

УДК 677.31.027.04:628.3

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ
УСТОЙЧИВОСТИ ОКРАСОК КИСЛОТНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ
НА НАТУРАЛЬНОМ ШЕЛКЕ**

**RECEIVING HIGH RATES
OF STABILITY OF COLOURINGS OF ACID DYES
ON NATURAL SILK**

*К.О. КРЮЧКОВ, М.В. ПЫРКОВА, Н.Е. ЛУКОВКИНА, В.В. САФОНОВ
K.O. KRYUCHKOV, M.V. PYRKOVA, N.E. LUKOVKINA, V.V. SAFONOV*

(Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство))
(Russian State University named after A.N. Kosygin (Technologies. Design. Art))
E-mail: svv@staff.msta.ac.ru., marina.pyrkova@rambler.ru

В статье рассмотрен процесс модификации шелкового волокна для повышения сорбции кислотного красителя, достигнуты высокие показатели устойчивости окрасок к мокрым обработкам, в частности к стирке, предложена схема локальной очистки стоков красильно-отделочного производства для обеспечения создания замкнутой системы водопользования.

In article process of modification of silk fiber for increase in sorption of acid dye is considered, high rates of resistance of colourings to wet handlings, in particular to washing are reached, the scheme of local cleaning of drains of tinctorial and finishing production for ensuring creation of the closed system of water use is offered.

Ключевые слова: модификатор, шелковая ткань, кислотные красители, закрепители, локальная схема очистки сточных вод, адсорбция, адсорбент.

Keywords: modifier, silk fabric, acid dyes, fixers, local scheme of sewage treatment, adsorption, adsorbent.

Натуральный шелк обладает хорошими упругими и сорбционными свойствами, красивым матовым блеском. Используется для изготовления тонких платьевых тканей, атласов, декоративных и галстучных тканей, крученых изделий и высокопрочных технических тканей. Шелковые ткани имеют красивый внешний вид, малый вес, яркую

окраску, высокую гигроскопичность, быстро впитывают влагу, быстро сохнут, являются малосминаемыми и практически безусадочными, воздухо- и паропроницаемыми, малоэлектризуемыми. Производство шелковых тканей и изделий из них зародилось в Китае, откуда распространилось по всему миру, получив высокую популяр-

ность в кругах богатых и обеспеченных людей. В настоящее время шелковые изделия доступны и для людей среднего класса в Европе и Америке, хотя в Азии остаются дорогими и эксклюзивными. Доля шелковой продукции на мировом текстильном рынке довольно мала и составляет 0,2% от общего объема производства текстильных тканей.

Натуральный шелк подвергают крашению в виде готового полотна. При намокании шелк незначительно теряет прочность, к нагреванию чувствителен так же, как и шерсть, при повышенных температурах становится жестким и хрупким, при горении пахнет жженым пером; его не рекомендуется длительно кипятить, так как при этом он теряет блеск и прочность.

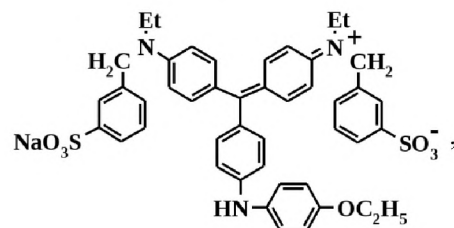
Цель работы – разнообразить цветовую гамму окрасок на натуральном шелке с высокими показателями устойчивости к физико-химическим воздействиям, что повысит конкурентоспособность изделия, и предложить локальную схему очистки сточных вод, содержащих кислотные красители.

Кислотные красители растворимы в воде, хорошо смешиваются между собой, обладают широкой цветовой гаммой, сродством к белковым волокнам, отличаются чистотой и яркостью окрасок, однако они неустойчивы к мокрым обработкам. Шелковое волокно имеет компактное строение, что ухудшает проникновение красителя внутрь волокна, и окраски, полученные кислотными красителями на натуральном шелке, недостаточно устойчивы к мокрым обработкам. Для повышения сорбции кислотного красителя шелковым волокном, имеющим плотную компактную структуру, и лучшего его закрепления было предложено обработать его модификаторами, такими как тиомочевина и полиакриламид. Тиомочевина обеспечивает образование дополнительных аминогрупп на волокне и разрыхляет плотную структуру шелкового волокна, что позволяет красителю лучше и глубже проникать вглубь волокна. Модифицированное полиакриламидом шелковое волокно должно в большей степени сорбировать краситель вследствие образования

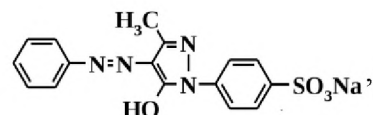
дополнительных связей между молекулами красителя, волокном и модификатором. Однако высокие концентрации полиакриламида способствуют агрегации красителя при длительных обработках и интенсивном перемешивании. Для получения максимального эффекта окраски (ровнота, интенсивность) необходимо выбрать подходящий способ и условия крашения.

