

УДК 677.042.2

**ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ  
СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ  
В ХИМИКО-ТЕКСТИЛЬНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ**

**THE PROBLEMS AND PERSPECTIVES  
OF THE USE OF SYNTHETIC POLYELECTROLYTES  
IN TEXTILE INDUSTRY**

*О.И. ОДИНЦОВА, М.Н. КРОТОВА*  
*O.N. ODINTSOVA, M.N. KROTOVA*

(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
(Ivanovo State University of Chemistry and Technology)  
E-mail: rector@isuct.ru

*Изложены физико-химические аспекты использования полимерных электролитов для модификации поверхности целлюлозных волокон и связывания водорастворимых красителей. Приведены способы снижения миграции дисперсных красителей на хлопкополиэфирных тканях в процессе термозольного крашения с помощью синтетических полиэлектролитов.*

*The article represents the specificity of using polyelectrolytes at different stages of textile chemical production chain. Physical and chemical aspects of cellulose fiber surface modification and water soluble dyes bent by polymer electrolytes have been stated. The measures of reduction of disperse dye migration in the process of thermo cindery dyeing of blended cellulose-polyester fabrics using synthetic polyelectrolytes have been offered.*

**Ключевые слова:** синтетический полиэлектролит, краситель, модификация, закрепление, миграция.

**Keywords:** synthetic polyelectrolyte, a dye, modification, fixation, migration.

В последние десятилетия полиэлектролиты, традиционно используемые для разрушения и структурообразования коллоидно-дисперсных систем, являются объектами исследования текстильной химии.

Полиэлектролиты характеризуются наличием в составе макромолекул ряда активных групп, определяющих возможность прохождения различных химических превращений с волокном и красителем [1].

Синтетические полиэлектролиты могут использоваться на различных стадиях химико-текстильного производства в качестве интенсификаторов процессов колорирования, закрепителей окрасок текстильных материалов и ингибиторов миграции красящих веществ [2...5].

Особое внимание исследователей привлекает процесс модификации тканей из целлюлозных волокон катионными полиэлектролитами с целью увеличения их сорбционной емкости по отношению к анионным красителям [6...9]. В качестве катионных полиэлектролитов используют чаще всего полимеры, содержащие четвертичные аминогруппы, которые играют основную роль в увеличении сорбционной способности целлюлозных волокон. Фиксация таких соединений на волокне может осуществляться двумя способами:

- за счет ковалентного связывания в щелочной среде при использовании модифицирующих агентов с небольшой молекулярной массой;

- полимеризацией с прививкой катионного соединения [7].

Возрастание роли экологического фактора в текстильном производстве вносит существенные коррективы в технологии промывки и закрепления, используемые в настоящее время. Предъявляемые повышенные требования к экологичности текстильных материалов могут быть удовлетворены только при использовании новых безопасных фиксаторов, разработанных на экологически мягком сырье – например, синтетических полиэлектролитах. Действие большинства закрепителей основано на образовании на окрашенных изделиях малорастворимых соединений с красителем. В связи с этим важную роль играет изучение взаимодействий полиэлектролитов с противоположно заряженными красителями.

Спектрально-люминесцентные исследования взаимодействия полиметакриловой кислоты (ПМАК) с родамином 6Ж показали значительные изменения интенсивности люминесценции водного раствора

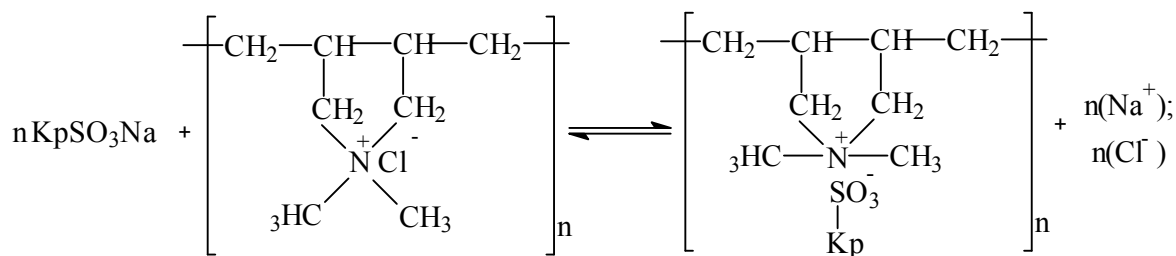
красителя в зависимости от концентрации ПМАК. Авторы [10] связывают наблюдаемые изменения оптических свойств растворов люминесцирующего ионогенного красителя с образованием совместных агрегатов полимера и красителя различного строения, что является результатом одновременного взаимодействия трех типов: электростатических взаимодействий между красителем и полианионом, гидрофобных взаимодействий между молекулами связанного красителя и взаимодействия  $\pi$ -электронов между соседними молекулами связанного красителя.

