

Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина
(Технологии. Дизайн. Искусство)

На правах рукописи

Третьякова Анна Евгеньевна

РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ И ЭКОЛОГИЧНОЙ ТЕХНОЛОГИИ
КОЛОРИРОВАНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ИЗ ПРИРОДНЫХ ВОЛОКОН

Специальность 05.19.02

Технология и первичная обработка текстильных материалов и сырья

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант: доктор технических наук,
профессор В.В. Сафонов

Москва, 2017

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. ОБЗОР ИНФОРМАЦИИ ПО КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМ СОЕДИНЕНИЯМ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ.....	14
1.1. Химическая модификация целлюлозных материалов.....	14
1.1.1. Модификация целлюлозы.....	14
1.1.2. Проблема придания малосминаемости целлюлозным материалам.....	17
1.1.3. Применение поликарбоновых кислот в отделке целлюлозосодержащих текстильных материалов.....	33
1.1.3.1. Катализаторы этерификации целлюлозы поликарбоновыми кислотами.....	36
1.1.3.2. Интенсификация процессов этерификации целлюлозных волокон.....	48
1.2. Свойства и применение комплексонов в химической технологии.....	52
1.2.1. Применение комплексонов в отделочных процессах.....	62
1.2.2. Комплексоны в колорировании текстильных материалов.....	65
1.3. Процессы комплексообразования с участием металлов.....	67
1.3.1. Закономерности комплексообразования металлов с волокнообразующими полимерами.....	81
1.3.2. Металлы – участники комплексообразования в процессах модифицирования и отделки текстильных материалов.....	86
1.3.3. Комплексообразование металлов с красителями.....	97
1.3.4. Применение металлосодержащих соединений в процессах крашения текстильных материалов.....	101
1.4. Строение, свойства и применение природных красителей для колорирования текстильных материалов.....	111
1.4.1. Сырьевая классификация природных красителей.....	112
1.4.2. Химическая и техническая классификация природных красителей.....	115
1.4.3. Цветовое разнообразие природных красителей.....	127
1.4.4. Технологические аспекты производства и применения природных красителей....	135
1.4.5. Изучение механизма взаимодействия природных красителей с протравами.....	142
1.4.6. Преимущества и недостатки природных красителей. Пути преодоления недостатков.....	146
2. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕЙ РОЛИ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССАХ КОЛОРИРОВАНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	149
2.1. Изучение влияния катионов металлов на колористические параметры окраски хлопчатобумажных тканей водорастворимыми красителями.....	149
2.2. Исследование физико-химических процессов в крашении хлопчатобумажной ткани водорастворимыми красителями в присутствии катионов поливалентных металлов...	155
2.3. Исследование влияния катионов металлов на процессы крашения шерсти кислотными и хромовыми красителями.....	165
2.3.1. Роль металлов в процессах крашения шерстяного волокна кислотными красителями.....	165
2.3.2. Исследование деструкционных процессов в шерстяном волокне, окрашенном кислотными и хромовыми красителями в присутствии катионов металлов.....	172
2.4. Исследование действия катионов металлов на процессы крашения шелковых тканей водорастворимыми красителями.....	175
2.4.1. Влияние ионов металлов на крашиваемость тканей в процессе росписи.....	175
2.4.2. Изучение влияния ионов d- и f-металлов на интенсивность окраски водорастворимыми красителями при крашении тканей из натурального шелкового и шерстяного волокон.....	178

2.4.2.1. Влияние ионов d- и f-металлов на процесс крашения ткани из натурального шелкового волокна прямыми красителями.....	179
2.4.2.2. Влияние ионов d- и f-металлов на процессы крашения текстильных материалов из шелкового и шерстяного волокон кислотными красителями.....	182
2.4.3 Влияние катионов металлов на деструкционные процессы шелковой ткани.....	185
2.4.4. Влияние катионов металлов на эксплуатационные показатели устойчивости полученных окрасок.....	187
2.4.4.1. Испытание устойчивости окрасок к действию света.....	187
2.4.4.2 Испытание устойчивости окраски к стирке, сухому трению и поту.....	189
2.5. Печать текстильных материалов из природных волокон в присутствии катионов металлов.....	189
2.5.1. Влияние катионов металлов на процессы печатания хлопчатобумажных тканей.	189
2.5.2 Влияние катионов металлов в процессах печатания шерстяных текстильных материалов.....	198
2.6. Исследование физико-химического механизма взаимодействия катионов металлов с красителями и волокном.....	205
2.6.1. Спектральные методы исследования взаимодействия катионов металлов с водорастворимыми красителями в водных растворах.....	205
2.6.2. Изучение взаимодействия ионов металлов с красителями и волокном методом компьютерного моделирования.....	211
2.6.3. Исследование методом ИК-спектроскопии роли ионов металлов в крашении прямыми красителями целлюлозного волокна.....	214
2.6.4. Исследование методом атомно-абсорбционной спектроскопии роли ионов металлов в крашении прямыми красителями целлюлозного волокна.....	219
2.6.5. Определение содержания катионов металлов и красителя на шелковом волокне.	221
2.6.6. Исследование методом дифференциально-термическим анализа состояния шерсти, окрашенной кислотными красителями в присутствии ионов металлов.....	224
2.6.7. Влияние ионов металлов на изменение ξ -потенциала волокна.....	228
2.6.8. Исследование влияния катионов металлов на диффузионно-сорбционные показатели процесса крашения натурального шелка прямыми красителями.....	229
2.6.9. Рентгеноструктурный анализ шелковой ткани, окрашенной в присутствии катионов металлов.....	231
2.6.10 Изучение влияния катионов металлов на поверхность шелковой ткани методами микроскопии.....	234
2.6.10.1 Метод атомно-силовой микроскопии.....	234
2.6.10.2 Метод световой микроскопии.....	237
2.6.10.3 Метод сканирующей электронной микроскопии.....	238
3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРАШЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОНОВ И КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ.....	241
3.1. Влияние технологических параметров использования системы комплексонов – катион металла на степень окрашиваемости хлопкового волокна прямыми красителями.....	242
3.2. Влияние комплексонов на малосминаемые свойства хлопчатобумажной ткани.....	248
3.3. Исследование влияния систем поликарбонатовая кислота – ион металла на процессы крашения целлюлозосодержащих материалов.....	250
3.3.1. Исследование влияния комплексообразующих добавок на эффективность крашения хлопковых волокон прямыми красителями.....	251
3.3.2. Исследование модифицирующих актов на состояние целлюлозосодержащего полимера.....	253
3.4. Оптимизационный расчет рациональной технологии крашения хлопчатобумажной ткани в присутствии комплексонов и катионов металлов.....	257
4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ПРОЦЕССАХ КРАШЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН ПРЯМЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ.....	265

4.1 Разработка технологии крашения хлопчатобумажной ткани в присутствии поликарбоновых кислот с использованием фосфорсодержащих катализаторов.....	265
4.2 Выбор катализаторов красильной ванны при крашении в присутствии поликарбоновых кислот.....	268
4.3 Математическое обоснование взаимосвязи между малосминаемостью и грифом ткани из целлюлозного волокна в процессе крашения водорастворимыми красителями в присутствии поликарбоновых кислот.....	272
4.4. Влияние предельных поликарбоновых кислот на технические характеристики хлопчатобумажной ткани в процессе крашения прямыми красителями.....	280
4.5. Разработка совмещенной технологии крашения льна водорастворимыми красителями и малосминаемой отделки.....	287
4.5.1 Влияние поликарбоновых кислот на основные технические параметры получаемой окраски льна прямыми красителями.....	289
4.5.2 Исследование условий модификации целлюлозы под действием поликарбоновых кислот.....	293
4.5.3 Влияние поликарбоновых кислот на основные технические параметры получаемой окраски льна активными красителями.....	295
4.5.4. Исследование природы поликарбоновых кислот и катализаторов.....	300
4.6. Исследование совместного влияния смеси поликарбоновых кислот в процессах модифицирования целлюлозного волокна.....	303
4.6.1. Влияние бинарной смеси поликарбоновых кислот на основные технические параметры получаемой окраски льна прямыми красителями.....	303
4.6.2. Спектральный анализ красильных растворов, содержащих используемые в крашении добавки.....	310
4.7 Влияние двухосновных кислот на параметры окраски и состояние льняного волокна.	312
4.8 Исследование условий процесса крашения льна активными красителями в присутствии неопределенных комплексообразующих соединений.....	319
4.9. Исследование физико-химических процессов в крашении целлюлозных волокон в присутствии полидентатных соединений.....	326
4.9.1 Влияние комплексообразующих препаратов на технические свойства окраски и хлопчатобумажной ткани.....	327
4.9.2. Определение степени модификации хлопковой целлюлозы под воздействием поликарбоновых кислот.....	334
4.10. Экологическое обоснование применения поликарбоновых кислот в крашении и заключительной отделке текстильных материалов.....	336
5. ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В КРАШЕНИИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИРОДНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ.....	342
5.1. Исследование влияния комплексообразующих систем в крашении льна природными красителями.....	342
5.2. Разработка беспротравной технологии крашения льна природными красителями.....	350
5.2.1. Изучение окислительно-восстановительного потенциала в процессе крашения природными красителями.....	360
5.2.2. Исследование диффузионно-сорбционных параметров процесса крашения природными красителями.....	364
5.2.3. Исследование прочности льняного волокна и его окраски, полученной в условиях беспротравной технологии.....	366
5.3. Разработка технологии крашения натурального шелка природными красителями.....	367
5.4. Исследование влияния протравных агентов на физико-химические процессы крашения льна природными красителями.....	376
5.4.1. Определение термодинамических параметров процесса крашения природными красителями.....	378
5.4.2. Влияние металлсодержащих протравных агентов на выход цвета при крашении	

природными красителями.....	382
5.4.3. Влияние редокс-систем на чистоту цвета окраски льна природными красителями.....	386
5.4.4. Влияние протравных добавок на устойчивость окраски к условиям эксплуатации.....	389
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ.....	390
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	393

Актуальность темы исследования

Основной источник для жизнеобеспечения и жизнедеятельности человека – природные ресурсы. Особенность природного сырья – это постоянная возобновляемость в пределах гармоничного и разумного использования: растительное и животное сырье, являющееся генерацией волокон (хлопок и лен, шерсть и натуральный шелк), красителей (кошениль, свекла и другие окрашенные растительные вещества) и различных природных органических соединений, получаемых путем экстракции/модификации (например, пищевые кислоты). Минеральные ресурсы позволяют получать бесконечное количество необходимых сочетаний практически для всех сфер деятельности человека (металлы и неметаллы, соли и кислоты, щелочи и пр.). Ввиду высокой степени возрастающих требований экологичности и гигиеничности главным достоинством природного сырья является минимизация нагрузки на здоровье человека и экологию окружающей среды, относительная неистощимость получения (растения и животных можно выращивать в пределах одной и той же определенной территории, получать урожаи каждый сезон). Во многих областях науки и промышленности происходит возврат к природе: медицине, фармакологии, текстильной и легкой промышленности и т.д. Преимущество природы заключается в близости к живому организму, срабатывает принцип: «подобное взаимодействует с подобным», отсутствует необходимость приспособляемости и нагрузка на здоровье и иммунитет.

Природные волокна (хлопок, лен, шерсть и натуральный шелк и др.) обладают уникальным набором физико-химических и физико-механических свойств, которые еще полностью не реализованы в технологических процессах, что позволяло бы расширить спектр готовой продукции. Кроме того, воспроизвести сочетание фундаментальных свойств природных волокон (морфологическое строение, гидрофильность и гигиеничность, термические свойства и прочностные параметры) путем синтеза подобных химических волокон весьма затруднительно. В целом природные свойства обеспечивают повышенную комфортность в эксплуатации текстильных изделий.

Природные волокна позволяют также разработать новую технологию – совмещение двух стадий в одну (крашение и заключительную малосминаемую отделку) при колорировании целлюлозосодержащих текстильных материалов с помощью использования комплексообразующих препаратов природного происхождения. Анализ литературы и проводимые эксперименты показали, что введение в красильную ванну этих препаратов способствует повышению таких показателей как окрашиваемость, устойчивость к смятию, получение эластичного, упругого грифа ткани, высоких прочностных характеристик получаемой окраски и самого волокна при мень-

шей энергозатратности и снижении времени обработки. Преимущество ряда комплексообразующих препаратов – это доступность, дешевизна и относительная экологическая безопасность. Использование комплексообразующих препаратов также способствует умягчению воды и связыванию тяжелых канцерогенных металлов в сточных водах.

Процесс колорирования натуральных волокон сопряжен и с определенными особенностями, в первую очередь, связанными с фиксацией красителя на волокне, которая может сопровождаться десорбцией вследствие недостаточно высокой устойчивости к условиям эксплуатации (стирке, трению, действию пота и пр.). Высвобождение красителя во внешнюю среду приводит к попаданию его на кожу человека, в сточные воды. Все это в совокупности может нанести ущерб здоровью живых организмов. Использование препаратов с комплексообразующими свойствами, например, катионов металлов, позволят создать дополнительные активные центры сорбции, что приводит к повышению не только колористических параметров окраски, но и к снижению риска попадания синтетических красителей в окружающую среду.

Крашение синтетическими красителями обладает рядом недостатков, и в первую очередь – это соблюдение санитарных норм в процессе синтеза красителей на комбинатах и прочностных параметров окрасок. Поэтому, помимо выполнения жестких требований санитарных норм, в работе предлагается использовать ряд растительного сырья в качестве природных красителей для создания высокоэкологичного текстиля. Известно, что природные красители чаще всего обладают пониженным сродством (термодинамическим потенциалом), к волокну. Чтобы упрочнить окраску традиционно используют так называемые протравы – комплексные соли металлов, и чаще всего – хрома, токсичного и канцерогенного. В работе предложен способ не только замены металла на менее опасные (магний, марганец), но и беспротравной технологии, обеспечивающей достаточно прочную окраску с сохранением естественного цвета источника красителя.

В целом, исследуемые соединения (катионы металлов, комплексоны и поликарбоновые кислоты) могут выполнять общую выявленную функцию комплексообразования с различными красителями и волокнами природного происхождения, которая приводит к получению новых улучшенных свойств готовой текстильной продукции.

Цели и задачи диссертационной работы

Целью работы является создание высококачественной конкурентоспособной отечественной текстильной продукции из природных волокон, отвечающей высоким потребительским требованиям, обеспечивающей пониженную нагрузку на экологию окружающей среды с уменьшением затрат на расходные материалы и энергию.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие научно-исследовательские и практические задачи:

- Обосновать выбор препаратов с комплексообразующими свойствами – катионов щелочно-земельных, переходных и редкоземельных металлов, комплексонов и поликарбоновых кислот (ПК) в процессе анализа их физико-химического воздействия на состояние текстильных материалов из натуральных волокон, а также оценки эффективности ряда показателей: крашиваемость, устойчивость к смятию, изменение грифа ткани, прочностные параметры получаемой окраски и самого волокна.
- С помощью современных методов и приборов исследования выявить физико-химический механизм действия исследуемых препаратов на состояние волокна и красителей с учетом сорбционной теории фиксации и диффузии красителей на активных центрах волокна.
- С учетом экологических нормативов и санитарных норм, требований к готовой продукции разработать рациональную технологию крашения с участием катионов металлов и совмещенной с бесформальдегидной малосминаемой отделкой в присутствии ПК.
- Разработать рациональную технологию крашения текстильных материалов из волокон природного происхождения природными красителями и катионами переходных металлов.
- Разработать экологически безопасную технологию беспротравного крашения натуральных волокон природными красителями в присутствии редокс-систем.

Научная новизна диссертационной работы

Новизна проводимых работ заключается в том, что на основе современных представлений о структуре и свойствах субстратов, красителей и ТВВ впервые используется системный подход к реализации физико-химических возможностей облагораживания природных волокон, предполагающий обоснованную разработку экологически безопасных технологических основ в отделочном производстве текстильных материалов из натуральных волокон. При этом впервые получены следующие основные научные результаты:

1. Теоретически обосновано образование комплексов волокна, красителя и катиона металла, обеспечивающих существенное повышение интенсивности окраски за счет формирования некопланарного строения комплексной системы краситель-металл-волокно (подтверждено методом компьютерного моделирования). Также участие катионов металла в структуре макромолекул волокна в качестве «мостиков», приводящее к изменению пространственной структуры волокна, влечет за собой улучшение и физико-механических свойств текстильных материалов. Обосновано использование экологически безопасных металлов в технологиях крашения в качестве замены традиционных токсичных соединений хрома.
2. Выявлены особенности «сшивающего» действия катионов металлов на структуру альгинатного загустителя печатной краски с одновременным сохранением ее тиксотропных свойств и повышением колористических показателей.

3. Впервые обозначен «сшивающий» механизм действия различных комплексообразователей (катионов металлов) и полидентатных соединений (ПК и комплексонов) в структуре гидрофильных волокон природного происхождения.
4. Выявлена закономерность введения в структуру целлюлозы бифункциональных комплексонов с 2-4 карбоксильными группами, приводящего к модификации волокна, которое приобретает улучшенные физико-механические показатели: устойчивость к сминанию без потери механической прочности.
5. Впервые экспериментально доказана и обоснована эффективность введения полидентатных комплексонов и ПК в совмещенный одностадийный процесс крашения и малосминаемой отделки целлюлозосодержащих текстильных материалов, исключающей выделение токсичного формальдегида на ткани и в окружающую среду. Установлено, что под действием высокой температуры и катализаторов происходит образование межмолекулярных сложноэфирных «мостиков», обеспечивающих сохранение свойств текстильных материалов. Обоснована взаимосвязь между малосминаемостью текстильного материала из хлопкового/льняного волокна и его жесткостью в результате обработки ПК.
6. Впервые теоретически и экспериментально обоснована взаимосвязь между строением молекул красителя и ПК с точки зрения таких показателей, как окрашиваемость, малосминаемость и прочность волокна. С помощью диффузионно-сорбционных расчетов обоснована приобретаемая прочность получаемой окраски при участии ПК в процессах колорирования. Впервые предложено применение сорбционной модели в процессах крашения целлюлозы по отношению к ПК, т.е. доказана сорбционная емкость волокна относительно указанной группы реагентов.
7. Обоснована целесообразность введения в красильную ванну красителей природного происхождения различных катионов s-, p- и d-металлов, редокс-систем, исключающее участие токсичного хрома и позволяющее получить колористически ценные окраски с возможным сохранением исходного естественного цветового тона природного сырья. Установлено, что помимо термодинамического наличествует и стехиометрический фактор, обуславливающий скорость процессов крашения природными красителями.

Практическая значимость диссертационной работы

Разработаны экологичные технологии крашения текстильных материалов различного ассортимента из хлопкового, льняного, шерстяного и шелкового волокна в присутствии соединений с комплексообразующими свойствами, позволяющие обеспечить ряд повышения физико-механических параметров ткани. Предложена замена на более безопасные, доступные и постоянно возобновляемые по ресурсам природные красители, ПК, и катионы металлов.

Введение катионов щелочноземельных, переходных и редкоземельных металлов позволяет в процессах колорирования существенно повысить окрашиваемость (интенсивность окраски), прочность окраски и самого волокна к разрывным нагрузкам в отличие от традиционной технологии с использованием канцерогенных и токсичных солей хрома, а также исключает возможность попадания хрома в сточные воды.

Разработаны совмещенные технологии крашения и заключительной малосминаемой отделки текстильных материалов из целлюлозных волокон с участием ПК и комплексонов, что исключает выделение токсичного формальдегида и обеспечивает высокие колористические характеристики окраски, устойчивость хлопка/льна к смятию, обработанные ткани отличаются наполненным эластичным грифом и улучшенными физико-механическими прочностными параметрами.

Разработаны способы крашения природных волокон природными красителями с использованием катионов безопасных металлов и беспротравными агентами – редокс-систем, помимо варьирования экологически безопасных реагентов способствуют получению ценных колористических параметров, присущей естественной гамме природных красителей, а также прочности получаемой окраски и самого волокна.

Результаты диссертационной работы используются при подготовке бакалавров в области отделки текстильных материалов по направлению 18.03.01. «Химическая технология» по профилям «Химическая технология облагораживания, реставрации и модифицирования полимерных и текстильных изделий», «Колорирование текстильных материалов», «Цифровые технологии нанесения изображения на полимерные материалы» магистров в области отделки текстильных материалов по направлению 18.04.01 «Химическая технология» по магистерской программе «Химическая технология облагораживания, реставрации и модифицирования полимерных и текстильных изделий» в Российском государственном университете им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство).

Методология и методы исследования

В качестве объектов диссертационного исследования использовались текстильные материалы из волокон природного происхождения (хлопок, лен, натуральный шелк и шерсть), синтетические водорастворимые красители из класса прямых, активных, кислотных и хромовых, природные красители из различного растительного сырья, комплексообразующие компоненты: соли s-, p-, d- и f-металлов, а также комплексоны с основными функциональными гидроксильными и карбоксильными группами, катализаторы, редокс-системы. Объектами экспериментального изучения являлись процессы крашения и печати текстильных материалов.

При выполнении экспериментальных исследований использовались современные методы физико-химического анализа и испытаний (спектроскопия в видимой и ИК-части спектра,

атомно-адсорбционный, термогравиметрический, рентгеноструктурный, программы компьютерного моделирования, метод атомно-силовой микроскопии, световой и сканирующей электронной микроскопии, потенциометрическое титрование и др.), а также стандартные методы оценки качества отделки текстильных материалов, применялись методы расчета для определения кинетических и термодинамических параметров в процессе крашения, методы математического планирования эксперимента с целью оптимизации технологии совмещенного крашения с малосминаемой отделкой текстильных материалов.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования комплексообразовательных процессов с участием катионов щелочноземельных, переходных и редкоземельных металлов в процессах крашения природных волокон водорастворимыми красителями;
- теоретическое и экспериментальное обоснование и компьютерное моделирование роли металлов в сорбционно-диффузионных процессах, происходящих на волокне при крашении текстильных материалов водорастворимыми красителями;
- экспериментальное и математико-теоретическое обоснование влияния комплексонов и ПК на структуру целлюлозосодержащих волокон – хлопка и льна;
- теоретическое и экспериментальное обоснование роли природы катиона металла, поликарбоновой кислоты и комплексона в получении таких фундаментальных свойств как сродство к волокну, окрашиваемость волокна водорастворимыми красителями, устойчивость окраски к внешним воздействиям, прочность волокна, и малосминаемость и гриф текстильного материала;
- выявлены и интерпретированы данные о влиянии строения красителя на вышеуказанные параметры результатов крашения;
- результаты разработки рациональной экологически обоснованной совмещенной технологии крашения текстильных материалов из целлюлозных волокон в присутствии ПК;
- результаты разработки беспротравного способа крашения природными красителями текстильных материалов из природных волокон.

Степень достоверности и апробация результатов

Исследование проведено с использованием современных методов физико-химического анализа и математической обработки данных. Достоверность полученных результатов подтверждена взаимной согласованностью результатов, полученных в ходе проведенных теоретических и экспериментальных исследований.

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены, доложены, обсуждены и получили положительную оценку на:

- Международных НТК: Актуальные проблемы науки, техники и экономики легкой промышленности (МГУДТ, 2000), Прогресс-2000, 2002, 2004, 2008, 2012, 2013 (Иваново), Текстильная химия – 2000, 2004, 2008 (Иваново), Лён-2000, 2004, 2014 (Кострома), Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности (Витебск, 2000, 2006, 2009, 2013, 2014, 2015, 2016), IX Международная конференция «Деструкция и стабилизация полимеров» (Москва, 2001), IX международная конференция по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии «Современное состояние и перспективы развития теории адсорбции» (Москва, 2001), Композит-2001 (Энгельс), Поиск-2002, 2004, 2014, 2015, 2016 (Иваново), X Международный симпозиум «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии» (Москва-Клязьма, 2006), Нанотехнологии в индустрии текстиля (Москва, 2006), Текстиль-2007, 2008, 2012 (Москва), IV Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2008-МКХТ» (Москва), Международная научно – методическая конференция с элементами научной школы для молодежи «Достижения в области химической технологии и дизайна текстиля, синтеза и применения красителей» (Санкт-Петербург, 2009), Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности (МГУДТ, 2013), Инновационные технологии развития текстильной и легкой промышленности (Москва, МГУТиУ им.К.Г. Разумовского, 2014, 2015), Инновации-2014, 2015, 2016 (МГУДТ), Инновационно-образовательные технологии в менеджменте и индустрии моды (Москва, МГУТиУ им.К.Г. Разумовского, 2015), Актуальные проблемы в технологиях текстильной и легкой промышленности (Лен-2016, Кострома, КГУ), Второй Международный научно-практический симпозиум «Наука – текстильному производству» (ЦВК «Экспоцентр», 2017).
- Всероссийских НТК: Физико-химия процессов переработки полимеров (Иваново, 1999), Текстиль-99, 2001, 2002, 2004, 2009, 2010, 2011 (Москва), Всероссийский семинар «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции» (Иваново, 2002), IX Всероссийский симпозиум «Современные проблемы организации пористых структур и адсорбционного разделения веществ» (Москва, 2003), X, XIII Всероссийский симпозиум «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», (Москва-Клязьма, 2005, 2009), Дни науки-2006 (Санкт-Петербург), Всероссийский семинар «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции» (Плес Ивановской области, 2006), «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Плес Ивановской области, 2016), Текстиль XXI века (Москва, 2007, 2010, 2011), XII Всероссийский симпозиум «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. Приоритетная проблема – наноматериалы и нанотехнологии» (Москва-Клязьма, 2008), IV Всероссийская конференция по химической технологии, Всероссийский симпозиум по химии и технологии экстракции и сорбции

(Москва, 2012), Инновации молодой науки (Санкт-Петербург, 2012), ИНТЕКС-2013, 2014, 2015, 2016, 2017 (МГУДТ, РГУ им. А.Н. Косыгина), Всероссийская конференция с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2014).

- Научно-практических конференциях: Международная научно-практическая конференция Материаловедение-99 (Черкизово, Московская область), Международная научно-практическая конференция «Инновации в производстве товаров нового поколения из льна» (ФГУП «ЦНИИЛКА», Вологда, 2005), Дни науки -2005 (Санкт-Петербург), Международная научно-практическая конференция «Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности (Витебск, 2005), II Международная научно-практическая конференция «Инновационные и наукоемкие технологии в легкой промышленности» (МГУДТ, 2010), VI Всероссийская с международным участием научно-практическая конференция «Формирование и реализация экологической политики на региональном уровне» (Ярославль, 2013), Международная научно-практическая конференция «Глобализация науки: проблемы и перспективы» (Уфа, 2014), X Всероссийская научно-практическая конференция «Инновационные технологии в обучении и производстве» (Камышин, 2015).

Все доклады положительно оценены и по ним опубликованы тезисы (139).

Публикации

Основные теоретически и практические результаты диссертации отражены в 248 публикациях, из них 84 статьи (36 в изданиях, рекомендованных ВАК РФ), 149 тезисов докладов, 1 патент РФ и 14 учебных пособий.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, вывода, списка литературных источников (305 наименований), содержит 416 с., 173 рисунков и 74 таблицы.

1. ОБЗОР ИНФОРМАЦИИ ПО КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМ СОЕДИНЕНИЯМ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

1.1. Химическая модификация целлюлозных материалов

1.1.1. Модификация целлюлозы

Основные методики и способы модификации целлюлозы с позиции этерификации в настоящее время имеют глубокую проработанность и широко применяются в сфере переработки растительного сырья. Основная идея модифицирования природной целлюлозы заключается в перевод ее в вязкий безводный раствор, после чего осуществляется процесс этерификации.

Модификация целлюлозы или ее химические превращения разделяются на две группы – реакции, протекающие в гомогенной среде и, соответственно, в гетерогенной среде. Также есть реакции смешанного типа – начинаются и заканчиваются в гомогенной среде, протекая через гетерогенную среду, или начинаются в гетерогенной и завершаются в гомогенной среде. Характер течения реакции зависит не только от реагентов, воздействующих на целлюлозу, но и от самого целлюлозного волокна: его морфологического строения, однородность структуры волокна, реакционная способность первичных и вторичных гидроксильных групп.

Этерификация целлюлозы начинается в гетерогенной, а заканчивается в гомогенной среде. Это обусловлено тем, что целлюлозный материал нерастворим в обрабатывающих реагентах, а образующийся эфир целлюлозы в реакционной смеси растворяется. Всё же большинство реакций образований эфиров целлюлозы проходит в гетерогенной среде, и эти реакции различаются по признакам, обуславливающие скорость химического взаимодействия активных центров волокна или его функциональных гидроксильных групп с реагентами, скорость диффузии реагентов вглубь волокна, и это, в свою очередь, также зависит от факторов и строения надмолекулярной структуры целлюлозного волокна. Для успешного модифицирования или этерификации волокна необходимо сделать доступными его активные центры – ОН-группы, и самым простым способом является увеличение внутреннего объема волокна за счет его набухания. Этого можно достичь замачиванием в воде, более эффективно набухание происходит в щелочной среде водного раствора, также получают инклюдированную целлюлозу за счет вытеснения воды органическим растворителем, например, пиридином.

Гидроксильные группы элементарного звена целлюлозы значительно различаются по кислотности, причем наибольшей кислотностью характеризуются вторичные ОН-группы у C_2 . В результате, эти группы в реакциях этерификации в щелочной среде оказываются наиболее

реакционноспособными. В кислой среде бóльшую химическую активность проявляют первичные ОН-группы.

С промышленной точки зрения широкое распространение получили методы синтеза сложных эфиров целлюлозы: уксуснокислые, азотнокислые эфиры, эфиры дитиоугольной кислоты (ксантогенаты) для применения и производства искусственных волокон, пленок, пластических масс, лаков т.д. Сложные эфиры получаются в результате действия на целлюлозу минеральных или органических кислот, их ангидридов или хлорангидридов. Но в некоторых случаях для более эффективного выхода конечного продукта необходимо использовать и катализаторы этерификации или более химически активные этерифицирующие агенты.

Наиболее широко распространены методы этерификации, протекающие по механизму нуклеофильного замещения и перезетерификации в неводных растворах и растворах соли соответствующей карбоновой кислоты при температуре не ниже 100°C. Целлюлоза рассматривается в качестве многоатомного спирта. Участие воды в этерификации целлюлозы предполагает процесс на поверхности раздела фаз, т.е. один из реагирующих компонентов должен быть растворим в воде или водном растворе щелочи, а другой – в не смешивающемся с водой органическом растворителе (бензоле, толуоле, хлороформе и т.д.). такой способ имеет преимущество перед остальными с позиции применения низких температур в диапазоне 0°C и уменьшения продолжительности реакции – до 5-10 мин, что позволяет снизить деструкцию целлюлозы [1].

В настоящее время существует большее количество способов этерификации целлюлозы различными кислотами и их производными, например, ангидридами. В общей сложности бóльшая часть методик синтеза используется в производстве химических - искусственных волокон на основе природного целлюлозосодержащего сырья. Практически, в результате модификации и формования получают волокна с новыми физико-механическими и химическими свойствами, измененным надмолекулярным строением, включая и структурные пространственные изменения пиранозных циклов, т.к. получение проводится путем растворения/деструкции сырья.

В качестве органических кислот для этерификации целлюлозы широко применяют уксусную кислоту и ее ангидрид для производства ацетатов целлюлозы. Смешанные эфиры целлюлозы, например, ацетобутираты и ацетопропионаты, эфиры целлюлозы, содержащие кроме ацетатных групп небольшое количество остатков высших жирных кислот, например, стеариновой кислоты, применяются в промышленных масштабах, в частности для переработки на пленки и лаки без введения пластификаторов.

Основная трудность получения высокозамещенных эфиров целлюлозы заключается в особенностях структуры целлюлозы, наличие большой доли высокорегулированных кристаллических областей, необходимость подбора определенного катализатора действием на целлю-

лозу ангидридов кислот можно получить только сложные эфиры низших жирных кислот (уксусной, пропионовой, масляной). В случае высших жирных кислот, ароматических, дикарбоновых и других кислот эфиры целлюлозы могут быть получены только при действии соответствующих хлорангидридов в присутствии пиридина и других аминов или щелочи, путем переэтерификации или этерификации на поверхности раздела фаз. Следует отметить и высокую температуры, длительность проведения процесса модификации, что в совокупности разрушает целлюлозу и снижает ее степень полимеризации.

Изменяя характер применяемых кислот и радикала, входящего в состав кислого эфира двухосновной кислоты, можно варьировать растворимость получаемых эфиров целлюлозы в различных органических растворителях (ацетоне, этилацетате, бензоле и др.). одновременно снижается прочность и увеличивается удлинение получаемых пленок.

В работе [2] подчеркивается, что специальной литературы по получению эфиров целлюлозы с алифатическими дикарбоновыми кислотами и их эфирами нет.

Представляет большой интерес модифицирование целлюлозы ненасыщенными карбоновыми кислотами. Основные трудности этерификации связаны со способностью ненасыщенных кислот полимеризоваться. В целом, методы синтеза сложных эфиров целлюлозы традиционны: взаимодействие с хлорангидридами кислот в среде различных оснований, с ангидридами кислот при наличии или отсутствии катализаторов, переэтерификация эфира целлюлозы соответствующей кислотой, непосредственное действие кислот на целлюлозу в присутствии катализаторов, нуклеофильное замещение остатков некоторых кислот в эфирах целлюлозы при действии солей непредельных кислот. Однако, следует отметить, что синтез затруднен многоступенчатостью, поскольку для получения непредельных эфиров необходимо использовать не целлюлозу, а ее эфиры – тозилатов, мезилатов и т.д.

Легко полимеризуются ангидриды и хлорангидриды акриловой и метакриловой кислот, по этой причине акрилаты и метакрилаты целлюлозы синтезируют в присутствии ингибиторов полимеризации, например, серы. Ангидрид кротоновой кислоты, напротив, полимеризуется медленно, поэтому используют катализаторы, в качестве которых выступают минеральные кислоты и соли ($ZnCl_2$), жирные и ароматические сульфокислоты, трифторуксусную кислоту. Олеаты и сорбаты целлюлозы сохраняют в определенных пределах волокнистую структуру и не растворяются в органических растворителях.

Следует отметить, что образованию сетчатой структуры такого эфира целлюлозы с другими ненасыщенными кислотами происходит и в процессе фотоокисления или при взаимодействии с диаминами.

Введение в состав ацетата целлюлозы небольшого количества остатков непредельных кислот (метакриловой, акриловой, кротоновой, олеиновой, сорбиновой и др.) приводит к неко-

торому увеличению эластичности получаемых изделий. По сравнению с насыщенными эфирами целлюлозы непредельные эфиры сорбируют больше влаги, что повышает гигроскопичность материала, повышают устойчивость к смятию. При этом, угол раскрытия повышается по мере увеличения ацильного радикала, вводимого в молекулу целлюлозы.

Наличие карбоксильных остатков в структуре целлюлозы позволяет осуществлять дальнейшие превращения – синтез новых модификаций с требуемыми и улучшенными показателями, необходимые для конечной цели: создание полимерных комплексонов, материалы с повышенными физико-механическими параметрами [3].

1.1.2. Проблема придания малосминаемости целлюлозным материалам

Изделия из целлюлозных волокон – хлопчатобумажные, льняные и др. легко мнутся, и во влажном и мокром состояниях этот «эффект» усиливается. Принято считать, что молекулы воды оказывают сильное гидротропное влияние на состояние надмолекулярной структуры: они частично разрывают межмолекулярные водородные связи, тем самым увеличивают межмолекулярное пространство, облегчается скольжение макромолекул целлюлозы под действием внешней нагрузки, и, как следствие, возрастает доля необратимо пластической деформации. Набухают и увеличиваются в объеме в первую очередь аморфные области волокна, и сминаемость материала усиливается за счет последовательно проходящих через ряд микрофибрилл (кристаллитов) большого числа сквозных макромолекул целлюлозы [4].

