

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ТКАНЕЙ СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ И КРАСИТЕЛЯМИ С ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМИ ГРУППАМИ

*В. А. БОЧАРНИКОВА, М. Б. ДМИТРИЕВА, Н. П. ДУБАНКОВА, К. И. КОБРАКОВ,  
В. В. ПАВЛОВА, Н. Н. ПАВЛОВ, Т. Е. ПЛАТОВА, Г. С. СТАНКЕВИЧ*

(Московский государственный текстильный университет им. А. Н. Косыгина,  
Государственный научно-исследовательский институт реставрации)

Проблема модифицирования свойств материалов из синтетических волокон с целью повышения их потребительских качеств, а также придания им новых, специальных свойств, продолжает оставаться актуальной как с теоретической, так и практической точек зрения.

В настоящей работе нами изучено влияние на свойства указанных текстильных материалов одновременной обработки последних солями некоторых металлов (СМ) и полифункциональными органическими красителями (ПФОК).

Известно [1...5], что обработка ткани из полиэфирного или полиамидного волокна солями металлов приводит к частичному разрыхлению структуры полимера и, как следствие, к повышению гигроскопичности и крашиваемости, к снижению электризуемости волокон. Этот эффект является устойчивым благодаря образованию между катионами металлов и атомами кислорода и азота макромолекул донорно-акцепторных связей.

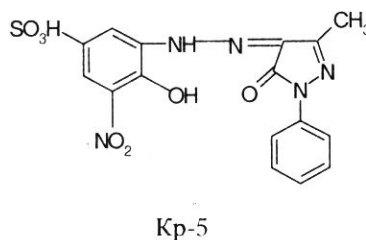
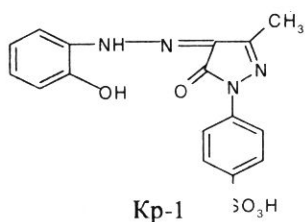
По нашему мнению, перспективным направлением создания новых полимерных материалов на основе существующих является их обработка растворами солей металлов, образующих с функциональными группами полимера (ФГП) химические связи и входящих в состав комплексов с

низкомолекулярными органическими лигандами – носителями специальных свойств.

Ранее показано [6] и [7], что включение в молекулу азокрасителя гетероциклического фрагмента (например, дихлорпиридильного, пиразольного и т.д.) придает соединению биоцидные свойства. В соответствии с положениями, развитыми в [8], представляют интерес также красители, содержащие в молекуле функциональные группы, взаимное расположение которых обеспечивает комплекссообразование с ионами металлов, что предполагает возможность их влияния на металлолигандный гомеостаз, то есть проявление соединением биологической активности определенного типа.

Нами предложены пути модификации свойств текстильных материалов, заключающиеся в их совместной обработке СМ и ПФОК и отличающиеся последовательностью операций [9].

Выбор конкретных ПФОК и СМ сделан на основе следующих данных. В результате изучения зависимости уровня проявления красителем фунгицидной активности от строения молекулы [7] из серии пиразолиновых азокрасителей отобраны два, проявившие наибольшую активность, структуры которых приведены ниже.



Выбор солей, в первую очередь, определяется катионом соли, который должен быть достаточно сильным комплексообразователем. Выбраны соли, содержащие двухзарядные катионы: кальция (s-металл), кобальта, никеля, меди (d-металлы) и трехзарядные катионы: алюминия (р-металл) и хрома (d-металл). Применялись хлориды этих металлов, так как анион не должен быть окислителем, не должен образовывать донорно-акцепторную связь с катионом; соль должна быть растворимой и легкодоступной [2].

Образцы капроновой ткани при 20°C погружали на 5 мин в водный 0,5-молярный раствор соли, далее отжимали на плюсовке, нагревали в сушильном шкафу до 110°C; промывали и сушили.

Затем образцы полиамидной ткани обрабатывали красителями Кр-1 и Кр-5 по методике [10].

Полученные образцы ткани испытаны

на биоцидность; также изучена их капиллярность.

Для определения биостойкости образцы ткани размером 2×2 см<sup>2</sup> стерилизовали в УФ-лучах в течение 20 мин с двух сторон и помещали в центр чашки Петри на "голодный агар". На образцы стерильно наносили агаровую сетку со спорами грибов.

Сравнение характера и скорости роста на опытных и контрольных образцах позволило количественно оценить степень биостойкости материалов по формуле  $K = T_0/T_k$ , где  $T_k$ ,  $T_0$  – продолжительность развития спор до момента появления стадии ветвления в контрольных и окрашенных образцах соответственно, ч;  $K$  – коэффициент подавления развития грибов.

В качестве тест-культур использованы грибы *Aspergillus niger* (An) и *Ulocladium ilicis* (Ui), эффективно развивающиеся на текстильных материалах.

