

Расчет экономической эффективности использования отечественных связующих взамен импортных показал, что стоимость предлагаемой компо-

зиции в 1,5 раза ниже стоимости импортного состава для печати текстильных материалов пигментами.

*Ивановский государственный  
химико-технологический университет  
АО «Ивхимпром», г. Иваново*

Получено 16.02.98 г.

## ESTIMATION OF EFFICIENCY OF DOMESTIC ACRYLIC POLYMERS IN PIGMENT PRINTING

*O.I. Odintsova, O.V. Kozlova, O.K. Smirnova and B.N. Melnikov*

Some acrylic polymers and mixtures thereof have been investigated as a binder in pigment printing. Physico-mechanical and organoleptic properties of films cast from acrylic, PVA and polyethylene emulsions as well as SCS latex are estimated.

Complex investigation of properties of the acrylic preparations has made it possible to develop a printing composition giving soft printings and highly intensive colorings.

УДК 677.31.027

## ВЛИЯНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ НА СОСТОЯНИЕ ХРОМОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В РАСТВОРЕ

*С.В.Смирнова, И.А.Леднева, Б.Н.Мельников, А.Б.Кочергин*

Показана возможность образования в красильном растворе лабильных ассоциатов краситель - ЛСТ. Выявлено, что способность красителей к мицеллообразованию с ЛСТ связана с рассчитанными величинами дипольных моментов их молекул. Установлен механизм интенсифицирующего и выравнивающего воздействия ЛСТ на процесс крашения шерстяного волокна хромовыми красителями.

Применение текстильно-вспомогательных веществ (ТВВ) - мощное средство регулирования процессов крашения, которое является в настоящее время одним из доминирующих в мировой практике направлений совершенствования технологий отделки шерстяных волокнистых материалов. В проведенных ранее исследованиях показана высокая эффективность использования лигносульфонатов различных марок (ЛСТ) в качестве ТВВ в процессах подготовки и крашения шерстяного волокна [1]. Лигносульфонаты - высокомолекулярные полимеры природного происхождения с широким диапазоном молекулярных масс (2000-200000 у.е.). Макромолекулы ЛСТ построены из фенол-

пропановых структурных единиц и содержат в своем составе разнообразные полярные группировки, степень сульфирования составляет 0,3-1,0 (SO<sub>3</sub>/фенилпропан) [2]. На рис. 1 представлен фрагмент лигносульфоновой кислоты.

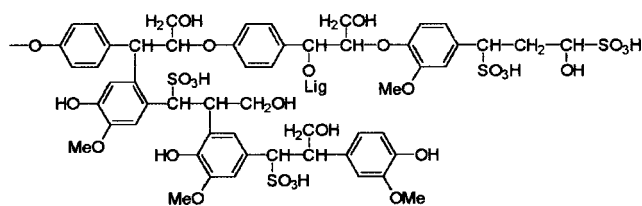


Рис. 1. Лигносульфоновая кислота

Настоящая работа посвящена изучению механизма интенсифицирующего и выравнивающего воздействия ЛСТ на процесс крашения шерстяного волокна. С этой целью спектральным методом исследовалось влияние лигносульфонатов на состояние в растворе ряда хромовых красителей. В качестве объектов были выбраны: ЛСТ Na (м.Е) (как наиболее типичный представитель класса ЛСТ [3]) и хромовые красители, отличающиеся химическим строением хромофорной части молекул, а также числом и расположением функциональных групп, придающих красителям растворимость (рис. 2).