Современные условия и дефицит времени диктуют требования потребителей с позиции удобства ухода за текстилем, который должен в течение продолжительного времени выглядеть безупречно. Кроме того, учитывая острый вопрос охраны окружающей среды, связанный с ростом влияния антропогенного фактора. Это вызывает необходимость разрабатывать рациональные экологичные технологии, связанные со снижением энергопотребления, расхода химических реагентов, обеспечивающие безопасность как для выбросов в окружающую среду в виде сточных вод и газов, а также соответствие готовых текстильных изделий санитарным нормам для различного ассортимента.

Заключительная отделка текстильных материалов – завершающая стадия в отделочном производстве, в результате которой придаются текстилю окончательные свойства, в зависимости от требований потребителя и назначения готовой продукции. Также основным назначением заключительной отделки можно назвать защиту от воздействий различного рода: механо-, термо-, фото-, хемо-, биодеструкции, радиационная деструкция и т.д.

Самой распространенной является механодеструкция. Она начинается уже в процессе механических воздействий и деформаций на стадии прядения и изготовления текстильного ма-

териала (в ткачестве, вязании, производстве нетканых материалов), возникает в отделке и присутствует при изготовлении (пошиве) эксплуатации готового изделия.

Механодеструкция проявляется не только как результат механического напряжения волокон, но и вследствие других видов разрушения – термо-, фото-, хемо-, биодеструкций и др. в результате ухудшается и внешний вид текастильных материалов, и их потребительские качества.

Механическая деструкция или разрушение волокна, полимера, состоящего из макромолекул, протекает по радикальному механизму: разрываются химические связи, что приводит к образованию макрорадикалов, которые могут спровоцировать деполимеризацию по радикально-цепной реакции. Механические напряжения или деформации вызывают разрыв химических связей следующим образом:

1. неравномерно распределены напряжения в волокне по его сечению, отдельным химическим связям за счет гетерогенного строения надмолекулярной структуры;
2. наличие дефектов макроструктуры волокна – трещины, разрывы, каверны и пр.;
3. при деформации макромолекул энергия отдельных химических связей уменьшается, что облегчает их разрыв.

Длительное действие нагрузки на волокнистый материал вызывает деструкцию, которая протекает по термофлуктуационному механизму при напряжениях меньше предельного значения энергии связи. Т.к. нагрузка распределена неравномерно, то в месте ее действия происходит локальный нагрев полимера, который способствует разрыву химической связи, т.е. можно такую деструкцию назвать точнее – термомеханическая деструкция, которая определяет долговечность изделия, его устойчивость к механическим нагрузкам или износостойкость [5].

Малосминаемость текстильного материала – это способность восстанавливать исходную форму и расправлять складки после прекращения действия нагрузки. количественно показатель характеризуется углами восстановления ткани по основе и утку и суммой этих углов. Однако, в настоящее время стандартизированные показатели отсутствуют, и существуют только разработанные на предприятиях в зависимости от выпускаемого ассортимента нормированные данные. С позиции норм и стандартов оговариваются только показатели жесткости для аппретирования джинсовых тканей [6]. Известно, что жесткость ткани неразрывно связана с малосминаемым эффектом, получаемым на текстильных материалах.

Малосминаемость связана с упругоэластическими свойствами волокна. молекулярная структура волокна состоит из микрофибрилл или кристаллитов длиной 700-800 Å и шириной 70 Å с чередующимися через промежуточные зоны аморфными участками (зонами). Смещение сегментов макромолекул в кристаллитах ведет к мгновенным упругим деформациям, в аморфных – к остаточной или пластической деформации. Промежуточные зоны обладают эластиче-

ской деформацией, идущей во времени, так называемой релаксацией. Малосминаемость обеспечивается за счет того, что основную часть деформаций составляют быстрые эластические. Это достигается уменьшением подвижности макромолекул путем сшивки функциональных групп соседних молекул, т.е. преобразование линейной структуры полимера в сетчатую. Такой подход весьма эффективен для хлопковой целлюлозы, обладающей высокими значениями молекулярной массы, а для гидратцеллюлозных волокон с низкой молекулярной массой эффективно использование смолы в аморфной части макромолекулы, реагирующей с волокном [7].

В целом, волокно можно схематически рассмотреть с позиции упруго-эластических свойств, как показано на рисунках 1.2 и 1.3. Видно, что присутствуют три элемента, ответственные за мгновенную – E_y , η_y , l_y , эластическую – E_ε , η_ε , l_ε и пластическую – η_n , l_n деформацию. Следует отметить, что эластический и пластический элементы также характеризуются параметрами соответствующей вязкости(η). Общая деформация представляет суммарную величину всех видов деформаций:

$$l_0 = l_y + l_\varepsilon + l_n$$

Обратимая деформация включает в себя упругую и эластическую:

$$l_{об} = l_y + l_\varepsilon$$

И, следовательно, общая деформация представляет собой сумму обратимой и пластической деформаций:

$$l_0 = l_{об} + l_n$$

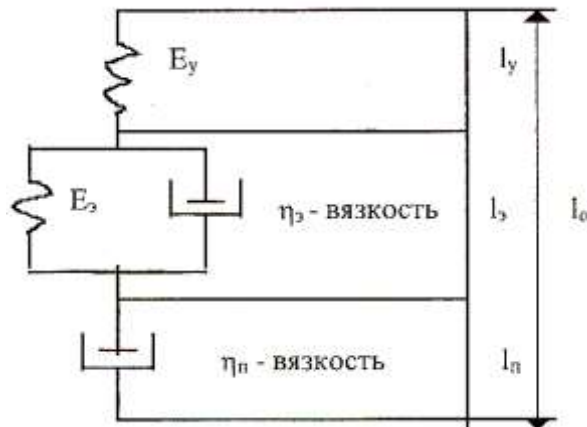
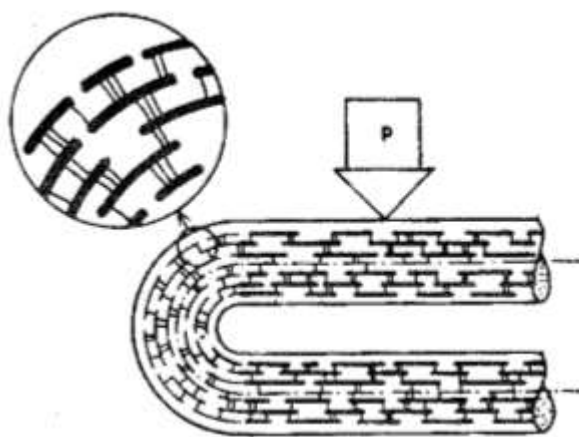
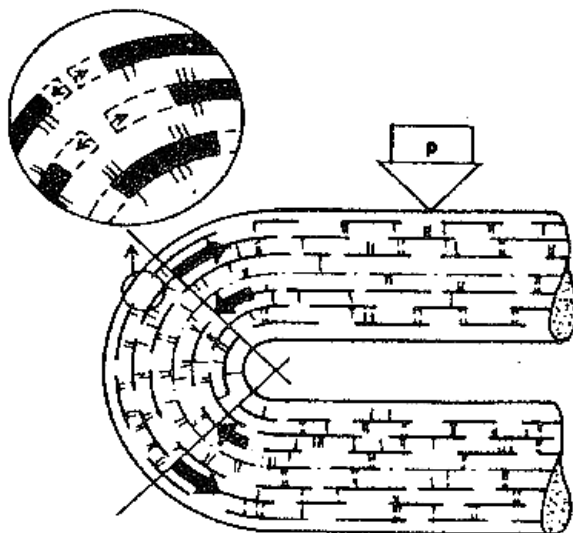


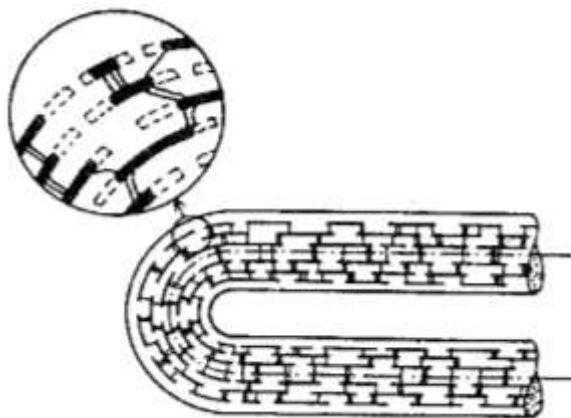
Рисунок 1.2 – Модель упруго-эластических свойств текстильных волокон



а) фиксация складки под действием деформирующей силы (смятие)



б) растяжение волокна по наружной части складки и сжатие внутренней части



в) растяжение макромолекул в аморфных областях в зоне складки

Рисунок 1.3 – Схема изменения надмолекулярной структуры макромолекул целлюлозы при образовании складки текстильного полимера

Деформационные процессы сильно зависят и от воздействия температурно-влажностных условий. Влажные текстильные материалы легче сминаются, что особенно сильно это проявляется в случае гидрофильных волокон, например, целлюлозных. Эти же сухие текстильные ма-

териалы более устойчивы к действию сминающей нагрузки. Такое явление связано с гидротропным действием воды в аморфных областях макромолекул полимера: происходит ослабление межмолекулярных сил взаимодействия, структура разрыхляется, набухает и облегчается смятие элементов надмолекулярной структуры при деформационных нагрузках.

Таким образом, природное волокно, как целлюлозное, так и белковое, не устойчиво к механическим воздействиям. Производные целлюлозных волокон – химическое искусственное гидратцеллюлозное волокно теряет прочность даже во влажном состоянии. Чтобы устранить складки процесс можно запустить в обратную сторону, т.е. разорвать образовавшиеся межмолекулярные связи (главным образом, водородные) при создании складки в аморфных областях, расправить изогнутые волокна и зафиксировать с помощью тех же межмолекулярных связей в процессе глажения увлажненного материала. Однако такой процесс не гарантирует долговечность устойчивости материала к образованию новых складок.

Одним из наиболее простых способов придания текстильным материалам износостойкости – это использование смесового ассортимента, т.е. изготовление волокнистых материалов из смесей волокон, добавка к природным химического, обладающего высокими прочностными показателями (полиамидного, полиэфирные, полиакрилонитрильные и пр.). Однако такой ассортимент теряет присущий природным волокнам высокие гигиенические свойства.

Второй путь – это аппретирование материалов различными полимерными пленками, латексами, т.е. создание защитного слоя на поверхности субстрата или модифицирование структуры волокна с небольшой корректировкой его механических свойств.

Способы аппретирования различны по технологическому исполнению:

1. Ламинирование материала, т.е. нанесение водной дисперсии/эмульсии термопластичного полимера, который под действием температуры плавится и способствует формированию защитной пленки, удерживающейся на поверхности волокна за счет адгезии или образования межмолекулярных химических связей (полиуретановые эмульсии, силиконы, акриловые, полиметакриловые, винилхлоридные, полистирольные и т.п.). В эту группу методов обработки текстильных материалов можно предложить и гидрофобную отделку, поскольку целлюлозные материалы, т.к. водоотталкивающие свойства также придают устойчивость к смятию.
2. Обработка мономерами/олигомерами – предконденсатами термореактивных смол, которые под действием высоких температур и катализаторов полимеризуются и «сшиваются» между собой и с волокнообразующим полимером – N-алкилольные производные меламина и мочевины.

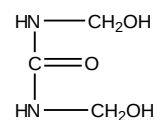
Основное требование к таким материалам или, точнее, к защитной пленке – это сохранение санитарно-гигиенических свойств волокна, его основных физико-механических свойств.

Большая часть латексов выдерживает до 15 стирок, после нанесения термореактивных смол износостойкость сохраняется до 50 стирок. Следует отметить, что латексы на базе полиуретанов и силиконов могут обеспечить помимо стойкости к механическим нагрузкам (смятию) и дополнительные свойства, например, гидрофобность. Но такие препараты отличаются высокой ценой, и не каждое предприятие может использовать технологии ламинирования текстильных материалов.

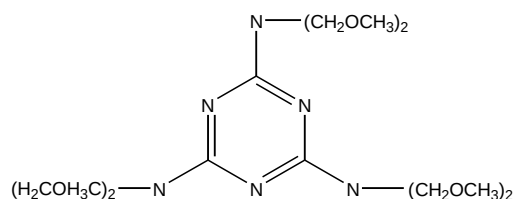
N-алкилольные производные $R-NCH_2RCHOH$ обладают высокой реакционной способностью и вступают в реакцию поликонденсации друг с другом или с функциональными группами волокна, например OH-группами целлюлозы.

Меламин и мочевина легко взаимодействуют с формальдегидом, в результате чего образуются различные N-метилольные производные. Торговые названия таких наиболее применяемых производных – это карбамол на основе мочевины, метазин и гликазин на основе меламина, т.е. соединения, содержащие активные метилольные группы $-CH_2OH$.

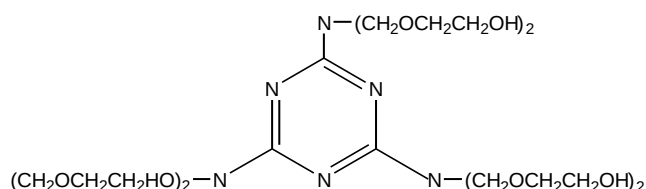
Карбамол



Метазин

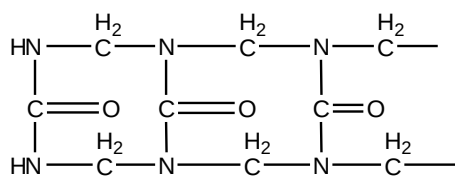


Гликазин

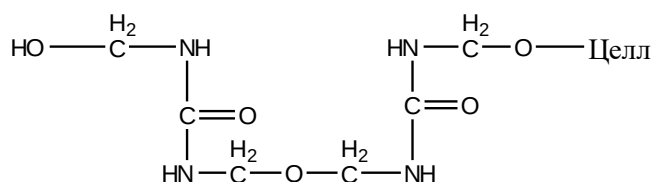


Термореактивные смолы в виде трехмерной сетки, как на поверхности волокна, так и внутри его структуры образуются из водорастворимых предконденсатов в присутствии катализаторов с кислой реакцией (MgCl_2 , AlCl_3 , NH_4Cl , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, CH_3COOH , HCOOH) и высоких температур. В целом, технология малосминаемой отделки с применением предконденсатов термореактивных смол состоит из следующих этапов: плюсование технологическим раствором – сушка – термофиксация при $140-150^\circ\text{C}$ в течение 4-5 мин или $170-180^\circ\text{C}$ в течение 1-2 мин. Для повышения эластичности и прочности получаемой сетки в раствор вводятся гидроксилсодержащие полимеры (крахмал, ПВС) и полиэтиленовую эмульсию в качестве мягчителя.

Карбамол позволяет обеспечить получение мочевиноформальдегидной смолы как сетчатого типа, удерживающейся на целлюлозе за счет адгезии, так и этерифицирование целлюлозы линейным полимером:



сетчатый тип

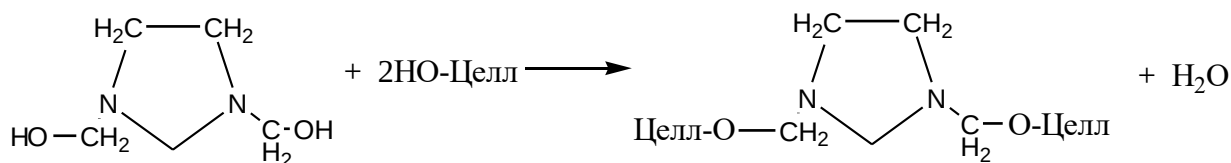


линейный тип

Выделяют три способа придания малосминаемости: в сухом, влажном и мокром. Обработка в сухом состоянии текстильного материала наиболее проста и технологична, не требует глажки после завершения обработки, в отличие от технологии отделки во влажном состоянии.

Соединения на базе N-алкилольных производных меламина и мочевины подразделяются на две группы: бифункциональные и полифункциональные. Препараты бифункционального типа взаимодействуют в первую очередь с волокном, а полифункционального типа – между собой. В результате происходит в первом случае «армирование» структуры волокна, а во втором случае на поверхности текстильного материала за счет адгезии удерживается сетка, уплотняющая материал. Следует отметить, что полифункциональные соединения используются, главным образом, для отделки гидратцеллюлозных волокон.

Карбамол ЦЭМ (диметилолэтиленмочевина) – основной представитель бифункциональных соединений:



Реакция протекает в жидкой среде, поэтому преимущественно реагируют первичные ОН-группы целлюлозы. Наибольший угол восстановления после смятия образуется при шивке 4-5 связей на 100 элементарных звеньев целлюлозы.

Недостаток препаратов типа карбамола ЦЭМ заключается в высокой потере прочности до 40% и более. Кроме того, образование поперечных связей приводит к повышению жесткости текстильного материала, что в большинстве случаев сопровождается потерей прочности за счет отсутствия перераспределения нагрузки и уменьшения межмолекулярных связей.

Наиболее простым препаратом полифункционального типа является карбамол, как и все представители предконденсатов термореактивных смол он образует формальдегид как побочный продукт:



На волокне образуется мочевиноформальдегидная или меламинаформальдегидная смола на основе карбамола или других представителей производных мочевины и меламина.

Полифункциональные препараты заполняют рыхлые аморфные области гидратцеллюлозных волокон, делая их более упругими. Прочность гидратцеллюлозного волокна при опре-

деленных условиях отделки (10-12% содержания смолы от массы волокна) в отличие от природной хлопковой целлюлозы возрастает. Недостатком таких препаратов можно назвать их ограниченный срок хранения, поскольку по истечении определенного срока происходит постепенная поликонденсация реагента, образуется смола, которую уже нельзя использовать в процессе малосминаемой отделки.

Для снижения жесткого грифа, возникающего при поликонденсации смол, используются термопластичные полимеры: полиэтилен, поливинилацетат, н-ПАВы, к-ПАВы и др.

Придание малосминаемости во влажном и мокром состоянии в основном осуществляют при отделке хлопчатобумажных тканей бифункциональными препаратами, взаимодействующие с целлюлозой в нейтральной, слабокислой и слабощелочной средах, например, этамон ДС (четвертичная соль аммония циклической бис-(диэтиламинометил)-этилмочевины), который при повышенных температурах распадается на алкиламины и остатки циклической этиленмочеины. Таким образом, при термообработке происходят два параллельных процесса: сшивка целлюлозы поперечными связями этиленмочевиной (0,5-1 связь на каждые 100 элементарных звеньев целлюлозы) и разрыхление/пластифицирование волокна алкиламинами.

Реакция образования поперечных связей протекает только при наличии катализатора и при температуре не ниже 140°C.

Предконденсаты термореактивных смол при меньшем содержании в отделочной технологической ванне позволяет также создать большую наполненность волокна, обеспечивающую устойчивость текстильных материалов к усадке при относительно мягком грифе.

В качестве малосминающих агентов также используют препараты, содержащие в структуре виниловую ненасыщенную группу, которая чувствительна к γ - и УФ-лучам, окислительно-восстановительным системам и под их действием полимеризуются и прививаются к целлюлозе.

Механизм действия катализаторов

Для того, чтобы произошла межмолекулярная сшивка с участием предконденсатов термореактивных смол необходимо наличие катализаторов, некоторые примеры которых упомянуты выше. Механизм катализа включает в себя реакцию поли- или моноконденсации с высокой энергией активации. Это означает, что одного теплового воздействия недостаточно для проведения реакции сшивки, и нужны катализаторы, снижающие энергию активации.

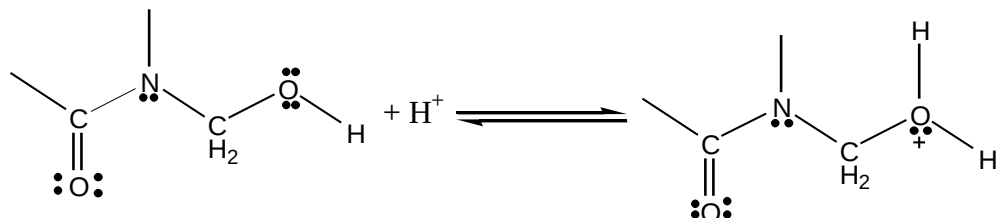
В качестве катализаторов получения мочевиноформальдегидных, меламиноформальдегидных и фенолформальдегидных смол применяются две группы катализаторов, разных по своему действию: органические кислоты и соли металлов, образованных от сильных кислот.

Подробное изучение механизма действия катализаторов осложняется гетерогенностью процесса, т.к. волокнистый материал представляет собой сложную пористую структуру, про-

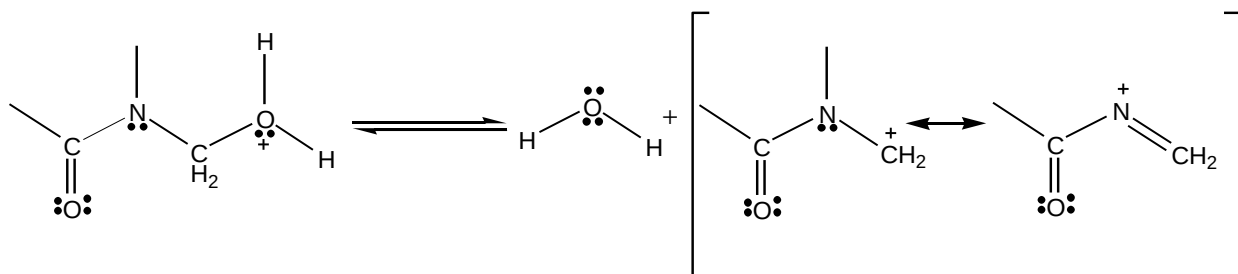
цесс сшивки происходит на стадии термообработки после сушки, и вода практически отсутствует в порах волокна.

Действие кислот на реакцию поликонденсации проходит по механизму кислотного катализа с участием в качестве активных катализирующих частиц – протонов H^+ .

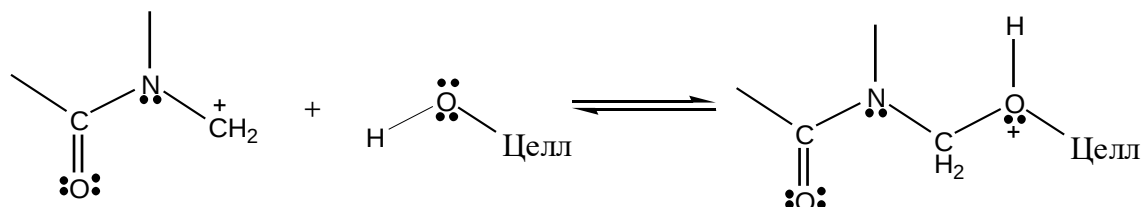
1-я стадия – протонирование кислорода ОН-группы препарата и образование оксониевой формы:



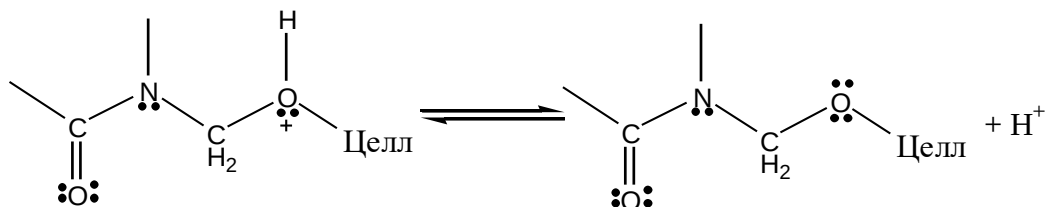
2-я стадия – отщепление воды и образование карбокатиона, находящегося в равновесии с катионом азониума:



3-я стадия – взаимодействие карбокатиона с нуклеофильной ОН-группой целлюлозы и образование промежуточного соединения оксониевой формы.



4-я стадия – депротонирование оксониевой формы и переход в устойчивую форму простого эфира и высвобождение протона H^+ , способного вновь участвовать в катализе



На приведенных выше реакциях представлен пример сшивки с одной группой $-NCH_2OH$ препарата. Если привести две группы, то реакция сшивки целлюлозы будет выглядеть следующим образом:



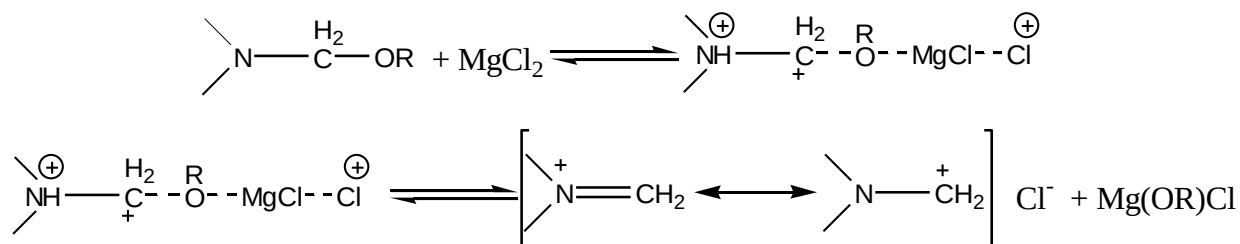
Согласно изложенной схеме катализа, чем выше концентрация протонов, тем эффективней катализ, т.е. чем выше константа диссоциации кислоты, тем она проявляет больший каталитический эффект. Отсюда следует, что более эффективны сильные неорганические минеральные кислоты, чем органические. Однако, необходимо учитывать, что минеральные кислоты вызывают деструкцию целлюлозы – кислотный гидролиз. В качестве катализаторов применяются органические кислоты: молочная, лимонная, винная, Малеиновая и др.

Органические кислоты с константой диссоциации не менее 10^{-4} в комбинации с хлоридами, сульфатами и нитратами металлов II и III групп Периодической системы Д.И. Менделеева в присутствии щелочного агента, исполняющего роль буфера для поддержания pH 3,5-4, обеспечивают завершение малосминаемой отделки на стадии сушки.

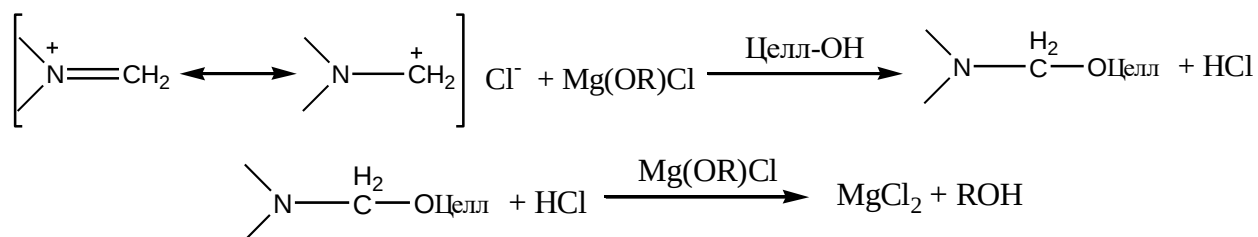
Наиболее используемые соли металлов являются хлористый магний $MgCl_2$ или хлористый аммоний NH_4Cl . По каталитической активности хлориды различных металлов располагаются в ряду: $Sn^{4+} > Zr^{4+} > Al^{3+} > La^{3+}$ и $Be^{2+} \gg Zn^{2+} > Mg^{2+} \gg Ba^{2+}$.

Механизм действия солей металлов отличается от органических кислот, и главным доказательством служит тот факт, что термическое разложение солей происходит при более высоких температурах, чем в термообработке при малосминаемой отделке. Т.е. кислота, являющаяся источником протонов, не выделяется, и протонного катализа не наблюдается.

Механизм катализа солями металлов связан с образованием активированного комплекса между $-NCH_2OH$ группой препарата и солью металла, у которого энергия активации реакции с целлюлозой ниже по сравнению с N-метилольным препаратом. Соли металлов выступают в качестве кислот Льюиса: свободная электронная пара $-OR$ группы взаимодействует с катализатором, образует активный комплекс, который переходит в карб- и азониум катионы, находящиеся в резонансном равновесии.



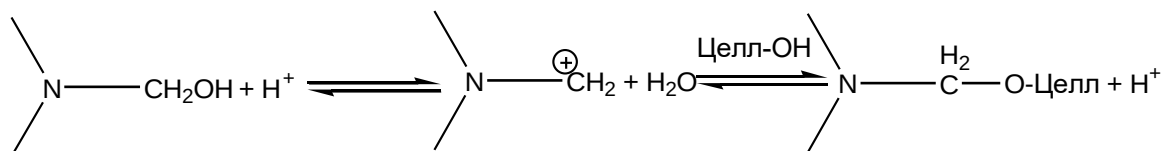
Карбокатионная форма легко реагирует с нуклеофильной OH-группой целлюлозы и, в конечном итоге, катализатор высвобождается в исходной форме.



В обоих механизмах самой главной стадией является образование карбкатионной формы, которая взаимодействует с целлюлозой быстрее, чем исходный препарат за счет снижения энергии активации реакции, протекающей в условиях тепловой обработки.

Каталитическая активность солей металлов зависит от природы как катиона, так и аниона. Из используемых солей металлов на практике по каталитической активности можно выделить следующий ряд: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \gg \text{ZnCl}_2 \gg \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 > \text{MgCl}_2$. такое расположение объясняется возрастанием электрофильности катионов металлов, в то же время анионы могут действовать как дополнительные активаторы. В зависимости от «силы» катализатора можно варьировать технологические параметры – температуру и продолжительность термообработки, осуществлять сшивку уже на стадии сушки, что позволяет эффективно снижать энергозатраты.

Замечено, что при добавлении к солям металлов небольших количеств органических кислот, например, щавелевой, винной, яблочной, лимонной, янтарной резко усиливается эффективность действия катализатора. Предполагается, что метилольная группа дополнительно активируется ионом водорода по схеме:



При этом выделяющийся водород вновь включается в реакцию инициирования процесса. Суммарная каталитическая эффективность смеси соли металла и органической кислоты значительно превышает каталитическую активность каждого компонента в отдельности, т.е. речь идет о синергическом эффекте. Следует отметить, что в качестве катализатора может выступать и сильное основание, в результате чего N-метилольные соединения могут легко реагировать с целлюлозой по реакции Михаэля [8, 5].

Традиционный технологический процесс придания тканям свойств малосминаемости и малоусадочности, основанный на конвективном или контактном методах подвода тепла к обрабатываемой ткани требует больших затрат энергии. Следует отметить, что большая часть подводимой к отделочному оборудованию энергии расходуется не на реализацию процесса, а теряется безвозвратно в виде тепловых потерь. В связи с этим возникает необходимость в разработке энергосберегающих технологий. Достижение экономического эффекта возможно при переходе от традиционных способов нагрева на диэлектрический нагрев, который способствует генерации тепловой энергии непосредственно в объеме обрабатываемого материала, помещенного во внешнее электромагнитное поле высокой частоты.

При разработке малосминаемой отделки хлопчатобумажной ткани с использованием токов высокой частоты применялась лабораторная ВЧ-установка [9-11]. В состав аппретирующего раствора входил предконденсат термореактивной смолы – карбамол ЦЭМ, катализатор –

хлорид магния с уксусной кислотой, наполнители и акцептор формальдегида. Далее ткань отжималась до 80% и сушилась под действием ВЧ-энергии в течение 4, 8 и 10 с., а также в среде горячего воздуха (130°C, 60 с.). Последующая термообработка ткани проводилась 3 мин. При температуре горячего воздуха 150°C.

Применение физических полей позволяет изменить физико-механические свойства волокна. Анализ экспериментальных данных показал, что образцы ткани, подвергшиеся действию токов высокой частоты (ТВЧ), в зависимости от времени сушки имеют различные показатели качества., при этом оптимальным временем экспозиции ткани в поле ТВЧ при сравнении с конвективной сушкой составляет 8 с. В результате ткань приобретает повышенную устойчивость к истиранию при сопоставимой разрывной нагрузке с тканями, обработанными по традиционной технологии.

Сокращение продолжительности ВЧ-обработки до 4-6 с снижает качество готовой продукции, а ее увеличение до 10 с не позволяет заметно улучшить потребительские свойства обрабатываемой ткани за счет более низкой фиксации аминформальдегидного соединения на волокне [12].

В качестве катализаторов рассматривались нитрат цинка (7 г/л), персульфат аммония (3 г/л), щавелевую кислоту (2 г/л) в сочетании с электролитом (KCl - 7 г/л), хлорид аммония (3 г/л) и комбинации соединений: хлорид магния гексагидрат (15 г/л) со щавелевой или уксусной кислотами (1 г/л); хлорид магния гексагидрат (15 г/л) с хлоридом аммония (2 г/л) и хлорид аммония (4 г/л) с пероксидом водорода (2 г/л). Авторами установлено, что наилучшие показатели несминаемости, разрывной нагрузки, устойчивости к истиранию и содержания свободного формальдегида дает применение в качестве катализаторов хлорида магния гексагидрата (15 г/л) с добавлением уксусной кислоты (1 г/л) и нитрата цинка (7 г/л). Однако использование последнего не целесообразно, так как аппретирующий раствор вследствие низкой устойчивости (1-2ч) затрудняет его применение в производстве.

Сравнение показателей суммарного угла раскрытия образцов обработанных в среде ВЧ-поля и горячего воздуха показало, что более высокие показатели малосминаемости наблюдались при сушке образцов в поле ТВЧ, а не горячим воздухом: с увеличением концентрации суммарный угол раскрытия увеличивается с 213 до 232° (против 200...216° при сушке горячим воздухом).

Таким образом, использование токов высокой частоты позволяет снизить содержание остаточного формальдегида на готовых тканях до 150 ppm [12].

Многими авторами разработаны и обоснованы различные композиции как малосодержащие, так и бесформальдегидные. Как правило, это запатентованные препараты, названием которых являются различные аббревиатурные сочетания.

В настоящее время введены стандарты (ИСО: ЭКОТЕКС), регламентирующие содержание свободного формальдегида в тканях (не более 300 мкг/г в тканях взрослого ассортимента и 70 мкг/г детского).

Для конкурентоспособности льняных и льносодержащих тканей, а также решения экологических проблем применяют отделочные препараты нового поколения – малоформальдегидные – производные глиоксаля, и бесформальдегидные – производные поликарбоновых кислот.

Среди новейших предложений представляет интерес препарат Флир НПФ «Траверс» (Россия) малоформальдегидные – производное циклической гидроксипропиленмочевины. Его используют для придания малоусадочности и малосминаемости при заключительной отделке тканей из целлюлозных волокон.

Во ФГУП ЦНИИЛКА на основании ранее известных работ [9,12-17] изучали оптимальные условия применения отечественного препарата Флир производства НПФ «Траверс» для заключительной отделки чистольняных и льносодержащих тканей.

Концентрацию препарата варьировали в пределах 50, 70, 90 г/л; испытывалась температура термофиксации 150 и 170°C, а продолжительность термофиксации составляла 1, 3, 5 мин. В качестве каталитической системы использовали смесь NH_4Cl и CH_3COOH (в соотношении 6:1) в количестве 6-8% от массы Флира.

В результате исследований было установлено, что оптимальной концентрацией Флира является 50-70 г/л, термофиксация при 150°C предпочтительна – несминаемость достигается без потери прочности с увеличением продолжительности от 1 до 3 мин. При этом «шоковая» термофиксация (при 170°C) малоэффективна для данного препарата, поскольку не обеспечивает хорошую несминаемость при малой продолжительности (1 мин) и приводит к значительной потере прочности обрабатываемой ткани.

В подборе эффективных катализаторов для препарата Флир авторами работы рассматривались несколько каталитических систем с учетом цены и доступности химических реагентов:

I смесь: хлорид аммония и уксусная кислота;

II смесь: сульфат цинка и щавелевая кислота;

III смесь: сульфат цинка и нитрат алюминия;

IV смесь: хлорид аммония и нитрат алюминия;

V смесь: хлорид аммония и щавелевая кислота;

VI смесь: нитрат алюминия и щавелевая кислота;

VII смесь: сульфат алюминия и щавелевая кислота.

