым (рис. 2 – влияние катионов d-металлов на окрашиваемость натурального шелка кислотным фиолетовым антрахиноновым: 1 – VO^{+2} ; 2 – Mn^{+2} ; 3 – Fe^{+2} ; 4 – Co^{+2} ; 5 – Ni^{+2} ; 6 – Cu^{+2}) введение катионов d-металлов также эффективно

практически во всех случаях и позволяет повысить окрашиваемость в пределах 55...270 %.

Для оценки полученных результатов экспериментальных данных авторами работы проведены испытания устойчивости полученных окрасок к свету и погоде, мокрым обработкам, к сухому трению.

Испытания показали, что введение катионов d-металлов способствует увеличению устойчивости полученных окрасок к мокрым обработкам и сухому трению при росписи водорастворимыми красителями, в среднем на 1...2 балла. Вероятно, благодаря образовавшимся координационным связям между металлом, красителем и волокном молекулы красителя более прочно удерживаются на поверхности волокна, что может объяснять высокую прочность окраски к мокрым обработкам и трению.

Анализ испытаний устойчивости окрасок к свету и погоде позволяет сделать вывод о том, что в большинстве случаев наличие ионов металлов способствуют повышению устойчивости полученных окрасок в среднем на 2 балла. Предполагается,

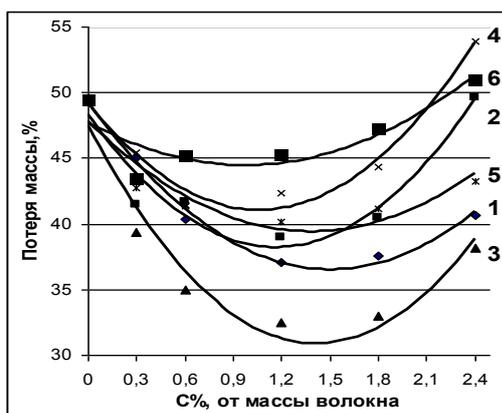


Рис. 3

На рис. 3 (влияние катионов d-металлов на прочностные параметры фиброина при росписи прямым синим светопрочным: 1 – VO²⁺; 2 – Mn²⁺; 3 – Fe²⁺; 4 – Co²⁺; 5 – Ni²⁺; 6 – Cu²⁺) и рис. 4 (влияние катионов d-металлов на прочностные параметры фиброина при росписи кислотным фиолетовым антрахиноновым: 1 – VO²⁺; 2 – Mn²⁺; 3 – Fe²⁺; 4 – Co²⁺; 5 – Ni²⁺; 6 – Cu²⁺) показано влияние катионов d-металлов на

что катионы d-металлов способны увеличить устойчивость полученных окрасок к свету за счет уменьшения подвижности атомов водорода в молекуле красителя, а также за счет образования мостика краситель – металл – волокно, по которому часть световой энергии может отводиться с молекулы красителя.

В процессах крашения при росписи натурального шелка происходит изменение структуры шелковой ткани, как правило, сопровождающейся частичной деструкцией, что связано с некоторой агрессивностью среды (рН, температура) [5]. По этой причине авторами работы было изучено влияние катионов d-металлов на прочность шелковой ткани.

С точки зрения экспрессности и удобства оформления взят метод, позволяющий оценить степень разрушения белковых волокон.

Образцы обрабатывали 0,1н раствором NaOH в течение часа при температуре 65°C, затем проводили анализ потери массы шелкового волокна [6].

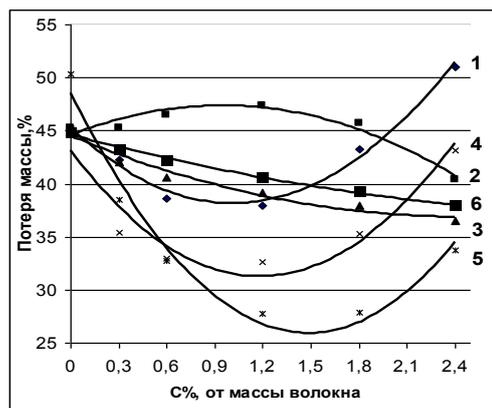


Рис. 4

прочность шелковой ткани при росписи прямым синим светопрочным и кислотным фиолетовым антрахиноновым, соответственно.

Потеря массы эталонов-образцов, расписанных без добавления солей металлов, составила: прямым синим светопрочным – 49,43%; кислотным фиолетовым антрахиноновым – 45,29%. Из рисунков видно, что введение практически всех используемых

катионов d- металлов может способствовать упрочнению шелковой ткани. На основании этого можно предположить, что катионы d-металлов могут образовывать комплексы не только между красителем и волокном, но и между соседними макромолекулами фиброина, благодаря чему происходит упрочнение всей структуры шелковой ткани. Наилучших результатов упрочнения шелковой ткани удастся достичь в области средних концентраций катионов d-металлов (1,2...1,8 % от массы волокна). Вероятно, именно в области этих концентраций катионы d-металлов наилучшим образом способны "сшивать" соседние макромолекулы полимера. Возможно, что в области больших концентраций в реакции комплексообразования в большей степени участвуют молекулы красителя.

Следует отметить, что во всех случаях при введении ионов металлов потери массы волокна не превышают значения степени деструкции исходного неокрашенного образца, которая составляет 55,67.

ВЫВОДЫ

1. Можно предположить, что введение ионов d-металлов в красильные растворы, используемые для росписи натурального шелка, позволяют повысить окрашиваемость и устойчивость полученных окрасок к мокрым обработкам, сухому трению, свету и погоде. Согласно ранним исследованиям ненасыщенная внешняя электронная оболочка d-металлов способствует повышению комплексообразующих свойств, то есть появляется возможность образования так называемых комплексов – "сэндвичей" (краситель – металл – волокно). Такое взаимодействие, как правило, сопровождается изменением интенсивности цвета, и, как показали исследования, в боль-

шинстве случаев происходит углубление окраски.

2. Способность металлов взаимодействовать с волокном, с образованием дополнительных активных центров сорбции, предполагает участие металлов в "сшивке" соседних макромолекул. Аминокислоты фиброина содержат функциональные группы – OH, – COOH, – NH₂, с которыми, возможно, ионы металлов образуют связи (координационные, донорно-акцепторные и др.) в виде мостиков, благодаря чему происходит упрочнение фиброина шелка.

3. Использование катионов d- металлов в росписи натурального шелка водорастворимыми красителями повышает окрашиваемость в 2...3 раза, что позволяет сократить расход красителей и вспомогательных веществ, необходимых для приготовления красильных растворов, что может привести к уменьшению себестоимости и повышению качества готовых изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дворкина И.И.* Батик горячий, холодный, узелковый. – М.: Радуга, 2000.
2. *Аврунина А.И., Зонова Е.А., Тюленев Н.В.* Технология отделки шелковых тканей. – М.: Легкая индустрия, 1972.
3. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2001.
4. *Танус О.В.* Технология росписи тканей. – М., 1984.
5. *Кричевский Г.Е., Сенахов А.В., Корчагин М.В.* Химическая технология текстильных материалов. – М.: Легпромбытиздат, 1985.
6. *Булужева Н.Е.* Базовый лабораторный практикум по химической технологии волокнистых материалов: Учеб. для вузов.– М.: РИО МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2000.

Рекомендована кафедрой химической технологии волокнистых материалов. Поступила 24.04.09.