Для крашения выбраны красители:

- кислотный ярко-синий (ГОСТ 20443–75). Молекулярная масса 768,56. Формула



- кислотный желтый светопрочный (ГОСТ 6342–52). Молекулярная масса 379,74. Формула



- кислотный ярко-красный 150% (ГОСТ 6045–51). Молекулярная масса 529,232. Формула



Оценку результатов эксперимента проводили по цветовым характеристикам окрашенных тканей и по содержанию красителя на волокне путем колориметрирования окрашенных гидролизатов. Установили целесообразность периодического способа крашения с введением модификатора в красильную ванну в начальный момент крашения [1]. Предварительная пропитка ткани в растворах модификаторов с концентрацией полиакриламида 0,5 г/л либо тиомочевины 1 г/л в течение 1 мин при температуре 80°C с последующим крашением, либо непрерывный способ крашения не позволили получить достаточно высоких показателей насыщенности.

Экспериментальные результаты, представленные в табл. 1 (зависимость степени

сорбции красителя кислотного ярко-синего шелковым волокном от природы модификатора), показывают, что максимальная сорбция 90,3% наблюдается при использовании тиомочевины с концентрацией 0,5 г/л, и составляет 5,42 мг красителя на 1 г волокна, что говорит о хорошем поглощении

красителя волокном. Дальнейшее повышение концентрации тиомочевины приводит к частичной десорбции красителя. Полиакриламид целесообразно использовать в концентрации менее 0,17 г/л.

Таблица 1

Концентрация препарата, г/л	Концентрация красителя в остаточной ванне, мг/100 мл	Сорбция, мг _{кпр} /г _{волокна}	Степень сорбированного волокном красителя, %
0	7,5	3,98	66,4
Тиомочевина			
0,17	6,3	4,37	72,8
0,5	3,0	5,42	90,3
2,0	3,7	5,2	86,6
ПАА			
0,08	6,75	4,25	70,8
0,17	5,6	4,59	76,5
0,5	13,15	2,19	36,5

Для повышения устойчивости окрасок к физико-химическим обработкам были использованы катионактивные закрепители: AKROFIX PL 8933 и AKROFIX NFZ LIQ 406 169 фирмы Clariant.

По результатам проведенных экспериментов разработана оптимальная технология упрочнения окрасок (концентрация препарата AKROFIX PL 8933 0,5 г/л, концентрация уксусной кислоты 4 мл/л, температура пропитки 20°C, время пропитки 1 мин, отжим 100%, температура термообработки 110°C, время термообработки 3 мин). Достигнута устойчивость окрасок к мокрым обработкам и трению 5/5 баллов [2] при использовании закрепителей AKROFIX PL 8933.

Таким образом, все разнообразие выкрасок, получаемых из трех совместимых красителей основных цветов, сведено в диаграмму, представляющую треугольник, в углах которого расположены выкраски, полученные при использовании индивидуальных красителей красного, желтого и синего цвета. Крашение цветовой треугольника проводили по разработанной технологии крашения с использованием тиомочевины с последующим упрочнением окрасок. Цветовой треугольник представлен на рис. 1 (цветовой треугольник, окрашенный: а) – с модификатором тиомочевинной, б) – без модификатора кислотными красителями: кис-

лотный ярко-синий, кислотный желтый светопрочный, кислотный ярко-красный).