В эксперименте варьировали тип катализатора (I – VII), концентрацию Флира в пропиточном растворе (50, 70 г/л) и условия термофиксации (150 °C – 1-3 мин и 120 °C – 2 мин).

В результате по росту активности каталитические смеси при работе с Флиром можно

расположить в ряд: I < II < III < VII < V. Также определено содержание свободного формальдегида, представленного в таблице 1.1 ниже.

Таблица 1.1 – Содержание свободного формальдегида на ткани, обработанной Флиром (50 г/л).

Каталитическая смесь	Компоненты смеси	Содержание свободного формальдегида, мкг/г
I	NH ₄ Cl, CH ₃ COOH	82,3
II	ZnSO ₄ , (COOH) ₂	52,6
III	ZnSO ₄ , Al(NO ₃) ₃	24,1
IV	NH ₄ Cl, Al(NO ₃) ₃	29,0
V	NH ₄ Cl, (COOH) ₂	37,3
VI	Al(NO ₃) ₃ , (COOH) ₂	52,6

Установлено, что несмотря на оптимальные условия обработки Флиром при 170-180°C не более 1 мин, которые обеспечивают максимальный угол раскрытия складки -200-210°, дальнейшее увеличение температуры и продолжительности обработки приводит к снижению прочностных характеристик ткани.

Еще одна группа препаратов рассматривалась в ряде работе, задача исследования которых [18-19] заключалась в разработке рецептуры низкоформальдегидных отделочных композиций для придания льносодержащим материалам свойств несминаемости путем аппретирования композициями, содержащими форлен М и форлен 3. Применение форленов в совокупности с активным катализатором (азотнокислый алюминий и хлористый магний) позволяет на 20-40г/л снизить концентрацию отделочных препаратов и выпускать ткани с хорошим качеством малосминаемой отделки, мягким грифом и улучшенными гигиеническими свойствами. Использование активного катализатора позволяет осуществлять фиксацию форленов при различных температурах. Оптимальными режимами выбраны 130°C – 3-3,5 мин или 160°C 50-60 сек [20-22].

Содержание свободного формальдегида составляет 100-160 мкг/г волокна, что в 2,0-2,5 раза ниже предельно-допустимых концентраций, установленных ГОСТом Р 50729-95 для целлюлозных материалов соответствующей поверхностной плотности и целевого назначения.

Разработка технологии отделки льноматериалов на основе применения этих отделочных препаратов и активных катализаторов в низкоформальдегидных отделочных композиций предполагает исключение операции промывки, а, следовательно, и дополнительной обработки мягчителем, которая предусмотрена при обычном классическом способе отделки льносодержащих тканей. В качестве мягчителя предлагается применять термопластифицирующую добавку полиэтиленовой эмульсии, которая улучшает гибкость, эластичность и драпируемость льняных материалов.

Бесформальдегидные композиции, как правило, составлены на основе силиконов. В заключительной малосминаемой и малоусадочной отделке используют силиконсодержащие препараты, например, винилметоксилигосилоканы. За счет реакционноспособных групп

винилметоксиолигосилоксан может взаимодействовать с целлюлозой волокна, с образованием поперечных мостиков, возможно также образование полимера с сетчатой структурой в аморфных областях волокна.

Были синтезированы два препарата [23-24] ВС-1; ВС-2, в которых соотношение винилтриметоксисилана и октометилциклотетрасилоксана (Д4) соответственно равны 1:1 и 1:2. Увеличение в препарате содержания Д4 приводит к повышению молекулярной массы, удлиняется цепочка олигомера.

Высокий эффект малосминаемости можно получить только при аппретировании ткани из гидратцеллюлозных волокон составом, содержащим одновременно препараты ВС и ИЗ-118, и тем самым достичь наиболее высокий суммарный угол восстановления после смятия (245°) получен на ткани, обработанной препаратом ВС-2. Кроме того, в этом же случае увеличение температуры термообработки до 180°C и пропиточного раствора до $40-50^\circ\text{C}$ позволяет повысить эффект малосминаемости: суммарный угол раскрытия складки составил примерно 241° .

Водные растворы ВС 30г/л устойчивы в течение 4-х суток, а через 5 дней начинают расслаиваться, появляется осадок, увеличивающийся с повышением в препаратах Д4. Суммарные углы восстановления складки после смятия резко снижаются с увеличением времени хранения препаратов ВС, что связано с потерей активности вследствие конденсации силанольных групп у атомов кремния.

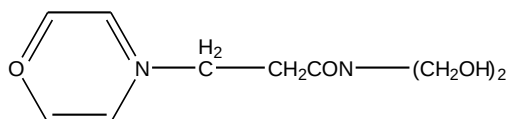
АО «Ивхимпром» подобраны оптимальные рецептуры отделочных композиций (на основе фортекса и отексиды БФ) для придания целлюлозосодержащим текстильным материалам свойств малосминаемости и малоусадочности. Разработанные составы [25] обеспечивают высокие экологические параметры тканей, содержание свободного формальдегида составляет 200-240 ppm, что соответствует требованиям, предъявляемым нормативно-технической документацией.

Также была проведена работа по изучению индивидуального действия фортекса при содействии добавок ТВВ различной химической природы (акриловых, силиконовых и др. препаратов). Разработаны [26] эффективные составы на основании изучения кинетики фиксации нового препарата на целлюлозосодержащих текстильных материалах, выявления температурно-временных параметров тепловых обработок, обеспечивающие максимальную степень фиксации отделочного препарата.

Определенная оптимальная концентрация фортекса в аппретирующем растворе для хлопчатобумажных тканей сорочечной группы, вискозноштапельных тканей, хлопколавсановых тканей составила 100-120 г/л, что не превышает установленных ГОСТ-Р 50729 норм.

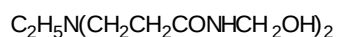
Гриф ткани можно варьировать не только с применением химических составов, но и с использованием биопрепаратов. Целью работы [27] состояла в создании эффекта гладкой ткани и придании ей мягкости без применения традиционных химических средств. Сущность этого процесса заключается в модификации поверхности ткани энзимами. В качестве биологически активного препарата применяли композиционный биопрепарат «Биософт» на основе энзимов, изучено его влияние в растворе на мягкость тканей различного ассортимента.

В работе [28] как и во многих других предлагается технологическая разработка в целях снижения выделения свободного формальдегида, позволяющая совместить малосминаемую отделку смесовой ткани (хлопок-полиэфирная нить) с процессом крашения. Авторы предложили использовать красители из различных классов (кислотные, прямые и активные дисперсные) с функциональными нуклеофильными группировками. Смолообразование N-метилольных соединений с участием активных красителей происходит в присутствии катализаторов с кислой реакцией (MgCl_2 , NH_4Cl , CH_3COOH , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, смесь MgCl_2 :тартаровая кислота=10:3) в одноманном способе одностадийного процесса крашения-малосминаемой отделки. В качестве N-метилольных соединений применяли три соединения:



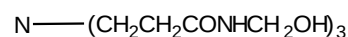
I

N-(N,N-диметилол-2-
карбомоилэтил)морфолин



II

бис-(N,N-диметилол-2-
карбомоилэтил)этиламин



III

трис-(N,N-диметилол-2-
карбомоилэтил)амин

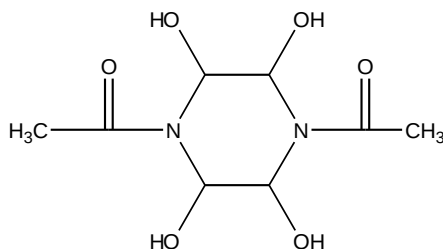
После обработки проводилась экстракция диметилформамидом и мыловка образцов ткани и оценивалась окрашиваемость по показаниям коэффициента Гуревича-Кубелки-Мунка. В результате установлено, что цвет изменяется в ряду $\text{I} > \text{II} > \text{III}$, при этом рекомендуемыми катализаторами являются для соединения I смесь MgCl_2 :тартаровая кислота, для II и III – NH_4Cl .

Применение глиоксала как нетоксичного препарата для заключительной отделки целлюлозных тканей связано со значительным снижением прочностных показателей текстильных материалов и их подцвечиванием в результате обработки. Кроме того, эффект отделки мало устойчив к стиркам в связи с этим добавляются сореактанты, которыми могут служить некоторые гликоли и амиды, позволяющие устранить указанные недостатки [29-32].

Введение добавок гликолей (этилен-, диэтилен-, 1,2-пропилен-, 1,4-бутиленгликоли или глицерин) и к глиоксальсодержащему аппрету в ходе отделки отбеленной вискозной штапельной ткани показал положительное улучшение показателя устойчивости к истиранию [33]. В аппрет включили следующие компоненты – глиоксаль (40%-ный водный) 150 г/л, силиконовый мягчитель ГКЖ-94 20 г/л, катализатор (сульфат алюминия 3,8 г/л и винная кислота 3,7 г/л)

Установлено, что присутствие гликолей при концентрации более 20-60 г/л снижает показатели малосминаемости, причем на его уменьшение в большей степени влияют гликоли с наименьшей молекулярной массой и минимальным расстоянием между гидроксильными группами. Суммарный угол раскрытия складки после смятия 230-250° обеспечивает наличие этиленгликоля в количестве 40-60 г/л, пропиленгликоля – 50-70 г/л, -диэтилен- и бутиленгликолей – по 100-170 г/л. Введение мягчителя, очевидно, снижает внутреннее трение между волокнами, причем в качестве такового можно использовать с равным успехом и стеарокс-6, который может заменить катализирующий компонент сульфат алюминия в том же количестве: глиоксаль (40%-ный водный) 100-120 г/л, диэтиленгликоль 73-87 г/л, ГКЖ-94 15-20 г/л, стеарокс-6 3,8 г/л и винная кислота 3,7 г/л [34].

Еще один вариант применения глиоксала в малосминаемой отделке – глиоксаль-ацетамидный продукт [35], полученный в результате взаимодействия глиоксала с ацетамидом в соотношении 1:1:



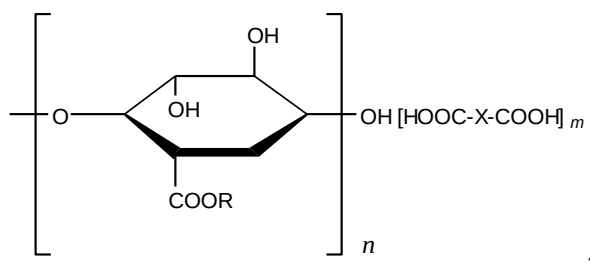
Во избежание вероятности подцвечивания отделанных тканей добавляли диэтиленгликоль в эквимолекулярном соотношении 1:1 [36]. Таким образом, обработка аппретом, содержащим глиоксаль-ацетамидный продукт 70-150 г/л и глиоксаль-диэтиленгликолевая смесь 0-40 г/л, ГКЖ-94 0-20 г/л и катализатор (сульфат алюминия 4 г/л и винная кислота 4г/л), сушка 10 мин при 80°C, термообработка 5 мин при 125°C обеспечили СУР после снятия нагрузки 185-205° с одновременным снижением разрывной нагрузки не более чем на 15%.

1.1.3. Применение поликарбоновых кислот в отделке целлюлозосодержащих текстильных материалов

Авторами работы [37] рассмотрены комплексообразование между полисахаридами и поликарбоновыми кислотами. Для авторов представлял интерес малоизученные кислые пектиновые полисахариды, и с учетом большого запаса растительного сырья изучалась их возможность модифицирования с сохранением полимерной цепи. Пектиновые полисахариды находят весьма широкое применение, в первую очередь, в пищевой и медицинской промышленности. Можно лишь оговорить, что пектины имеют свойства хеланта по отношению радионуклидам, тяжелым

металлам и другим токсическим веществам, что позволило их использовать в радипротекторных целях.

В качестве поликарбоновых кислот рассматривались двухосновные насыщенная янтарная и ненасыщенная фумаровая кислоты, которые обладают широким спектром применения: БАД в фармакологии, участвуют в обмене веществ живых организмов, используются как пищевые добавки. Указанные поликарбоновые кислоты образуют с пектином соединения следующего строения:



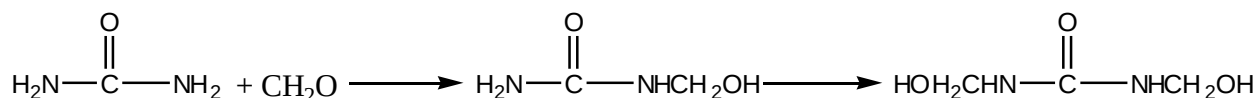
где R=H, M; $n=98$, $m=18-50$; X=(CH₂)₂ (янтарная кислота), HC=CH (фумаровая кислота).

Процесс комплексообразования проводился в следующих условиях: водный раствор, содержащий пектин и дикарбоновую кислоту нагревался до 55-60°C при постоянном помешивании в течение 30 мин, затем охлаждался. Комплекс осаживался этанолом, центрифугировался и после отгонки этилового спирта на роторно-пленочном испарителе сушился.

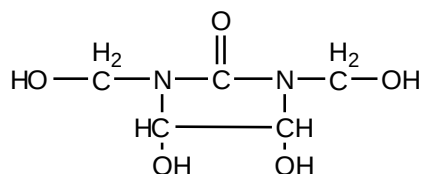
Установлено, что пектин максимально связывается с янтарной кислотой в соотношении 2:1, при этом токсичность связанного комплекса (6000 мг/кг для комплекса с янтарной кислотой и 4000 мг/кг – с фумаровой кислотой) снижается по сравнению с токсичностью исходной дикарбоновой кислотой примерно в 4 раза (токсичность янтарной кислоты составляет 1500 мг/кг, фумаровой – 1000 мг/кг).

Предконденсаты термореактивных смол, по сути, являются формальдегидсодержащими препаратами. Формальдегид, токсичный и канцерогенный по природе воздействия на живые организмы, выделяется в процессе поликонденсации при термообработке технологическими растворами текстильных материалов, а также в процессе производства, хранения и гидролиза технологических препаратов и продуктов, содержащие эти предконденсаты. Вероятность выделения формальдегида возрастает по мере увеличения содержания непрореагировавшего сшивающего препарата на текстильном материале.

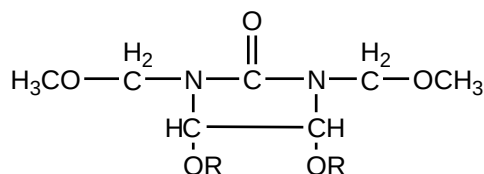
Формальдегид также можно нейтрализовать путем его связывания с карбамидсодержащими акцепторами, например, мочевиной не менее 20 г/л. Реакция идет ступенчато, вначале образуется моно-, затем диметилмочевина:



В настоящее время, особенно, когда проблема экологичности производства становится острой и трудно решаемой, современные производители стали разрабатывать мало- и несодержащие формальдегид препараты за счет замены N-метилольной групп $-NCH_2OH$ на другие $-NCH_2OR$ или $-NCH_3$:



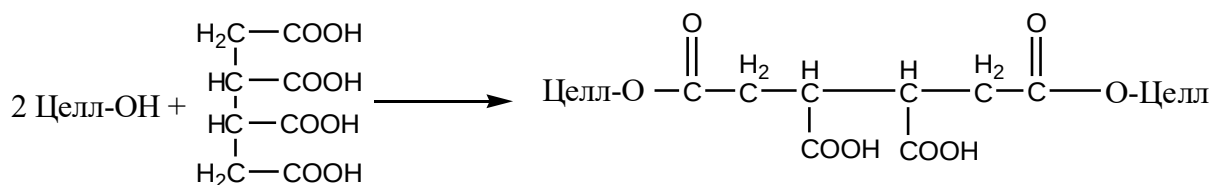
содержащий формальдегид



малосодержащий формальдегид

Замена групп сопровождается снижением их реакционной активности, что усложняет выбор режима технологии обработки этими препаратами текстильных материалов. Кроме того, повышается стоимость процессов за счет дороговизны новых синтезированных препаратов.

В качестве бесформальдегидных препаратов в последнее десятилетие зарекомендовали разработки в области исследования и применения поликарбоновых кислот, которые способны сшивать целлюлозу:



Рядом исследователей в составы красильных ванн включены различные поликарбоновые кислоты, как доказывается, что кислоты позволяют образовывать дополнительные «сшивающие» макромолекулы целлюлозы связи, т.е. эфирные «мостики» [38-40]. Как следствие такой «сшивки» с позиции физико-механических свойств ткань приобретает относительную устойчивость к смятию, т.е. после снятия нагрузки складки расправляются. Приводятся различные соотношения поликарбоновых кислот, в качестве которых используются лимонная и 1,2,3,4-бутантетракарбоновая кислоты, причем отмечается, что восстановлению угла складки способствует увеличение содержания в технологической ванне лимонной кислоты.

В качестве поликарбоновых кислот применяли щавелевую, малоновую, янтарную, адипиновую, субриловую, себационовую, малеиновую, фурмаровую циклогександикарбоновую кислоты, которыми обрабатывали текстильные материалы из целлюлозных волокон при pH 2-5 и температуре 80-210°C. Также рассматривалась возможность добавления поликарбоновых кислот в составы, обеспечивающие грязеотталкивающие свойства, устойчивость к многократным стиркам и чисткам, усадке и к смятию на различных переходах красильно-отделочного производства [41-42].

1.1.3.1. Катализаторы этерификации целлюлозы поликарбоновыми кислотами

Фосфорсодержащие катализаторы

Модифицирование целлюлозы поликарбоновыми кислотами происходит при участии в реакции катализаторов, которые способствуют реакции этерификации. В качестве таких катализаторов рассматривались различные неорганические фосфорсодержащие соли: $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_3 \times 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, Na_2HPO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и сравнивались с действием кальцинированной соды Na_2CO_3 путем метода гель-проникающей хроматографии, позволяющей анализировать распределение пор по размеру [43-46]. Установлено, что предварительно происходит образование циклического ангидрида, который впоследствии уже взаимодействует с гидроксильными группами целлюлозы. Процесс «сшивка-полимеризация» проходит при тепловой обработке, при этом необходимо обосновать выбор наиболее эффективного интервала pH пропиточной ванны, которая содержит поликарбоновые кислоты, например, 1,2,3,4-бутантетракарбоновую кислоту и катализаторы сшивки, а также кальцинированную соду или едкий натр. Наиболее эффективным является интервал pH, равный 3-4,5 при участии катализаторов, в качестве которых рекомендованы фосфорсодержащие соли щелочных металлов. Также отмечается, что обработка лимонной кислотой может привести к ухудшению белизны ткани [47-48].

Методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием показано образование эфирных «мостиков», соединяющих OH-группы целлюлозы [49]. Проводились сравнения данных термогравиметрический анализа обработанной хлопчатобумажной ткани лимонной с катализаторами (гипофосфит натрия, фосфат натрия, фосфит натрия) с действием 1,3-диметил-4,5-дигидроксиэтиленмочевины (ДМДГЭМ), для которой катализаторами служили MgCl_2 и/или лимонная кислота, а также этиленгликоль гексагидрат [50]. Исследования показали, что трехосновная лимонная кислота по конечному результату сопоставима с действием ДМДГЭМ, и это позволяет обосновать перспективы развития бесформальдегидной малосминаемой отделки.

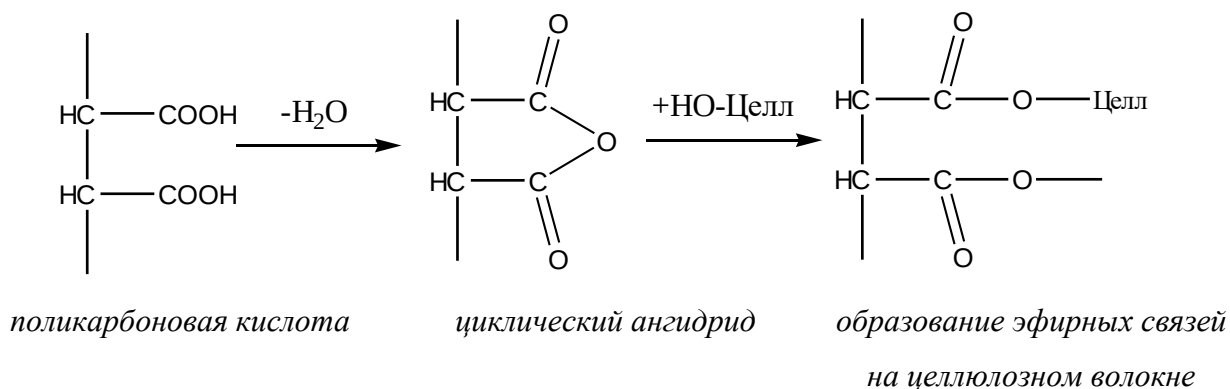
Исследуя действие 1,2,4-бутантрикарбоновой и 1,2,3-пропантрикарбоновой кислот авторы работы [51] показали образование пятичленных ангидридов. Введение же катализаторов и повышение температуры ускоряет скорость реакции этерификации гидроксильных групп целлюлозы, и, как следствие, возрастает малосминаемость ткани. Выявлено, что наиболее эффективным является 1,2,3-пропантрикарбоновая кислота.

Обработка в спиртовых растворах, содержащих поликарбоновые кислоты с тремя и более карбоксильными группами, например, 1,2,3,4-бутантетракарбоновая кислота может повысить устойчивость окраски к выцветанию в процессе глажения текстильных материалов [52].

Раствор в спиртах C_{1-4} получают при температуре на $\leq 45^\circ\text{C}$ ниже температуры кипения растворителя, кроме того вводятся катализаторы из группы гипофосфитов, фосфитов, полифосфатов или дигидрофосфатов.

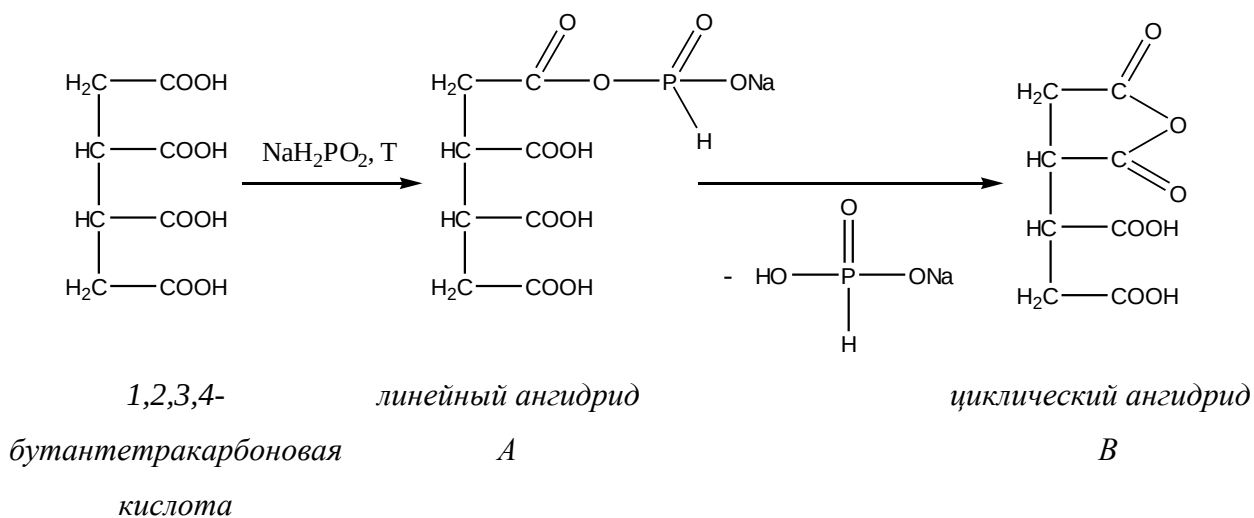
Этерификация хлопковой целлюлозы полиосновными кислотами происходит и при высокой температуре, при этом ускоряется солями слабых кислот [53].

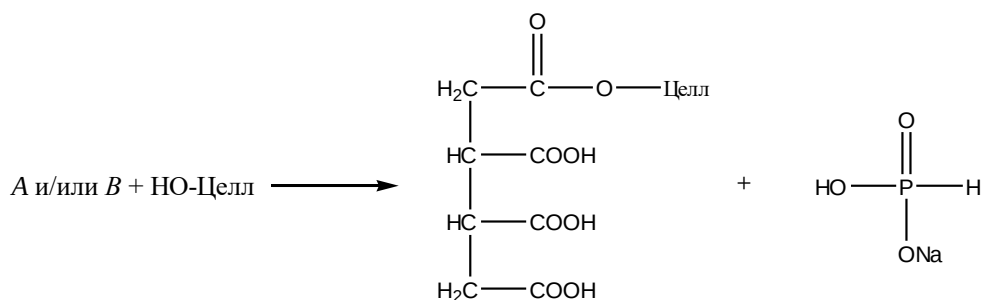
Сравнение эффективности действия катализаторов на процесс этерификации 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислотой показал большую действенность гипофосфита натрия для повышения угла раскрытия складки [54-55]. Выдвинуто предположение, что при образовании поперечных связей на целлюлозе через промежуточный циклический ангидрид происходит его неоднократное образование при условии наличия трех и более карбоксильных групп [56]. Предлагается следующий механизм:



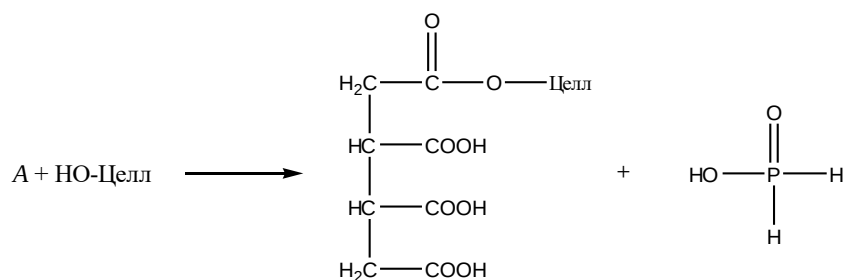
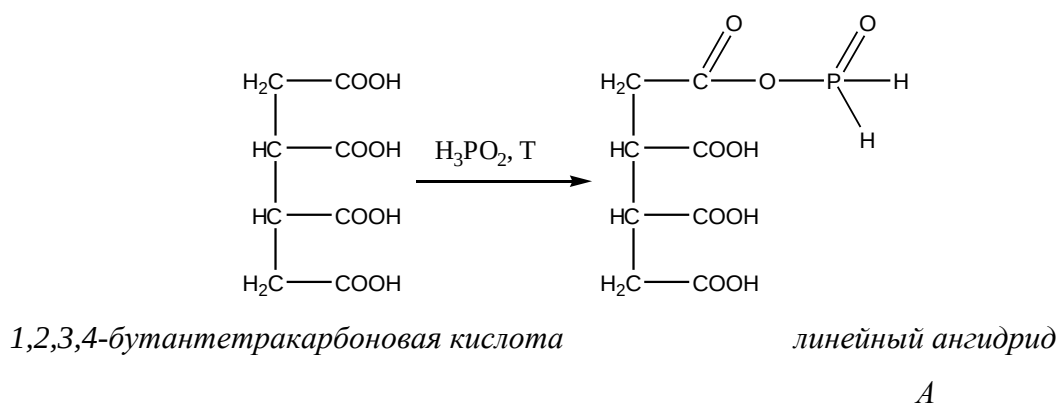
Если рассматривать роль катализатора в схеме этерификации, то предлагаются следующие возможные варианты на примере 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты через образование линейного *A* и/или циклического *B* ангидрида кислоты в зависимости от природы катализатора:

а) механизм I:





б) механизм II:



Как видно, механизм этерификации целлюлозы может протекать по двум вариантам.

Методом ИК-спектроскопии осуществили исследование взаимодействия поликарбоновых кислот в присутствии фосфорсодержащих катализаторов. На спектрах обнаружены две растянутые полосы в карбонильной области, что указывает на преобразование ангидрид фрагментов структуры целлюлозы. Насыщенные влагой ациклические ангидриды в ИК-излучении сорбируют ИК-излучение в пределах 1818 и 1750 см⁻¹. Сопряженные ациклические ангидриды показывают поглощение в диапазонах 1775 и 1720 см⁻¹, при этом уменьшение в частоте является следствием резонанса; более интенсивной является наивысшая частотная полоса, а низкая частотная полоса наиболее прочна в связи двумя «карбонильными» полосами. Другие полосы выступают в спектрах ангидридов как результат O=C-O-C=O валентных колебаний, т.е. указывают на присутствие циклического ангидрида – 1299-1176 и 952-909 см⁻¹. таким образом доказывается образование на целлюлозе пятичленного циклического ангидрида в присутствии гипофосфита натрия [57-61].

Анализируя ИК-спектр, представленный на рисунке 1.4, видно, что образование ангидрида 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты происходит без участия катализатора, начиная с

200°C, если обратить внимание на полосы поглощения 1838 и 1781 см^{-1} . С повышением температуры на каждые 20°C, т.е. до 220°C и 240°C соответственно, интенсивность указанных полос возрастает, а при максимальной, 240°C, обнаруживается полоса 1260 см^{-1} , соответствующая образованию циклического ангидрида.

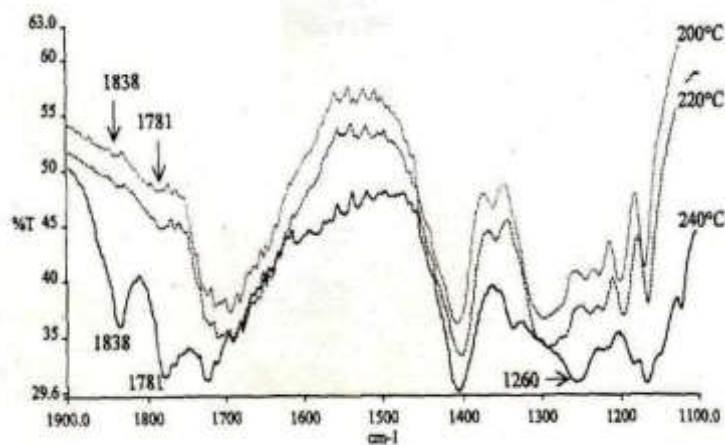


Рисунок 1.4 – ИК-спектры 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты в присутствии карбоната натрия (среде со слабощелочной реакцией)

Введение катализатора «сшивки» - гипофосфита натрия, изменяет характер ИК-спектра 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты (рисунок 1.5): полоса в 1777 см^{-1} перекрывается непосредственно с полосой Na_2CO_3 , ангидрид начинает образовываться при 170°C (1852 см^{-1}). Полоса, надлежащая циклическому ангидриду 1260 см^{-1} исчезает, также нет полосы, которая отвечает за наличие линейного ангидрида – 1047 см^{-1} [62]. В целом, можно подчеркнуть, что гипофосфит натрия позволяет снизить температуру этерификации целлюлозы.

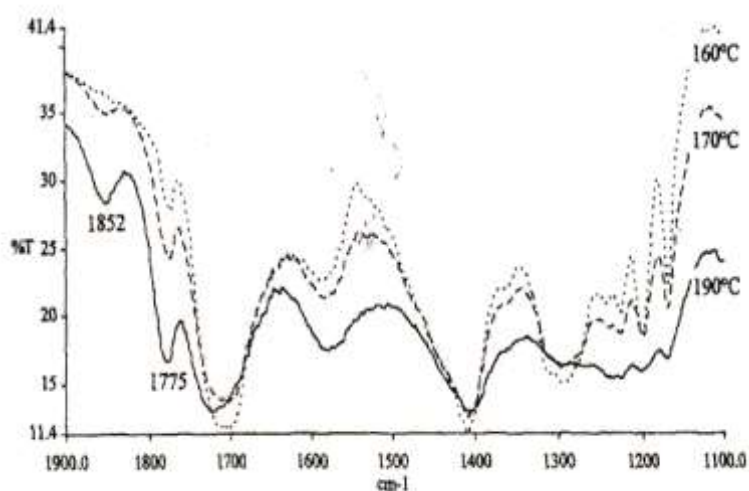


Рисунок 1.5 – ИК-спектры 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты в присутствии гипофосфита натрия

Переменные ИК-спектры при различных температурах для изучения механизма «сшивки» целлюлозы показаны на рисунке 1.6. Ангидрид начал образовываться уже при 160°C, и это

доказывается наличием карбонильной полосы при 1780 см^{-1} . Одновременно с этим с повышением температуры возрастает интенсивность полосы при 1147 см^{-1} , которая может быть приписана валентным колебаниям $\text{P}=\text{O}$ связи несопряженного линейного ангидрида. В течение нагревания 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты в присутствии гипофосфита натрия образуются линейные смешанные ангидриды, т.к. полоса поглощения 1260 см^{-1} , характерная для циклического ангидрида отсутствует, но следует отметить, что более выраженная интенсивность полосы 1780 см^{-1} относительно полосы 1849 см^{-1} может указывать на наличие циклического ангидрида.

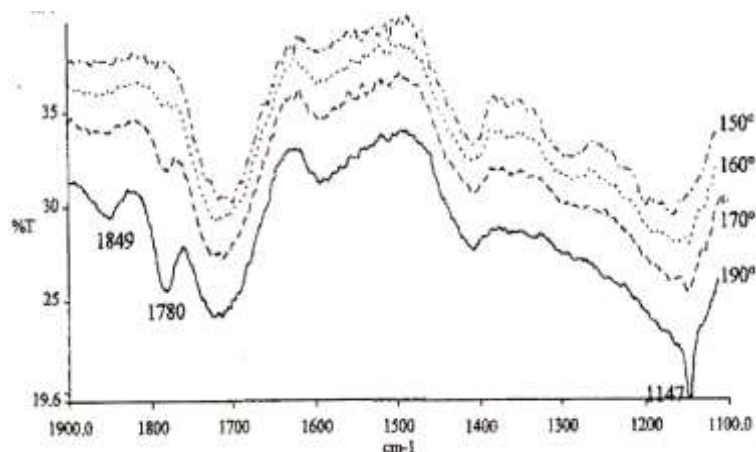
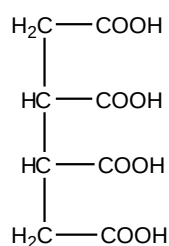
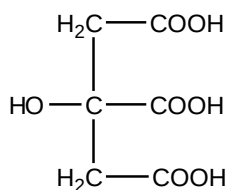


Рисунок 1.6 – ИК-спектры 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты в присутствии гипофосфита натрия при температурах 150, 160, 170, 190°C

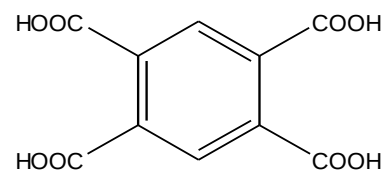
Представленные кинетические данные в области взаимодействия поликарбоновых кислот (ПК) с целлюлозой в процессе сшивки на примере 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты, лимонной кислоты и 1,2,4,5-бензотетракарбоновой кислоты в присутствии катализатора сшивки моногидрата гипофосфита натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [63].