Проблема закрепления окрасок текстильных материалов наиболее актуальна при крашении прямыми и активными красителями. Для ее решения необходимо также перевести анионные красители в малорастворимое состояние. Этого можно добиться посредством введения в систему катионных полиэлектролитов.

Степень связывания водорастворимых красителей катионными полиэлектролитами различна и зависит от многих факторов: строения катионного полиэлектролита, красящего вещества, концентрационных и температурно-временных параметров проведения процесса закрепления.

Спектрофотометрические исследования [11] эффективности взаимодействия прямых красителей с полиэлектролитами различной химической природы: производных полиакриламида (препараты "Праестолы", Германия) и диметилдиаллиламмоний хлорида (ПДАДМАХ – ВПК-402, ЗАО "Каустик", Россия) выявили наличие гипсохромного эффекта в спектрах поглощения ряда прямых красителей, свидетельствующего об образовании нового соединения – полиэлектролитного комплекса (ПЭК), возникающего в результате кооперативного взаимодействия катионных макромолекул с анионным красителем.

Реакция такого типа, по мнению авторов [11], между полидиметилдиаллиламмоний хлоридом и прямым красителем может быть изображена следующей схемой:



В результате этой реакции образуется малорастворимое соединение полимер-краситель, состав которого определяется состоянием ионизации звеньев катионного полиэлектролита и ионогенных групп молекул красителя или их ассоциатов [12].

В работе [13] изучено влияние природы новых катионных полиэлектролитов: серийно выпускаемого каустиамина-15 (ЗАО "Каустик", г. Стерлитамак), являющегося производным эпихлоргидрина и диметиламина, и полиэлектролитов, синтезированных в лаборатории ООО "Химсинтез" (г. Дзержинск), на поведение активных красителей в растворе. Установлено, что наибольшую активность по отношению к активным красителям различного химического строения проявляют полиэлектролиты, синтезированные на основе алкиламинов и эпихлоргидрина.

Отмеченные закономерности взаимодействия водорастворимых красителей с катионными полиэлектролитами позволили разработать ряд мало- и бесформальдегидных закрепляющих препаратов, обеспечивающих получение высоких устойчивостей окрасок текстильных материалов к физико-химическим воздействиям [14], [15].

При крашении тканей, состоящих из полиэфирного и целлюлозного волокон, способом термоизолирования процесс фиксации дисперсного красителя проходит в две стадии: предварительная сушка текстильного материала и термообработка. Этим стадиям сопутствует нежелательный процесс миграции дисперсного красителя, обуславливающий получение неравномерной окраски и неполное использование дисперсного красителя.

Под миграцией понимают перераспределение красителя из толщи ткани к ее поверхности или к кромкам вместе с влагой,

интенсивно испаряющейся из материала под действием тепла в процессе промежуточной сушки [16].

На миграцию красителей в процессе промежуточной сушки большое влияние оказывают природа волокнистого материала, его структура, переплетение, плотность ткани [17], свойства выпускной формы красящего вещества [18], степень отжима [19], параметры сушки после пропитки [20].

Вместе с тем правильное построение процесса крашения и грамотный подбор оборудования не всегда позволяют полностью исключить возможность получения некачественной окраски на смесовых текстильных материалах. Данное обстоятельство обуславливает необходимость поиска химических реагентов для снижения миграции дисперсных красителей.

В качестве антимигрантов наиболее часто рекомендуют использовать реагенты, способные к образованию гелей [21]. Например, для снижения миграции в работах [21], [22] рекомендуют использовать загустители, такие как альгинаты и полиакрилаты, или другие специально синтезированные полимерные электролиты.

В настоящее время ряд немецких фирм выпускают препараты для снижения степени миграции красителей под названием солидоколы [23], представляющие собой препараты различной природы: солидокол К – полиакриламид; солидокол N – полиакриловая кислота; солидокол P – альгинат натрия. В качестве ингибиторов миграции также рекомендуют использовать разветвленные полисахариды и эфиры целлюлозы [24], анионные полиэлектролиты в форме аммонийной или натриевой соли акриловой кислоты [25], полимерные препараты, представляющие собой смесь соли амина

(моноэтаноламин и триэтаноламин) и поливинилметилового эфира малеиновой кислоты [26].