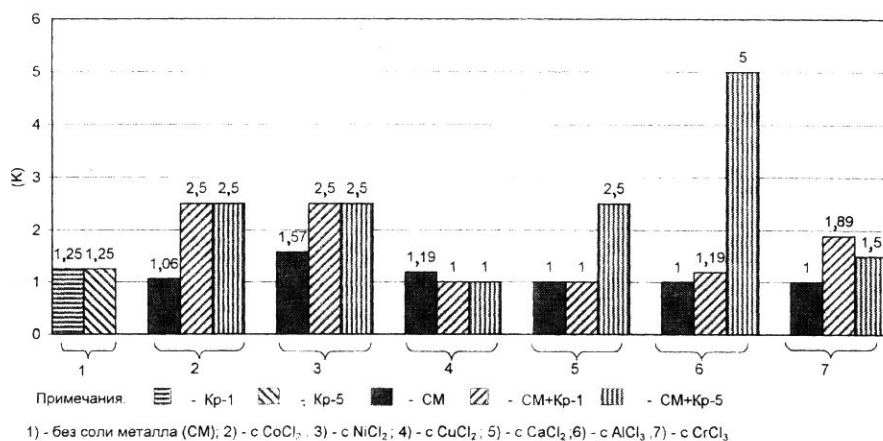


Рис. 1

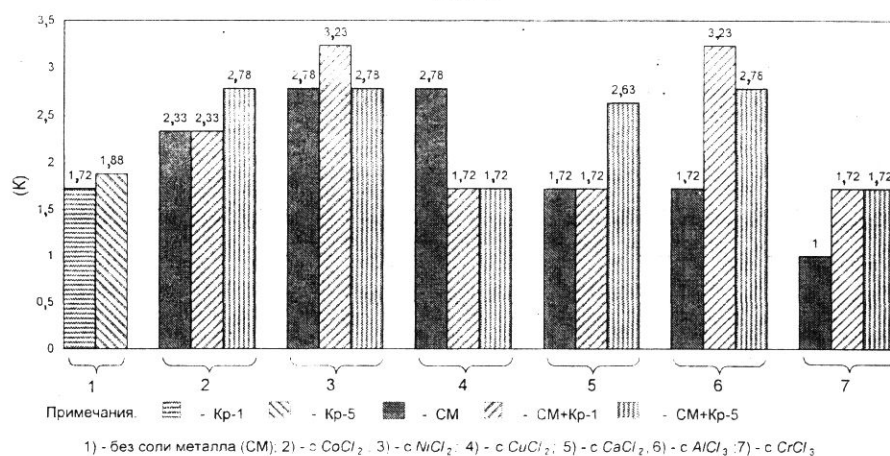


Рис. 2

Результаты испытаний приведены на рис. 1 и 2, из которых следует что биостойкость образцов, обработанных солями металлов, зависит от типа металла и вида тест-объекта (зависимость коэффициента К подавления развития грибов An (рис. 1) и грибов Ui (рис. 2) от вида CM и Kp).

Так, соли Cr, Al, Ca, Co практически не подавляют развитие гриба An, соль Cu эффективна незначительно, а наиболее сильные биоцидные свойства проявляет соль Ni. В случае гриба Ui наибольшую активность проявляют соли Cu, Ni, Co, невысокую – Al и Ca и нулевую – соль Cr.

Как следует из рис. 1 и 2, оба испытанных красителя сохранили на волокне свои биоцидные свойства [7]. Установлено, что после дополнительной обработки катионсодержащих образцов ткани красителями Kp-1 и Kp-5 биоцидные свойства ткани по отношению к грибу An меняются резко повышается биостойкость образцов, содержащих ионы Co, Ni, Al, значительно повышается биостойкость в случае Cr и Ca (для красителя Kp-5), причем явно про-

слеживается явление синергизма. Изначально незначительная биоцидность медьсодержащих образцов после обработки ПФОК падает до нуля.

В случае гриба Ui наблюдается несколько иная картина. Так, обработка ПФОК практически не влияет на уровень биозащиты, обеспечиваемый солями Co, Ni, Cu, Ca (в случае Kp-1), повышается эффективность защиты для образцов, содержащих ионы Al, Cr и Ca.

В целом из полученных данных можно сделать вывод, что эффективность биозащиты в результате совместной обработки образцов ткани из поликапроамида CM и ПФОК выше, чем при обработке только CM или ПФОК.

Объяснение фактов значительного повышения или понижения эффективности в случае различных CM и ПФОК требует, очевидно, накопления дополнительных экспериментальных данных и развития представлений о механизме действия красителей-биоцидов.