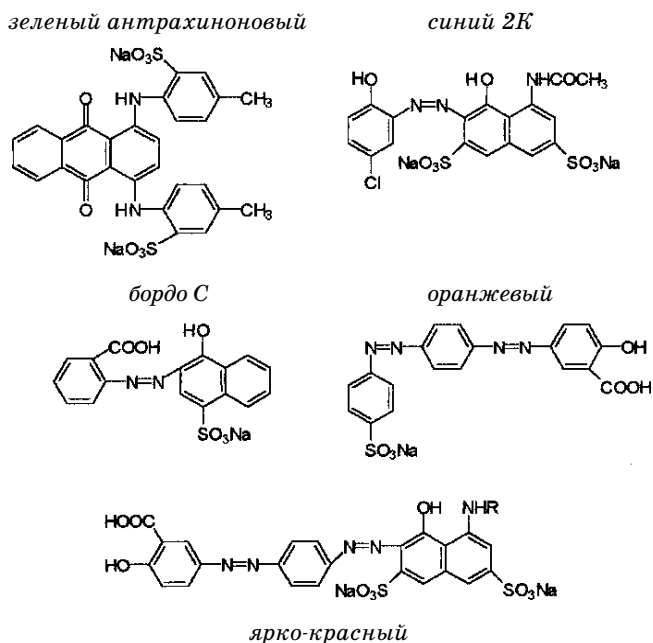


Рис. 2. Хромовые красители

Технические красители подвергались очистке по стандартной методике [4]. Навески очищенного красителя растворялись в уксуснокислом буфере pH=4,22, что соответствует кислотности среды при проведении процесса крашения. Концентрация красителя в растворе составляла  $1,5 \times 10^{-4}$  моль/л. Концентрацию ЛСТ варьировали в пределах  $(0,1-100) \times 10^{-3}$  г/л. Зависимости оптической плотности растворов от длины волны снимались на спектрофотометре Specord M40 в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра. Полученные спектры для красителей хромового зеленого антрахинонового (а) и хромового оранжевого (б) приведены на рис. 3.

Из представленных на рис. 3 данных видно, что присутствие ЛСТ в растворе практически не изменяет положение характеристической полосы максимума светопоглощения для исследованных красителей. Однако добавка в красильный раствор ЛСТ в концентрации  $10^{-4}$  г/л вызывает снижение значения максимума светопоглощения. При дальнейшем увеличении концентрации ЛСТ в случае ряда красителей - хромового зеленого антрахино-

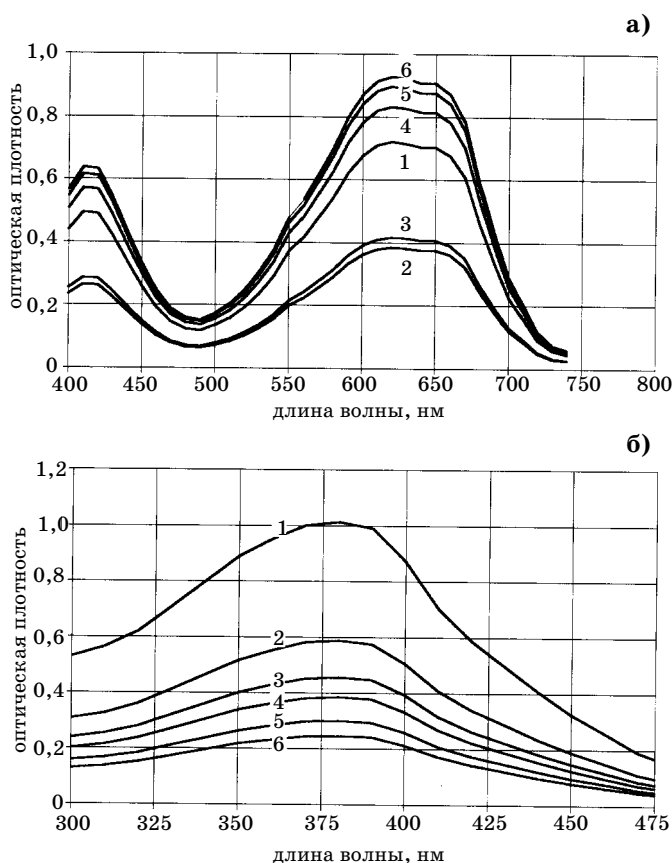


Рис. 3. Спектры поглощения растворов хромовых красителей: зеленого антрахинонового (а) и оранжевого (б) в присутствии ЛСТ;  $C_{\text{ЛСТ}} \cdot 10^{-3}$  (г/л): 1 - 0; 2 - 0,1; 3 - 0,5; 4 - 1,0; 5 - 10; 6 - 100.