Ингибирующим действием обладают 0,01-10%-ные растворы натриевой соли сульфированного полистирола с молекулярным весом 2 000 000-8 000 000, которые образуют в воде истинные или коллоидные растворы без желеобразных частиц [27].

Большинство исследователей связывают снижение миграции красящих веществ в присутствии загустителей и других полимерных веществ с увеличением вязкости пропиточного раствора и, как следствие, снижением подвижности частиц красителя [28]. Однако это объяснение не является единственным. Авторы [29] упоминают о возможности контроля над миграцией и в том случае, когда в присутствии загустителя вязкость красильного состава незначительно увеличивается. Предполагают, что в пропиточной красильной ванне красители образуют с загустителями комплексы, уменьшающие подвижность частиц красящего вещества на стадии промежуточной сушки.

Для эффективного ингибирования миграции красящих веществ на стадии промежуточной сушки после пропитки целесообразно использовать систему, состоящую из новых отечественных, биологически мягких неионогенных поверхностно-активных веществ и анионного полиэлектролита.

Отечественными учеными была сделана попытка создания антимигранта аналогичного принципа действия. Это изобретение позволяет снизить миграцию кубового или дисперсного красителя с 20...16% до 6,5% за счет того, что состав для крашения содержит смесь неионогенного поверхностно-активного вещества, длина оксиэтилированной цепочки которого составляет 10 звеньев, с карбоксиметилцеллюлозой при соотношении 1:1 - 1:3 соответственно, в количестве 0,5...1,0 и 4...20 г/л [30].

Более эффективным антимигрантом является препарат, включающий в качестве анионного полиэлектролита натриевую

соль стиромалея (НСС) и неионогенное ПАВ – синтанол БВ [31].

## ВЫВОДЫ

1. Дальнейший прогресс в химико-текстильной промышленности невозможен без синтеза новых полимерных препаратов и глубокого изучения явлений, определяющих возможность их использования в технологиях облагораживания текстиля, а также позволяющих успешно решать задачи защиты окружающей среды и интенсификации технологических процессов.

Синтетические полиэлектролиты являются перспективными химическими соединениями для получения новых материалов с заданными свойствами в различных областях промышленности.

2. В статье рассмотрены особенности применения полиэлектролитов на различных стадиях химико-текстильного производства.

Изложены физико-химические аспекты использования полимерных электролитов для модификации поверхности целлюлозных волокон и связывания водорастворимых красителей. Приведены способы снижения миграции дисперсных красителей на хлопкополиэфирных тканях в процессе термозольного крашения с помощью синтетических полиэлектролитов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Топчиев Д.А., Малкандуев Ю.А.* Катионные полиэлектролиты: получение, свойства и применение. – М.: ИКЦ "Академкнига", 2004.
2. *Запольский А.К., Баран А.А.* Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение. – Л.: Химия. 1987.
3. *Крюков В.К., Мурзабекова Т.Г.* Бесформальдегидный закрепитель для прямых и активных красителей // *Текстильная промышленность.* – 1998, №3. С.38...39.
4. *Кротова М.Н., Уважаева М.В., Гадеева А.Р., Одинцова О.И.* Использование производных алкиламина в химико-текстильном производстве // *Сб. научн. тр.: Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности.* – Санкт-Петербург: СПбГУД. 2006. Вып. 1. С. 164...167.
5. *Догадкина Н.А., Одинцова О.И., Мельников Б.Н.* Изучение влияния загустителей на миграцию дисперсных красителей при термозольном крашении

// Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2001, № 1. С. 57...62.

6. *Youssef Y.A.* Direct dyeing of cotton fabrics pre-treated with cationising agents JSDC. – V. 116. 2000. P. 316...322.

7. *Srikulkit K., Larpsuriyakul P.* Process of dyeability modification and bleaching of cotton in a single bath //Color. Technol. – V. 118. 2002. P. 79...84.

8. *Burkshaw S.M., Lei X.P., Lewis D.M.* Modification of cotton to improve its dyeability. Part 1- pre-treating cotton with reactive polyamide-epichlorohydrin resin // JSDC. – V. 105. 1989. P. 391...397.

9. *Shin Young Han, Chun Keun Jang, Jae Yun Jaung* Effects of a cationic diblock copolymer derived from [2-(methacryloyloxy)-ethyl]trimethylammonium chloride in the dyeing of cotton with reactive dye // Color. Technol. – V. 124. 2008. P.211...215.

10. *Бектуров Е.А., Легкунец Р.Е.* Ассоциация полимеров с малыми молекулами. – Алма-Ата: Наука, 1983. С.14...37.

