

ПРИМЕНЕНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В РОНГАЛИТНО-ПОТАШНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕЧАТАНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ КУБОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

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

(Институт химии растворов РАН, г. Иваново)

При печатании текстильных материалов кубовыми красителями по ронгалитно-поташной технологии все процессы – восстановления кубового красителя, его диффузии в глубь волокнистого материала, его фиксации – протекают одновременно [1]. Известно, что лимитирующей стадией в указанном перечне является химическая реакция перехода кубового красителя из хинонной формы в гидрохинонную, и именно это обстоятельство обуславливает необходимость длительной тепловой обработки напечатанных тканей (порядка 8...12 мин) [1], [2].

Причиной низкой скорости восстановления кубовых красителей служит недостаточная реакционная способность ронгалита в условиях кратковременного запаривания. Наиболее действенным приемом интенсификации процесса печати ронгалитно-поташным способом служит введение в выпускные формы кубовых красителей (а иногда и непосредственно в печатные составы) катализаторов восстановления [1], [3], [4].

Базируясь на сделанных ранее выводах о высокой каталитической активности гуминовых кислот (ГК), выделенных из торфа, в реакции восстановления карбонильных группировок в молекулах органических красителей [5], [6], была исследована возможность использования указанных соединений как катализаторов восстановления кубовых красителей в условиях ронгалитно-поташной технологии печатания тканей. Таким выбором катализатора преследовалась цель не только добиться ускорения реакции восстановления, но сделать это с помощью природных соединений, полностью безопасных как в экологиче-

ском, так и в токсикологическом отношении.

Для экспериментов были выбраны два красителя с высокими значениями лейкопотенциалов (ЛП) – кубовый темно-синий О ($E_{лп} = -945$ мВ) и кубовый ярко-зеленый Ж ($E_{лп} = -855$ мВ). Печатание ткани проводили по стандартной методике [7]. ГК использовали в виде водного раствора, который вводили в готовую печатную краску с тем расчетом, чтобы в итоге содержание добавки по сухому веществу составляло 0,05...0,5 г/кг. При получении кинетических кривых фиксации названных красителей в волокне время запаривания ткани варьировали в интервале от 30 с до 10 мин.

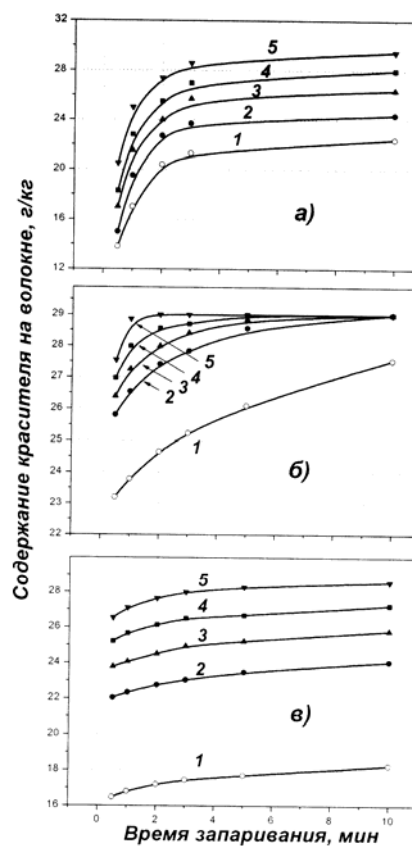


Рис. 1

Влияние концентрации ГК как компонентов печатных составов на количество кубовых красителей темно-синего О и ярко-зеленого Ж, зафиксированных в целлюлозном волокне, охарактеризовано данными на рис.1-а и рис.1-б соответственно. Кривые на рисунках относятся к составам: 1 – не содержащим ГК; 2 – содержащим 0,05 г/кг ГК; 3 – 0,1 г/кг ГК; 4 – 0,25 г/кг ГК; 5 – 0,5 г/кг ГК. В обоих представленных вариантах скорость фиксации красителей хорошо подчиняется кинетическому уравнению 1-го порядка, что позволяет оценить воздействие варьируемого параметра на константы скорости фиксации ($K_{\text{фикс}}$).

Итог такой оценки применительно к кубовому темно-синему О, представленный в виде кривой 1 на рис.2-а, свидетельствует об увеличении константы скорости фиксации красителя в волокне примерно в два раза. Кроме того, очень существенно – от 73 до 97,5% – повышается равновесное значение степени его фиксации (кривая 1 на рис. 2-б). Цифры приведены для 5-минутной обработки напечатанных тканей в паровой среде.