1,2,3,4-
бутантетракарбоновая кис-
лота

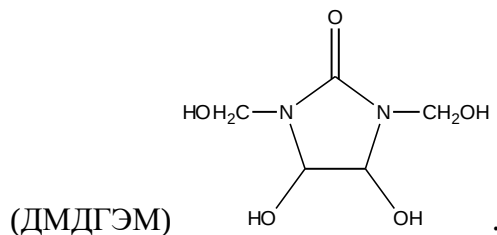


лимонная кислота

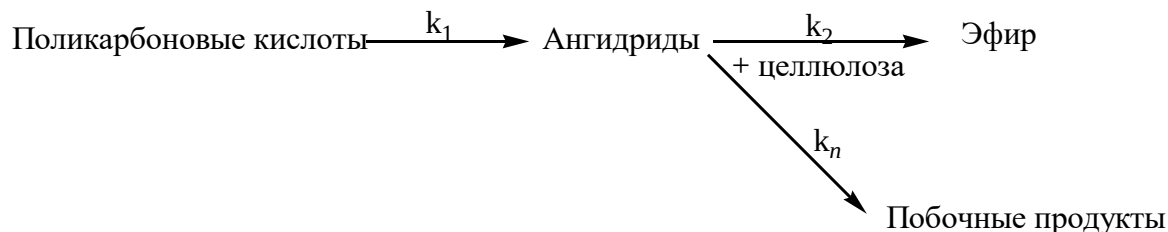


1,2,4,5-
бензотетракарбоновая кис-
лота

Результаты кинетики сравнивали с действием диметилдигидроксиэтиленмочевины



Процесс этерификации целлюлозы поликарбоновыми кислотами можно схематически изобразить следующим образом:



Технология обработки заключалась в следующем: образец ткани пропитывался технологическим раствором, содержащим поликарбоновую кислоту, катализатор и кальцинированную соду Na_2CO_3 , отжимался на двухвальной плюсовке со степенью отжима 110-115%. Затем после сушки проводилась термообработка 3 мин при 80°C , и далее ткань промывалась в растворе Na_2CO_3 1 г/л 10 мин при 50°C , снова подвергалась сушке в течение 3 мин при 80°C . Т.к. 1,2,4,5-бензотетракарбоновая кислота малорастворима, то ее предварительно растворяли при 70°C , добавляли катализатор, и далее обрабатывали ткань в этом растворе согласно выше описанной технологии.

Скорость реакции оценивали по формуле:

$$v = -\frac{d[\text{ПК}]}{dt} = k[\text{ПК}]^a[\text{кат}]^b[\text{цел}]^c,$$

где k – константа реакции этерификации целлюлозы поликарбоновой кислотой в присутствии катализатора сшивки.

$$v = -\frac{d[\text{ПК}]}{dt} = k^1[\text{ПК}]$$

$$\ln[\text{ПК}] - \ln[\text{ПК}]_0 = -k^1 t,$$

где $[\text{ПК}]_0$, содержание поликарбоновой кислоты в начале реакции $t=0$

$$[\text{ПК}] = [\text{ПК}]_0 \exp(-kt)$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

где A – фактор повтора/частоты; E_a – энергия активации Аррениуса

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Отсюда следует, что константа реакции k зависит от температуры, поэтому исследовались зависимости в интервале температуры 140, 160 и 180°C в случае 1,2,3,4-бутантетракарбоновой и лимонной кислот, а в случае 1,2,4,5-бензотетракарбоновой кислоты – при 160, 180 и 200°C. Авторами установлено, что энергия активации возрастает в ряду 1,2,4,5-бензотетракарбоновая кислота < 1,2,3,4-бутантетракарбоновая кислота < лимонная кислота. Следует отметить, что температура обработки влияет на индекс белизны ткани, который имеет низкие значения, если термообработка проводилась до 170-180°, поэтому эта температура является минимально допустимой и процесс сшивки рекомендован проводить при температуре не ниже указанной.

Фосфорсодержащие катализаторы считаются эффективными катализаторами этерификации целлюлозы, однако с позиции экологической безопасности они не безупречны. Фосфор, попадая в сточные воды, вызывает увеличение роста растений – водрослей и снижает содержание кислорода в водоемах, что вызывает вымирание рыб и других живых организмов. Кроме того, под действием температуры возможно выделение фосфористого водорода и изменять оттенок окрашенного текстильного материала [64-65].

Наряду с предельными, например, бутантетракарбоновой и лимонной кислотами, изучалось и действие неперельных – фумаровой, малеиновой, итаконовой, которые, как предполагалось, могут этерифицировать целлюлозу без участия фосфорсодержащих катализаторов, что было обосновано методом ИК-спектроскопии [66]. Предварительно кислоты переводили в дунатриевые соли: фумарат, малеат и итаконат натрия, которые способны с хлопковой целлюлозой образовать эфир. Авторы отмечают, что указанные кислоты в проводимых условиях не смогли образовать эфиры целлюлозы, а, следовательно, и ткань не приобретает заданное малосминаемое качество.

Однако в других работах указывается, что малеиновая и итаконовая кислоты в присутствии $K_2S_2O_3$ полимеризуются непосредственно на целлюлозе, и при этом их эффективность как сшивающих агентов ниже по сравнению с 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислотой [67-68].

Несмотря на этот, казалось, более низкую эффективность, все же гомо- и тройные сополимеры малеиновой кислоты с участием лимонной кислоты предпочтительны, и это связано с высокой себестоимостью 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты. Предлагаемая смесь кислот на стадии термообработки превращается в тетрафункциональную кислоту, способную образовывать эфиры как с целлюлозой, так и с другими кислотами [69].

Разработана технология придания целлюлозосодержащим текстильным материалам фосфорсодержащей группой поликарбоновых кислот – фосфинкарбоновой или полифосфинкарбоновой, молекулярная масса которой достигает порядка 300-500 Да [70]. Ткань, обработанная составом, содержащим (гипо)фосфит или монофосфит щелочного металла в качестве ката-

лизатора и (гипо)фосфорной и/или полифосфорной кислотой, подвергается термообработке 155-185°C. Авторами рекомендуется смесь моно- и гипофосфата натрия в соотношении 5:1 – 1:3.

Рекомендуется для успешного получения малосминаемого эффекта в качестве фосфоналкилполикарбоновой кислоты выбирать соединения, которые содержат не менее одной фосфоновой группы и двух карбоксильных групп, алкильный остаток должен содержать от 3 до 8 углеродов, например, 2-фосфонбутан-1,2,4-трикарбоновая кислота. Плюсовочный раствор включает в себя: 10 мол.% 2-фосфонбутан-1,2,4-трикарбоновой кислоты и 30-50 мол.% полиакриловой кислоты с молекулярной массой 300-5000 Да. Также можно в технологический раствор добавлять до 50 мол.% оксиполикарбоновой кислоты. Далее следует термообработка в течение 3-10 мин при 130-200°C [71].

Нестандартное решение предлагается в работе [72], которое заключается в разработке оптимизированной пенной технологии малосминаемой отделки хлопчатобумажных тканей многоосновными карбоновыми кислотами, обеспечивающей выпуск текстильных материалов с улучшенными потребительскими и эксплуатационными свойствами при одновременном снижении стоимости, за счет уменьшения энергетических затрат и повышении экологичности отделочного производства. В основе пенной технологии малосминаемой отделки хлопчатобумажных тканей используется пена на основе двуокиси углерода.

ИК-спектры показали, что не все карбоксильные группы поликарбоновых кислот вступают в реакцию этерификации с целлюлозой и, соответственно, не все молекулы лимонной и лимонной кислот образуют поперечные «сшивки» целлюлозы. Для исследования и оптимизации разрабатываемой технологии использовался метод пятифакторного эксперимента, в котором рассматривались факторы, оказывающие существенное влияние на образование поперечных связей между многоосновными карбоновыми кислотами и макромолекулами целлюлозы, в первую очередь, при этом учитывались основные закономерности, характеризующие образование сложных эфиров. В качестве таких факторов выступили: концентрация лимонной и лимонной кислот; концентрация катализатора гипофосфита натрия; температура и время термообработки. Оценивалось влияние перечисленных факторов на физико-механические и физико-химические свойства ткани: сминаемость; изменение прочностных показателей ткани; изменение цвета ткани после термообработки.

Установлено, что увеличение концентраций лимонной кислоты и гипофосфита натрия в обрабатываемых растворах, а также повышение температуры термообработки и времени её проведения, приводит к уменьшению прочности ткани и изменению её цвета, в частности пожелтение, достигается и максимальная несминаемость ткани. Поэтому было предложена технология нанесения обрабатывающего раствора с помощью высокодисперсной пены, которая поз-

воляет наносить обрабатывающие вещества в малых количествах, с последующим распределением их в те точки структуры ткани, которые обеспечивают ее эластические свойства. Кроме этого, использование пены в качестве технологической среды, позволяет наносить отделочные препараты на ткань в среде более инертного газа, например, углекислого газа, выполняющего в пене функцию дисперсной фазы вместо воздуха. Автор подчеркивает, что использование пены сохраняет прочностные характеристики хлопчатобумажной ткани.

При введении в пенообразующий раствор веществ, усиливающих растворимость углекислого газа в растворе, в частности этаноламинов, устойчивость пен на основе углекислого газа снижается. Кроме того, этаноламины снижают нежелательное пожелтение ткани и обладают способностью поглощать кислые газы из газовых смесей. Установлено, что моноэтаноламин является более сильным поглотителем углекислого газа, чем триэтаноламин и, соответственно, пена, полученная из растворов его содержащих, менее устойчива.

Относительно влияния многоосновных карбоновых кислот, в частности лимонной и maleиновой, на устойчивость барботажной пены, следует отметить, что концентрация кислоты практически не оказывает влияния на устойчивость, как воздушной, так и углекислотной пены. Таким образом, применение пены на основе углекислого газа, по сравнению с раствором и пеной на основе воздуха, повышает устойчивость ткани к смятию и уменьшает ее пожелтение. Предполагается, что это связано с тем, что последующие после нанесения операции, такие как сушка и термообработка, происходят в более инертной, чем воздух, среде углекислого газа.

Образование желтого оттенка на ткани в присутствии лимонной кислоты, как показал анализ ЯМР-спектров, связано с тем, что кислота на поверхности хлопкового волокна превращается в цис- и транс-аконитиновую кислоту, имеющую желтый оттенок, т.е. аконитиновая кислота обладает сильным поглощением в области 400-550 нм. Самым простым способом устранения желтизны можно достичь варьированием катализаторов. например, заменить NaH_2PO_4 на NaH_2PO_2 [73].

Возможность устранения желтизны ткани, когда используется лимонная кислота, заключается в применении яблочной кислоты, способствующей отбелке материала, в технологическом растворе, содержащем также смесь лимонной, 1,2,3-пропантрикарбоновой и 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислот. Кроме того, авторы [74] предполагают в ряде случаев добавлять и фосфорную кислоту.

С целью сохранения степени белизны возможен вариант использования смеси яблочной и лимонной кислот в соотношении 1:1 и 1:2 соответственно с добавлением мягчителя на базе силикона для придания эластичного грифа [75].

Поликарбоновые кислоты как сшивающие агенты могут выступать в качестве промежуточного звена, т.е. закреплять на волокне какие-то определенные свойства, помимо малосмина-

емых. Авторы работы [76] предлагают для придания длительных и прочных антимикробных свойств хлопковым тканям сначала проводят их обработку 0,1 - 0,5 %-ными водными растворами хитозан-N-(2-гидрокси)пропил-3-триметиламмонийхлоридом с последующей сшивкой диметилдигидроксиэтиленомочевинной, бутантетракарбоновой или лимонной кислотой в течение 3 минут при 160-170° в присутствии катализаторов (ацетат Na, гипофосфит Na, $MgCl_2$).

Борная кислота – катализатор этерификации целлюлозы

Борная кислота в смеси с поликарбоновыми кислотами, например, с 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислотой, позволяет решить проблему потери прочности хлопкового волокна в заключительной отделке [77]. Результаты исследований оценивались с помощью метода ИК-спектроскопии, по суммарному углу раскрытия складки образца (СУР) и его разрывной нагрузке. Известно, что чем выше температура обработки хлопчатобумажной ткани, тем выше показания СУР, а, следовательно, происходит разрушение целлюлозного волокна, и физико-механические качества ткани ухудшаются.

Сухой порошок 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты подвергали термообработке, поднимая температуру со скоростью 10°С/10 мин, затем выдерживали 4 мин при 190, 200 и 230°С.

ИК-спектроскопия (рисунок 1.7) показала, что с повышением температуры происходит образование ангидрида, т.к., появляется полоса поглощения, соответствующая карбонильной группе, причем, чем выше температура, тем больше выход продукта в виде ангидрида.

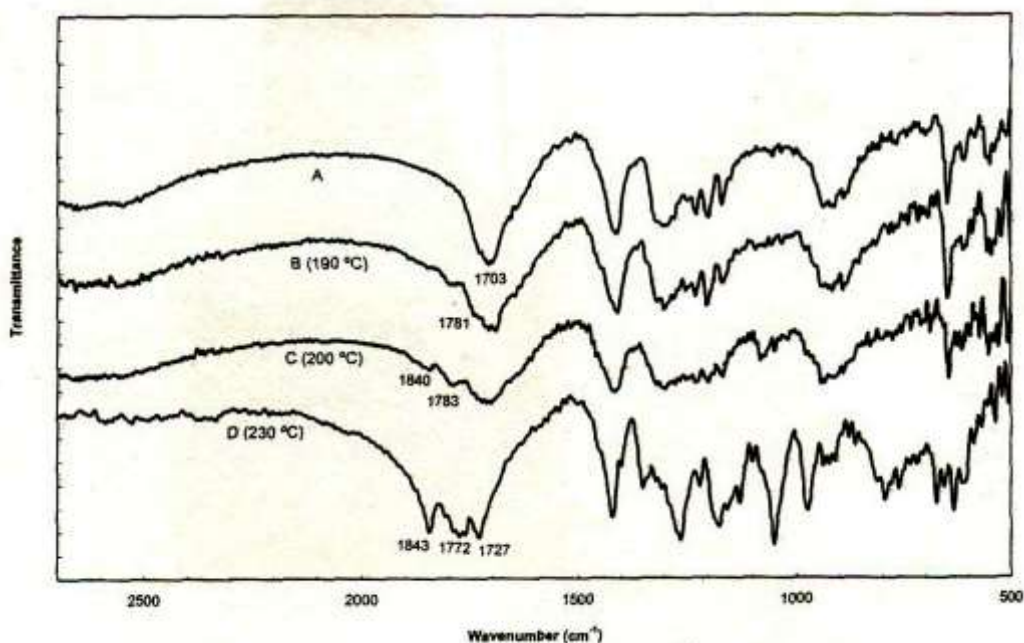


Рисунок 1.7 – ИК-спектры порошка 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты

А – до нагрева;

В, С, D – после выдерживания при температуре 190, 200 и 230°С соответственно

Введение борной кислоты позволило снизить температуру обработки до 170°C и получить ангидрид 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты с тем же выходом конечного продукта (рисунок 1.8). В итоге это позволило провести эффективно и эргономично этерификацию. Целлюлозы, сохраняя ее прочностные свойства.

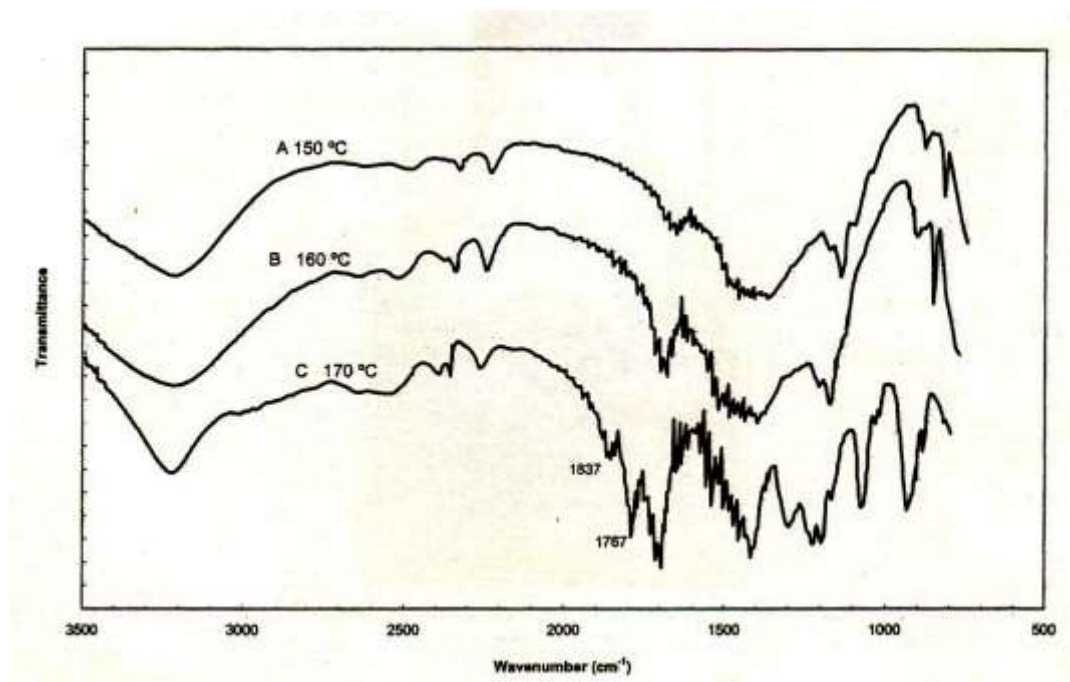
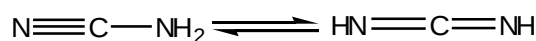


Рисунок 1.8 – ИК-спектры порошка 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты с борной кислотой А, В, С – после выдерживания 4 мин при температуре 150, 160 и 170°C соответственно

Цианамиды – катализаторы этерификации целлюлозы

Цианамид также является эффективным катализатором «сшивки» макромолекул целлюлозы. Он действует как агент дегидратации в процессе этерификации хлопковой целлюлозы в присутствии кислотного донора – фосфорнокислого аммония.



Цианамид содержит нуклеофильную и электрофильную группы и он может взаимодействовать сам с собой. Цианамид существует в виде двух таутомеров, один из которых (NC)NH₂, а другой HNCNH димерный таутомер. Тримеризация приводит к образованию меламина [78].

ИК-спектры поглощения свидетельствуют, что ангидрид может уже образовываться при 80°C (полоса в 1783 см⁻¹), как показано на рисунке 1.9. Выдвинуто предложение, что дегидрирующие агенты, в качестве которых выступают цианамиды, ацетилхлориды и оксид фосфора (V) способствуют образованию ангидридов двухосновных кислот при повышенных температурах [79]. Согласно данным ИК-спектра, представленного на рисунке 1.9 механизм этерификации целлюлозы в присутствии цианамида происходит путем образования катионного аддукта 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты и цианамида на начальной стадии, за которой следует образование циклического ангидрида поликарбоновой кислоты.

Главным недостатком цианамидов, несмотря на его доступность и широту применения (в производстве смол и пластмасс, фармацевтике, производстве пестицидов), является достаточно высокая токсичность (ПДК в воздухе 0,5 мг/м³) и горючесть (воспламеняется при 126°C).

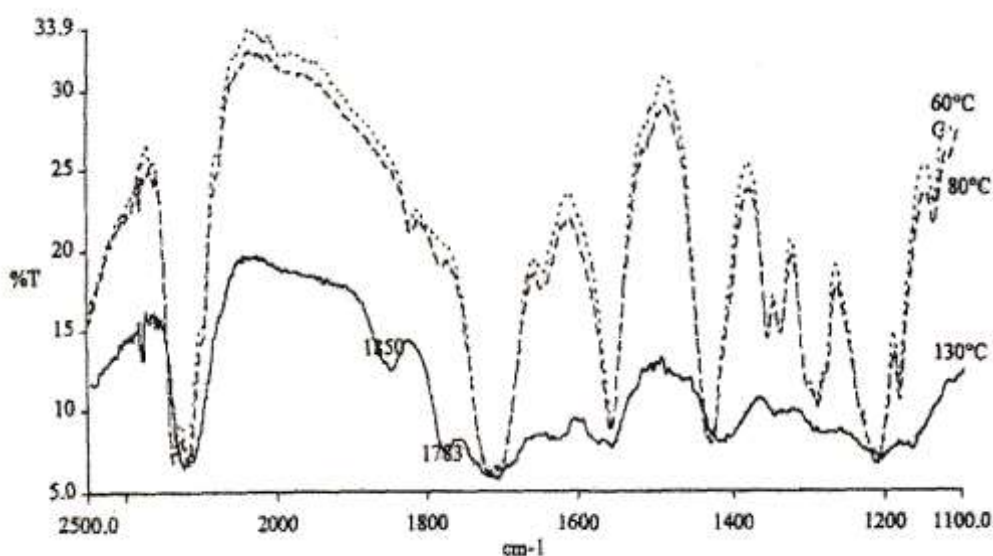


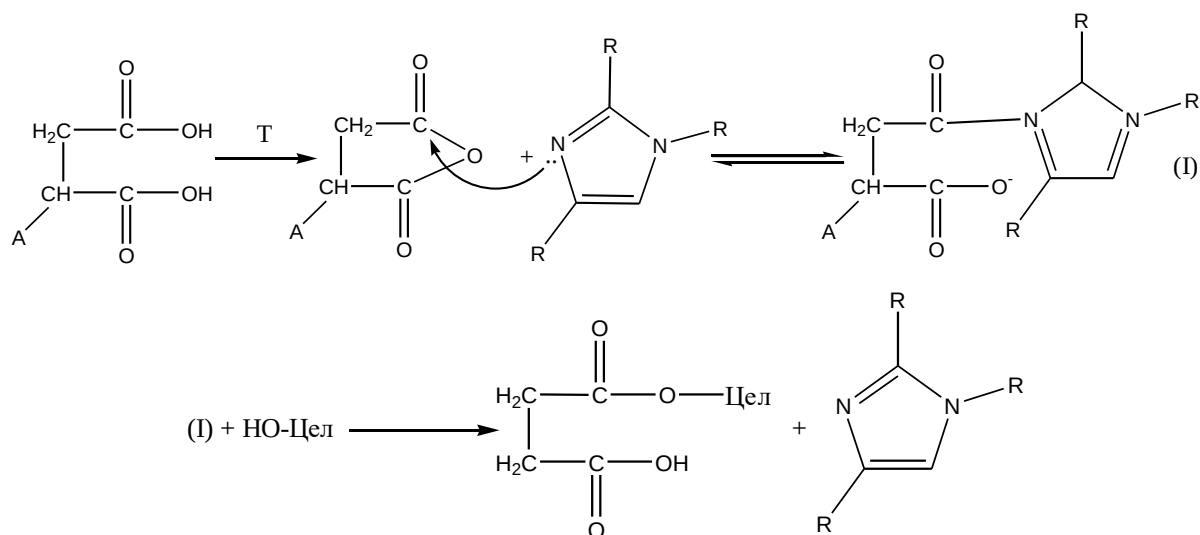
Рисунок 1.9 – ИК-спектры 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты в присутствии цианамидов при температурах 60, 80, 130°C

Катализаторы на основе ароматических гетероциклических систем

Исходя из ряда недостатков фосфорсодержащих катализаторов и цианамидов многими исследователями предложена альтернатива – ароматические гетероциклические системы, в качестве которых нашел широкое применение имидазол. Имидазол и его производные могут способствовать этерификации целлюлозы и полисахаридов, повышая физико-механические свойства ткани по сравнению с фосфорсодержащими солями неорганических кислот [80-82].

Поиск оптимального катализатора в ароматическом гетероциклическом ряду шел по критерию температуры термообработки, т.е. выбирались те соединения, которые при 180°C позволяют проводить обработку. Конечным результатом считался максимальный угол раскрытия складки, полученный при использовании 1,2,4-триазола, 3-метилпиразола и 2-диметиламинопиридина в технологическом растворе, содержащем 1,2,3,4-бутантетракарбоновую кислоту. Наиболее эффективным проявил себя 2-метиламинопиридин, но возможно образование осадка, содержащего поликарбоновую кислоту.

Предполагается в присутствии имидазола следующий механизм образования циклических и алициклических ангидридов, уксусного ангидрида, коричного ангидрида, янтарного ангидрида по общей схеме:



Известно, что на количество образования сложных эфирных связей влияет pH среды рабочих растворов. Повышение значения pH раствора, содержащего имидазол или его производные, по сравнению с фосфорсодержащими катализаторами может благоприятствовать получению повышенной прочности текстильного материала к истиранию. При этом значения жесткости образцов не изменяются. Таким образом, хлопчатобумажная ткань, обработанная раствором 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты и имидазолом в соотношении 0,25:1, выдерживает 100-130 машинных стирок при температуре 50°C [83-84].

1.1.3.2. Интенсификация процессов этерификации целлюлозных волокон

В работе [85] проводилось исследование сорбции и механических свойств льняных волокон с рядом поликарбоновых кислот (ПК): лимонная (ЛК), 1,2,3,4-бутантетракарбоновая (БТК). Предварительно волокна обрабатывали в растворе едкого натра в УЗ-поле, способствовавшем увеличению внутренних размеров волокна, т.е. его набуханию. Рассматривались и сравнивались различные механические параметры волокна: толщина, прочность и удлинение при разрыве, влагопоглощение и устойчивость к изгибу обработанного и необработанных волокон. FT-IR-спектры (ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье) подтвердили наличие этерификации между карбоксильными и гидроксильными группами, причем предварительное увеличение внутренних размеров льняного волокна позволило с меньшим повреждением достичь межмолекулярной «сшивки» целлюлозы.

В качестве катализатора использовался фосфорсодержащий $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$. Когда происходит этерификация между ПК и целлюлозой, карбонилы находятся в трех формах: межмолекулярная связь сложного эфира, карбоксилатные и карбоксильные. Если ПК имеет три и более карбоксильные группы, то все формы карбонила может присутствовать в молекуле кислоты. FT-IR-спектроскопия показала увеличение групп сложного эфира по мере доступности

волокна для молекул кислот (рисунок 1.10). Например, мерсеризованный хлопок более эффективно «сшит» поперечными связями с помощью 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты.

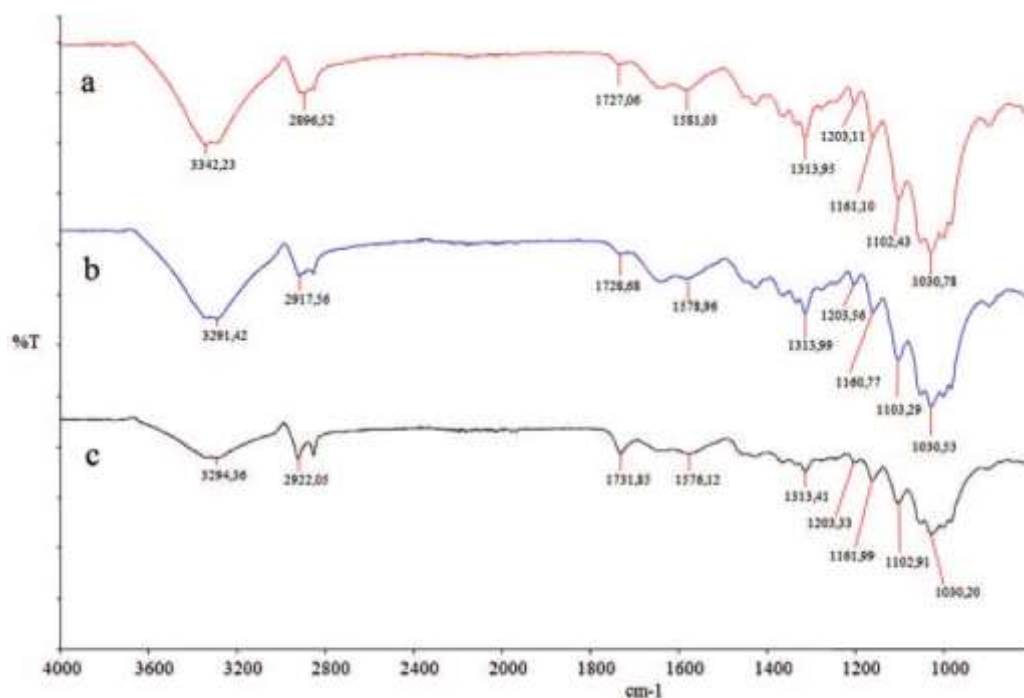


Рисунок 1.10 – FT-IR-ATR-спектры льняного волокна, обработанного в условиях:
(a) ЛК, (b) УЗ+ЛК, and (c) NaOH+ЛК.

Обработка льняных волокон 5%-ным едким натром проводилось при облучении УЗ-полем мощностью 400 Вт и частотой 30кГц в течение 30 мин при 30°C (таблица 1.2). Далее образцы высушивались при 110°C в течение 4 мин и подвергались термообработке для «сшивки» ПК при 180°C в течение 90 сек. Промежуточная сушка между процессом набухания и «сшивкой» составила 24 час при 105°C.

Таблица 1.2 – Составы пропитывающих ванн

Реагенты и вариант обработки	Концентрация компонентов в пропитывающей ванне, г/л		
	ЛК	БТК	NaH ₂ PO ₂ •12H ₂ O
NaOH	-	-	-
УЗ-обработка	-	-	-
ЛК	70	-	65
NaOH + ЛК	70	-	65
УЗ-обработка + ЛК	70	-	65
БТК	-	51	51
NaOH+ БТК	-	51	51
УЗ-обработка + БТК	-	51	51

Достаточно кислая среда (рН=2,5) способствует снижению механической прочности волокна почти на 40%, что является нежелательным результатом. Поэтому авторами данной работы предложено использовать предварительную обработку в УЗ-поле раствором едкого натра, вызывающую набухание волокна и, как следствие, становящееся стехиометрически доступным для ПК. Авторами отмечается, что наиболее эффективным модификатором является 1,2,3,4-

бутантетракарбоновая кислота, обеспечивающая максимально возможное образование поперечных связей.

Применение поликарбоновых кислот позволяет обеспечить задаваемые параметры устойчивости хлопчатобумажных тканей к смятию, поэтому встал вопрос о том, насколько влияют на окраску использование поликарбоновых кислот в качестве финишных препаратов. В литературе в большей степени упоминаются две кислоты – лимонная и 1,2,3,4-тетрабутанкарбоновая, которые многие авторы рекомендуют использовать как бесформальдегидные сшивающие агенты целлюлозы.

В работе [86] проводится сравнение действия поликарбоновых кислот с ДМЭГМ. В качестве катализаторов поликарбоновых кислот авторы использовали моногидрат гипофосфита натрия или аммонийные соли: алканолмингидрохлорид или алканолмингидроксиалкил, а катализатором N-метилольного препарата служили $MgCl_2$ или лимонная кислота в соотношении с водой 20:1. выбор красителей анионного типа произволен, и взяты представители классов кислотных, прямых и активных.

Процесс крашения проводился по двухстадийной технологии:

1-я стадия – крашение по стандартной методике для каждого типа красителя.

2-я стадия – плюсование окрашенной ткани финишным раствором, содержащим следующие компоненты:

6-8% поликарбоновая кислота; 6% катализатор моногидрат гипофосфита натрия $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ или 5-11,25% аммонийные соли; 0-10% полиэтиленгликоль; 0,1% н-ПАВ.

Далее следует сушка в течение 4 мин при 80°C и затем термообработка при 180°C в течение 90-180 сек.

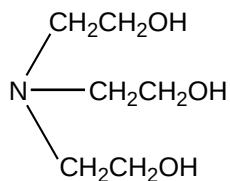
В случае ДМДГЭМ пропиточный раствор включал в себя 6% ДМДГЭМ, 1,8% $MgCl_2$ или лимонной кислоты, 10% азосодержащий компонент (гидрохлорид N-метилдиэтанолamina или гидрохлорид триэтанолamina или гидрохлорид (2-гидроксиэтил)триметиламмония или хлорид бис(2-гидроксиэтил)диметиламмония или хлорид тетракис(2-гидроксиэтил)аммония). После сушки следовала термообработка при 160°C в течение 3 мин.

Накрашиваемость зависит не только состава отделочной ванны, но и от ее pH, которую варьировали в интервале от 3 до 5,1, при этом установлена оптимальная pH финишной ванны, равная 3 и обеспечивающая высокие колористические параметры окраски и ее прочность к стиркам.

Авторами работы [87] рассматривались возможности использования лимонной и 1,2,3,4-тетрабутанкарбоновой кислот как в отдельности, так и в смеси в различных способах крашения хлопчатобумажных тканей прямыми красителями различного строения по одностадийной и

двухстадийной технологиям. Полученные данные сопоставляли с традиционным двухстадийным способом, который включает в себя крашение и отделку N-метилольными соединениями.

В качестве дополнительного реагентов, стимулирующих технологические процессы, ис-



пользовали препарат триэтаноламин (ТЭА) , Triton X- 100 алкилфоноксиполи-этоксизтанол) для повышения смачиваемости и мягчитель Protolube PE.

Одностадийный процесс по непрерывному способу представляет собой следующее: плюсование в растворе (модуль ванны равен 10), содержащем 6,5% от массы волокна финишного препарата в соотношении с катализатором моногидратом гипофосфита натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$, 1% от массы волокна Triton X-100, 1% от массы волокна Protolube PE, 2% от массы волокна красителя. Степень отжима составляет порядка 100%.

Финишный препарат представляет собой лимонную или 1,2,3,4-тетрабутанкарбоновую кислоты или их смесь в соотношении 5:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:5.

После сушки в течение 5 мин при 85°C следует термообработка при 190°C в течение 90 сек.

Двухстадийный способ включает в себя следующие этапы:

1-й этап – крашение периодическим способом по стандартной методике при оптимальной температуре для каждого красителя.

2-й этап плюсование финишным раствором, содержащем 6,5% от массы волокна финишного препарата в соотношении с катализатором моногидратом гипофосфита натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1% от массы волокна Triton X- 100, 1% от массы волокна Protolube PE, 2% от массы волокна красителя. Модуль ванны равен 10 и степень отжима составляет порядка 100%. После сушки в течение 5 мин при 85°C следует термообработка при 190°C в течение 90 сек.

Результаты экспериментов оценивались по степени окрашиваемости, устойчивости окраски к стиркам и белизне образцов, аппретированных финишным раствором без красителя.

СУР образцов, аппретированных без ТЭА больше, чем у образцов, обработанных в присутствии ТЭА, и составило 223-290°, причем большого значения последовательность технологий не имеет. Однако двухстадийный способ больше способствует фиксации красителя 94,3-98%, в то время как при одностадийном способе фиксация составила 57,6-81,6%. Следует отметить, что оптимальным соотношением в финишном препарате составила смесь используемых кислот 1:1. Авторы отмечают, что повышение числа карбоксильных групп в поликарбоновых кислотах (пента- и гекса-) не способствует достижения сопоставимой эффективности по сравнению с полученной.

Ткань, обработанная лимонной кислотой, приобретает желтый оттенок, что, по-видимому, связано с наличием ОН-группы в структуре кислоты. Введение 1,2,3,4-тетрабутанкарбоновой кислоты и ТЭА позволяет сгладить этот нежелательный эффект, и предлагается оптимальный вариант, позволяющий сохранить белизну на уровне 86% при соотношении 1,2,3,4-тетрабутанкарбоновая: лимонная кислоты = 2:1 в присутствии ТЭА. Оптимальным вариантом, позволяющим обеспечить высокий выход красителя и его достаточно прочную фиксацию, предлагается именно двухстадийная технология, при этом отмечается, что фиксируется тот краситель, чья молекулярная масса больше.

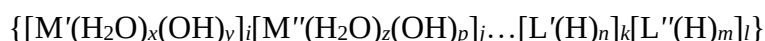
1.2. Свойства и применение комплексонов в химической технологии

Комплексоны – органические лиганды соединений, имеющих в своем составе основные и кислотные донорные центры, расположенные таким образом, чтобы при их взаимодействии с катионами металлов замыкались не менее двух циклов, обеспечивающих образование высокоустойчивых комплексных соединений. Комплексоны относятся к хелатообразующим лигандам/хелантам, а их комплексные соединения с металлами – к комплексонатам или хелатам.

Основным свойством комплексонов является способность образовывать с различными катионами металлов в водных растворах высокоустойчивые и разнообразные по форме циклические структуры комплексонов, причем соответствующий катион не обнаруживается при помощи классических аналитических методик.

В рамках исследований возможности модифицирования целлюлозосодержащих волокон и других природных волокнообразующих материалов рассматривался достаточно узкий спектр комплексонов с кислотными группами, по одной из вариантов классификации, относящиеся к типу карбоксилсодержащих и с фосфоновыми группировками. Следует отметить, что на сегодняшний день единая и однозначная классификация комплексонов отсутствует, и ранжирование комплексных соединений зависит не только от их строения, но и от способов их анализа, например, рентгеноструктурным анализом.

