

УДК 677.826.021

**РОЛЬ РАСТВОРИМЫХ И НЕРАСТВОРИМЫХ СИЛИКАТОВ
В ПРОЦЕССАХ ПЕРОКСИДНОГО БЕЛЕНИЯ
ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

И.Б. БЛИНИЧЕВА, Л.В. ШАРНИНА, С.В. ТИХОНОВ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

Пероксид водорода является одним из важнейших реагентов текстильной химии. Огромные масштабы его применения как эффективного и экологически безопасного отбеливателя выдвигают в число актуальных проблем поиск эффективно действующих стабилизаторов водных перекисных ванн.

Сравнение стабилизирующей активности широкого спектра соединений различной химической природы (водорастворимых и нерастворимых силикатов, комплексов, органических эмульсий и полимеров) свидетельствует о том, что силикатные стабилизаторы имеют определенные преимущества перед другими стабилизаторами перекисных ванн [1]. Их использование обеспечивает более высокие показатели скорости отбеливания и уровня дос-

тигаемой белизны при относительно невысокой степени деструкции волокнистого материала.

Вместе с тем практическое использование водорастворимых силикатов сопряжено с определенными трудностями, связанными с их склонностью к налипообразованию на поверхностях оборудования и текстильного материала [2]. Как показали проведенные нами исследования, это связано с тем, что инициаторами процесса полимеризации кремнезема являются основные компоненты отбельной ванны – пероксид водорода, соли жесткости воды и органические примеси (табл. 1 – влияние пероксида водорода и сульфата магния на скорость полимеризации кремнезема при 20°C).

Таблица 1

Состав раствора	Время (сутки):		
	появления первых признаков полимеризации	гелеобразования	стеклования
Техническое жидкое стекло + 10 % NaOH (1:1)	> 30	нет	нет
Техническое жидкое стекло + 10 % NaOH (1:1) + H ₂ O ₂ (10 г/л)	1	3÷10	10÷30
Техническое жидкое стекло + 10 % NaOH (1:1) + MgSO ₄ (5 г/л)	3÷5	8÷10 (выпадение хлопьевидного осадка)	-

Для доказательства влияния пероксида водорода на процессы полимеризации водорастворимых силикатов к техническому жидкому стеклу при комнатной температуре добавляли 10 %-ный водный раствор едкого натра (в соотношении 1:1 по объему) и технический пергидроль до концен-

трации 10 г/л или MgSO₄ до концентрации 5 г/л. Первые признаки полимеризации фиксировали по изменению мутности испытуемого раствора на колориметре фотоэлектрическом КФК-2МП.

Водно-щелочные растворы силиката натрия при выдерживании в течение 30

суток на холоде практически не обнаружили признаков коагуляции силиката натрия, в то время как в присутствии пероксида водорода уже через сутки в них появлялся легкий хлопьевидный осадок, а по истечении 3...10 суток вся масса приобретала гелевидное состояние, а затем застекловывалась.

При повышении температуры до 100°C за счет дегидратации поликремниевой кислоты силикатный гель образовывался и в

отсутствии пероксида водорода, но на порядок с меньшей скоростью, чем в присутствии H_2O_2 .

При использовании же в качестве стабилизаторов пероксида водорода твердых силикатов и алюмосиликатов полимеризационные процессы исключены и это благоприятно сказывается на технических результатах беления текстильных материалов.

Т а б л и ц а 2

№ п/п	Наименование стабилизатора	Угол отклонения консоли, град.	Процент сбежки (-), привес массы ткани (+) после беления, %
1	Силикат натрия	40	- 1,6
2	Каолин	55	+ 8,6
3	Тальк онотский	70	+ 6,2
4	Цеолитный адсорбент, тип СаА	60	+ 2,6
5	Диатонит	65	+ 2,7
6	Бентонит	45	+ 2,3

В качестве примера в табл. 2 приведены показатели жесткости и наполненности хлопчатобумажного миткаля, отбеленного в стандартных условиях с использованием различных силикатных стабилизаторов.

Жесткость ткани оценивали по методике ИвНИТИ, измеряя угол отклонения стандартного образца ткани, закрепленного за один конец в виде консоли, от горизонтального положения под действием собственной массы. Угол отклонения предельно жесткого образца равен 0...5°, а предельно мягкого 90°.

Как следует из представленных данных, ткани, отбеленные в присутствии силиката натрия, при значительно меньшей наполненности обладают большей жесткостью, чем аналогичные образцы, отбеленные с твердыми силикатами и алюмосиликатами.

Большая мягкость и наполненность текстильного материала, отбеленного в присутствии природных силикатов, связаны с внедрением их коллоидных частиц во внутреннюю межволоконную структуру текстильного материала.

Поскольку эффективность гетеролитического распада пероксида водорода в водной среде напрямую связана с концентрацией гидроксидионов, представляет интерес сравнение буферной и сорбционной

активности растворимых и нерастворимых в воде силикатов (табл. 3 – общая щелочность А и содержание гидроксида натрия (В, г/л) в водных растворах).