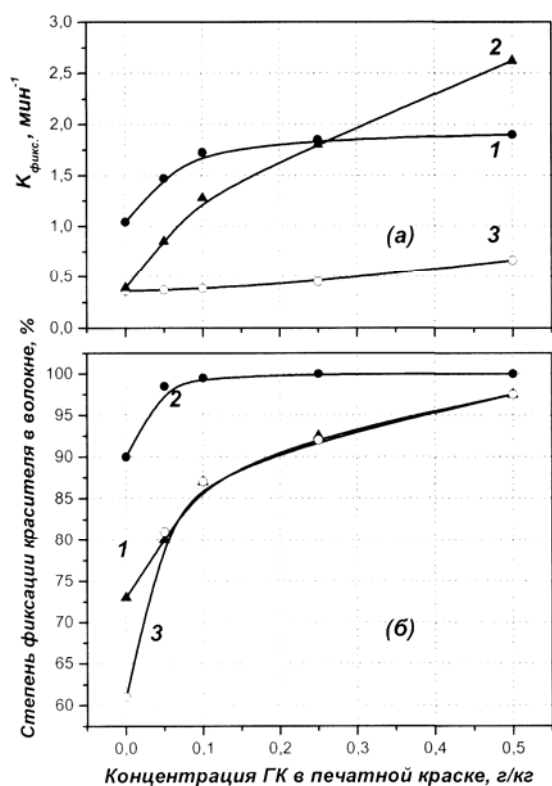


Рис. 2

Это означает, что наличие гуминовых кислот в печатном составе приводит к значительному возрастанию количества красителя, способного проникнуть в глубинные слои волокна, то есть облегчает диффузию красителя в субстрате. Причинами подобного влияния, на наш взгляд, могут быть как ускорение собственно химической реакции восстановления красителя, так и обнаруженное ранее при изучении красильных растворов диспергирование красителя в присутствии малых количеств ГК [6].

При печатании ткани кубовым ярко-зеленым Ж выход на максимальное содержание красителя происходит довольно медленно (кривая 1 на рис.1-б), несмотря на то, что ЛП данного красителя на 90 мВ ниже ЛП кубового темно-синего О: константа скорости процесса фиксации составляет всего 0,39 мин⁻¹ (кривая 2 на рис.2-а). Это, очевидно, обусловлено более низким сродством кубового ярко-зеленого Ж к волокну ($-\Delta\mu^\circ = 20,9$ кДж/моль) [1] и его большей молекулярной массой ($M = 674$) по сравнению с кубовым темно-синим О ($-\Delta\mu^\circ = 24,3$ кДж/моль, $M = 656$).

В данном случае влияние гуминовых соединений, добавленных в печатный состав, прежде всего проявляется в резком ускорении процесса фиксации красителя. Так, если количество кубового ярко-зеленого Ж на ткани, равное 27,5 г/кг, при печатании без катализатора достигается за 10 мин запаривания, то при содержании в краске гуминовых кислот, равном 0,05 г/кг – за 2,5 мин; 0,10 г/кг – за 1,5 мин; 0,50 г/кг – за 30 с.

Константа скорости фиксации красителя в волокне ($K_{\text{фикс}}$) в случае максимального содержания катализатора в печатном составе возрастает примерно в семь раз и достигает значения $\sim 2,63$ мин⁻¹ (рис.2-а – кривая 2). Что касается позитивного влияния катализатора на степень фиксации красителя, то оно невелико и другим быть не может, поскольку, как видно из рис.2-б, кривая 2, и при использовании стандартного состава СФ уже составляет порядка 90%.

То обстоятельство, что при печатании ткани составами, содержащими ГК в качестве катализатора, скорости и степени фиксации кубовых красителей высоки, позволяет рассчитывать на возможность сокращения концентрации восстановителя в красках. Это чрезвычайно привлекательно в плане снижения экологической нагрузки на стоки отделочного производства.

Результаты исследования кинетики фиксации на текстильном материале одного из исследуемых красителей, кубового ярко-зеленого Ж, при уменьшении вдвое содержания ронгалита в составах (до 50 г/кг) отражены на рис.1-в и кривыми 3 на рис. 2. Налицо аналогия между характером воздействия катализатора на показатели эффективности процесса печатания при использовании рассматриваемой системы с недостатком восстановителя (кубовый ярко-зеленый Ж, $E_{лп} = -855$ мВ, концентрация ронгалита – 50 г/кг) и системы, в которой восстановление красителя также затруднено, но по другой причине – вследствие очень высокого значения его ЛП (кубовый темно-синий О, $E_{лп} = -945$ мВ, концентрация ронгалита – 100 г/кг). И в том, и в другом случае константы скорости фиксации невысоки и увеличиваются в присутствии катализатора не более чем в два раза. При этом возрастание степени фиксации красителей, напротив, очень значительно: ~ 25% при печати кубовым темно-синим О и ~ 35% при печати кубовым ярко-зеленым Ж (цифры приведены для 5-минутной обработки напечатанных тканей в паровой среде).

На основании проведенного кинетического эксперимента можно сделать следующие практически важные выводы.

– Каталитическое влияние гуминовых кислот на процесс фиксации кубовых красителей в целлюлозном волокне проявляется в увеличении в 2...7 раз константы скорости процесса и возрастании на 10...35% степени фиксации красителей в волокне; следовательно, препарат на основе ГК может использоваться в качестве катализатора для повышения эффективности ронгалитно-поташного способа печатания тканей.