Взаимодействие комплексонов с катионами металлов в общем виде состав можно выразить брутто-формулой (М и L – соответственно катион и лиганд - полностью депротонированный анион комплексона; $x, y, i \dots z$ – принимают значения 0; 1; 2; 3 и т.д.):



При наличии в системе только одного вида катионов и одного вида лигандов, а также при соотношении концентраций металл:лиганд = 1:1 ($i=k=1$) в зависимости от значения pH в водных растворах могут быть получены протонированные MH_xL , нормальные или средние комплексы ML , а также гидроксокомплексы $M(OH)_xL$. Иногда области существования первых и

последних перекрываются, что приводит к образованию протонированных гидроксокомплексонатов.

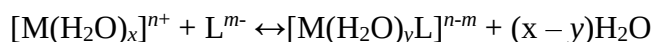
Нормальные комплексы характерны для всех комплексонатов, они образуются с большинством катионов металлов, за исключением As (III), Sb (III), Nb (V), Ta (V), Pd (II), Au (III) и др., для которых характерны гидроксокомплексонаты.

В целом, введение комплексонатов в растворы простых солей металлов подавляет гидролиз. Условия образования гидроксокомплексонатов зависят от природы катиона (например, для щелочноземельных элементов такое явление не характерно), от способности лиганда насыщать координационную сферу металла и конкурировать за координационные места с ионом гидроксид-иона.

Изменение соотношения концентраций металл:лиганд приводит к образованию ди- и трикомплексонатов типа ML_2 и ML_3 . определяющими факторами в этом случае являются дентатность лиганда, координационное число катиона и pH раствора.

Введение в раствор одновременно с одним видом металла двух и более лигандов средней дентатности может привести к образованию комплексонатов типа $ML'L''$. Этому способствует такая ситуация, когда в любом из двух введенных в систему комплексонатов число донорных групп в молекуле меньше, чем координационное число иона-комплексона. В этом случае свободные места в координационной сфере иона металла могут быть заняты донорными атомами второго лиганда, сопровождающееся вытеснением молекул воды и перераспределением дентатности между лигандами «гостя» и «хозяина». В качестве сопутствующего лиганда могут быть использованы такие хеланты как лимонная, винная кислоты, глицин, этилендиамин, ацетилацетон.

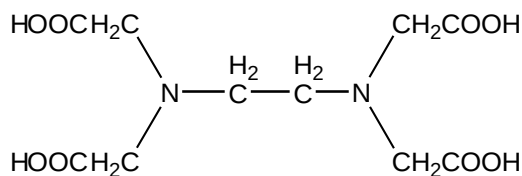
Основным и ценным в практическом отношении свойством хелатных систем, в качестве которых представлены комплексонаты, является их высокая устойчивость по отношению к диссоциации с образованием иона металла и «свободного» лиганда. Если пренебречь гидратацией комплексона, то реакция образования среднего моноядерного комплексоната выглядит следующим образом:



Комплексонаты с карбоксильными группами

Класс карбоксилсодержащих комплексонатов изучен подробно, и в настоящее время существуют огромный накопленный экспериментальный материал.

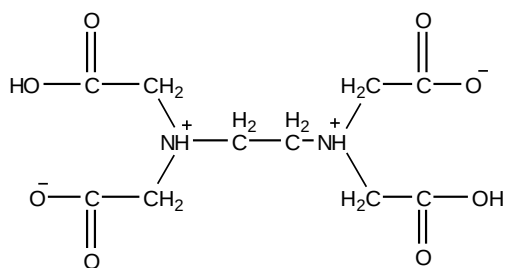
Этилендиаминтетрауксусная кислота (этилен-бис-(иминодиуксусная кислота), ЭДТА, H_4edta , комплексон II, хелатон II) – диаминный комплексон, один из наиболее характерным и изученный комплексон из группы полиаминных комплексонатов.



ЭДТА вследствие сочетания и взаимного расположения в молекуле донорных центров является одним из наиболее эффективно действующих универсальных хелантов. ЭДТА является четырехосновой кислотой, способной присоединять протоны с образованием катионов типа аммония: H_5edta^+ и $\text{H}_6\text{edta}^{2+}$.

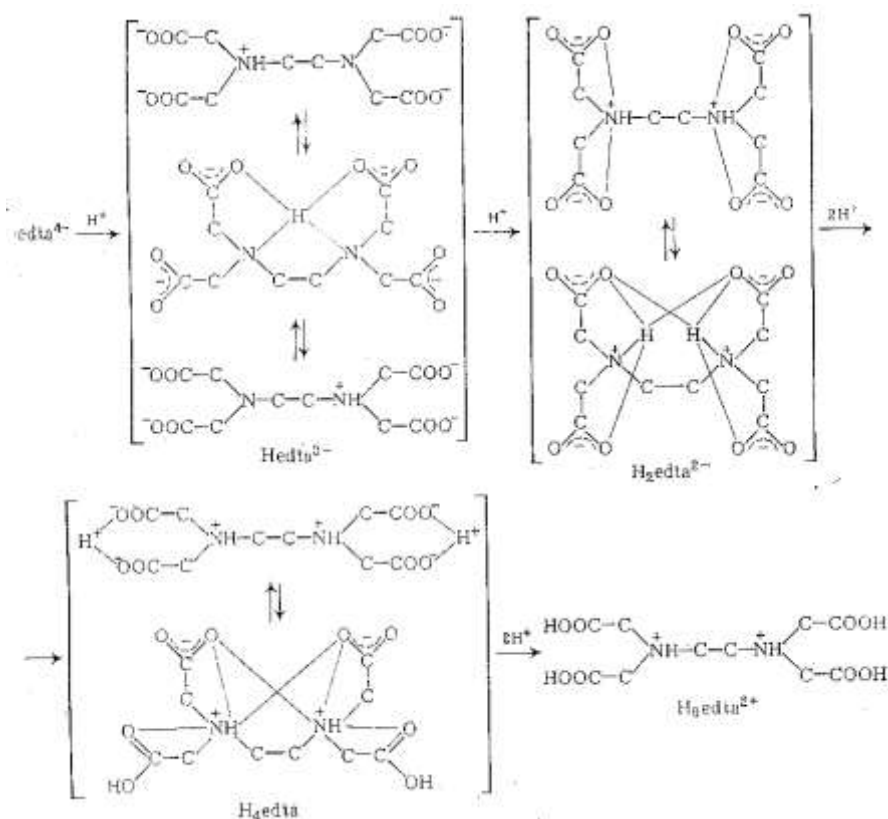
Водные растворы ЭДТА вполне устойчивы и могут подвергаться длительному кипячению без заметной деструкции хеланта. В технологических условиях, например, в автоклаве или парогенераторе, щелочные растворы ЭДТА или ее динатриевые соли гидролизуются уже при 140-150°C с образованием гидроксиэтилиминодиуксусной и иминодиуксусной кислот, а с дальнейшим повышением температуры происходит декарбоксилирование ЭДТА.

ЭДТА по характеру состояния является цвиттер-ионом, т.е. имеет бетаиновое строение:



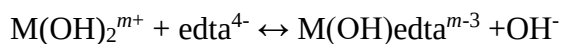
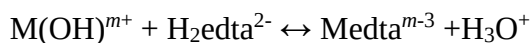
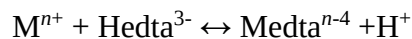
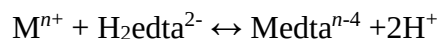
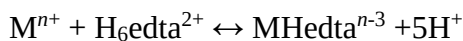
В анионе $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$ депротонированы карбоксильные, а не аммонийные группы. Протоны, локализованные на атомах азота, образуют трифуркатные вилочные внутримолекулярные водородные связи $\text{N-H} \cdots \text{O}$ с двумя атомами кислорода близлежащих ацетатных фрагментов, а также с одним атомом кислорода другой половины молекулы, замыкая таким образом два пятичленных и один восьмичленный Н-циклы. При этом перекрестные водородные связи придают молекуле конформацию свернутую конфигурацию, а бетаиновые протоны проявляют координационное число 4.

В общем виде протонирование ЭДТА может быть представлено схемой:



Анион edta^{4-} содержит 10 активных центров, способных осуществлять координации лиганда ионами металлов: два атома азота и восемь атомов кислорода. В случае H_4edta последние можно подразделять на четыре карбоксильных и четыре карбонильных центра. В твердой фазе в качестве донорных атомов могут выступать все десять центров. Но геометрия лиганда такова, что с одним атомом металла он может образовывать не более шести связей: две с атомом азота и четыре с атомами кислорода разных ацетатных фрагментов. При этом образуются пять пятичленных металлоциклов: один этилендиаминный (Е-цикл), четыре глицинатных (Gly-циклы). Центральный Е-цикл и два Gly-цикла лежат в одной общей плоскости – экваториальной плоскости координационного полиэдра. Эти два глициновых цикла обозначаются как G-циклы. Средние плоскости других двух Gly-циклов располагаются почти перпендикулярно к экваториальной плоскости и обозначаются как R-циклы.

Образование комплексов с большей частью металлов при стехиометрическом соотношении металл:лиганд=1:1 в значительной степени зависит от величины pH:



Универсальность действия ЭДТА связана с циклообразованием. Возникновение нескольких пятичленных циклов приводит к высокой устойчивости образуемых комплексонатов

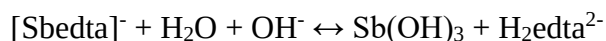
из-за хелатоэффекта. Кроме того, Е-цикл и Gly-циклы проявляют высокую гибкость во взаимном расположении и в конформации каждого из них в отдельности, а также широко варьируются относительные расстояния М-О_{карб} и М-N в комплексах металлов различной природы.

Катионы щелочных элементов образуют малоустойчивые нормальные комплексы в сильнощелочных растворах при рН=11-14. Катионы главной подгруппы второй группы Периодической системы Д.И. Менделеева образуют устойчивые хорошо растворимые комплексы в воде в широком диапазоне рН от 4 до 12. по мере увеличения ионного радиуса устойчивость комплексов изменяется немонотонно: $\text{Ca}^{2+} \gg \text{Be}^{2+} > \text{Mg}^{2+} \approx \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ra}^{2+}$.

Непереходные металлы третьей группы алюминий, галлий, индий, таллий образуют с ЭДТА не только протонированные и средние комплексоны состава $[\text{Medta}]^-$ и $[\text{MHedta}]$, но и гидрокомплексонаты $[\text{M}(\text{OH})\text{edta}]^{2-}$ в достаточно узком диапазоне рН=3,5-4,5 (для алюминия и галлия) и 3-7 (для индия).

Ионы непереходных элементов четвертой группы приводит к установлению сложных равновесий. На примере олова показано, что Sn (IV) имеет координационное число 7, а лиганд edta^{4-} гексадентатен, что позволило вывести формулу $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})\text{edta}]$.

Непереходные элементы пятой группы могут образовывать нормальные комплексы также при определенных значениях рН, причем полученные комплексоны могут быть неустойчивы при изменении рН среды, например, в нейтральном растворе ионы гидроксила вытесняют ЭДТА из координационной сферы сурьмы:



Соединения висмута с ЭДТА, напротив, в отличие от мышьяка и сурьмы мало подвержены гидролизу и отличается достаточно высокой устойчивостью.

Переходные металлы в двухвалентном состоянии образуют с ЭДТА устойчивые нормальные хорошо растворимые комплексоны. Наблюдается следующий порядок устойчивости: $\text{Cu}^{2+} \geq \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \geq \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} \geq \text{Cr}^{2+} > \text{V}^{2+}$. Рентгеноструктурный анализ показал, что наряду с октаэдрическими комплексонами, характеризующимися координационными числами 6 у Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и Co^{2+} образуются комплексы с координационным числом 7 у Mn^{2+} и Co^{2+} , где металл помимо гексадентатного лиганда координирует дополнительно одну молекулу воды. Комплексы первого типа называются шестивершинными, а второго – семивершинными.

Все катионы 3d-элементов в двухвалентном состоянии образуют с ЭДТА и протонированные комплексоны, которые хуже растворяются в воде, чем нормальные комплексы. Монопротонированные комплексы $[\text{MHedta}]^-$ преобладают в водных растворах при $\text{pH} \leq 3$. следует отметить, что общих правил поведения ЭДТА при протонировании комплексоната переходного 3d-элемента не существует.

Большинство 3d-элементов образуют комплексонаты не только со степенью +2. Например, комплексонат меди (II) устойчив к различным редокс-системам, комплексонат меди (I) окрашен в синий цвет и также устойчив к широкому диапазону pH.

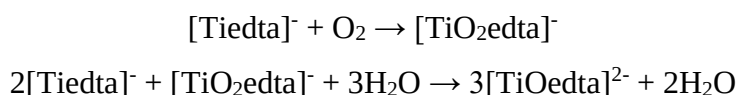
Комплексонат железа (II) неустойчив к окислителям и кислородом воздуха окисляется до комплекса железа (III). Для комплексоната железа (II) характерно взаимодействие с оксидом азота с образованием смешанных комплексов.

Марганец (III) – по своей природе сильный окислитель, образует с ЭДТА устойчивый нормальный комплексонат, причем в процессе комплексообразования происходит одновременно и окисление Mn (III). Скорость окисления при pH=3-6 низкая и увеличивается при переходе к протонированному и гидрокомплексу.

Нормальный комплексонат Co (III) отличается низкой лабильностью связей металл-лиганд и самой высокой термодинамической устойчивостью среди комплексов ЭДТА, имеет октаэдрическое окружение за счет координации всех шести донорных атомов ЭДТА. Кроме того Co (III) склонен образовывать смешаннолигандные комплексы.

В целом, 3d-металлы в степени окисления +3 образуют с ЭДТА нормальные комплексонаты, термодинамическая устойчивость которых выше более чем на 10 порядков по сравнению с комплексонатами катионов со степенью окисления +2.

Ti (III) образует водорастворимые комплексонаты только в сильноокислой среде при pH не более 2,5. Аква-комплексы и простые комплексы титана легко окисляются кислородом воздуха, причем скорость окисления зависит от pH среды: по мере приближения от кислой к нейтральной среде скорость реакции окисления замедляется. Ниже приведен пример реакции окисления кислородом воздуха при pH=4,57 и 25°C:



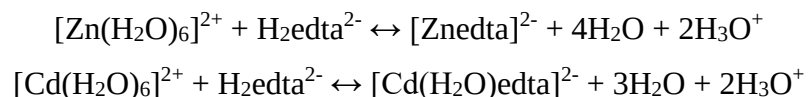
Ванадий образует с ЭДТА комплексы при различной степени окисления: 2, 3, 4 и 5. Ванадий (II) образует наименее устойчивый нормальный комплексонат в ряду 3d-металлов, со степенью окисления 3 – устойчивость комплексоната повышается на 10 порядков. Если окислить перхлорат-ионами при 40°C и pH=1-5 этилендиаминтетраацетат ванадия (III), то получается соответствующий комплексонат ванадия (IV). Ванадий (V) способен окислять ЭДТА при 100°C в ограниченном диапазоне pH=0,5-2.

Систематические исследования в области комплексообразования ЭДТА с 4d- и 5d-элементами IV-VII групп Периодической системы носят отрывочный характер.

Цирконий (IV) и гафний (IV) в разбавленный водных растворах склонен к гидролизу и полимеризации, образуются достаточно устойчивые полимерные гидроксокомплексы. При взаимодействии с ЭДТА циркония и гафния в области pH=1-2 в растворе наблюдается динамиче-

ское равновесие аквакомплексы и гидроксокомплексы как в моно-, так и в полимерном состоянии с полимерными образованиями металла.

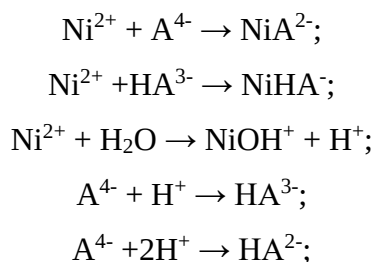
Комплексонаты цинка и кадмия устойчивые образования. В комплексонате кадмия координационное число катиона равно 7 за счет координации шести атомов ЭДТА и одной молекулы воды: $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{edta}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В хелатном фрагменте кристалла координационное число цинка равно 6 и координационная сфера насыщена только донорными атомами комплексона $[\text{Znedta}]^{2-}$.

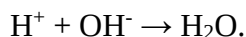
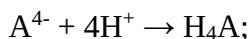


При взаимодействии ЭДТА с 4f- и 5f-элементами проявляется специфика лантаноидов, заключающаяся в труднодоступности 4f-орбитали для перекрывания с орбиталями лиганда. Это приводит к образованию связей с лигандами преимущественно ионного типа и исключает образование прочных ковалентных связей донорно-акцепторного характера. По этой причине лантаноиды не образуют устойчивых комплексных соединений с монодентатными лигандами (тиосульфат-, цианид-, нитрат-, хлорид-ионами), но с комплексонами получают устойчивые разнообразные по строению комплексонаты. В системе лантаноид (Ln) – ЭДТА образуется комплексонат $[\text{LnHedta}] \cdot \text{aq}$ (pH=2-3), нормальный комплексонат $[\text{Lnedta}]^- \cdot \text{aq}$ (pH=3-12), моногидроксидкомплексонат $[\text{Ln}(\text{OH})\text{edta}]^{2-} \cdot \text{aq}$ (pH>12). При избытке лиганда может быть получен дикомплекс $[\text{Ln}(\text{edta})_2]^{5-} \cdot \text{aq}$ (pH≥7). При избытке иона лантаноида образуются полиядерные комплексы $[\text{Ln}_2(\text{OH})_2\text{edta}] \cdot \text{aq}$ (pH>6) и $[\text{Ln}_4(\text{edta})_3] \cdot \text{aq}$ (pH=2-6). Следует отметить, что лантаноиды, например, Ln^{3+} обладает координационным числом до 10.

Среди ионов лантаноидов в высшей степени окисления относительно стабильными в водных растворах являются комплексонаты церия (IV), который образует с ЭДТА высокоустойчивый комплекс $[\text{Ceedta}]$. Одновременно с реакцией комплексообразования может происходить окислительно-восстановительное взаимодействие между ионом металла и лигандом в зависимости от значения pH среды.

Существует структурный аналог ЭДТА *этилендиамин-N,N'-диянтарная кислота* (H_4A , Edds), которая обладает той же дентатностью и отличается наличием в молекуле вторичных атомов азота. При взаимодействии с катионами Ni^{2+} возможно протекание следующих процессов:





Представляют интерес и другие комплексоны с карбоксильными группами, по сути, являющиеся поликарбоновыми (многоосновными) кислотами:

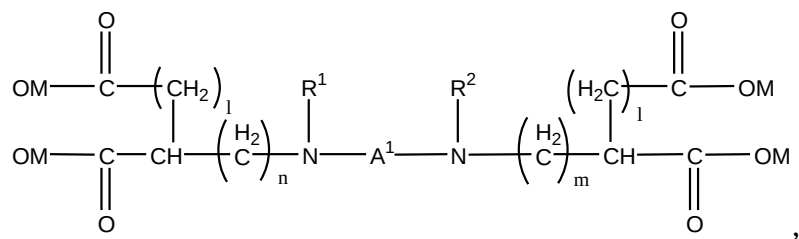
- *янтарная кислота* $HOOC-(CH_2)_2-COOH$ (H_2L) [88-89];

- *иминодиянтарная кислота* H_4L [90];

- *винная кислота* $HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH$ [91].

Они способны образовывать разнообразные комплексы с различными металлами по строению и свойствам в зависимости от pH водной среды, причем активизируются либо карбоксильные группы, либо гидроксильные.

В работе [92] рассмотрено использование производных *бис-диаминоалкилендикарбоновой кислоты* с щелочноземельными и переходными металлами как биологически разрушаемый комплексообразователь при обработке красильных и отделочных ванн:



где $R^{1,2}$ - H, алкил C_{1-8} , алкенил C_{2-8} , Ph, бензил, окси(галоген)алкил C_{1-4} ;

M - H, щелочноземельный металл, (замещенный) аммоний в соответствующих стехиометрических соотношениях;

l, m, n = 0-6;

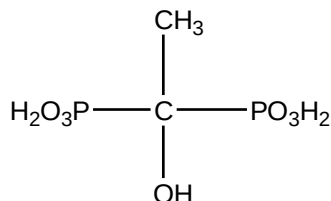
A^1 - алкилен C_{2-3} , в котором ≥ 1 атома C замещены группами OH-, алкилом C_{1-6} , алкиленом C_{2-6} , циклоалкилом C_{3-8} , (алкил)арилом.

В качестве такого соединения может быть, например, этилендиаминдисукуцинатом. Его применяют в концентрации 0,01-20 (0,5-3) г/л.

Комплексоны с фосфовыми группами

Замена карбоксильных групп на фосфовые $-CH_2PO_3H_2$ приводит к созданию несколько иных по свойствам семейства комплексонов. Это связано с тем, что фосфонат-ион имеет форму искаженного тетраэдра с осью симметрии третьего порядка, а карбоксилат-ион обладает плоской конфигурацией. Кислотный остаток PO_3^{2-} обладает большей по сравнению с COO^- электроотрицательностью и потенциально большей дентатностью.

Гидроксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ, H_4oedph) является представителем гемм-замещенных дифосфоновых кислот, содержит наряду с кислотными центрами основной атом, в качестве которого выступает кислород гидроксигруппы:



Несмотря на наличие в ОЭДФ двух фосфоновых групп, активных в сильноокислой среде, гидроксиприльная группа позволяет в широком интервале рН взаимодействовать с щелочными, щелочноземельными металлами, лантаноидами и бериллием. ОЭДФ способна образовывать комплексы, сравнимые по устойчивости только с комплексами ЭДТА с несколькими катионами даже при соотношении металл:лиганд = 1:1. Отличается от ЭДТА избирательным отношением к лантаноидам в широком спектре рН с образованием устойчивых соединений общей формулы: $\text{MLnCH}_3\text{COH}(\text{PO}_3)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Ln}=\text{La-Sm}$ ($\text{LnHX} \times n\text{H}_2\text{O}$); $\text{Ln}=\text{La-Lu, Y}$ ($\text{Ln}(\text{H}_3\text{X})(\text{X}_2\text{X}) \times 6\text{H}_2\text{O}$); $\text{M}=\text{Na-Cs}$, $\text{Ln}=\text{La-Er}$ ($\text{MLnX} \times n\text{H}_2\text{O}$) [93].

ОЭДФ – четырехосновная кислота, имеет семь электронодонорных атомов, способных образовывать координационные связи с ионами металлов, но из-за пространственной конфигурации максимальная дентатность этого лиганда по отношению к одному катиону значительно ниже. Нереализованная дентатность позволяет ОЭДФ образовывать устойчивые полиядерные комплексы.

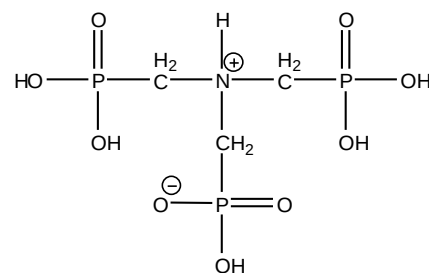
ОЭДФ образует устойчивые комплексонаты щелочных металлов уже при $\text{pH} > 7$. Например, при концентрации ионов натрия 0,1 моль/л в области $\text{pH}=5-7$ примерно 25% ОЭДФ связано в комплекс $[\text{NaH}_2\text{oedf}]$, а в области $\text{pH}=7$ – до 70% комплексона.

С элементами II группы Периодической системы ОЭДФ образует не только нормальные комплексы, но и устойчивые протонированные и биядерные комплексонаты. ОЭДФ проявляет высокую селективность комплексообразования к бериллию. Получаемые комплексонаты на шесть порядков превышают устойчивость аналогов со щелочноземельными металлами (для сравнения – ЭДТА образует бериллиевый комплекс, по устойчивости уступающий кальциевому и сопоставимый с производными стронция и магния). Также ОЭДФ по сравнению с ЭДТА проявляет повышенную селективность к лантаноидам.

Особенностью ОЭДФ является его способность образовывать с одним и тем же катионом металла равноустойчивые комплексы ML_2 и M_2L .

При соотношении металл:лиганд=1:2 гидроксильная группа ОЭДФ участвует в координации, например $\text{K}_4\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{oedph})_2] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ координационный полиэдр меди с координацион-

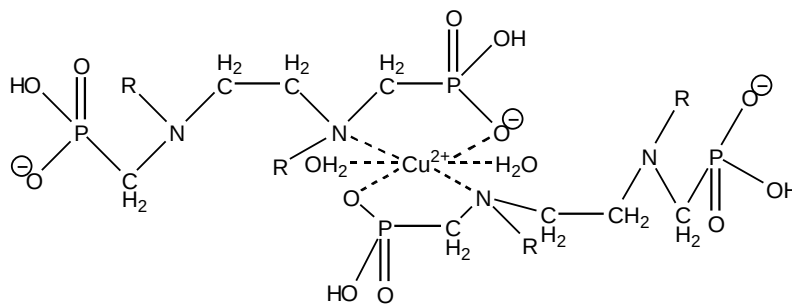
ным числом 6 заполняют два атома кислорода двух фосфонатных групп и по одному атому кислорода ОН-групп каждого лиганда [94].



Нитрилотриметиленфосфоновая кислота (НТМФ) H_6L

образует нерастворимые соединения с катионами щелочноземельных и переходных металлов (нетоксичны соединения с Zn, Ni, Co и Mn). Ряд устойчивости частиц ML^{4-} следующий: $Mn(11,4) < Ni(12,7) < Co(13,2) < Cu(16,8) < Zn(14,7)$ [95].

Этилендиамин-N,N'-бис-метиленфосфоновая кислота (ЭДМФ) способна образовывать бис-комплексы металлов хелатной структуры, например, $Cu(H_2L)_2^{2-}$ [96; 97-100]:



Фосфорорганические лиганды, в частности, содержат фосфорильную и карбомольную группы: $R_2P(O)CH_2(O)CNR'_2$. Благодаря енольной таутомерии они могут проявить кислотный характер, взаимодействуя с лантаноидами как хелатообразующие агенты по $P=O$ и $C=O$ группам, а также посредством $P=O$ групп [101, 107].

Примеры различных соединений, выступающих в роли лигандов – комплексонов

Известно, что *тиомочевина* образует в водном растворе прочные комплексы с ионами таллия (I), индия (III) [102-103, 107].

Поскольку *карбамид* (*мочевина*) является донором электронных пар, то он координируется с ионами металлов через атом кислорода карбонильной группы или атом азота группы $-NH_2$ [102, 107].

Диметилкарбамид (амиды карбоновых кислот) при взаимодействии с d-металлами (Co, Ni, Zn, Mn, Cu, Cd) образует комплексные соединения нитратов, характеризующиеся биологически активными свойствами [104, 107].

Пирокатехин обладает широким спектром комплексообразующих свойств помимо окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств [105, 107]. Он образует гетероядерные комплексы состава 1:1:1 и 1:1:2 с медью, никелем и кобальтом.

Пирокатехин фиолетовый (ПКФ) и хлорид цетилпиридиния (ЦП) образуют смешанно-лигандный комплекс молибдена с соотношением 1:2:2 и сопровождающийся батохромным сдвигом [106, 107].

1.2.1. Применение комплексонов в отделочных процессах

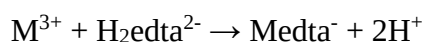
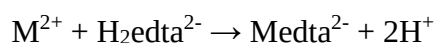
Исходя из поставленной задачи в данной работе, можно рассмотреть лишь аспект использования комплексонов именно в отделочном производстве текстильной промышленности и в смежных областях производства.

Комплексоны, содержащие фосфоновые группировки, в частности ОЭДФ, а также и ЭДТА и ее производная – двухзамещенная динатриевая соль $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ (Трилон Б) давно и широко используются в отмывке оборудования. Устойчивость комплексов, образуемых ЭДТА и ее солями чрезвычайно высока, а концентрация свободного катиона, образуемого в результате диссоциации комплекса очень мала, что при этом не достигается произведение растворимости для большинства труднорастворимых соединений, присутствующих в воде оборудования, и это обуславливает эффективность комплексона.

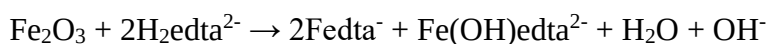
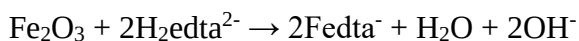
Универсальность ЭДТА проявляется в ее способности образовывать комплексы со всеми катионами, присутствующими в воде. Четырехвалентные металлы образуют наиболее устойчивые комплексоны в растворах при $\text{pH} \leq 1$, трехвалентные – при $\text{pH} = 2-3,5$, тяжелые двухвалентные металлы – при $\text{pH} 3,5-5$, щелочноземельные – при $\text{pH} = 7-12$. ЭДТА имеет преимущество перед органическими кислотами, которые используются для тех же целей, например щавелевой кислотой, т.к. устойчивость комплексонов железа (II и III) на 10-15 порядков выше соответствующих оксалатов.

В реальных условиях химической очистки металлы могут находиться не только в виде M^{n+} , но и $\text{M}(\text{OH})_m^{n-m}$. Наряду с нормальными комплексами образуются водородные комплексы, гидрокомплексы, дигидрокомплексы, разнолигандные комплексы. В связи с этим необходимо правильно подобрать композицию комплексонов.

Необходимо учитывать и pH раствора, поскольку комплексон может быть в разном состоянии, как, например, ЭДТА: H_3edta^- , $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$, Hedta^{3-} . Анион $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$ образует комплексные соединения с катионом металла с одновременным понижением pH среды:



А при взаимодействии с оксидом железа (III), напротив, величина pH повышается:



Повышение pH создает неблагоприятные условия для связывания железа (III) в комплекс с ЭДТА, который образуется в кислой среде. В то же время повышение pH благоприятно для связывания катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в технологических растворах. В связи с этим при высоких значениях pH предпочтительнее использовать трех- и четырехзамещенные соли ЭДТА. Эффективность растворения отложений на стенках оборудования возрастает с повышением температуры, при этом необходимо учитывать, что термическое разложение ЭДТА и ее солей происходит в интервале 140-250°C. Однако, например, при температуре 220-240°C удаляется не только железоксидные отложения, но и начинаются коррозионные процессы на очищенной стальной поверхности, поэтому рекомендуемая температура химической очистки не должна превышать 180°C. Химическая очистка с применением комплексонов имеет преимущество перед минеральными кислотами в возможности перевода в растворимое состояние оксидов железа, что исключает образование взвеси в технологических и промывочных растворах, а также сохраняется стальная поверхность оборудования. В зависимости от поставленной задачи удаления определенного набора оксидов и катионов металлов применяют и композиции комплексонов с органическими кислотами или с едким натром и аммиаком [94].

Широкое применяются комплексоны в экологическом аспекте охраны окружающей среды, например, в очистке сточных вод, где они «улавливают» тяжелые металлы.

В отделочном производстве комплексоны используют, главным образом, для умягчения воды при ее подготовке к отделочным процессам. Это связано с тем, что применение жесткой воды может привести к образованию нерастворимых мыл из воскообразных веществ в присутствии ионов щелочноземельных металлов Ca^{2+} , Mg^{2+} . Также ионы железа Fe^{2+} и Fe^{3+} помимо пятен ржавчины на ткани будет мешать и последующему процесс перексидного беления, и эта проблема решается с помощью комплексонов, связывающего катионы металлов. Кроме того, пектиновые соли кальция и магния, содержащиеся в хлопковом волокне в щелочных растворах, также освобождаются и могут вносить вклад в нерастворимость мыл и в тоже время остаться атакованными в ткани в форме гидроксида. Образующиеся нерастворимые осадки на ткани не позволят качественно провести процесс беления и крашения.

В процессе отварки хлопчатобумажных тканей стоит вопрос удаления пектиновых веществ, которые представляют собой кальциевые соли галантурановой кислоты – нерастворимые и трудноудаляемые. Введение комплексона, в частности ОЭДФ, позволяет повысить эффективность процесса отварки путем экстрагирования. Под действием едкого натра ионы Ca^{2+} замещаются на ионы Na^+ , и образуются растворимые соли галантурановой кислоты. Освободившиеся ионы Ca^{2+} взаимодействуют с ОЭДФ с образованием растворимых устойчивых комплексонов, предотвращая тем самым опасность образования нерастворимых осадков как ткани, так и на стенках оборудования – варочных котлов. При этом необходимо учитывать особен-

ности морфологического строения хлопкового волокна, т.е. доступность примесей хлопка для химических реагентов. Эту проблему решает многофункциональный едкий натр, под действием которого возможно увеличение внутреннего объема волокна, пор и капилляров, а значит, увеличивается доступность волокна для реагентов.

Комплексоны применяют для растворения отложений на поверхности оборудования добавляя в состав препаратов для технологических растворов отбельных ванн, что особенно важно для пероксидного беления, поскольку катионы тяжелых двухвалентных металлов являются катализаторами разложения перекиси и белящего агента – пергидроксил-ион-радикалов.

Комплексообразующую способность комплексонов оценивают количеством (в г) металла, связанного 1 г комплексона. Прочность образуемых комплексов характеризуют константой стойкости, т.е. ее логарифмом $\beta - \lg\beta$. Чем больше эта величина, тем выше стойкость образовавшегося комплекса (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Сравнение устойчивости комплексонов, получаемых при отварке хлопчатобумажных тканей

Комплексон	$\lg\beta$			
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Cu^{2+}
Аимнотриметиленфосфоновая кислота (АТФ)	6,9	6,5	14,6	17,6
1-оксиэтилен-1	7,1	6,4	21,6	19
Этилендиаминотетрауксусная кислота (ЭДТУ)	10,7	8,7	25,1	18,7
Оксиэтилендиаминотетрауксусная кислота (ОЭДТУ)	8,4	5,8	19,8	17,5
Глюконовая кислота	1,2	0,7	37,2	-

Комплексоны помимо перевода в растворимое состояние примесей также стабилизируют окислительные процессы, предотвращая тем самым деструкцию хлопкового волокна.

Выбор комплексона зависит не только от характера осадков на ткани и оборудовании. Особенностью органофосфатов является то, что они в отличие от аминокарбоксилатов (ЭДТА, ОЭДТУ) и оксикарбоксилатов помимо комплексообразующих свойств обладают способностью к диспергированию и суспендированию загрязнений, дают эффект коагуляции подобно полифосфатам. В отличие от полифосфатов они гидролитически стабильны даже при повышенных температурах. Такие вещества влияют на степень осаждения ионов кальция и магния из растворов на ткань, отваривание ткани и степень белизны, удаление железа из варочного раствора, а также на количество силикатных осадков на ткани и оборудовании. По способности стабилизировать силикат натрия в растворе органически фосфонаты занимают первое место, и они эффективнее чем неорганические фосфонаты или аминокарбоксилаты.

Следует отметить, что стабилизатор пероксидного беления силикат натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ вводится и в процессе отварки, где он создает коллоидную систему, сорбирующую удаляемые

загрязнения. Однако, силикат натрия или жидкое стекло осаждается на стенках и различных узлах оборудования, что создает дополнительные трудности. По этой причине предпочтительно понизить количество содержания силиката путем добавки в композицию комплексона, который позволяет снизить вероятность нежелательного эффекта.

Органические комплексоны – нитрилоуксусная кислота (НТА), ЭДТА, диэтиленetriаминопентауксусная кислота (ДТПА), гидрокарбоксилаты (глюконовая и глюконогектановая кислоты) намного более устойчивы в горячих щелочных растворах, но в отличие от полифосфатов они неспособны к гетерогентности. Необходимо учитывать количественное содержание комплексонов в варочной ванне, поскольку недостаток или избыток может снизить эффективность их воздействия.

Операция кислотки проводится, главным образом, для подготовки текстильного материала к процессу беления, т.е. удаления ионов жесткости воды Ca^{2+} , Mg^{2+} и катализаторов разрушения белящего агента – H_2O_2 , которые представляют собой ионы Fe^{3+} , Cu^{2+} . Также вводят комплексон, например, ОЭДФ, который позволяет не только удалить искомые ионы металлов, но и предотвратить их осаждение на ткани и оборудовании. [108-109].