11. *Куваева Е.Ю., Одинцова О.И., Леонова Н.А., Мельников Б.Н.* Повышение устойчивости окрасок текстильных материалов, колорированных водорастворимыми красителями // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2003, № 2. С. 49...51.

12. *Кротова М.Н., Куваева Е.Ю., Одинцова О.И., Мельников Б.Н.* Исследование влияния катионных полиэлектролитов на состояние анионных красителей в растворе // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2006, № 3. С. 58...61.

13. *Кротова М.Н.* Использование производных алкиламина для повышения фиксации активных красителей на тканях из целлюлозных волокон: Дис...канд. хим. наук. – Иваново, 2006.

14. *Кротова М.Н., Одинцова О.И., Куваева Е.Ю., Мельников Б.Н.* Применение производных алкиламинов в процессах закрепления окрасок текстильных материалов, колорированных активными красителями // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2006, № 6С. С. 68...70.

15. *Куваева Е.Ю., Одинцова О.И., Мельников Б.Н.* Совершенствование технологии упрочнения окрасок текстильных материалов // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2002, № 3. С. 52...55.

16. *Kretsehmer A.* //Chemiefas.- Textilind. – 36, №2, 1986. S.127...135.

17. *Donze F., Freytag R.* Etude du phenomene de migration de colorants // Textilveredlung. – 16, №6, 1961. S.223...228.

18. *Мельников Б.Н., Блиничева И.Б.* Технико-экономическое сопоставление способов фиксации красителей на тканях из синтетических и целлюлозных волокон и их смесей. – М: 1974.

19. *Смирнова О.К., Бурмистрова М.Ю., Холмогорова И.В., Иванов Н.П.* Перспективы использования низкомолекулярной технологии крашения // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1990, № 1. С. 67...69.

20. *Eltz H.-U., Olpeter G., Walbrecht H.* Das kontinuierliche Färben von Polyester-Cellulosefaser-Mischungen // Tex.-Prax. int. – 39, №7. 1984. S.689...692.

21. *Khall M.J., Aggour S., Bendak A.* Studies of migration in polyamide termosol dyeing // Amer. Dye-stuff Report. – №16, 1981. P.38...40.

22. *Abdel Fattah S.H., Abolou L.A., Bendak A., El-Aref A.T.* Cinétique du role des antimigrants en teinture termosol // Teintex. – V.46, №1-2, 1981. P.3...16.

23. *Rösch G.* Hilfsmittel in Klotzprozess // Melliand Textilberichte. – 66, №1, 1985. S.66...71.

24. *Urbanik A., Eppers J.N.* Particulate migration during drying of fabric padded with dyestuff dispersions // Text. Res. J. – 43, №11, 1973. P.657...661.

25. Пат. 56-38711 (Япония), МКИ Д 06 Р 1/58. Крашение материалов из смеси полиэфирных волокон с хлопком раствором, содержащим полиакрилат натрия, предупреждающий миграцию красителя /Я. Акира, А. Садохина, А. Хироси. заявл. 09.01.74, опубл. 08.09.81, БИ №49.-С.5225.

26. *Sthare Derwin, Chambers Richard F.* Dye migration control with amine salt of poly(vinyl)methyl ether(maleic acid). [GAF Corp.] Пат. США, кл. 8-172R, (D 06 P5/06), №3940247, заявл. 03.12.73, опубл. 24.02.76.

27. *Bergman Sylvester, LeBlanc Robert B.* Disperse dyeing of polyester cellulose blends with an aqueous suspension of the sulfonated polystyrene sodium salt. (The Dow Chemical Co.) Пат. США, кл. 8-21, (D 06 P3/82), №3507604, заявл. 01.04.68, опубл. 21.04.70.

28. *Lambert A.H., Harper R.J.* Use of cellulose ether in migration control // Text. Res. J. –59, №10, 1989. P.584...589.

29. *Vagra A.M.* Termomigration von Dispersionsfarbstoffen in beschichteten Polyestertextilien //Melliand Textilber. – 66, №10, 1985. S.744...748.

30. А.с. 1452872 СССР, МКИ Д 06 Р 1/22, 3/54. Состав для крашения текстильного материала из полиэфирного волокна и смеси его с хлопком /Смирнова О.К., Одинцова О.И., Холмогорова И.В. и др. № 4111293, заявл. 23.06.86, опубл. 23.01.89, БИ №3.

31. *Догаджина Н.А.* Выявление роли и оценка эффективности действия антимигрантов в процессах крашения текстильных материалов дисперсными красителями: Дис...канд. хим. наук. – Иваново, 2002.

Рекомендована кафедрой химической технологии волокнистых материалов. Поступила 06.04.12.