– При проведении реакции восстановления красителя в оптимальных условиях (высокое содержание восстановителя в краске, значение ЛП красителя на среднем уровне) превалирует влияние катализатора на скорость процесса фиксации. При наличии дополнительных затруднений для реакции восстановления красителя (недостаточное содержание восстановителя в краске и/или очень высокое значение ЛП красителя) добавки ГК в основном обеспечивают существенное возрастание степени фиксации красителя в волокне. На практике это дает возможность значительного сокращения времени зреления ткани с одновременным увеличением выхода красителя в волокно и степени его фиксации.

Кроме количественных показателей эффективности исследуемых печатных составов оценивались также и параметры качества окрасок – их устойчивость к физико-химическим воздействиям, а также колористические характеристики. Установлено, что гуминовые кислоты, вводимые в печатные композиции, не ухудшают устойчивости окрасок к сухому и мокрому трению и не вызывают изменения цветового тона и снижения чистоты оттенка.

Сделанные нами выводы о возможности использования ГК для повышения эффективности ронгалитно-поташной технологии печатания тканей проверены в производственных условиях "Большой Костромской льняной мануфактуры". В ходе испытаний были наработаны две экспериментальные партии хлопчатобумажной бязи (каждая объемом 1000 п/м). Печать шестичетного рисунка осуществлялась составами, включающими препарат на основе ГК в количестве 10 мл/кг печатной краски.

Первая партия ткани проходила обработку в запарной камере в среде насыщенного пара в течение 10 мин (согласно принятому регламенту), вторая – по сокращенному режиму, в течение 5,5 мин. Последующая оценка качества печати проводилась по колористическим показателям окрасок, измеренным с применением компьютерного сканирования и обработки данных с помощью специальной програм-

мы "Колорист", а также по содержанию зафиксированных в волокне красителей, установленному методом сернокислых зо-

лей [7], и устойчивости окрасок к мокрому и сухому трению [7].

Т а б л и ц а 1

Цвет, составляющие его красители	ЛП, мВ	Режим печати*	Светлота окраски, %	Содержание красителя в волокне, % по отношению к ходовому режиму
Зеленый Кубовый ярко-зеленый СП	920	1	53,9	100
		2	52,8	102
		3	51,9	109
Сине-зеленый Кубовый ярко-зеленый СП Кубовый ярко-фиолетовый КП	920 880	1	36,5	100
		2	36,0	102
		3	35,0	104
Синий Кубовый ярко-голубой ЗП Кубовый ярко-фиолетовый КП	700 880	1	45,5	100
		2	47,0	95
		3	45,2	104
Желтый Кубовый золотисто-желтый ЖХП Кубовый ярко-оранжевый КХП	740 750	1	61,8	100
		2	61,5	102
		3	61,3	104
Серый Тиюиндиго черный П	650	1	58,6	100
		2	62,8	90
		3	61,6	95
Голубой Кубовый ярко-голубой ЗП	700	1	54,8	100
		2	56,9	70
		3	55,7	85

П р и м е ч а н и е. * 1 – ходовой ($\tau_{\text{зап}} = 10$ мин); 2 – экспериментальный ($\tau_{\text{зап}} = 10$ мин); 3 – экспериментальный ($\tau_{\text{зап}} = 5,5$ мин).

Результаты анализов сведены в табл.1. Здесь же даны значения ЛП кубовых красителей, использовавшихся при печати. Значения показателей цветового тона и прочности окрасок не приведены, поскольку экспериментальные составы их не изменили.

Как видно из представленных данных, эффективность применения препарата на основе гуминовых кислот при печатании хлопчатобумажной ткани по ронгалитно-поташному способу коррелирует со значением лейкопотенциала кубового красителя. Чем оно выше, тем сильнее выражено повышение интенсивности окраски и содержания красителя в волокне под действием ГК.

Так, красители с низким ЛП (тиоиндиго черный и индантроновый краситель кубовый ярко-голубой 3) легко восстанавливаются в обычных условиях. Поэтому дополнительное стимулирование их восстановления введением катализатора в печатный состав не рекомендуется, поскольку приводит к перевосстановлению указан-

ных видов красителей и ухудшению колористических показателей окраски.

Напротив, введение катализатора в печатные краски на основе кубовых красителей с высоким ЛП позволило сократить время запаривания ткани с 10 до 5,5 мин, повысив при этом выход красителей в волокно на 2...9 % без ухудшения прочностных показателей окрасок и изменения цветового тона.

В Ы В О Д Ы

Доказана эффективность использования препарата на основе гуминовых кислот при печати тканей кубовыми красителями с высоким лейкопотенциалом ($\text{ЛП} > 750$ мВ). Это проявляется в возможности сокращения времени тепловой обработки напечатанных тканей с одновременным повышением выхода красителей в волокно и увеличением степени их фиксации.

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. Тоцкая Н.В., Долгат М.И., Романова М.Г. // Текстильная промышленность. – 1986, №3. С.43...44.
4. Проскина Н.Н. и др. // Текстильная промышленность. – 1982, №9. С.56...57.

5. Погорелова А.С., Вашурина И.Ю., Калинин Ю.А. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2002. Т. 45. Вып. 1. С.37...41.

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

7. Корчагин М.В. и др. Лабораторный практикум по химической технологии волокнистых материалов. – М.: Легкая индустрия, 1976.

Рекомендована заседанием ученого совета. Поступила 31.05.05.