1.2.2. Комплексоны в колорировании текстильных материалов

Как упоминалось выше, комплексоны представляют собой интерес в отделке как возможность предотвращения образования нежелательных осадков тяжелых металлов на оборудовании и текстильных материалах, а также для стабилизации пероксида водорода в белении. Для успешной реализации совмещенной технологии беления и крашения хлопчатобумажных тканей авторами работы [110] исследовались следующие комплексоны: ЭДТА, нитрилтриметиленфосфоновая кислота (НТФ), ее натриевая соль (торговое название – Корилат) и ОЭДФ. Комплексообразователи вводились в отбельный раствор без красителя, который добавляли на следующем этапе. Оценка белизны ткани и степень разложения перекиси водорода показала, что все используемые комплексоны обеспечивают высокую степень использования H_2O_2 на уровне силиката натрия. Кроме того, комплексоны позволяют обеспечить сохранность красителя в отбельно-красильной ванне в присутствии окислителя H_2O_2 и не влиять на получаемую окраску. Спектры поглощения такого многокомпонентного раствора показали отсутствие взаимодействия между составляющими технологического раствора и красителя даже при повышенной температуре. Однако имеется тенденция снижения окрашиваемости волокна красителем в присутствии комплексонов в отличие от силиката натрия, вызывающего повышение сорбционных характеристик. По этой причине авторами разрабатывались композиции, включающие ТВВ различной природы, которые устраняют такой нежелательный эффект.

Один из способов улучшения окрашиваемости хлопчатобумажной ткани прямыми красителями, в работе [111] предлагается использование комплексона ОЭДФ.

Комплексоны могут воздействовать на ионы металлов, находящиеся на целлюлозном волокне, с последующей его модификацией. При этом возможно и изменение характера сорбции красителя волокном. Представляет интерес изучение влияния комплексона оксиэтилендифдифосфорной кислоты (ОЭДФ) на окрашиваемость целлюлозных тканей прямыми красителями.

Определено, что на изменение окрашиваемости большое влияние оказывает природа красителя. Наиболее благоприятно введение данной добавки сказывается на прямом оранжевом и прямом желтом О светопрочном. В первом случае положительный эффект составляет 50%, а во втором – 20%. Это может быть объяснено малым размером данных красителей, и возможно, наличием заместителей, придающих им некоторые свойства кислотных красителей. В случае прямого красно-фиолетового 4КМ с увеличением интенсивности окраски незначительно.

Изучение влияния температуры на окрашиваемость хлопчатобумажной ткани прямыми красителями в присутствии ОЭДФ показало, что снижение температуры положительно сказывается на окрашиваемости целлюлозной ткани прямым оранжевым, прямым красно-фиолетовым 4КМ светопрочным. Так в случае прямого оранжевого наблюдается значительное увеличение окрашиваемости, хотя и менее значительное, чем при температуре 80°C. Положительный эффект составляет 30%. В случае прямого красно-фиолетового 4КМ светопрочного положительный эффект при 60°C больше, чем при 80°C и составляет 5%.

Анализ влияния на действие ОЭДФ в процессах крашения различных средообразующих добавок, в качестве которых выступали соли Na_2SO_4 , K_2CO_3 , CH_3COONa и Na_2CO_3 , показал следующий ряд эффективности: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{CH}_3\text{COONa} > \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{K}_2\text{CO}_3$. такой эффект объясняется увеличением щелочности среды и, как следствие, созданием благоприятных условий для сорбции красителя на волокне. Таким образом, сделан вывод, что действие ОЭДФ наиболее эффективно в нейтральной или слабокислой среде.

Применение ОЭДФ позволяет снизить температуру крашения на 20°C без снижения окрашиваемости ткани в случае диазотирующихся на волокне прямых красителей. При этом отмечается, что данная технология эффективна для диазотирующихся на волокне прямых красителей и ограничена для обычных и светопрочных красителей, имеющих небольшой размер молекулы и обладающих некоторыми свойствами прямых красителей.

Проведенные испытания полученных окрасок к стирке показали, что изменение устойчивости получаемых окрасок не происходит. Из этого можно сделать вывод о том, что данная добавка не образует на волокне каких-либо соединений с красителем.

Рассмотрено с технологической точки зрения взаимодействие ОЭДФ с амилалитическими ферментами: амилосубтилином Г10Х, целловиридином Г20Х и амилазой, которое изменяет крашиваемость хлопчатобумажной ткани прямыми и активными красителями. [112]. В работе представлен механизм влияния амилалитических ферментов на сорбцию водорастворимых красителей, основанный на сродстве белковых молекул фермента к волокну. Проведено изучение влияния Н-кислоты и ОЭДФ на крашиваемость хлопчатобумажных тканей прямыми красителями различной структуры. При этом отмечается, что на сорбцию прямых красителей целлюлозным волокном в присутствии Н-кислоты и ОЭДФ первостепенную роль выполняет структура красителя.

1.3. Процессы комплексообразования с участием металлов

Ионы металлов способны образовывать различные комплексы с различными соединениями: с простыми неорганическими и органическими, с полимерами любого строения. В современной литературе неисчислимое количество публикаций, посвященных проблемам и вопросам исследования комплексообразования с участием ионов металлов. Однако в настоящей работе рассматривается достаточно узкая область, посвященная изучению вопроса комплексообразования с участием волокнообразующих полимеров, протекающих в процессах отделки текстильных материалов.

Самый обширный обзор, посвященный участию катионов металлов в комплексообразовании с соединениями полимерного характера, в частности, с природными углеводами, опубликован в журнале «Успехи химии» авторами Алексеевым Ю.Е., Гарновским А.Д. и Ждановым Ю.А. [113].

Комплексы с природными сахарами

Природные углеводы – моно-, олиго- и полисахариды, углеводные карбоновые кислоты и другие органические соединения углеводного характера могут выступать по отношению к металлам лигандами.

Ионные комплексы с катионами s-металлов.

Моносахариды с катионами s-металлов преимущественно образуют комплексы состава 1:1. при этом отмечается, что наличие в структуре сахаридов циклических форм, где присутствует аксиально-экваториально-аксиальная или триаксиальная ориентация трех последовательно расположенных гидроксильных групп приводит к образованию более устойчивых комплексов (первое и второе правило Энжиела), как доказано методами ЯМР и калориметрии.

Способность s-металлов образовывать комплексы с дисахаридами слабее, чем с моносахаридами. Выдвинуто предположение, что такое явление связано с большей конформационной

жесткостью дисахаридов по сравнению с моносахаридами. Кроме того в неводных растворах менее полярных, чем воды растворителей (метанол, ацетон, диоксан) комплексы проявляют большую устойчивость ввиду отсутствия конкуренции за координацию с катионом с молекулой воды.

Металлокомплексы представляют собой последовательное замещение молекул воды в гидратной оболочке иона металла на ОН-группы лиганда, которых в производных сахаридов равно трем.

Рентгеноструктурным анализ и сопоставление данных ИК-спектров позволил установить следующие закономерности:

1. Несмотря на наличие трех ОН-групп в цикле, углеводные лиганды в комплексах чаще всего бидентатны с координацией по вицинальным диольным группировкам в одинаковых лигандах. Иногда образование комплексов завершается включением монодентатного комплекса.
2. В большинстве случаев комплексы представляют собой кристаллогидраты, в которых все молекулы воды координированы с ионом металла.
3. Комплексы содержат 1-3 циклических лиганда, в остальных случаях их число увеличивается до 4 или 6. Дисахариды, как правило, в комплексах присутствуют в числе 1 или 2.
4. Координационное число металла остается примерно таким же, как и в первой сфере исходной гидратной оболочки катиона металла, и чаще всего составляет 8, т.е. реализуется антипризма, 6 – октаэдр, 7 – пентагональная бипирамида и 9 - трехшапочная тригональная призма. Самое большое разнообразие прослеживается в комплексах, образуемых катионом Ca^{2+} .
5. В комплексах углеводных карбоновых кислот координация иона металла чаще всего происходит по одному из атомов кислорода карбоксильной группы и по ОН-группе в α -положении. Только в комплексах с такими лигандами в координации может участвовать кольцевой атом кислорода.
6. Конформационные изменения лиганда в процессе комплексообразования характерны для нейтральных углеводов и обычно сводятся к изменению конформации координированной первичной ОН-группы или величины диэдрального угла между координированными вицинальными ОН-группами. В анионных лигандах в основном координирована COOH -группа, что значительно снижает электростатические взаимодействия между ОН-группами, ответственными за конформационные изменения.
7. В большей степени анион и катион соли металла комплексуются отдельно.

Установлено, что при взаимодействии целлюлозы с гидроксидами щелочных металлов образуются не алкоголяты, а соединения в виде включений между плоскостями кристалличе-

ской решетки целлюлозы. Впрочем, и в случае моно- и дисахаридов утверждается, что образуются аддукты типа $RO^+H(M)OH^-$, стабилизированные водородными связями между соседними ОН-группами.

Анионные полисахариды типа пектинов (поли- α -D-галактопиранозуронат с α -1,4-связями) и альгинатов (полимер, состоящий из α -1,4-связанных дисахаридов, образованных остатками α -L-гулопиранозуроновой и β -D-маннопиранозуроновой кислот), каррагинанов (полисахариды, содержащие 3-замещенные остатки β -D-галактозы и 4-замещенные остатки α -D-галактозы или 3,6-ангидро- α -D-галактозы, сульфатированные по различным ОН-группам) с ионами металлов образуют прочные гели.

Изучение комплексообразования в таких полимерах-полиэлектролитах осложняется наличием двух типов связывания: территориального или неспецифического с участием гидратированных противоионов и сайтового или специфического с участием негидратированных противоионов. Последний тип связывания вероятнее всего соответствует образованию комплекса с катионом металла на поверхности полианиона. При определенной концентрации противоионов стереорегулярный анионный полисахарид, например, каррагинаны, принимает спиральную конформацию.

При гелеобразовании происходит координация катиона s-металла между цепями с образованием доменов из двойных или тройных спиралей. Первичным процессом считается сшивание двух параллельных цепей по типу «ящик для упаковки яиц». Такая модель подтвердилась для систем Ca^{2+} -полигалактуронат и Na^+ -альгинат. Интрамолекулярное комплексообразование происходит за счет образования гидрофильной полости между мономерными звеньями соседних цепей. Образованием таких полостей можно объяснить более эффективное связывание катиона Ca^{2+} поли-L-гулурунатов по сравнению с поли-D-галактуронатом (рисунок 1.11), а также предпочтительное связывание катионов K^+ и Rb^+ .

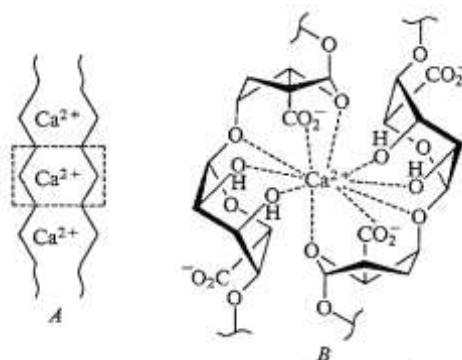
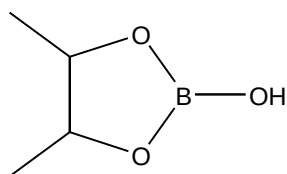


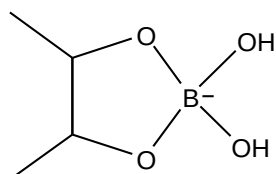
Рисунок 1.11 – Образование межмолекулярного комплекса полисахарида с ионами Ca^{2+}

Комплексы с катионами p-металлов.

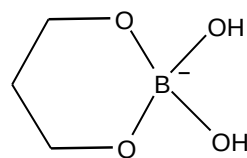
Наиболее изучены боратные комплексы углеводов борной кислоты с полигидроксильными соединениями, представляющие собой комплексы с вицинальными ОН-группами:



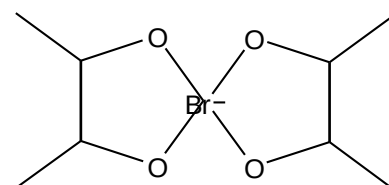
нейтральные комплексы (преобладают в кислых средах)



анионные мономерные комплексы с пятичленными циклами

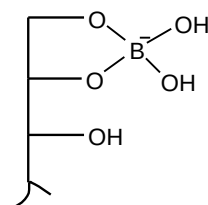


анионные мономерные комплексы с шестичленными циклами

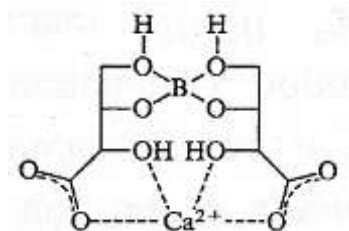


анионные димерные комплексы

Высокие константы устойчивости указывают на ковалентный характер этих комплексов. Боратные комплексы ациклических полиолов могут дополнительно стабилизироваться за счет образования внутримолекулярных водородных связей, из-за чего они обладают повышенной стабильностью по сравнению с комплексами циклических форм сахаров.

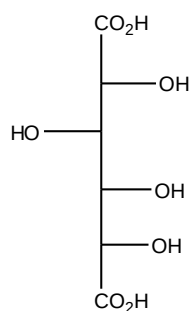


Альдоновые и альдаровые кислоты обладают повышенной способностью давать с ионами Ca^{2+} в водных растворах после добавления бората комплекса типа CaBL_2 . такой синергизм объясняется сближением карбоксильных групп за счет предварительного комплексообразования бората.



Комплексообразование сахаров с другими катионами подгруппы IIIA, IVA и Va изучено слабо.

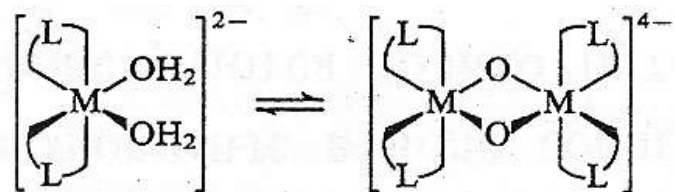
Получены нейтральные негидролизуемые комплексы Al^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} с моносахаридными



кислотами типа D-глюкаровой кислотой

переменного состава. Предполагается на примере индия существование таких комплексов, как $[\text{InLH}_2]^+$, $[\text{InLH}_3]$, $[\text{InLH}_4]^-$ (нижние от-

рицательные индексы означают число замещенных атомов водорода). Комплексообразование D-глюконовой кислоты с Al^{3+} и Ga^{3+} представляет собой равновесие между моно- и димером, причем в координации участвуют только COOH -группы лигандов:

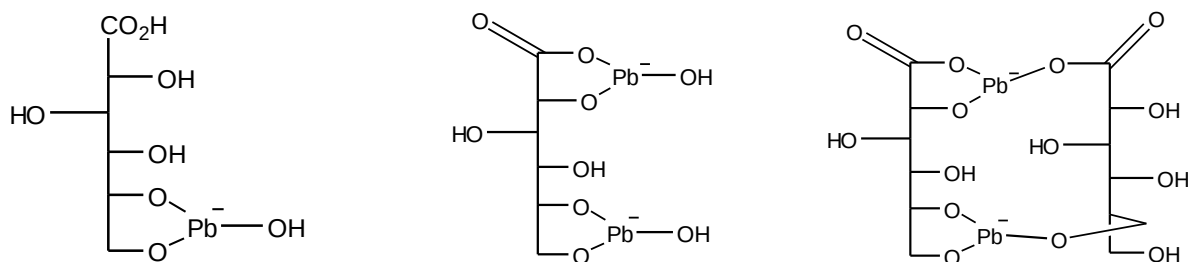


Катион Al^{3+} с остатками аспарагиновой и глутаминовой кислот, т.е. фрагментами белков, взаимодействует по COOH -группам. Авторы работы [114] проанализировали ковалентные и нековалентные взаимодействия с применением теории орбиталей природных связей. Наряду с изучением карбоксилатного аниона вводились и две метильные группы для более точного представления аспарагиновой и глутаминовой кислот в полимерных цепях. Полученные данные сравнивались с нетоксичным катионом металла $\text{Mn}(\text{II})$. Можно заметить, что в случае $\text{Al}(\text{III})$ образующиеся связи с лигандами намного прочнее чем у $\text{Mn}(\text{II})$, а введение метильных групп ведет к упрочнению связей, хотя влияние второй группы меньше, чем первой.

Из элементов подгруппы IVA более подробно исследованы комплексы с ионами Pb^{2+} , который образует с пентозами и их гликазидами комплексы состава PbL и PbL_2 .

D-ксиловая кислота с катионами Pb^{2+} образует в кислой среде комплекс $[\text{PbLH}_2]$ за счет депротонирования COOH -групп. В щелочной среде этот комплекс гидролизует с образованием гидроксокомплекса.

С D-глюконовой кислотой в кислой среде происходит монодентатное комплексообразование по карбоксильной группе с образованием каомплексов $[\text{PbLH}_1]^+$ и $[\text{Pb}(\text{LH}_1)_2]$. В щелочной среде $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$ реагирует с D-глюконовой кислотой с образованием комплекса:

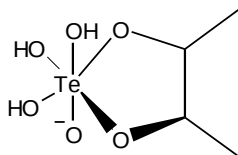


Отмечен ковалентный характер комплексов Pb^{2+} с олигомерными фрагментами пектина, т.к. он содержит две COOH -группы на один катион Pb^{2+} , и этим объясняется высокая селективность образования таких комплексов.

Рентгеноструктурный анализ комплекса $\text{Bi}(\text{III})$ с L-винной кислотой показал состав $\text{Bi}[\text{O}_2\text{C}(\text{CHOH})_2\text{CO}_2][\text{O}_2\text{C}(\text{CHOH})_2\text{CO}_2\text{H}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Два дикарбоксилатных лиганда в нем координированы по карбоксильной и α -гидроксильной группам, а один монокрбоксилатный лиганд

координируется по двум атомам карбоксилат-иона. За счет дополнительной координации трех молекул воды координационное число Bi (III) равно 9.

На примере Te (VI) как представителя подгруппы VIA показано, что комплексы моносахаридов с теллуровой кислотой имеют строение:

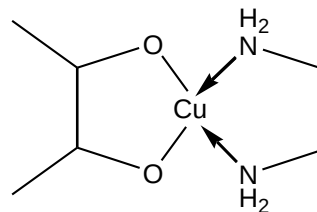
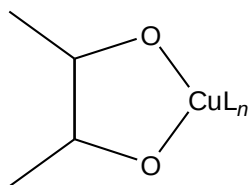


Комплексообразование с элементами подгруппы VIIA изучено только с иодом. Это связано, по-видимому, с большим значением периодатного окисления в химии углеводов. Предполагается, что образуется неустойчивый комплекс, по строению схожий с теллуратным ввиду близости размеров соответствующих ионов, также подтверждено наличие устойчивых комплексов моносахаридов с периодатом.

Комплексы с катионами d- и f-металлами.

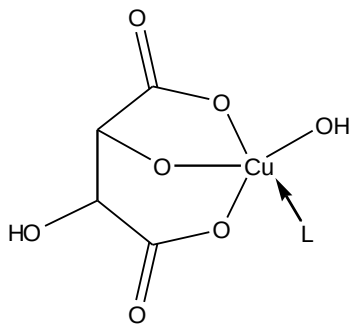
Подавляющее большинство опубликованных данных относятся к комплексам углеводов с Cu , Fe , Co , Ni , Mo , W .

Катионы Cu^{2+} в водных аммиачных или щелочных растворах полигидроксильных соединений способны образовывать пятичленные диолатные комплексы состава 1:1:



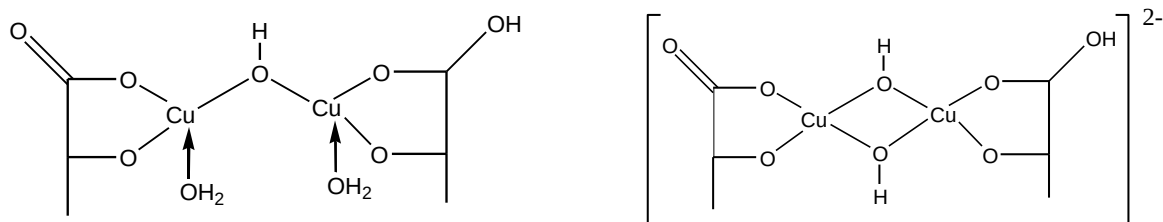
Комплексы с углеводными карбоновыми кислотами изучены подробно, но в твердом состоянии они не были выделены. С D-галактурановой кислотой образуются комплексы $[\text{CuL}_2]^{2+}$, $[\text{CuL}_2\text{H}_{-1}]^+$, $[\text{Cu}(\text{LH}_{-1})]$, $[\text{CuL}_2\text{H}_{-4}]^{2-}$. В координации участвует кольцевой атом кислорода по такому же механизму, как в случае катионов s-металлов.

С винными кислотами образуются гидроксокомплексы, в котором одним из лигандов служит молекула воды, аммиака или амина.

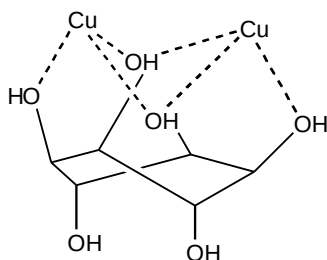


, $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, NH_3 , RNH_2

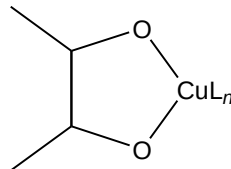
Менее распространены биядерные медные комплексы сахаров, причем одна из мостиковых гидроксильных групп может быть депротонирована:

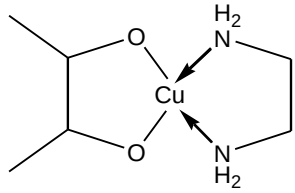


При pH=5 образуются биядерные комплексы, в которых мостиковыми являются гидроксильные группы тетрадентатного лиганда:



Яркий пример комплексообразования Cu (II) с полисахаридами – растворение целлюло-

зы в медноаммиачном растворе. Образование хелатов типа  с координацией по гидроксильным группам при атомах C(2) и C(3) β-D- глюкопиранозы считается наиболее вероятным. Аналогично построенные полимеры – декстраны – также способны связывать катион Cu²⁺ в щелочной среде. Предполагается, что процесс сопровождается раскручиванием спираль-

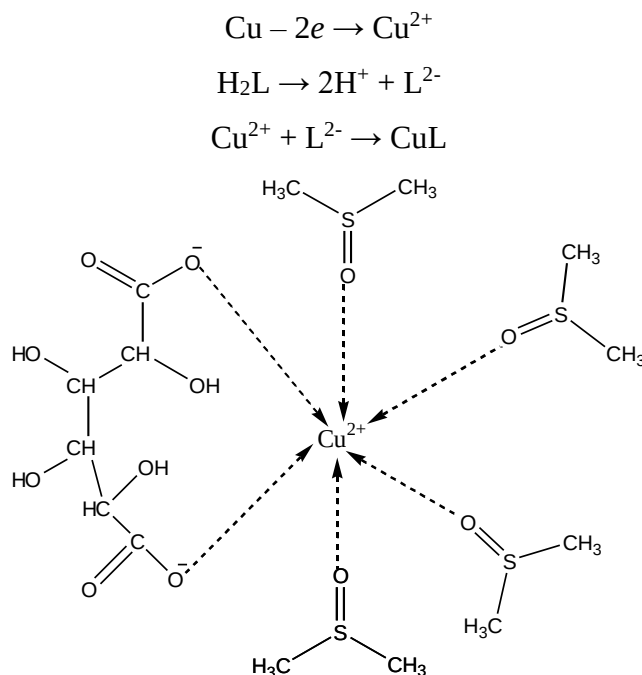
ных цепей лиганда. Образование комплексов типа  несет ответственность за адсорбцию комплекса [Cu(en)₂] (en – этилендиамин) на целлюлозных волокнах.

Сродство как к Cu (II), так и к Ca (II) падает в ряду: пектинат (полигалактуронат) > альгинат > полиманнурат. Процесс связывания является кооперативным. Лигандный узел в медных комплексах пектиновых кислот имеет октаэдрическую конфигурацию, когда в плоскости симметрии катион Cu²⁺ координирован четырьмя атомами кислорода.

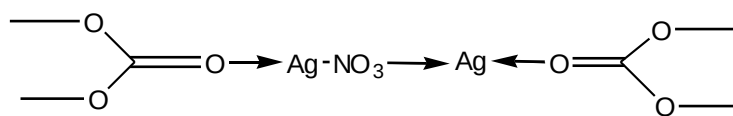
Образование комплексов Cu (II) с анионными полисахаридами сильно изменяет конформацию полимерных цепей лигандов – она становится спиральной.

Взаимодействие катионов Cu (II) с галактаровой кислотой, представителем полиоксикислот изучено в работе [115]. Галактаровая кислота мало растворима в воде и других полярных растворителях, что затрудняет изучение ее свойств. Расчет спектра ЭПР и показал, что

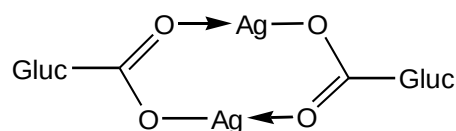
данный лиганд образует даже при избытке комплексы с металлом состава 1:1. С помощью электрохимического синтеза с растворимым медным анодом в насыщенном растворе LiCl и ДМСО можно получить комплекс Cu (II) с бидентатной координацией лиганда по следующей схеме:



Катионы Ag^+ образуют в системах, содержащих D-глюкуроно- γ -лактон и D-глюкуроно- δ -лактон два типа комплекса:

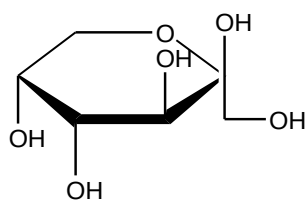


лактонный тип

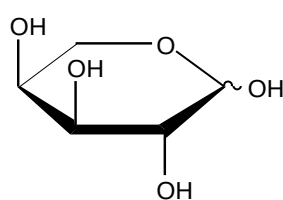


карбоксильный тип

В комплексах Zn (II) и Cd (II) с лигандами типа β -D-фруктопираноза



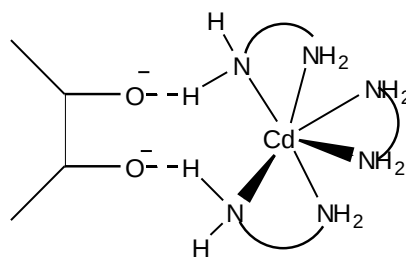
и L-арабинопираноза



ион металла имеет координа-

ционное число 6 и дополнительно координирует две молекулы воды. Катионы Hg (II), напротив, координация с водой отсутствует и координационное число равно 4.

Сахара и их O-гликозиды взаимодействуют с кадоксеном (раствором гидроксида кадмия в этилендиаминах) с образованием комплексов с участием двух депротонированных экваториальных OH-групп пиранозного цикла. В результате представляется следующее строение комплекса:

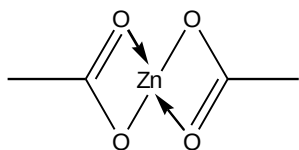


Этот комплекс имеет дополнительный выигрыш в стабильности за счет водородных связей.

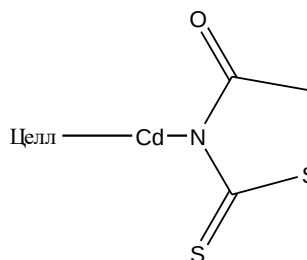
При $\text{pH}=5,8$ D-глюконовая кислота образует с Cd (II) комплексы в соотношении $\text{Cd:L}=1:2$, при $\text{pH}=13-14$ – 2:3 и 2:1. С D-глюкуроновой кислотой Zn (II), Cd (II) и Hg (II) образуют два типа твердых комплексов:

- с координацией по COOH -группе и кольцевому атому кислорода первого лиганда и по COO^- -группе и атому O (4) второго лиганда;
- с координацией только по COOH -группам.

В O-метилгликозиде D-глюкуроновой кислоты координация Zn (II) происходит по COOH -группе и атому кислорода кольца.



пример координации по карбоксильным группам



пример комплекса, образующегося при взаимодействии роданина с целлюлозой в присутствии соли кадмия

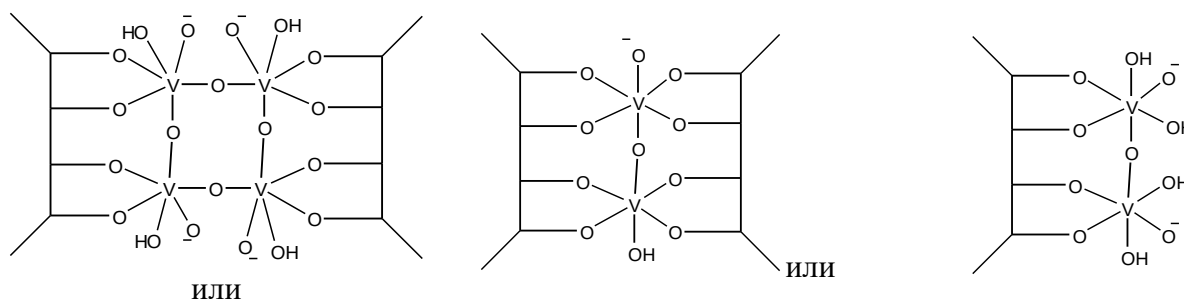
В водном растворе ZnCl_2 предполагается образование комплексов O-метилгликозидов с координацией ионов металла по атомам O (2) и O (3), в результате чего происходит резкое набухание целлюлозы. Впрочем, в кадоксене набухание целлюлозы завершается ее растворением с образованием комплекса, представленного выше.

Катионы Zn^{2+} и Cd^{2+} с пектином в первую очередь связываются по COOH -группам, аналогичные картины взаимодействия наблюдаются и в случае олигосахаридных фрагментов пектиновых кислот.

Комплексы углеводов с d-металлами подгруппы IIIB в настоящее время представлены Y (III) и La (III). В зависимости от pH среды образуются комплексы состава от 1:1 до 1:5 в случае Y (III) и винной кислоты, а в случае La (III) известны комплексы с винной, D-глюконовой и D-галактаровой кислотами состава 1:1 и 1:2.

Комплексы с представителями элементов подгруппы IVB известны при взаимодействии Ti (IV) с винной, D-глюконовой кислотами, маннитом (состав 1:1 или 1:2 в зависимости от pH), Zr (IV) и Hf(IV) с винной, тригидроксиглутаровой и D-галактаровой кислотами.

Из представителей элементов подгруппы VB наиболее изучены комплексы ванадия. Например, в водных растворах метаванадат образует с альдозами комплексы, в которых присутствуют анионы $[\text{VO}_3\text{L}]^-$ и $[(\text{VO}_3)_2\text{L}]^{2-}$; с L-винной кислотой и ее производными образуют биядерные комплексы $[(\text{VO}_3)_2\text{L}_2\text{H}_{-n}]^{(n-4)}$ ($n=5, 6$, или 8 в зависимости от pH); с мезовинной кислотой – трехъядерный комплекс $[(\text{VO}_3)_3\text{L}_3\text{H}_{-8}]^{2-}$. Ациклические полиолы и альдоновые кислоты в водных растворах способны образовать полиядерные комплексы:



Комплексообразование сахаров с катионами d-металлов изучалось очень интенсивно, и больше всего внимания уделено ионам Mo (VI) и W (VI), поскольку ионы Cr (VI) в водных растворах устойчивых комплексов с углеводами не образуют.

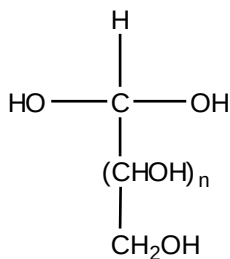
Оксокатионы Mo (VI) и W (VI) в большинстве случаев образуют биядерную структуру с координацией лиганда по бидентатному и тридентатному типу состава ML_2 :



M = Mo (VI) и W (VI)

Образование комплексов происходит даже при искажении исходной кресловидной конформации пиранозного лиганда.

Т.к. ациклические формы сахаров благодаря конформационной подвижности более способны к комплексообразованию, то предполагается участие в образовании комплекса гидрата



аль-формы $(n=1-4)$. При этом следует отметить, что ациклические лиганды координируются тетрадентатно только в циклической, пиранозной или фуранозной форме. Лоло, что

Изучение комплексов Мо (VI) с оксикислотами и полиспиртами показало образование состава Мо:L=1:1, 2:1, 1:2 [116]. Определено с помощью ИК-спектров, что в образовании координационной связи с Мо (VI) участвует карбонильный кислород и недиссоциированные ОН-группы. Образование координационной связи с функциональными группами оксикислоты приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле оксикислоты. Можно предположить, что, чем значительнее изменения кислотных свойств оксикислоты, тем прочнее ее комплекс с Мо (VI) (рисунки 1.12 и 1.13).

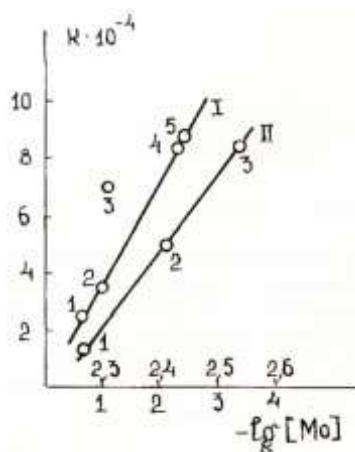


Рисунок 1.12 – Зависимости устойчивости оксикислотных комплексов Мо (VI) от первой константы кислотной диссоциации лиганда

I: 1 – молочная, 2 – яблочная, 3 – d-винная, 4 – триоксиглутаровая, 5 – сахарная кислоты

II: 1 – d-глюконовая, 2 – слизевая, 3 – лимонная кислоты

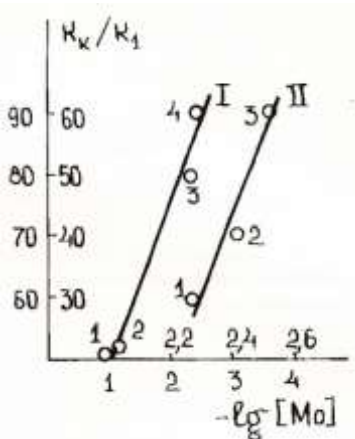


Рисунок 1.13 – Зависимости отношения (K_K/K_1) первых констант кислотной диссоциации комплексов (K_K) и соответствующих оксикислот (K_1) от равновесной концентрации Мо (VI)

I: 1 – яблочная, 2 – d-винная, 3 – триоксиглутаровая, 4 – сахарная кислоты

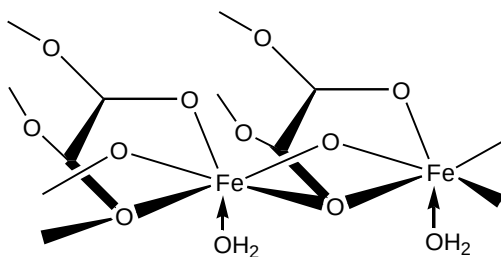
II: 1 – d-глюконовая, 2 – слизевая, 3 – лимонная кислоты

Изменения в электронном строении координированных молекул оксикислот в их комплексах с Мо (VI) можно охарактеризовать направлением и величиной смещения колебательных частот молекул оксикислот. Устойчивость комплексов Мо (VI) возрастает в ряду: лимон-

ная > сахарная > триоксиглутаровая > винная > яблочная. Оптическая активность исследуемых комплексов значительно изменяется в присутствии катионов Mo^{4+} вследствие образования комплексов. Оптическая активность сильно зависит от pH раствора: сильно увеличивается в сильнонокислой среде ($\text{pH} < 1$) и резко падает в щелочной среде при $\text{pH} > 8$ [110].