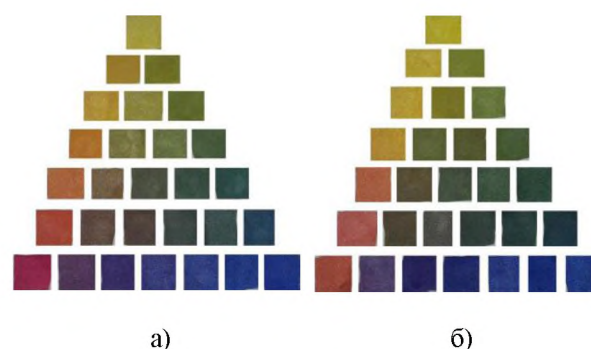


Рис. 1

Остаточная красильная ванна и промывные воды содержат красители, уксусную кислоту, сульфат натрия, закрепители, тиомочевину, ПАВ и продукты деструкции волокна. Окрашенные сточные воды влияют на кислородный режим водоема, изменяют рН, солевой состав, угнетают самоочищение вследствие снижения проницаемости солнечного света и нарушения процессов фотосинтеза. Вред, наносимый сбросом окрашенных сточных вод в водоемы, помимо указанного отрицательного влияния на светопрозрачность воды и на ассимиляцию водорослей, проявляется в повышении минерализации, а это отрицательно сказывается на вкусовых качествах воды при использовании водоисточника для пи-

твевых целей. Кроме того, увеличение минерализации может угнетать биохимическую жизнь в водоеме. На различные водорастворимые органические красители установлен свой ПДК и класс опасности в зависимости от марки.

Очистку сточных вод от указанных веществ можно осуществлять таким методом, как адсорбция. Выбор адсорбционного метода был сделан после сравнения преимуществ и недостатков каждого из других методов. Положительными факторами адсорбционной обработки воды являются: высокая степень очистки, отсутствие отходов и загрязнений на самой установке, стабильность степени очистки при неожиданных залповых выбросах загрязнений, экономичность, связанная с многократностью использования сорбента. Адсорбция молекул растворенных органических веществ на поверхности сорбента возможна тогда, когда энергия взаимодействия с поверхностью адсорбента будет значительно больше энергии взаимодействия растворенного вещества с водой, то есть больше энергии гидротации. Причиной адсорбции является межмолекулярное взаимодействие сорбента с сорбатом водородными и Ван-дер-Ваальсовыми связями. Для водородных связей характерна существенная деформация электронных оболочек, частичное обобществление атома водорода взаимодействующими молекулами и проявление сил электромагнитной природы и сил обменного взаимодействия, описываемых методами квантовой механики. Ван-дер-Ваальсовая связь обусловлена силами притяжения и отталкивания электромагнитной природы без значительной деформации электронных оболочек молекул.

Адсорбция используется для очистки сточной воды от фенолов, ароматических и нитросоединений, ПАВ, красителей и других веществ, которые содержатся в сточной воде в малых концентрациях [3]. На протекание процесса адсорбции оказывают влияние:

- химическое строение молекул загрязнителей и их состояние в водных растворах в присутствии сильных электролитов, концентрация и состав;
- параметры пористой структуры сорбента и свойства его поверхности;
- природа взаимодействия между поверхностью сорбента и загрязнением;
- температура, давление, рН среды, природа растворителя.

Хорошо адсорбируются вещества, в молекуле которых имеются ненасыщенные и сопряженные связи, ароматические соединения.

Достоинства метода: высокая эффективность удаления ПАВ и красителя, до 98%, возможность очистки воды, содержащей несколько веществ и регенерация выделенных загрязнений. Адсорбционная очистка эффективна во всем диапазоне концентраций примеси в воде, однако более всего ее преимущества сказываются на фоне других методов очистки при низких концентрациях загрязнений.

В качестве сорбента выбран природный цеолит "Сокирнит" ТУ 2163-004-61604634-2013 с размерами фракций 0,5...1 и 1...3 мм, плотностью 2,2...2,3 г/см³ и адсорбционной емкостью по воде 34...38%.

Первоначально были проведены исследования основных характеристик адсорбента "Сокирнит" и установлены показатели на разных сроках исследования водных вытяжек (табл. 2).