С этой целью в работе определены значения общей и карбонатной щелочности водносилкатных растворов, содержащих 5 г/л технического NaOH и 5...10 г/л силикатного стабилизатора. Анализ проводили по стандартной методике [3] при комнатной температуре и температуре кипения водного раствора в термостатируемых условиях.

Как следует из полученных данных, водорастворимый силикат натрия за счет протекания реакции гидролиза обеспечивает достижение достаточно высоких и практически одинаковых значений общей щелочности растворов как при концентрации 5 г/л (А = 2,3...2,5 г/л), так и при концентрации 10 г/л (А = 2,5 г/л).

Указанные значения общей щелочности на 70...80 % обеспечиваются присутствием гидроксида натрия. Вследствие этого общая щелочность растворов силиката натрия при заданной концентрации NaOH 5 г/л составляет 7,2...7,5 г/л.

Водные же дисперсии природных силикатов и алюмосиликатов в отсутствие едкого натра характеризуются стабильным значением общей щелочности, которое

Тип стабилизатора	Водный раствор стабилизатора при концентрации, г/л											
	5						10					
	t _{ком}		t _{крит}		t _{ком}		t _{крит}		t _{ком}		t _{крит}	
A*	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	
Без стабилизатора	общая щелочность технической воды 0,166											
Силикат натрия	2,279	1,533	2,486	1,658	2,528	1,782	2,529	1,989	5,38	4,90	5,43	4,99
Каолин	0,160	0	0,160	0	0,124	0	0,166	0	7,211	6,299	7,459	6,630
Тальк медицинский	0,166	0	0,166	0	0,166	0	0,166	0	5,677	5,014	5,802	5,056
Тальк онотский	0,124	0	0,166	0	0,207	0	0,166	0	5,677	5,097	5,760	5,014
Бентонит	0,124	0	0,166	0	0,206	0	0,207	0	4,807	4,227	4,848	4,185
Диатонит	0,160	0	0,160	0	0,166	0	0,160	0	4,889	4,227	5,925	4,599
Цеолитный адсорбент	0,207	0	0,166	0	0,160	0	0,207	0	5,429	4,848	5,498	5,121
									5,429	4,931	5,387	4,558

Примечание. * A = B + карбонатная щелочность, г/л.

фактически тождественно общей щелочности технической воды (0,166 г/л). Введение этих стабилизаторов в водные растворы едкого натра практически не меняет общую щелочность раствора NaOH. Незначительное снижение общей щелочности (на 0,7...0,5 г/л) имеет место лишь в случае использования талька онотского и бентонита, что может быть связано с поглощением карбонатов нерастворимыми в воде силикатными осадками.

Для подтверждения сказанного, а также

с целью детализации механизма действия природных силикатов в процессах пероксидного беления нами совместно с кафедральной лабораторией спектральных методов анализа ИГХТУ проведен микроанализ дистиллированной и технической воды на содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , а также ионов металлов переменной валентности (Cr, Ni, Fe, Mn, Zn) в присутствии исследуемых стабилизаторов. Полученные данные суммированы в табл. 4.

Таблица 4

№ п/п	Тип стабилизатора	Содержание ионов, мг/л						
		Cr	Ni	Fe	Mn	Zn	Ca^{2+}	Mg^{2+}
1	Без стабилизатора (водопроводная вода)	0,11	0,09	5,00	1,30	0,75	<u>28,00</u> 0,8	<u>1,30</u> 0,05
2	Силикат натрия	0,02	0,025	1,8	<0,10	0,20	<u>5,00</u> 0,15	<u>0,08</u> 0,04
3	Метасиликат натрия	0,03	0,025	1,6	0,10	0,25	5,00	0,14
4	Каолин	0,05	0,05	2,50	0,40	0,40	<u>37,20</u> 4,6	<u>1,11</u> 0,81
5	Тальк медицинский	отсутствует	отсутствует	2,2	0,8	0,4	<u>37,00</u> 2,8	<u>1,312</u> 1,51
6	Тальк онотский	0,05	0,025	1,8	0,45	0,05	<u>56,00</u> 12,2	<u>1,25</u> 0,2
7	Цеолитный адсорбент	0,07	0,09	2,5	0,30	0,50	<u>26,00</u> 2,00	<u>1,06</u> 0,22
8	Бентонит	0,07	0,05	4,70	1,10	0,25	<u>43,00</u> 2,00	<u>0,81</u> 0,42
9	Диатонит	0,05	0,05	1,30	0,30	0,75	<u>34,00</u> 1,00	<u>1,125</u> 0,30

Примечание. * В знаменателе дроби приведены значения для дистиллированной воды; ** – концентрация стабилизатора 10 г/л.