нового (рис. 3 (а), кривые 3-6) и хромового синего 2К - наблюдается повышение максимума светопоглощения. При этом в случае хромового зеленого антрахинонового оптическая плотность возрастает до величин, превосходящих значения, полученные для раствора красителя в отсутствие ЛСТ. Подобного повышения светопоглощения в исследованном диапазоне концентраций в растворе красителя хромового бордо С не наблюдалось. В случае красителей хромового оранжевого (рис. 3 (б), кривые 2-6) и хромового ярко-красного с ростом содержания ЛСТ в растворе оптическая плотность снижалась.

Изменения значений максимума светопоглощения раствора красителя с изменением поверхностно-активных веществ хорошо известны и описаны в литературе [5, 6]. Традиционно такие спектральные изменения объясняются явлением агрегации-деагрегации красителя, т.е. изменением количества светопоглощающих частиц в растворе. Однако характерной особенностью полученных нами спектров красителей является отсутствие признаков появления в растворе новых видов светопоглощающих частиц или смещения равновесия между существующими видами: нет гипсохромного или батохромного сдвига максимума светопоглощения, нет образования новых полос в спектре, нет

изменения соотношения между пиками. Следовательно, нет оснований предполагать агрегацию молекул красителя в присутствии ЛСТ. Таким образом, в нашем случае подход, основанный на трактовке результатов спектральных изменений в терминах агрегации-деагрегации частиц красителя не применим. Аналогичную картину наблюдали авторы работы [5] при изучении влияния бетаинов и оксиэтилированных амфотерных продуктов на спектры поглощения растворов кислотных красителей. Высказанное авторами предположение об образовании комплексов ТВВ-краситель в растворе нам кажется вполне справедливым. По-видимому, изменения интенсивности светопоглощения растворами красителей с ростом содержания в них ЛСТ связаны не с изменением числа частиц в растворе, а с изменением вероятности поглощения красящим веществом квантов света в результате образования комплексов ЛСТ-краситель.

На рис. 4 представлены графические зависимости оптической плотности растворов красителей при длине волны, соответствующей максимуму светопоглощения, от логарифма концентрации ЛСТ.

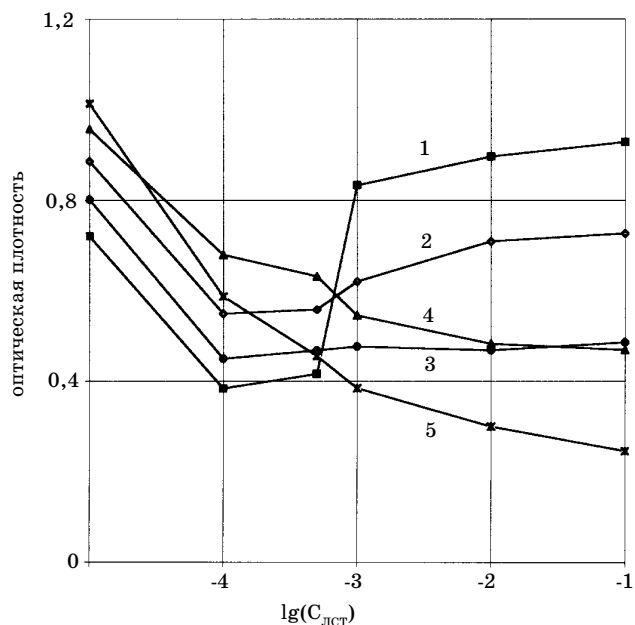


Рис. 4. Зависимость оптической плотности растворов красителей от логарифма концентрации ЛСТ:

1 - хромо́вый зелёный антрахиноновый; 2 - хромо́вый синий 2Ж; 3 - хромо́вый бордо С; 4 - хромо́вый ярко-красный; 5 - хромо́вый оранжевый

Представленные в такой форме результаты спектральных исследований позволяют провести сравнительный анализ изменения состояния в растворе всех исследованных красителей. С ростом концентрации ЛСТ все большее число молекул красителя оказывается связанным в комплексы. Этому процессу соответствуют начальные участки кривых 1-5 (рис. 4), ход которых свидетельствует