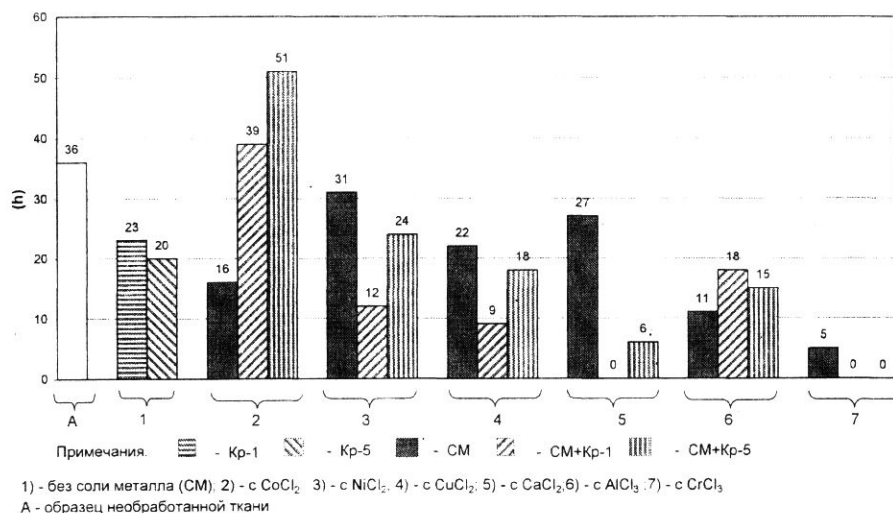


Рис. 3

Результаты исследования капиллярности образцов, обработанных CM и ПФОК, представлены на рис. 3. Капиллярность ткани определяли стандартным методом [10] по высоте h поднятия воды, подкрашенной бихроматом, за 30 мин.

Из полученных данных следует, что обработка солями металлов и ПФОК снижает капиллярность образца от 15 до

100%. Образцы, окрашенные красителями Kp-1 и Kp-5, имеют капиллярность на 36...44% ниже, чем неокрашенный образец.

Совместная обработка CM и ПФОК практически во всех случаях приводит к снижению капиллярности кроме хлоридов кобальта и алюминия. В случае Kp-1 и CaCl<sub>2</sub>, Kp-1 и CrCl<sub>3</sub>, Kp-5 и CrCl<sub>3</sub> капиллярность снижается до нуля, а обработка

Кр-5 и  $\text{CaCl}_2$  приводит к значительной (на 80%) потере капиллярности. Следует отметить, что только в случае соли кобальта для обоих красителей наблюдается рост капиллярности (20...40%).

При сопоставлении наблюдаемых эффектов снижения капиллярности капроновой ткани можно предположить, что при ее обработке СМ катионы металлов (кроме никеля) блокируют полярные ФГП, определяющие капиллярность материала. По видимому, это происходит и при обработке капрона красителями за счет их сульфогрупп.

Можно предположить, что при совместной обработке ткани СМ и ПФОК разнообразные эффекты изменения капиллярности наблюдаются из-за преимущественного взаимодействия катионов никеля, кальция, алюминия и хрома с сульфогруппами молекул красителя, катиона кобальта – с группировками, содержащими атомы азота и катиона меди и с теми, и с другими.

## ВЫВОДЫ

1. Показана возможность направленного изменения свойств ткани за счет ее комбинированной обработки растворами солей металлов и полифункциональных органических красителей, являющихся носителями специальных свойств (колористи-

ческих, биоцидных и т.п.).

2. На примере капроновой ткани, обработанной хлоридами кобальта, никеля, меди, кальция, алюминия, хрома и азокрасителями, установлено значительное изменение ее биоцидности и капиллярности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Павлов Н. Н. и др. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1997, №5. С.55.
2. Павлов Н. Н. и др. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1998, №1. С.47.
3. Павлов Н.Н. и др. // Вестник МГТА им. А.Н.Косыгина. – М., 1999. С. 134.
4. Павлов Н. Н. и др. // Химические волокна. – 1999, №5. С.30.
5. Баранцев В.М. и др. // Химические волокна. – 2001, №6. С.29.
6. Кобраков К.И. и др. // Химические волокна. – 1999, №4. С.38.
7. Бочарникова В.А., Кобраков К.И. // Сб. научн. тр. аспирантов. – МГТУ, вып. 5, 2002. С.71.
8. Карцев В.Г. // Химия и технология пиридинсодержащих пестицидов. –Черноголовка, 1989. С.9.
9. Павлов Н.Н., Кобраков К.И. // Химическая технология. – 2002, №2. С.11.
10. Лабораторный практикум по химической технологии текстильных материалов / Под ред. Г.Е. Кричевского. – М., 1995. С.257.

Рекомендована кафедрой органической химии и химии красителей МГТУ им. А.Н.Косыгина. Поступила 21.05.03.