Из полученных результатов следует, что водорастворимые силикаты являются активными поглотителями солей жесткости за счет обменной реакции ионов Na^+ в полимерных коллоидных системах на ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . Это обстоятельство – одна из важнейших причин перевода полисиликатов в нерастворимое в воде состояние и

образования полимерных осадков.

В случае же использования нерастворимых в воде природных и синтетических силикатов имеет место либо незначительное уменьшение концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (цеолитный адсорбент), либо некоторое увеличение их содержания (каолин, тальк, бентонит, диатонит).

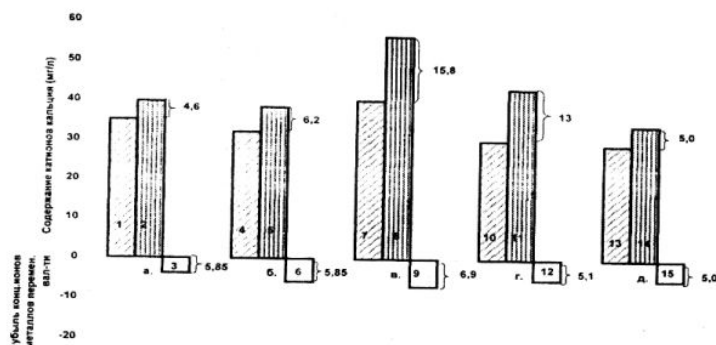


Рис.1

На рис. 1 приведены данные по содержанию ионов Ca^{2+} в технической воде и водных дисперсиях нерастворимых силикатов. Позиции 1, 4, 7, 10 и 13 характеризуют расчетное содержание ионов Ca^{2+} в белящей ванне, которое складывается из концентрации ионов Ca^{2+} , содержащихся в технической воде и ионов Ca^{2+} , поставляемых в раствор данным стабилизатором (табл. 4, знаменатель).

Позиции 2, 5, 8, 11, 14 характеризуют фактическое содержание ионов Ca^{2+} в отбельной ванне в присутствии исследуемых стабилизаторов. Позиции 3, 6, 9, 12 и 15 характеризуют убыль ионов металлов переменной валентности в технической воде, обусловленную присутствием стабилизатора.

Как следует из приведенных данных, во всех случаях имеет место фактическое превышение концентрации ионов Ca^{2+} в растворе над расчетным значением, величина которого соизмерима с убылью ионов переменной валентности. Данное обстоятельство связано, на наш взгляд, с возможностью протекания реакций ионного обмена на "открытых" сорбционных поверхностях твердой фазы стабилизатора.

На основании известного факта [4] о том, что катионный обмен в растворах природных глин подчиняется так называемому лиотропному ряду: $\text{H} > \text{Al} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{NH}_3 > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$, можно полагать, что наиболее быстро из растворов будут адсорбироваться ионы металлов переменной валентности, нежели ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , и при этом возможен их обмен на ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , входящих в состав природных глин.

С учетом того, что ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} являются стабилизаторами водных перекисных ванн, можно сделать предположение, что повышенное содержание этих ионов в водных дисперсиях нерастворимых силикатных стабилизаторов является одной из причин их высокой эффективности.

Другой важнейшей причиной высокой стабилизирующей активности силикатных продуктов является сорбция ионов метал-

лов переменной валентности, концентрация которых в водных растворах исследуемых стабилизаторов снижается в 2 ± 10 и более раз (табл. 4).

ВЫВОДЫ

1. Проведен сравнительный анализ причин эффективного влияния водорастворимых и нерастворимых силикатных стабилизаторов в процессах пероксидного беле-ния текстильных материалов.

2. Показано, что основные компоненты отбельной ванны (H_2O_2 , соли жесткости воды) обуславливают резкое ускорение полимеризационных процессов в водных растворах кремнезема, в результате чего в случае использования водорастворимых силикатов практически невозможно избежать образования твердых стекловидных осадков на ткани и элементах оборудования.

3. Высокая эффективность стабилизирующего влияния природных нерастворимых в воде силикатов и алюмосиликатов связана не только с эффективным поглощением ионов металлов переменной валентности, но и с увеличением содержания солей кальция и магния в их водных суспензиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блиничева И.Б., Шарнина Л.В., Жбанов М.А. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2001, № 5. С. 41...45.
2. Шарнина Л.В., Блиничева И.Б., Жбанов М.А. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2003, № 2. С.51...55.
3. Отделка хлопчатобумажных тканей. В 2-х тт. – Ч.1. Технология и ассортимент хлопчатобумажных тканей: Справочник / Под ред. Б.Н. Мельникова. – М.: Легпромбытиздат, 1991. С.114.
4. Уоррел У. Глины и керамическое сырье. – М.: Мир, 1978.
5. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. – М.: Учебник для вузов в 3-х тт. Т.1. С. 274.

Рекомендована кафедрой химической технологии волокнистых материалов. Поступила 05.12.03.