о сходном механизме взаимодействия ЛСТ со всеми исследованными красителями (в области малых концентраций ЛСТ). Начиная с момента, когда в растворе не остается «свободных» молекул красителя, определяющим является взаимодействие уже сформировавшихся комплексов с молекулами ЛСТ. Это отражается в появлении четко выраженных минимумов на кривых 1, 2, 3 (красители хромо́вый зелёный антрахиноновый, хромо́вый синий 2Ж и хромо́вый бордо С, соответственно) и изломов на кривых 4 (хромо́вый ярко-красный) и 5 (хромо́вый оранжевый). Восходящие ветви кривых 1 и 2 свидетельствуют, на наш взгляд, о пересольватации образованных ассоциатов, по всей видимости, в мицеллах лигносульфонатов. Некоторое различие в ходе кривых связано, скорее всего, с различием в структуре образующихся мицелл. Кривые 4 и 5 не имеют экстремума. Это свидетельствует о том, что красители этой группы не образуют мицелл с лигносульфонатом натрия марки Е в исследованном интервале концентраций.

Представляется возможным связать способность исследованных красителей к мицеллообразованию с ЛСТ со строением красителей. С целью выбора количественной характеристики способности красителей взаимодействовать с ЛСТ в растворе нами рассчитаны дипольные моменты молекул исследованных красителей. Расчеты проводились по алгоритму ММХ89 [7]. В табл. 1 приведены рассчитанные значения дипольных моментов молекул исследованных красителей.

Таблица 1

Краситель	$\mu$ , Д
Зелёный антрахиноновый	16,64
Синий 2Ж	24,11
Бордо С	29,68
Ярко-красный	45,30
Оранжевый	60,41

Лигносульфонаты относятся к классу анионноактивных ПАВ и имеют в своем составе как неполярные участки (основная цепь полимера), так и гидрофильные группы, включая многочисленные сульфогруппы. Известно, что увеличение числа гидрофильных групп в молекулах ПАВ-полиэлектролитов снижает их способность к взаимодействию с неполярными участками красителя.

Учитывая сказанное и анализируя полученные данные, можно сделать вывод о механизме взаимодействия хромо́вых красителей с ЛСТ в растворе. Красители с относительно компактной хромофорной частью и равномерным распределением полярных групп в молекуле, имеющие природу антрахиноновых или азо-нафталиновых соединений, характеризуются наименьшими величинами дипольных моментов и взаимодействуют с анионами ЛСТ по типу мицеллообразования.

Красители с относительно громоздким и линейно вытянутым хромофором и локализованной по-

лярной частью типа дис-азокрасителя хромового оранжевого с одной сульфогруппой имеют наибольшие значения дипольных моментов и, по-видимому, взаимодействуют с лигносульфонатами в исследованном интервале концентраций с образованием только смешанных ассоциатов краситель - ЛСТ. Очевидно, эти красители могут участвовать в мицеллообразовании наравне с ЛСТ только при достижении концентрации ПАВ порядка ККМ [8].

Образование ассоциатов краситель-ЛСТ и, тем более, пересольватация образованных комплексов в мицеллах ЛСТ (анионноактивных ПАВ-полиэлектролитов) приводит к тому, что частицы красящего вещества становятся более электроотрицательными [9]. Это повышает сродство красителя к шерстяному волокну и сказывается на скорости процесса крашения. Дальнействующие электростатические взаимодействия отрицательно заряженных комплексов с положительно заряженными аминокетонами кератина ускоряют процесс выщелачивания красителя волокном. Попадая в поры волокнистого материала в виде комплексов, краситель относительно легко диффундирует в глубь волокна, так как сольватная оболочка молекул ЛСТ затрудняет связывание красителя с кератином за счет короткодействующих сил Ван-дер-Ваальса, препятствует образованию водородных связей и «экранирует» электростатические взаимодействия за счет своих многочисленных сульфогрупп. В конечном итоге краситель связывается с волокном, выходя из сольватного комплекса с ЛСТ в силу того, что его взаимодействие с кератином оказывается энергетически более выгодным.