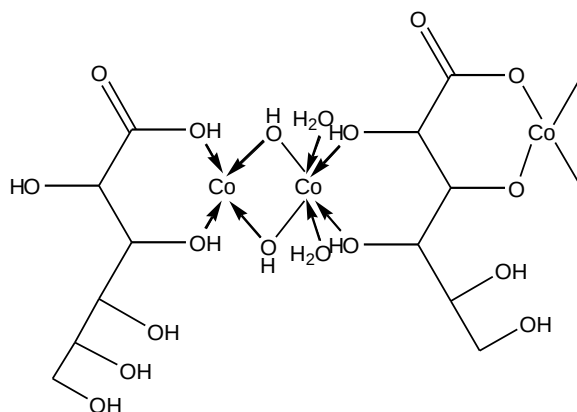
Среди комплексов углеводов с d-металлами подгруппы VIIB наиболее изучены соединения марганца в различных степенях окисления. Ациклические полигидроксильные лиганды в водных растворах стабилизируют неустойчивые комплексы марганца низких степеней окисления. Эффект стабилизации возрастает при увеличении числа OH-групп в лиганде, поскольку катионы марганца сильнее координируются с OH-группой, чем с COOH-группой. Винная кислота образует нейтральный тартрат Mn^{2+} , который депротонируется при увеличении pH и в щелочном растворе окисляется кислородом воздуха в гидрокситартратные комплексы Mn^{3+} .

Среди металлов VIII группы наиболее обширно изучены в координационной химии углеводов металлы подгруппы железа. Сахара и другие полигидроксильные соединения образуют с Fe (II) устойчивые комплексы, причем лучшими комплексонами являются D-глюкопираноза и D-фруктопираноза. Структурные исследования комплекса Fe (III) с D-фруктопиранозой согласуются с полимерной полиядерной структурой, которая в водной среде находится в равновесии с комплексными мономером и димером.



Комплексообразование Fe (III) с винной кислотой в щелочной среде приводит к комплексу $[\text{Fe}(\text{LH}_{-3})_3]^{-6}$ с координацией по обеим COOH-группам и одной из гидроксильной.

Катионы Co (II) и Ni (II) образуют с маннитом комплексы состава 1:1. В ряду углеводов карбоновых кислот наиболее изучено комплексообразование с D-глюконовой кислотой. Отмечено, что оно не сопровождается значительным изменением конформации лиганда, а хелаты Ni (II) прочнее комплексов Co (II). Также предполагается образование полимерной структуры с гидроксильными мостиками:

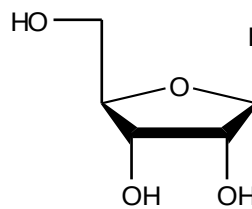


Сведения о комплексообразовании Co (II) и Ni (II) с полисахаридами немногочисленны. Известно, что эти катионы связываются декстранами и полигалактуронатом, целлюлоза растворяется в растворах комплексов $[\text{Co}(\text{en})_3(\text{OH})_2]$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ni}(\text{en})_3(\text{OH})_2]$ с образованием комплексов, предположительно по строению схожими с кадмиевыми при растворении целлюлозы в кадоксене.

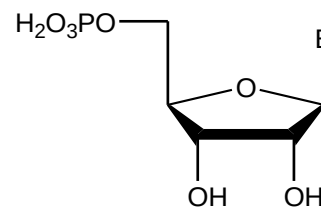
Комплексообразование углеводов с катионами металлов платиновой группы изучено в связи с их терапевтическим действием.

Среди f-металлов наиболее изучены комплексы с лантаноидами и наблюдается сходство в поведении лантаноидов с катионами s-металлов. В качестве представителя актиноидов изучен U (VI), который координирует альдопиранозы, винную и триоксиглутаровую кислоты в циклические полиолы при $\text{pH} > 10$, что вероятно, вызвано его большим стерическим объемом.

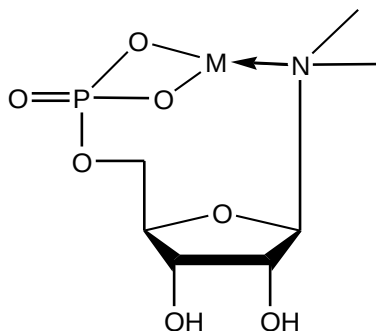
Комплексы природных азотсодержащих углеводов



В металлокомплексах рибонуклеозидов (В – гетероциклическое основание) ионы металлов, как правило координируются по эндоциклическим атомам азота основания



вания В пиридинового типа. В случае рибонуклеотидов может осуществляться дополнительная координация и по фосфатной группе с образованием циклических комплексов:

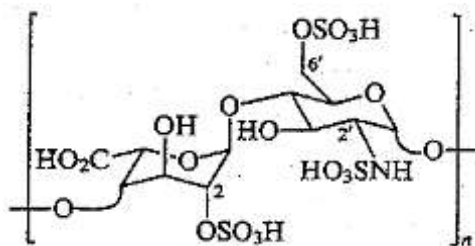


Однако в углеводных фрагментах катионы металлов координируются не только фосфату, но и по атомам кислорода гидроксильных групп с образованием как моно-, так и би-, и триядерных комплексов в зависимости от строения лиганда и природы металла. Наиболее изучены среди природных аминсахаров, взаимодействующих с металлами, D-глюкозамин (2-амино-2-дезоксид-D-глюкопираноза), например, с Cu (II), Ni (II), Co (II), Fe (III). Для комплексов состава ML получен следующий ряд устойчивости: Cu(II) > Pb (II) Zn (II) > Ni (II) $\equiv$ Co (II) > Cd (II), Mn (II) $\gg$ Ca (II), Mg (II), а для комплексов состава ML₂ Fe (III) > Cu (II) > Co (II).

Образование комплексов D-глюкозамина состава ML₂ указанными катионами является многоступенчатым процессом, включает в себя координацию катиона по аминогруппе первого лиганда, затем по аминогруппе второго лиганда, координацию по соседним OH-группам с последующим их ступенчатым депротонированием, и только затем происходит координирование с гидроксид-ионом в сильно щелочной среде. Получены твердые гигроскопичные комплексы D-глюкозамина состава ML₂ с Ca (II), Ba (II) и Sr (II).

В физиологическом растворе катионы Fe³⁺ образуют с D-глюкозамином катионные комплексы [FeL(OH)₂]⁺ и [FeL(OH)]²⁺, получены кристаллические комплексы [NiL₂]X (X = 2Cl⁻, SO₄²⁻).

В качестве примера можно привести и гликозаминогликаны – полимеры, содержащие два аминсахара и входящие в состав соединительной ткани живых организмов. типичным представителем мукополисахаридов является антикоагулянтное соединение - гепарин. Его повторяющаяся дисахаридная единица состоит из остатка L-идуроновой кислоты, сульфатированной по гидроксильной группе при атоме C(2) и остатка D-глюкозамина, сульфатированного по аминогруппе и по гидроксильной группе при атоме C(6').

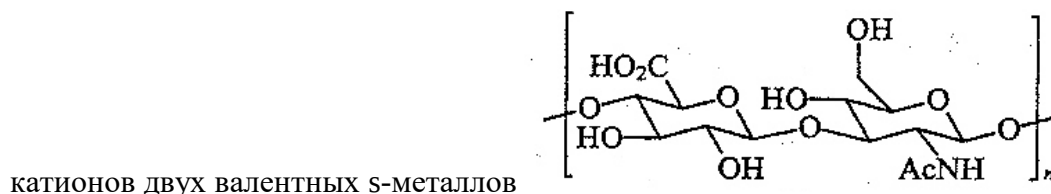


Катионы s-металлов «конденсируются» на отрицательных зарядах полимерной цепи, т.е. гепарин ведет себя как полиэлектролит. Ряд связывания гепарина s-металлами Na⁺ < K⁺ < Mg²⁺

$< \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$ позволяет выявить комплексообразование по типу «ящик для упаковки яиц» с увеличением плотности заряда. Кроме того, гепарин обладает максимальным сродством к Zn (II) по сравнению с другими гликозаминогликанами.

Связывание гепарином катиона Cu^{2+} представляет собой хелатирование с участием амидосульфатной группы. С увеличением pH комплексообразование усиливается, т.к. происходит распрямление (деспирализация) молекул гепарина с освобождением новых координационных центров. Катионы Cu^{2+} координируются внутри полости спирали.

Также обеспечивают спиральную конформацию гиалуроновой кислоты в присутствии



1.3.1. Закономерности комплексообразования металлов с волокнообразующими полимерами

Комплексообразование как один из аспектов адсорбции на волокне

Проведенный эксперимент [117] показал, что введение комплексона незначительно снижает содержание ионов металлов на целлюлозном волокне. Такой результат приводит к предположению о прочных адсорбционных связях ионов металлов и целлюлозы за счет наличия координационного взаимодействия за счет электроноакцепторных свойств ионов s-металлов, электронодонорными и электроноакцепторными свойств ионов p-металлов [107]. Это приводит к окислительно-восстановительным процессам на поверхности волокна: $\text{MeK}^{n-} + e^- = \text{MeK}^{(n+1)-}$, где K^nMe - адсорбат, например, краситель, связанный с активным центром Me - ионом металла и образующий поверхностный комплекс MeK^{n-} ; n - окисленное состояние адсорбата, (n+1) - восстановленное состояние адсорбата [107].

В работах [107, 117-118] показано, что в процессе сорбции ионов металла и красителя могут образовываться комплексы донорно-акцепторного типа, в которых π-электроны красителей смещены на вакантные орбитали ионов металлов, особенно с d_p-гибридизацией, о чем свидетельствуют данные по гипсо- и гипохромному сдвигу. Участники реакции комплексообразования на поверхности могут быть различными: краситель (при наличии функциональных групп и π-электронов), волокно, комплексообразующее соединение. Процесс переноса электронов от лигандов на центр иона сопровождается переносом заряда. В результате этого происходит перераспределение электронной плотности, а в крайнем случае – изменяется степень окисления центрального иона на единицу, что влияет на сорбцию и на добавки окислительно-восстановительных реагентов [107].

Вся классическая теория физической адсорбции построена инертности адсорбента, т.е. сорбционные процессы происходят на уровне адсорбированных молекул. Но экспериментальные данные показывают участие и приповерхностного слоя твердого тела, и это подтверждается в процессах набухания текстильных материалов [119].

Существенную роль в адсорбции красителей может играть обмен электронами между нелокализованными зонными состояниями твердого тела (например, волокна) и локализованными состояниями адсорбированного вещества, хотя быстрый электронный обмен с зонами не всегда может быть необходим. В этом случае существенную роль играют связующие центры, в качестве которых могут выступать d-орбитали ионов металлов, кислотных или основных центров.

«Поверхностным центром» может служить группа атомов, прочно связанная с волокном, имеющая дефекты и являющаяся химически активной. Таким примером могут служить катионы металлов, сорбированные волокном. Предполагается механизм связывания адсорбата согласно ситуации, когда свободный электрон n из зоны проводимости или свободная «дырка» из валентной зоны захватывается поверхностной группой. Происходит ионизация адсорбированной молекулы. Другой механизм, хемосорбция, предполагает участие химической связи, и в этом случае отсутствует обмен электронами между адсорбатом и поверхностными центрами. В хемосорбции, в первую очередь, важны донорно-акцепторные связи [120], а d-элементы обладают высокой хемосорбционной активностью [121].

Таким образом, сорбционной активностью поверхности твердого тела можно управлять путем химического модифицирования поверхности и путем управления электронной поверхностью, т.е. изменять концентрацию носителей заряда. Второй путь с практической точки зрения является достаточно сложным с позиции изменения состояния активных центров [117].

Теории сорбции в процессах взаимодействия волокна с химическими реагентами технологических растворов

В настоящее время, как и раньше, единой универсальной модели, описывающей процессы взаимодействия химических реагентов – компонентов технологических растворов с волокном нет. Относительно недавно использовалась модель сорбции – теория мембранного равновесия Доннана, допускающая равновесное распределение подвижных ионов в двух растворах, разделенных проницаемой мембраной, т.е. волокном. Распределение Доннана помогает смоделировать ситуацию с точки зрения полиэлектролитов, в качестве которых выступают волокна. При помощи коэффициентов распределения Доннана для одновалентных λ и поливалентных λ^z электролитов можно рассчитать концентрацию подвижных ионов, зная их количество в красильном растворе: например, pH внутри волокна и в растворе есть величина разная и зависит от концентрации электролита во внешнем растворе и содержания неподвижных ионов внутри волокна.

Такой подход можно применить только для волокон, у которых в водной среде диссоциируют функциональные группы (например, белковые волокна – кератин, фиброин) или гидрофобные волокна, содержащие малые количества воды.

На сегодняшний день преимущество имеет теория Ленгмюра, которая рассматривает функциональные группы волокна как активные центры сорбции, способные образовывать физико-химические связи с красителями и другими компонентами технологической ванны [5, 122].

Главное отличие от физической адсорбции, где адсорбент инертен, заключается в том, при химической адсорбции происходит перенос электрона между адсорбированной молекулой и адсорбентом.

Ионы металлов, находящиеся на кристаллической поверхности волокна, могут выступать в роли локальных активных центров, в результате этого увеличивается число активных центров и возможно возрастание выбираемости красителя из красильного раствора [117].

Полимеры, к которым относятся и волокна, можно рассматривать не только как электролиты с диссоциированными функциональными группами, но и как полимеры с ионообменными свойствами, особенно это важно учитывать, если в растворе находятся ионы металлов. В этом случае возможно применение модели многокомпонентных ионообменных равновесий, которая применима к теории нелинейной динамики сорбции. Эта модель носит название теории образования поверхностных комплексов (ОПК), т.к. в ее постулатах принимается, что вблизи поверхности сорбента каждый компонент-ион локализуется в виде поверхностного комплекса на индивидуальном слое Штерна. В основе теории ОПК лежит относительно простая модель расположения ионов, локализованных на упорядоченных слоях Штерна, параллельных плоской поверхности сорбента [123].

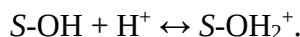
В более ранней модели Штерна предполагается, что часть противоионов расположена в упорядоченном слое вблизи поверхности сорбента, а остальные противоионы распределены в соседнем диффузионном слое. При этом учитывается, что гидратированные ионы имеют конечные размеры и находятся в тепловом движении.

Позже стали во внимание принимать не только электростатические, но и энергетические факторы, связанные с химическими взаимодействиями (сольватация ионов металлов, протонирование лигандов, адсорбция) и специфическим взаимодействием протонов и гидроксил-ионов.

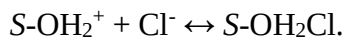
С учетом теории Ленгмюра сорбция протонов или иных ионов трактуется как локальное равновесие, устанавливающееся в результате соответствующих реакций. Специфические (для протонов и гидроксил-ионов) и неспецифические (для остальных ионов) взаимодействия приводят к образованию ионных пар на поверхности сорбента, к которым можно отнести и поверхностные комплексы.

При выводе соотношений теории ОПК рассматривается идеализированная плоская поверхность сорбента с активными сорбционными центрами, равномерно расположенных на ней. Кроме того, любой ионный обмен рассматривается как замена одного комплекса другим, новым, комплексом. Области рН, отвечающие преимущественной сорбции ионов разделены областью, отвечающей максимально возможному содержанию незаряженных групп на поверхности. В этой переходной области проходит совместная сорбция ионов, что приводит к заполнению поверхности одинаковым числом химических эквивалентов положительно и отрицательно заряженных противоионов.

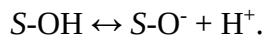
В кислой среде поверхность сорбента (S) с функциональными OH-группами может протонироваться согласно реакции:



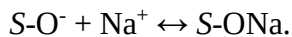
В соответствии с условием электронейтральности положительный заряд поверхности может быть нейтрализован отрицательным зарядом аниона, например, Cl^- ионами:



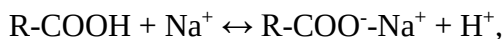
Таким образом может происходить сорбция кислот, а вот в щелочной среде OH-группы на поверхности могут диссоциироваться и отдавать протоны жидкой фазе:



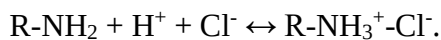
При этом отрицательные заряды на поверхности могут быть скомпенсированы катионами, например, Na^+ :



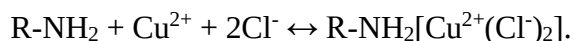
Равновесная сорбция на слабокислотных полимерах может представлять собой следующую химическую реакцию:



а на слабоосновных полимерах происходит следующее взаимодействие:



Сорбцию хлорид-ионов слабоосновными полимерами можно рассматривать как адсорбцию кислоты на свободных аминогруппах, и это связано со свойствами аминогрупп – оснований Льюиса. Аминогруппы способны к координационному связыванию кислот Льюиса, в качестве которых выступают металлы:



Существуют различные возможности координационного связывания металлов. На представленном рисунке 1.14 ниже схематически в рамках модели ОПК изображены слои Штерна для системы, содержащей два вида двухвалентных катионов металлов M_A^{2+} , M_B^{2+} и двухвалентные анионы X_A^{2-} , X_B^{2-} :

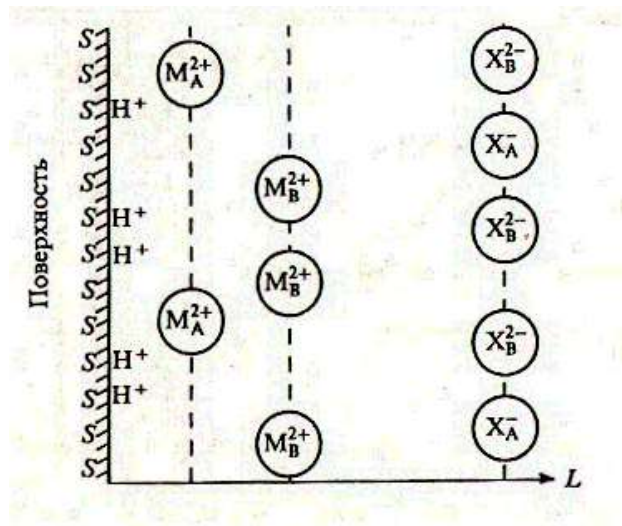


Рисунок 1.14 – Слои ионов вблизи поверхности слабоосновного полимера при сорбции солей металлов (L – расстояние от поверхности)

Влияние катионов металлов на электрохимические свойства волокнообразующих полимеров

Как говорилось ранее [107] целлюлозное и шерстяное волокна обладают гидрофильными свойствами за счет рыхлой пористой структуры из-за наличия аморфных зон. Внутренняя поверхность хлопкового волокна составляет около $100 \text{ м}^2/\text{г}$, а шерстяного – $200 \text{ м}^2/\text{г}$. Природные волокна в воде быстро набухают, и поры также увеличиваются, причем средний размер пор в диаметре колеблется в пределах $(30-40) \times 10^{-10} \text{ м}$, а пустоты и трещины в порах достигают $200-2000 \times 10^{-10} \text{ м}$.

Несмотря на градиент отношения площади внешней и внутренней поверхностей, на начальной стадии крашения определяющим фактором является внешняя поверхность волокон, на поверхности которой возникают электрические явления. Образование поверхностного заряда и электрического ξ -потенциала на целлюлозных и шерстяных волокнах связано с диссоциацией ионогенных групп $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ на поверхности волокна, в результате чего эта поверхность заряжается отрицательно (хлопковое волокно $-17 \dots -31 \text{ мВ}$, шерстяное волокно $-31 \dots -60 \text{ мВ}$). Таким образом для преодоления сил электростатического отталкивания одноименно заряженным молекулам красителя необходимо снизить, т. е. сжать двойной диффузионный слой, тем самым снижая ξ -потенциал. Введение солей металлов в качестве электролитов позволяет снизить энергию активации сорбции красителя [107].

Установлено, что выбор красителей целлюлозными волокнами зависит от содержания в красильной ванне солей, причем некоторые красители в отсутствие солей могут вообще не выбираться. Викторовым П. П. определен ряд сульфатов металлов, от наличия которых возрастает степень сорбции красителей: $\text{NH}_4 < \text{Na} < \text{K} < \text{Mg} < \text{Ni} < \text{Mn} < \text{Zn} < \text{Cd} < \text{Al}$. Из представленного ряда видно, что действие соли усиливается с возрастанием валентности катионов. Помимо сни-

жения отрицательного заряда волокна (сжатия двойного диффузионного слоя) для максимального приближения к волокну анионам красителя и проникновения вглубь пор волокна, переизбыток катионов металлов может вызвать по такому же механизму и агрегацию красителя. На расстоянии действия межмолекулярных сил сцепления в присутствии катионов анион красителя склонен к ассоциации прямо пропорционально концентрации соли металла, что приводит к образованию малорастворимых осадков и лаков красителя. Аналогичное действие оказывают ионы многовалентных металлов, создающееся в результате повышения электростатических сил притяжения. Катионы могут вызывать разрушение структуры воды и облегчать агрегацию красителей: по мере увеличения радиуса иона повышается и деструкция воды. Такие условия влияют на изменение, чаще в сторону повышения, субстантивности красителя в присутствии солей, из-за чего понижается скорость выбора красителя волокном [4, 124, 107].

Влияние ионов металлов на структуру растворов

В работах [117, 107] отмечается, что структура воды представляет собой трехмерную сетку, в которой водородными связями образованы 5-, 6- и 7-членные циклы с самодиффузией молекул воды внутри самих циклов. Наличие различных ионов и молекул перераспределяет электронную плотность и водородные связи в молекулах воды. Вокруг катионов образуется первичная гидратная оболочка, затем менее выраженная – вторичная. Разные ионы действуют по-разному: одни разрушают структуру воды, другие – стабилизируют. С активными сорбционными центрами поверхности волокон молекулы воды взаимодействуют с координационно ненасыщенными атомами и дефектами решетки по донорно-акцепторному механизму, с обменными катионами и образуют водородные связи с кислородсодержащими функциональными группами.

1.3.2. Металлы – участники комплексообразования в процессах модифицирования и отделки текстильных материалов

Минеральные соли, вводимые в полимер, определяются, в первую очередь, природой катиона соли, от способности которого зависит возможность взаимодействия с функциональными группами полимера, в результате чего происходит модифицирующий эффект.

В целом можно рассмотреть химические элементы в процессе комплексообразования в зависимости от их расположения в Периодической системе Д.И.Менделеева.

1. s-элементы не являются типичными комплексообразователями (кроме бериллия и частично магния). Имеются комплексные ионы бериллия: $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, и внутрикомплексные соединения с кислородсодержащими лигандами. Известно, что способность

к комплексообразованию резко уменьшается по ряду $\text{Be(II)} > \text{Mg(II)} > \text{Ca(II)} > \text{Sr(II)} > \text{Ba(II)} > \text{Ra(II)}$.

2. р-элементы могут быть типичными комплексообразователями и/или лигандами в зависимости от положения в Периодической системе. Галогены чаще выступают в роли лигандов, причем в анионгалогенатах йод и бром выполняют функции комплексообразователей.
3. d-элементы являются типичными комплексообразователями. Известны почти все типы комплексных соединений, они образуют прочные комплексы с анионными лигандами и нейтральными, например, с молекулами CO , NH_3 , H_2O , NO , ненасыщенными углеводородами и т.д. [125-126].
4. f-элементы Периодической системы образуют различные комплексные соединения, в первую очередь, с кислородсодержащими лигандами, но по сравнению с d-элементами, лантаноиды (4f-элементы), как предполагается в работах [127-128] образуют сравнительно небольшое число комплексов. Это связано с тем, что помимо значительных размеров ионов 4f-элементов, внутренние f-орбитали неспособны к гибридизации, которая могла бы привести к появлению прочных ковалентных связей. В комплексах с участием 4f-элементов связи с лигандом носят, в основном, ионный характер. Actиноиды (5f-элементы) более склонны к образованию комплексов из-за участия 5f-орбиталей в гибридизации с образованием ковалентных связей с лигандами. Переход электронов с одной атомной 5f-, 6d-, 7s- и 7p орбитали на другую (сравнимых между собой по энергии) не требует существенной затраты энергии, и это усложняет определение участия конкретной орбитали в образовании связей в комплексах, а также определить характер связи (ионная или ковалентная).

Катионы металлов взаимодействуют с атомами кислорода или азота функциональных групп полимера путем образования донорно-акцепторных связей различной полярности. Чем меньше заряд катиона ($1+$) и чем больше его размер, тем слабее его способность к акцептированию электронов и тем полярнее связь, что обеспечивает ее разрушение водой, снижая водостойкость материала. Катионы небольшого размера с зарядом $2+$ и $3+$ сильно акцептируют электроны, полярность связи снижается, соединение приобретает водостойкость. При этом катионы способны устанавливать две и более связи с функциональными группами соседних макромолекул, «сшивая» их, что приводит к упрочнению материала за счет его структурирования. Катионы, обладающие слишком большим зарядом ($3+$ и особенно $4+$), способствуют гидролизу соли, приводящего к наполнению полимера его продуктами – основными солями и нерастворимыми осадками гидроксидов металлов, что обычно нежелательно [129-130].

В целом, все металлосодержащие соли по степени влияния на полимер можно разделить следующим образом:

1. соли, не структурирующие полимер, катионы которых (Na^+ , K^+ , NH^+), плохо диффундируют в толщу полимера (межпачечная инклюзия), при этом модифицирующий эффект может проявляться в пластификации полимера;
2. соли, не структурирующие полимер, катионы которых (Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+}) хорошо диффундируют в толщу полимера (внутрипачечная инклюзия), при этом модифицирующий эффект проявляется в пластификации полимера;
3. соли, структурирующие полимер, катионы которых (Al^{3+} , Cr^{3+} , Cd^{2+}) сшивают макромолекулы, вызывая упрочнение и, возможно, пластификацию полимера;
4. соли, структурирующие полимер, катионы которых (Sn^{4+} , Ti^{4+} , ZrO^{2+}) сшивают макромолекулы, но, в основном, переходят в нерастворимые продукты гидролиза, наполняющие полимер и вызывающие его ослабление.

Чтобы избежать деструктивных процессов в полимере анион соли не должен быть сильным окислителем и сильным донором электронных пар, не должен образовывать прочный комплекс с катионом металла в выбранном растворителе, и таким требованиям лучше всего соответствуют хлориды металлов.

Модификация волокнообразующих полимеров солями металлов сопровождается появлением новых свойств – бактерицидных, фунгицидных и др., за счет образования химических связей с красителями возможна активация процессов крашения [107, 123, 130-131].

Авторы работы [132] считают, что модифицирование свойств полимерных материалов можно осуществить комбинированной обработкой солями металлов и низкомолекулярными органическими соединениями, т.к. такие процессы происходят за счет образования донорно-акцепторных связей и не требуют высоких энергий активации. В результате полимер получает новые свойства. В работе предполагается, что соли металлов могут взаимодействовать с высоко- и низкомолекулярными соединениями. Образующиеся при этом новые материалы являются сложными тройными соединениями: полимер – катион металла – молекула органического вещества, представляющими собой разновидность комплексных (координационных) соединений металлов, содержащих несопоставимые по размерам высоко- и низкомолекулярные лиганды. Это придает таким соединениям характерные особенности как в процессе их образования, так и в проявляемых ими свойствах. Различные по природе и крупные по размерам высокомолекулярные лиганды, находятся в трансположении по отношению к комплексообразователю – катиону металла и создают ему стерические препятствия [107, 131, 133].

В работах [4, 107, 108, 117] показано, что ионы металлов играют существенную роль в отделочных процессах, например, в пероксидном белении хлопчатобумажных тканей. Различные металлы, содержащиеся на волокне, либо стабилизируют состояние пероксида водорода (Ca^{2+} и Mg^{2+}), либо являются катализаторами его разложения. В зависимости от природы и со-

держания ионов металлов и температуры каталитическая активность увеличивается в ряду d-металлов: $\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ (pH=2-5). В щелочной среде, напротив, ионы Mn^{2+} обладают бóльшей каталитической способностью по сравнению с ионами железа и меди. Следует отметить, что наличие металлов (меди и железа) на волокне может снизить прочностные характеристики ткани. Удаление металлов с текстильного материала осуществляется в процессе кислования.

Природой закладывается наличие ионов щелочноземельных и переходных металлов в хлопковом волокне. Содержание этих металлов зависит от географии, климата, агротехнических условий, сорта и года урожая. Доминирующим металлом является калий (2-6,5 г/мг), затем идут магний и кальций (0,4-1,2 г/мг), натрий (0,1-0,3 г/мг), железо (0,02-0,09 г/мг) и цинк, марганец и медь (0,001-0,01 г/мг) и, наконец, свинец и кадмий (до 0,001 г/мг). Отмечено, что [107, 117, 134].

Весьма многообразное содержание ионов металлов в белковых живых организмах, поскольку для здорового развития нужны даже такие металлы, которые считаются токсичными, например, олово. К группе необходимых металлов, в том числе из состава витаминов, можно отнести ионы Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Mo^{6+} , Cr^{3+} , Co^{2+} [107, 135].

Кроме того, металлы могут оказаться на волокне в процессе обработки ткани за счет их сорбции из технологической воды, попадания металлической пыли от оборудования (прядильная машина, ткацкий станок и т. д.) [136].

Хелатный эффект в полимерах

Хелатные комплексы более устойчивы, чем их нехелатные аналоги, что является следствием выигрыша свободной энергии Гиббса (ΔG) при переходе от комплекса ML_n с двумя монодентатными лигандами (ΔG_m) к комплексу с одним бидентатным лигандом содержащим те же реакционные группы [137]:

$$\Delta G = -RT \ln K = \Delta H - T\Delta S$$

Как правило, максимальный вклад в этот эффект вносит изменение энтропии системы (ΔS), т.к. энтальпийная составляющая свободной энергии (ΔH) в большей степени зависит от природы переходного металла.

Если в макролиганде имеется три и более реакционных центров, то при их соответствующем расположении возникает возможность образования комплексов с двумя, тремя и более циклов, в которых одна из реагирующих групп входит в состав нескольких хелатных циклов, т.е. получают полихелатные комплексы, содержащие полициклические лиганды.

Полихелатный эффект также связан с уменьшением свободной энергии системы, при присоединении полихелатного лиганда по сравнению со связыванием ML_n с соответствующим числом монодентатных реагентов:

$$\delta\Delta G_{pchel} = \Delta G_{pchel} - \Delta G_m$$

Такой подход может быть положен в основу анализа хелатообразования с макромолекулярными хелатирующими агентами (МХА), но процесса комплексообразования с участием МХА несоизмеримо сложен и обусловлен рядом факторов: завершенность/незавершенность реакции, изменение природы функциональных групп в ходе реакций, гетерогенность системы, образование смеси продуктов реакции, стерические осложнения, условия проведения реакции синтеза, пространственное расположение хелатных узлов, природа атома металла, электростатическое взаимодействие ML_n и лиганда, ориентация орбиталей реагирующих атомов и т.д.

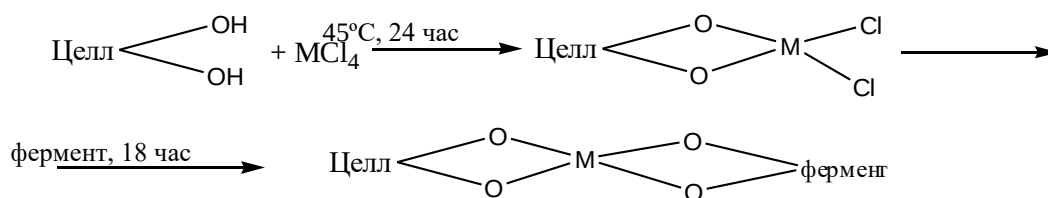
Для полимерных лигандов выполняется «правило циклов» Чугаева: наиболее стабильными являются пяти- и шестичленные циклы, поэтому можно синтезировать полимерные носители с типичными хелатирующими узлами на основе диокса-, диаза-, дитиа-, оксаза-, фосфаза- и других групп.

Следует отметить, что металлы как комплексообразователи имеют большое значение в процессах «прививки» или иммобилизационного хелатирования полимеров, в результате чего высокомолекулярные соединения приобретают новые физико-химические свойства. При иммобилизации ML_n полимерными хелатами чаще происходит бидентатное связывание, реже встречается тетрадентаное связывание, которое наблюдается в случае фталоциананов, порфиринов, закрепленных на полимерной подложке.

Закрепление ML_n на полимерных хелатах приводит к образованию очень прочных комплексов. Например, при восстановлении переходного металла, предшествующем формированию катализатора, не происходит расщепления хелатного узла.

Реакции закрепления ML_n на полимерных носителях во многом сходны с процессами иммобилизации природных соединений (белков, пептидов, аминокислот, поли и моносахаридов, нуклеиновых кислот и оснований, нуклеозидов, коферментов, витаминов, алкалоидов, антибиотиков, стероидов, гормонов и пр.). Используют те же методологические приемы для связывания ML_n : иммобилизацию за счет образования ионной или ковалентной связи, сшивание через бифункциональные реагенты, адсорбционные взаимодействия, включение в гель либо микрокапсулирование, что получило весьма широкое применение в области нанотехнологий. Идея иммобилизации заимствована из ферментативного катализа и получила развивающийся большими темпами модернистский толчок в химии высокомолекулярных соединений.

На примере целлюлозы можно показать ковалентное связывание ферментов через соль металла:



По такому же пути иммобилизованы клетки бактерий *Bacillus subtilis* *Escherichia coli*, связываются α -амилаза и глюкоамилаза на поли(акролоил-4-аминосалициловой кислоте) и т.п. в целом, можно сказать, что ионы металлов в иммобилизации подобного рода может выполнять роль центрального связующего атома. Это позволяет получить полфункциональные полимер-полимерные композиции (включая водорастворимые) с биологическими макролигандами.

Комплексообразование с полимерами

Модификация природных полимеров с целью повышения их хелатирующих свойств, в основном, не затрагивают основы полимерного носителя. Полимеры-хеланты можно рассматривать как хелатирующие макролиганды (ХМЛ), в качестве которых выступают природные полимеры: целлюлоза, крахмал, хитин и хитозан, альгиновые кислоты, пектины, белки и полипептиды и пр. [138]

1. Целлюлоза и ее производные – ХМЛ

Целлюлоза как макролиганд обладает относительно невысокими комплексообразующими (хелатирующими) свойствами для связывания металлов, но ее производные являются эффективными комплексообразователями: крахмал, декстраны, циклодекстрины, хитин и т.п., а также различные модификации полисахаров [107, 138].

Перспективные сорбенты ионов металлов из водных растворов солей – структурные аналоги целлюлозы: натрий-карбоксиметилцеллюлоза, триацетатцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза, этилцеллюлоза [139]. Карбоксилированная целлюлоза рассасывается в живом организме, то соответственно, интересна сорбция ею антисептических ионов металлов: Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} [107].

Т.к. при модификации целлюлозы, не изменяется ее общая надмолекулярная структура, то в результате можно получить разнообразные эффективные ХМЛ как показано на рисунке 1.15. получаемые ХМЛ на базе целлюлозы отличаются улучшенными физико-химическими характеристиками: повышенная гидрофильность, более развитая поверхность, повышенная термическая устойчивость (до 373-413 К) и т.д. Но сама целлюлоза обладает сравнительно невысокими хелатирующими свойствами.