Таблица 2

Определяемые показатели	Допустимый уровень	Результаты испытаний		НД на методы испытаний
		1 сут	15 сут	
Запах	2	0	0	ГОСТ 3351-74
Пенообразование водной вытяжки	отсутствие стабильной крупнопузырчатой пены, высота мелкопузырчатой пены у стенок цилиндра – не выше 1 мм	отсутствие	отсутствие	ГОСТ 3351-74
Мутность	не более 2,6 единиц мутности по формазину	0,4	0,4	ГОСТ 3351-74

Цветность	не более 20 градусов	1,2	1,2	ГОСТ Р 52769–2007
Наличие осадка	отсутствие	отсутствие	отсутствие	ГОСТ 3351–74
рН	6...9	7,0	7,0	ГОСТ Р 50550–93
Перманганатная окисляемость, мг/л	5,0	2	2	ГОСТ 2761–84
Жесткость общая, мг-экв./л	7,0	3	3	ГОСТ 6709–72
Допустимое количество миграции железа в водную среду, мг/л	0,3	н/о	н/о	МУК 4.1.1259–03

Полученные результаты показали возможность использования данного адсорбента для осветления вод от кислотных красителей. На основании дальнейших экспериментальных исследований и построения сорбционных кривых и изотерм адсорбции предложена схема локальной очистки сточной воды цеха крашения шелковой ткани кислотными красителями (рис. 2) позволяющая снизить цветность очищенной воды до показателя 1:4.



Рис. 2

Выбор оптимального метода очистки сточной воды [4] – достаточно сложная задача, что обусловлено многообразием находящихся в воде загрязняющих веществ и высокими требованиями, предъявленными к очищенной сточной воде. При выборе метода очистки загрязняющих веществ учитывают не только их состав, но и требования к очищенной воде.

ВЫВОДЫ

Можно сделать вывод о том, что на волокне сорбировалось больше красителя, следовательно, разработанная технология крашения с использованием модификаторов является более эффективной, чем крашение по стандартному периодическому способу. А последующее упрочнение окрасок дает высокие показатели стойкости

окрасок (3-4). Используя предложенную схему локальной очистки на выходе, можно получить воду, очищенную от всех химических реагентов красильного цеха, что позволяет создать замкнутый цикл использования воды и снижает расходы на свежую воду, либо позволяет сбрасывать воду в окружающую среду, не нанося вред окружающей среде и человеку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крючков К.О., Пыrkова М.В. Разработка технологии получения высоких показателей устойчивости окрасок кислотных красителей на натуральном шелке // Тез. докл. 68-й Внутривуз. научн. студ. конф.: Молодые ученые – инновационному развитию общества (МИР-2016). – Ч. 5. – М.: МГУДТ, 2016. С. 100.
2. ГОСТ 9733.0–83. Материалы текстильные. Общие требования к методам испытаний устойчивости окрасок к физико-химическим воздействиям (с Изменениями № 1-4).
3. Пыrkова М.В., Бобарыкина А.А. Разработка схемы очистки сточных вод цеха крашения шерстяных материалов активными красителями, включающая адсорбционный способ // Сб. тр. Междунар. науч.-техн. конф.: Актуальные проблемы науки в технологиях текстильной и легкой промышленности (Лен-2016). – Кострома: Изд-во Костромск. гос. ун-та, 2016. С.76...77.
4. Садова С.Ф. и др. Экологические проблемы отделочного производства. – М.: РИО МГТУ, 2003.

REFERENCES

1. Kryuchkov K.O., Pyrkova M.V. Razrabotka tehnologii polucheniya vysokih pokazatelej ustojchivosti okrasok kislotnyh krasitelej na naturalnom shelke // Tez. dokl. 68-j Vnutrivuz. nauchn. stud. konf.: Molodye uchenye – innovacionnomu razvitiyu obshhestva (MIR-2016). – Ch. 5. – M.: MGUDT, 2016. S. 100.
2. GOST 9733.0–83. Materialy tekstilnye. Obshie trebovaniya k metodam ispytaniy ustojchivosti okrasok k fiziko-himicheskim vozdejstviyam (s Izmeneniyami № 1-4).

3. Pyrkova M.V., Bobarykina A.A. Razrabotka shemy ochistki stochnyh vod ceha krasheniya sherstyanyh materialov aktivnymi krasitelyami, vklyuchayushaya adsorbcionnyj sposob // Sb. tr. Mezhdunar. nauch.-tehn. konf.: Aktualnye problemy nauki v tehnologiyah tekstilnoj i legkoj promyshlennosti (Len-2016). – Kostroma: Izd-vo Kostromsk. gos. un-ta, 2016. S.76...77.

4. Sadova S.F. i dr. Ekologicheskie problemy otdelochnogo proizvodstva. – M.: RIO MGTU, 2003.

Рекомендована кафедрой реставрации и химической обработки материалов. Поступила 21.04.17.