Результаты экспериментальных исследований процесса крашения шерстяного волокна с использованием ЛСТ убедительно подтверждают правильность сделанных нами выводов о проявлении ЛСТ одновременно и интенсифицирующего, и выравнивающего воздействия (табл. 2).

Сравнительный анализ данных табл. 1 и 2 позволяет сделать вывод о том, что эффективность влияния ЛСТ на скорость процесса крашения связана с механизмом взаимодействия применяемых красителей с ЛСТ в растворе. Прослеживается корреляция между величинами эффективных констант скорости крашения и величинами дипольных моментов молекул красителей, как мерой их способности к мицеллообразованию с ЛСТ. Наибольший интенсифицирующий эффект достигается при использовании красителей с наименьшим дипольным моментом.

Как видно из приведенных в табл. 2 результатов, применение ЛСТ существенно повышает скорость процесса крашения (в 1,3-3,5 раза), равномерность получаемых окрасок (в 1,6-3,4 раза) и увеличивает выход красителя на волокно (на 4-5%).

Таблица 2

Хромовый краситель	Технология крашения*	Эффективные константы скорости крашения $K_{эфф.} \times 10^3 \text{ мин}^{-1}$	Содержание красителя на волокне, г/кг	Неровнота, ΔЕ ед.
Зеленый антрахиноновый	I	2,42±0,10	35,2	4,11
	II	8,75±0,15	37,5	1,22
Синий 2К	I	4,25±0,56	34,7	3,45
	II	8,08±0,15	38,2	1,38
Ярко-красный	I	3,17±0,50	36,0	3,92
	II	5,12±0,60	37,6	2,47
Оранжевый	I	3,72±0,19	35,4	3,69
	II	4,82±0,08	37,5	1,23

\* I - крашение со словатоном CR, II - крашение с ЛСТ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнова С.В., Мельников Б.Н., Леднева И.А., Лосева Л.П. Снижение потерь прочности волокна при карбонизации шерсти // Изв. вузов. Техн. текст. пром-сти, 1992.-№ 1.- С. 56-58.
2. Heimann S. Textile auxiliaries: dispersing agents // Rev. prog. coloration, 1981.-Vol.11.- P.1-7.
3. ОСТ 13-183-83 Лигносульфонаты технические. М.: Изд-во стандартов, 1983.-19 с.
4. Корчагин М.В., Соколова Н.М., Шиканова И.А. Лабораторный практикум по химической технологии волокнистых материалов.-М.: Легкая индустрия, 1976.-С. 235-236.
5. Cegarra J., Riva A. Ethoxylated amphoteric products in wool dyeing // JSDS, 1988. - Vol.104. - P. 227-233.
6. Cegarra J., Valdeperas J., Navarro J.A., Navarro A. Influence of oxyethylenated alkylamines in the dyeing of wool // JSDC, 1983. - Vol. 99. - P. 291-297.
7. Yuh Y.H., Allinger N.L. MMX86, MM2 with PI subroutines incorporated for localised PI electron system. Departement of Chemistry of Georgia. Version: February 25, 1980.

8. Ганзюк Л.И. Разработка и физико-химическое обоснование шлихтования основной пряжи из целлюлозосодержащих волокон лигносульфонатами: Автореф. дисс. на соиск. докт.техн.наук. - М.: 1992. - 18 с.

9. Riva A., Cegarra J. The influence of amfoteric products on the affinity of wool for acid dyes// JSDC, 1987.-Vol. 103.- P. 32-37.

*Ивановский государственный  
химико-технологический университет,  
г. Иваново*

Получено 16.02.98 г.

## **EFFECT OF LIGNOSULFONATES (LST) ON THE STATE OF CHROME DYES IN SOLUTION**

*S.V. Smirnova, I.A. Ledneva, B.N. Melnikov and A.B. Kochergin*

Formation of labile dye-LST associates in a dyeing solution is proved. The chrome dyes are shown to be able to form micellars with LST, the ability being dependent on the dipole moment values of the dyes molecules. Mechanism of intensifying and levelling effects of LTS in dyeing of wool fiber is proved.