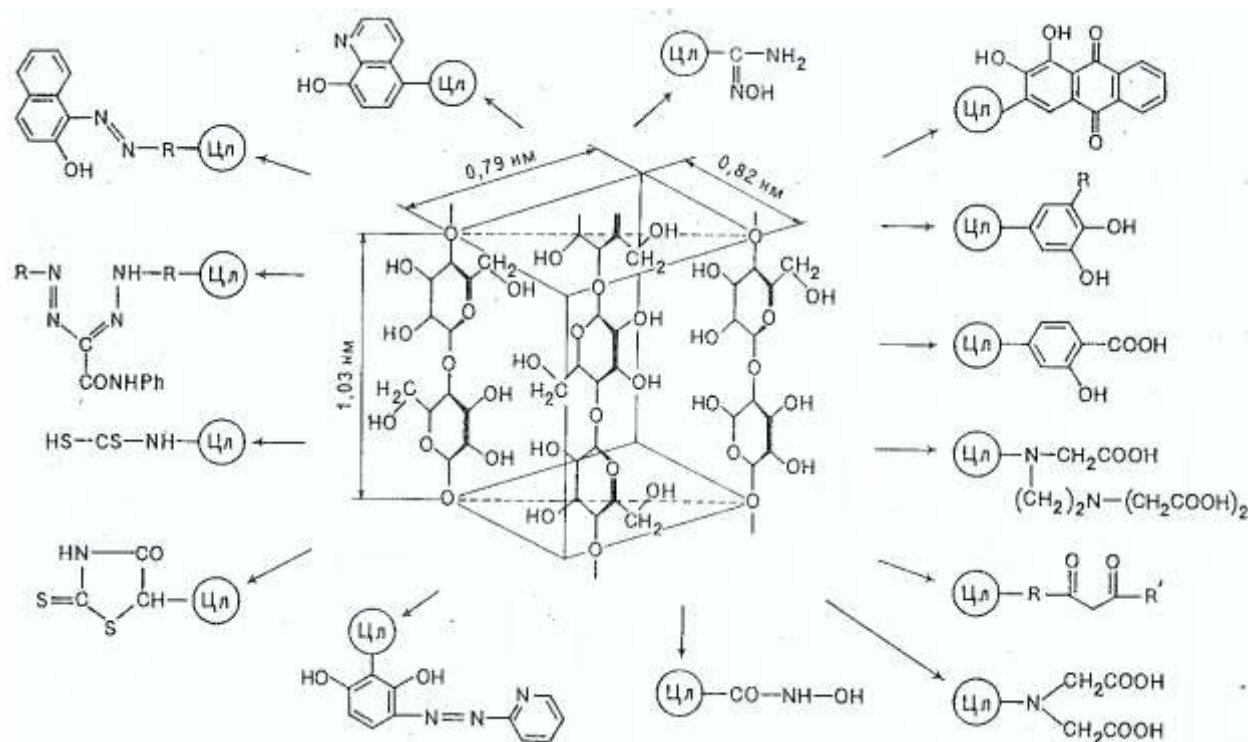


Рисунок 1.15 – Варианты получения производных целлюлозы

Модифицирование целлюлозы различными полиаминами приводит к получению высокоэффективных сорбентов переходных металлов. Введение гидроксамовых группировок в целлюлозу позволяет получить селективный макролиганд, связывающий катионы Fe^{3+} до 3,16 ммоль/г и Cu^{2+} до 1,16 ммоль/г, при этом по отношению к ионам Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} этот полимер инертен. Образующиеся металлохелаты выпадают в осадок, что позволяет судить о межмолекулярном сшивании полимерных цепей целлюлозы катионами металлов. Ряд устойчивости комплексов целлюлозы с d-металлами $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ соответствует ряду Ирвинга-Уильямса. Термодинамические характеристики процессов хелатообразования свидетельствуют о приоритете энтропийного параметра.

2. Белки и полипептиды – ХМЛ

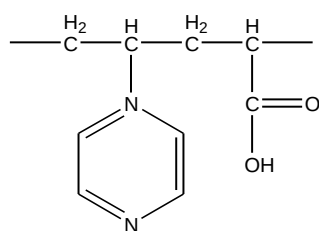
Белки и полипептиды, состоят из остатков аминокислот, связанных между собой пептидной связью. Синтетические полипептиды отличаются от белков более простым составом и строением и меньшей молекулярной массой.

С точки зрения хелатирующей способности белки и полипептиды в зависимости от наличия в них разных уровней структурной морфологической организации (первичной, вторичной, третичной и четвертичной). Сложная конформация, разнообразие как внутримолекулярных, так и межмолекулярных связей позволяет рассматривать большой массив вариаций комплексообразования этих макромолекул с металлами.

Полиамфолит содержит два потенциальных координационных центра, чья доля участия в образовании комплексов будет определяться структурой и составом сополимеров, степенью

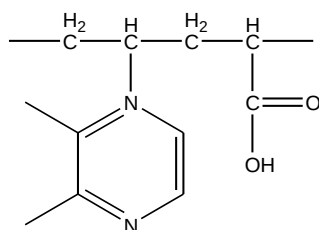
ионизации кислотных и основных групп. Координация металла осуществляется по N₃-атому имидазольного цикла и по группе C=O акрилатного фрагмента [107, 136, 140]. Ниже представлены лиганды и координационные числа (к. ч.) ионов металлов:

1-винилимдазол-акриловая кислота (ВИМ-АК)



ион металла
 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}
 Zn^{2+}

координационное число
 4
 3



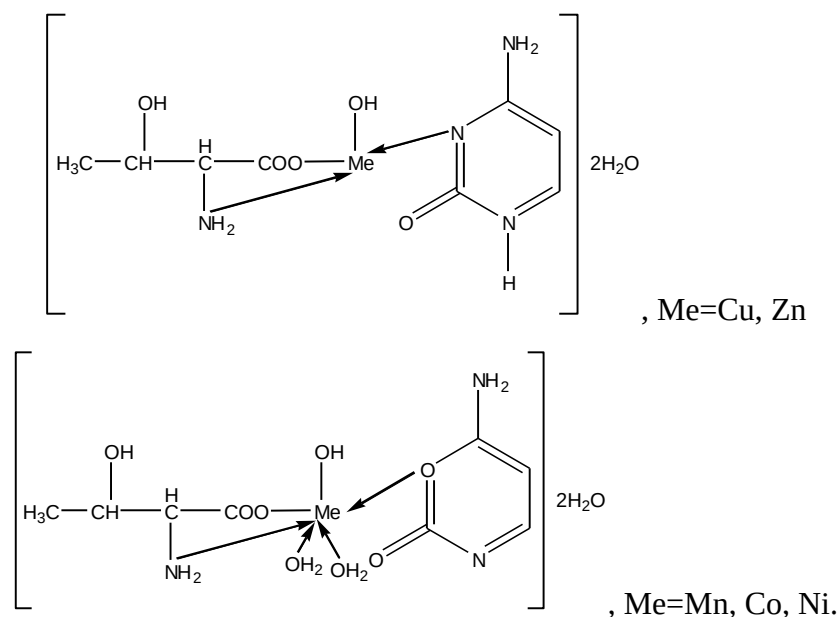
ион металла
 Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}
 Ni^{2+}
 Zn^{2+}

координационное число
 1
 2
 3

Пространственные изменения в структуре аминокислот при взаимодействии с металлами различны и зависят от pH среды: при pH 5 в случае меди(II) с поли-L-гистидином образуется плоскоквадратный комплекс с участием трёх имидазольных групп гистидина и одного пептидного азота основной цепи. При pH 14 этот комплекс принимает искажённую плоскоквадратную структуру, в образовании которой участвуют 4 соседние пептидных азота и одна имидазольная группа в апикальном положении [138, 107].

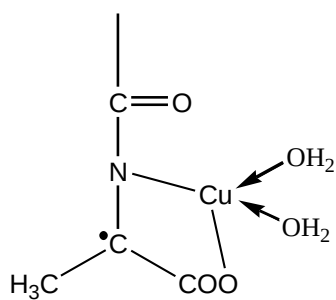
Ацидоаминный комплекс меди с кератином CuYAX (Y^- - аминокарбоксильная группировка белка, A – амин, X^- – однозарядный лиганд) образуется за счёт обменной реакции, протекающей в зоне контакта с полипептидными цепями коллагена. Центральный атом металла в кератине более прочно связывается, чем в коллагене, но для этого необходимо предварительно частично деструктурировать кератин волоса, поскольку сам по себе инертен к аминным комплексам меди в растворе. При непосредственном контактировании комплекса с коллагеном происходит обменная реакция: $\text{CuYAX} + \text{HY}^- \leftrightarrow \text{CuY}^1\text{AX} + \text{HY}$, где HY^1 - аминокарбоксильная группировка кератина [141-142, 107].

Как показано в работах [143, 136, 107] ион металла может выполнять роль мостика между анионом аминокислоты и нуклеофосфатом. На примере взаимодействия ионов металлов с цитозином и треонином представлена схема координации:



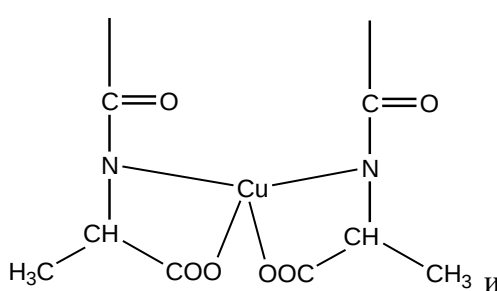
Изучение взаимодействия ионов Al^{3+} с остатками аспарагиновой и глутаминовой кислот, показало наличие ковалентных и нековалентных взаимодействий с карбоксильными группами. Сравнение с другим катионом металла - Mn^{2+} показало, что связи ионов алюминия более прочные с лигандами, чем у $\text{Mn}(\text{II})$, а введение аспарагиновой и глутаминовой кислот с двухметильными группами ведет к упрочнению связей, хотя влияние второй группы меньше, чем первой [144, 107].

Благодаря наличию COOH -группы полиаминокислоты ведут себя подобно поликарбоновым кислотам, но в случае белков и полипептидов имеется еще второй связывающий центр – NH_2 -группа, который участвует в координации при определенных условиях. К этим условиям в первую очередь необходимо отнести pH среды, как показано на примере системы $\text{Cu}(\text{II})$ – поли-N-метакроил-L-аланин:



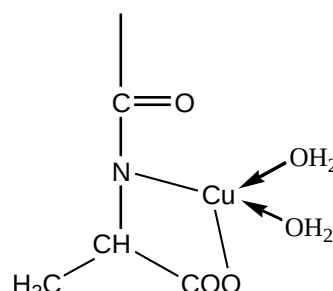
pH=6-9

обладает оптической активностью



pH=10,5

не обладают оптической активностью



Детальное исследование металлохелатов на основе различных модификаций полиаминокислот, в структуру которых входят ионы переходных металлов позволило сделать главный вывод: образуются два типа соединений в которых ион металла связан только с карбоксильной группой или с карбоксильной и аминогруппами.

При изучении бисхелатов металлов с полиаминокислотами рассматриваются возможности такого построения комплекса, который может быть внутри или межмолекулярным хелатом. Исследования показали, что комплексы образуются с участием двух хелатирующих фрагментов одной полимерной цепи. Помимо механизма связывания ионов металлов полиаминокислотами поставлен вопрос и о переходе спираль-клубок в системах металлохелатов. Переход из одного конформационного состояния в другое может зависеть от pH раствора, соотношения металла и макролиганда. Кроме того, природа металла также оказывает существенное воздействие: так введение ионов Cu^{2+} в систему поли-D-лизина способствует конформационному переходу, в то же время катионы Zn^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} не оказывали существенного влияния.

Взаимодействие низкомолекулярных металлохелатов с полиаминокислотами приводит к образованию сложных пространственных комплексов за счет координации атома металла с COOH -группами двух α -спиральных сегментов полиаминокислоты.

Участие в системе природного белка кератин – металл редокс-системы может инициировать образование комплекса, как показано на примере использования катионов Cu (II) и H_2O_2 , поскольку медный комплекс кератина появляется в катализе при образовании гидроксирадикалов вследствие действия супергидроксирадикалов пероксида водорода, которые служат в качестве посредников [145]. Ниже предложен реакция по механизму реакции Хабера-Вайса, катализируемой металлом:



Химизм образования комплексов металлов с волокнообразующими полимерами

Волокнообразующие полимеры в процессах любых технологических процессах, где участвуют химические реагенты, способные взаимодействовать с волокном с образованием физико-химических связей, можно рассматривать как носителей сорбционных центров, в качестве которых выступают активные функциональные группы.

При сорбции могут образовываться поверхностные комплексы донорно-акцепторного типа [117]. В этих комплексах π -электроны красителей смещены на вакантные орбитали ионов металлов, особенно с $d\pi$ -гибридизацией [118], о чем свидетельствуют данные по гипсо- и гипохромному сдвигу спектров поглощения. Реакции комплексообразования, хелатообразования, на поверхности волокна могут быть различными: между красителем и волокном.

Механизм фиксации катионов металлов волокном можно разделить на три этапа [146]:

- 1) адсорбция катионов из раствора отрицательно заряженными участками поверхности волокна [136];
- 2) диффузия адсорбированных катионов внутрь волокна [136];
- 3) установление донорно-акцепторных связей между катионами и электроотрицательными атомами кислорода макромолекул полимера [136].

Сорбционные и модифицирующие процессы в целлюлозосодержащих материалах в присутствии катионов металлов

В работах [138, 107, 136] указано, что для повышения хелатирующих свойств целлюлозы можно провести модифицирование различными функциональными группами, что приводит к получению высокоэффективных сорбентов для различных металлов. Например, прививка гидроксамовых группировок к целлюлозе создает селективный сорбент по отношению к ионам Fe^{3+} и Cu^{2+} .

Телегиным Ф. Ю. [147] изучен процесс равновесной адсорбции ионов Ni^{2+} из водных растворов изопропилового спирта ионообменными полимерами на основе модификаций натрийкарбоксиметилцеллюлозы различных степеней замещения ОН-групп [107, 136].

Поскольку карбоксилированная целлюлоза рассасывается в живом организме, то в работах [148, 107] показано ее использование в качестве транспорта сорбированных ею антисептических ионов металлов: Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} .

В работах [149, 107, 136] отмечено, что в ряду $\text{Zn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ag}^+$ происходит возрастание сродства ионов металлов к целлюлозосодержащим ионообменникам, т.е. с увеличением радиуса ионов металлов и уменьшением плотности зарядов, при этом наилучшим образом процесс сорбции проходит при $\text{pH}=5$.

В результате взаимодействия целлюлозы с CuCl_2 получен трехкомпонентный твердый раствор сольватокompлекс переменного состава целлюлоза – хлорид меди (II) – вода [150, 107, 136].

Сорбционные и модифицирующие процессы в белковых материалах в присутствии катионов металлов

Простой моделью белков и нуклеиновых кислот на основе винилимидазолов может выступить полиамфолит, который содержит два потенциальных координационных центра: $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$ группы, влияющие на степень участия в образовании комплексов в зависимости от структуры и состава сополимеров, степени ионизации кислотных и основных групп [140, 107].

Автором работы [151, 107] рассмотрены различные пространственные изменения в структуре аминокислот при взаимодействии с металлами, в зависимости от pH среды. Так, медь(II) с поли-L-гистидином при $\text{pH}=5$ образует плоскоквадратный комплекс, но при $\text{pH}=14$ он переходит в другой комплекс с искажённой плоскоквадратной структурой [138]. Там же указыва-

ется, что в координации с металлом участвуют две основные функциональные группы аминокислот (поли-L-глицин, аланин, гистидин, арганин, лизин, орнитин, глутаминовая кислота, диаминомасляная кислота и др): -COOH и -NH₂ группы [107, 136].

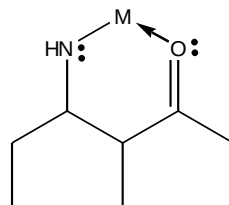
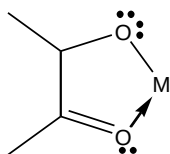
Предполагается, что цинк с цистеином представляет собой тип [Zn(HL)₂], (HL⁻ однозарядный анион исходной двухосновной тиаминокислоты) по электронному и геометрическому строению комплексного соединения [142, 107, 136].

1.3.3. Комплексообразование металлов с красителями

Красители по отношению к металлам можно рассматривать в качестве комплексонов, поскольку они выступают как лиганды, и в соответствии с дентатностью и природой металла можно получить комплексы различного строения и устойчивости, а также варьировать цвет красителя. Известно, что введение металла в молекулу красителя изменяет его цвет не только в узком диапазоне интенсивности поглощения и длин волн, но и вполне резко, на чем базируются основные свойства индикаторов – красителей, меняющих цвет в зависимости от условий: pH среды, наличия конкретного металла, температуры и т.д.

В крашении текстильных материалов металлы вводят исторически очень давно – природные красители, не имеющие сродства к волокну, требовали дополнительного закрепления окраски, и с этой задачей справлялись именно соли металлов – так называемые протравы. Введение красителя сопровождается двумя параллельными процессами: увеличение размеров молекулы красителя за счет образования объемного комплекса, который стерически уже не мог десорбироваться; второй процесс связан с тем, что волокно, например, кератин шерсти, также может выступать в качестве полиэлектролита или дополнительного лиганда, связывая комплекс красителя с металлом. Процесс протравливания широко применяется не только в случае природных красителей, но и при крашении синтетическими красителями, например, представителями из группы кислотных красителей – хромовыми, с которыми соли хрома образуют комплексы типа ML и ML₂. Такого же типа комплексы получают и применяют в колорировании волокон белковой природы и в других синтетических красителях из той же группы – кислотные металлосодержащие красители, в чью структуру металл вводится в процессе синтеза.

Поглощение света органическими красителями зависит от перехода в возбужденное состояние электронов, участвующих в процессах смещения в системах сопряженных связей, и всякое изменение в молекуле, где участвуют эти электроны, отражается на окраске красителя. В молекуле красителя атом металла входит в устойчивый пяти- или шестичленный циклы:

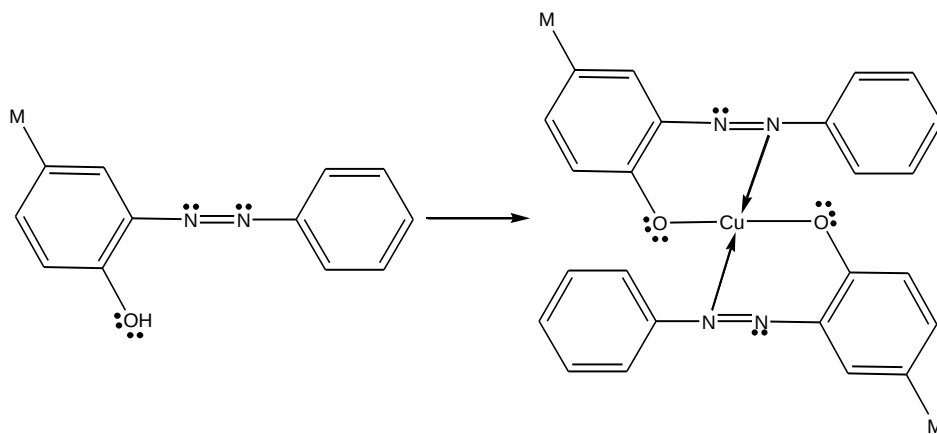


С атомом кислорода ОН-группы или с атомом азота NH_2 -группы атом металла связывается с замещением атома водорода; электронное состояние атомов кислорода и азота при этом существенно не изменяются, т.к. принадлежащие им пары свободных электронов остаются свободными. В случае атома кислорода карбонильной группы его электронное состояние существенно изменяется, поскольку одна из принадлежащих ему неподеленных пар расходуется на связь с атомом металла. Атом металла при этом включается в сопряженную систему, оказывая на нее влияние как своей электронной оболочкой, так и зарядом ядра.

Изменения в электронном состоянии органической молекулы при комплексообразовании влияют на характер электронных переходов в молекуле, а, следовательно, и на поглощение света. Чаще всего в качестве комплексообразователей в химии красителей чаще используют такие металлы как хром, медь, никель, кобальт, железо и алюминий.

Комплексообразование различают двух типов:

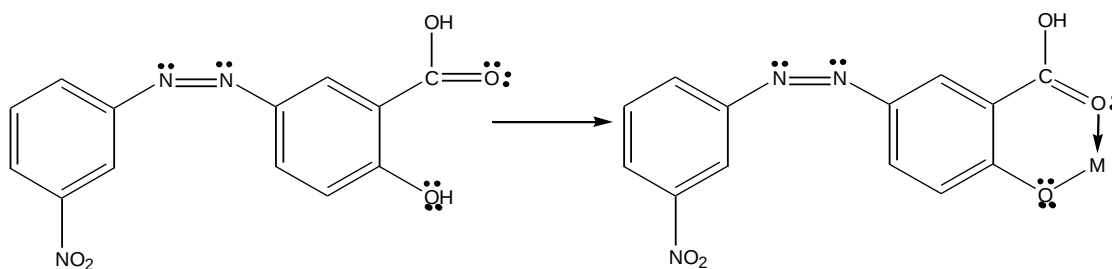
1. С углублением цвета. Если атом, предоставляющий неподеленную пару электронов для образования связи с атомом металла, входит в главную систему сопряженных двойных связей органического соединения, ответственно за поглощение света в длинноволновой области видимой части спектра излучения, то комплексообразование сопровождается углублением цвета, например, от желтого к красному, от оранжево-красного до зеленого и т.д. в зависимости от природы металла. В целом, наблюдается гипсохромный сдвиг спектра поглощения комплекса красителя с металлом по сравнению с исходной формой органической молекулы; интенсивность поглощения повышается, полоса поглощения расширяется.



2. Без углубления цвета. Если образование внутрикомплексного соединения существенно не происходит изменения электронной оболочки атомов, входящих в систему сопряженных

связей, т.е. не участвуют неподеленные пары электронов, то комплексобразование практически не отражается на цвета полученного красителя [136].

Так, например, это в большей степени относится к красителям, имеющих в своей структуре салициловый остаток. Такое явление объясняется тем, что COOH -группа, находящаяся в *мета*-положении к азогруппе и не сопряжена с ней, из-за чего неподеленные пары электроны кислорода, за счет которых возникает координационная связь с атомом металла, не участвуют в процессах смещения в главной сопряженной системе. Электронная оболочка кислорода COOH -группы, входящего в эту систему, существенно не изменяется при замещении связанного с ним атома водорода металлом.



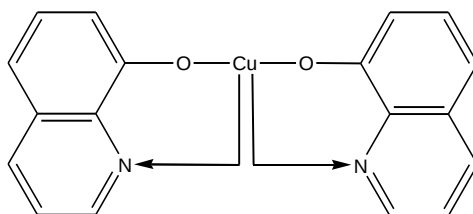
Таким образом в химии красителей существует 7-е положение цветности [152], которое гласит: «комплексобразование органических соединений с металлами создает возможность дополнительных электронных переходов: переноса заряда с высшей МО органического (лиганда) на свободную АО металла (переход $\text{PZ}^{\text{M}}_{\text{л0}}$, перехода d -электрона металла на низшую свободную π^* -МО лиганда ($d \rightarrow \pi$ -переход) и перехода d -электрона с одной d -орбитали на другую, если под влиянием лиганда происходит изменение или расщепление уровней энергии d -орбиталей металла ($d \rightarrow d$ -переход). При этом, если при образовании внутрикомплексного соединения с металлом координационная связь возникает за счет неподеленной пары электронов атома, который входит в сопряженную систему лиганда, ответственную за поглощение света в видимой части спектра, комплексобразование приводит к углублению цвета».

Показано, что природа ПАВ и органического растворителя оказывает влияние на скорость образования комплексов и интенсивность окраски красителей. Т.к. ионы металлов платиновой группы достаточно устойчивы в растворе, то взаимодействие их с органическими красителями протекает медленно. Самыми интересными являются аква- и ацидокомплексы металлов платиновой группы [153-155, 107, 136].

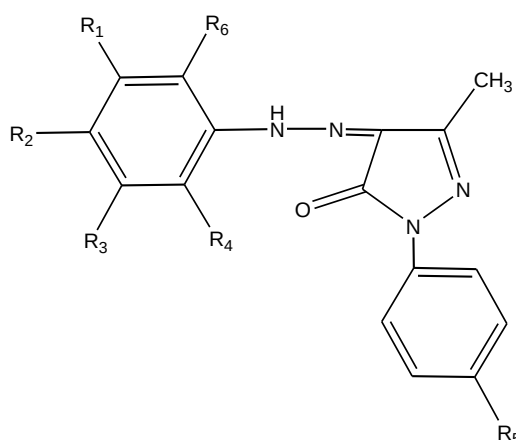
Следует отметить, что введение металла в молекулу красителя не только способствует закреплению окраски, но и повышению светостойкости. Окрашенные текстильные материалы, а точнее, краситель, находящийся на волокне склонен к выцветанию. Наличие металла в структуре молекулы красителя позволяет снизить процесс выцветания, к которому склонно большинство органических окрашенных соединений. Это связано с тем, что при поглощении света в молекуле красителя происходит возбуждение электронов атомов, входящих в хромофорную си-

стему, в основном, это атомы кислорода с подвижными атомами водорода. Получаемая энергия может расходоваться по различным путям (например, излучательный переход, возвращающий краситель в исходное состояние, так называемый процесс фосфоресценции, излучение тепла), и в основном получаемая энергия расходуется на разрыв/образование связей внутри молекулы, что приводит к ее частичному или полному разрушению. Замещение атомов водорода на атомы металла снижает выделение деструктирующей энергии, т.к. атомы, большей частью, d- металлов, являются «тушителями» возбужденного состояния электронов хромофорной системы [176-161].

Кроме того, известны биоцидные свойства металлов, предупреждающие рост микроорганизмов, грибов и бактерий на текстильных материалах. Металлы располагаются в ряду следующим образом: $\text{Hg} > \text{Ag} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn}$ [4]. Традиционно применяют медьсодержащие органические комплексы, примером которого может служить препарат 8-оксихинолят меди:



Это представляет интерес как с точки зрения создания медицинского текстиля с позиции заключительной отделки для придания специальных свойств текстильных материалов. Также необходимо учитывать особенности хранения не только текстильных изделий, но препаратов, содержащих красители, например, печатные краски. Такой подход решает проблему приготовления загусток и печатных красок впрок и предупредить выброс «лишней» краски в сточные воды – непригодную для печати вследствие разжижения и роста плесневых грибов. Как предлагается автором работы [162], металл вводится в структуру азокрасителя на стадии синтеза. Показано, что с красителем на основе пиразолона-5 происходит образование комплексов типа ML и ML_2 в кислой и щелочной средах. Происходит либо кристаллогидратов и комплексных солей красителя, как например $\text{Cu}(\text{HL}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{HL})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuLCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiLCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeLCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и т.п.



Установлен ряд устойчивости комплексов с d-металлами $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ (соответствующий ряду Ирвинга-Уильямса), из которого видна безусловная фунгицидная активность катионов меди, позволяющая предупредить рост штаммов плесневых грибов.

1.3.4. Применение металлосодержащих соединений в процессах крашения текстильных материалов

Ионы металлов играют значительную роль в процессах крашения, поскольку могут образовывать сорбционные активные центры красителей на волокне, образовывать комплексы различной структуры и прочности как с молекулами красителей, так и с волокном; они влияют на электрохимические свойства волокон, жесткость и структуру воды. Все это обуславливает изменение прочностных и колористических характеристик окраски в процессах крашения [163].

Природные красители

Использование металлосодержащих соединений в процессах крашения первоначально в случае исторически первых красителей – природных, не имеющих сродства к волокну. В качестве закрепителей окраски используются растворы так называемых протрав, в основном неорганические соли сложного строения – комплексные соли различных металлов Al^{+3} , Fe^{+3} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Cr^{+3} , которые образуют химические связи с волокном и с красителем [136]. Известно, что, используя различные протравы, из одного и того же препарата можно получить до 40 оттенков. В зависимости от протравы можно получить различные цвета, как, например, в работе [164] на образцах ткани из натурального шелка получено до 30-ти цветов и оттенков в гамме от светло-бежевого, золотисто-желтого до бежевого при крашении экстрактом горца почечуйного с использованием следующих протрав: дихромата калия и сульфата меди, алюмокалиевых и железозаммонийных квасцов. Варьировались также условия крашения: последовательность введения протравы. Используемые протравы позволили повысить устойчивость полученных окрасок к стирке и светопогоде [136].

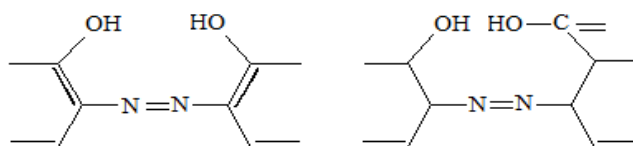
Крашение целлюлозных волокон

Следует отметить, что ионы различных металлов продолжают использовать традиционно и для синтетических красителей – для закрепления получаемых окрасок.

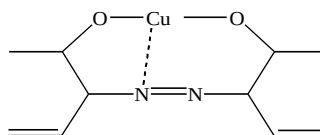
Наличие катионов металлов в красильной ванне прямых красителей определяет субстантивность красителя, электроповерхностные явления при массопереносе красителя [4, 165, 107, 136]. Катионы металлов в качестве электролитов влияют на двойной диффузионный слой целлюлозного волокна, т.е. могут компенсировать отрицательный заряд. Также природа солей ме-

таллов может влиять на разрушение ориентированных слоев молекул воды вблизи волокна и вокруг аниона красителя, тем самым способствуя гидрофобному взаимодействию красителя с волокном. По этой причине волокна по мере увеличения содержания электролита не только уменьшается ξ -потенциал, но и может появиться агрегация красителя [107, 136]. В связи с чем необходимо определять оптимальную концентрацию электролита для каждого красителя.

Соли металлов в крашении прямыми красителями используются не только в качестве электролитов, но и как закрепители окраски (традиционно используют соли хрома и меди) [107]. В основе лежит взаимодействие иона металла с функциональными группами красителя ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$), находящимися в o,o' -положении по отношению к азогруппе [136]:



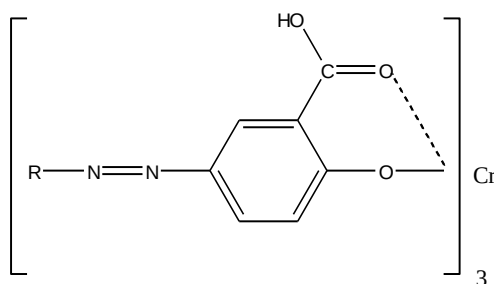
Повышение устойчивости окраски к мокрым обработкам обусловлено резким снижением растворимости комплексов по сравнению с растворимостью исходных красителей. Введение комплексообразующего металла в молекулу азокрасителя повышает светостойкость красителя, что связано с особенностью металла гасить возбужденные под действием света протоны красителя [107, 136]. Кроме того, в молекуле красителя образуется очень устойчивые 5-6-членные циклы [136]:



Нужно отметить, что введение металла в молекулу красителя может сопровождаться изменением цвета [4, 166, 107, 136].

В работе [167] рассмотрен метод упрочнения с помощью солей металлов окрасок хлопчатобумажных тканей, окрашенных прямыми красителями, имеющими в своей структуре салициловый остаток [107]. Обработка в кипящем растворе нитрата тория позволяет достичь упрочнения окраски [136]. Определено, что взаимодействие красителей и металлов происходит по двум путям: соле- и лакообразование [136]:

- солеобразующиеся соединения неустойчивы к раствору мыла;
- лаки обладают большей стойкостью к щелочной среде. Хромофорная система лака на основе красителя с салициловым остатком:



Чтобы обеспечить стойкость лака, необходим нагрев осадков в паровой среде до 100°C и выше. В процессе осаждения лаков может происходить изменение первоначального цвета, особенно при участии CuSO_4 и дициандиамида (нейтрализатора) в случае прямого красного приводит к оранжевато-желтому цвету, а прямой зеленый Ж приобретает коричневый цвет осадка [107, 136]. Если осаждение проводить с помощью щелочи (едкого натра) и соли щелочноземельного металла, то можно сохранить цвет красителя.

Кроме того, добавление солей меди и никеля наряду с конденсатами мочевины и CH_2O (формальдегид) также способствует повышению светостойкости окраски [136]. Таким образом, авторы работы [168] с помощью используемых соли металлов смогли достичь упрочнения к стирке (ацетат алюминия, ацетат хрома при крашении прямыми салициловыми красителями), некоторые соли (медные соли и магниевые и алюминиевые соли в присутствии слабого раствора едкого натра) не дали желанного результата стойкости к щелочным обработкам или к поту. [107, 136].

Закрепление окраски металлами можно использовать и при крашении индиговыми красителями хлопчатобумажных тканей [107, 136]: сульфатами и хлоридами Fe^{+2} , Ni^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3} , Mg^{+2} , Zn^{+2} и ацетатом Pb^{+2} . Р. Чаваном и Дж. Чакраборти [169] показано, что наибольшую эффективность дает применение FeSO_4 [136].

Исследование прочностных характеристик тканей из джута и смеси джут–хлопок, окрашенных 2:1 металлосодержащими красителями, дающими прочную окраску на полиамидных волокнах, показало, что такие красители не теряют своих качеств и на целлюлозных волокнах [107, 136, 170].

Отмечено повышение окрашиваемости [171] в процессах крашения целлюлозных волокон активными красителями в присутствии Ca^{2+} , Sr^{2+} . В качестве представителя переходных металлов представлен La^{3+} .

Катионы щелочноземельных и переходных металлов влияют на процессы крашения целлюлозных и гидратцеллюлозных волокон прямыми красителями различного строения: простыми азокрасителями, светопрочными и диазотируемыми. Ионы металлов влияют на крашение вискозных волокон и крашение хлопковых волокон. Экспериментальным путем показано, что введение в красильную ванну ионов щелочноземельных и переходных металлов, в ряде случаев может способствовать улучшению колористических характеристик окраски тканей как вискоз-

ного, так и хлопкового волокна. На основании вышеизложенного разработана технология колорирования прямыми красителями смесовых тканей: вискозное волокно – хлопковое волокно. Проведено обоснование физико-химического механизма влияния катионов металлов на эффективность крашения и тканей из натурального шелка прямыми красителями, исходя из линейного строения макромолекул фиброина. [172]

Добавки ионов металлов при крашении целлюлозных материалов водорастворимыми красителями могут существенно повысить окрашиваемость в оптимальных концентрациях и режимах обработки. [173].

Поскольку металлы с переменной валентностью могут выступать как в качестве окислителей, так и восстановителей, была проведена работа по изучению влияния редокс-систем на процессы крашения хлопчатобумажной бязи прямыми красителями различного строения – общего, светопрозрачным и диазокрасителем периодическим способом.

В красильный раствор вносили различные ионы металлов и изучали их влияние на окрашиваемость хлопчатобумажной ткани прямым алым. Почти во всех случаях с различными прямыми красителями положительный результат дало использование катионов Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , VO^{2+} . В присутствии катиона Fe^{2+} происходит углубление и изменение цвета со смещением в длинноволновую область спектра отражения. Ионы поливалентных металлов (валентность больше 3) вызывают осаждение молекул красителя и, следовательно, понижение окрашиваемости.

Для авторов работы [174] также представляло интерес использование ряда восстановителей и окислителей с различными окислительно-восстановительными потенциалами с целью поиска варианта интенсификации процесса крашения волокнистых материалов, так как имеется взаимодействие редокс-систем с красителем, металлами и волокнами, а также использование их в качестве дополнительных сорбционных центров с электронодонорными и электроноакцепторными свойствами.

Авторами определено, что наиболее характерными металлами для включения в редокс-систему являются ионы Co^{2+} , Ni^{2+} и металл с переменной валентностью - Mn^{2+} .

Использование систем ион металла-восстановители показало, что зависимости от природы катиона металла восстановители влияют по-разному: в присутствии хлористого олова (II) снижается окрашиваемость очевидно, из-за большого количества солей-электролитов система $\text{SnCl}_2\text{-Co}(\text{NO}_3)_3\text{-NaCl}$ вызывает агрегацию красителя; NaHSO_3 изменяет цвет окраски субстрата в сторону обесцвечивания, особенно в присутствии восстановителя Mn^{2+} этот эффект схож с вытравным. Наиболее перспективными оказались глюкоза и пирокатехин, причем последний в присутствии иона металла, прежде всего Co^{2+} углубляет цвет в сторону черного цвета.

Системы ион металла - окислители почти во всех случаях дали понижение или изменение окраски текстильного материала.

Из металлосодержащих редокс-систем наиболее интересную картину дали системы, в качестве восстановителя в которых выступал пирокатехин. Углубляющий эффект окраски системы Co^{2+} - пирокатехин дало присутствие пероксида водорода H_2O_2 - накрашиваемость углубилась в сторону черного, особенно в случае использования прямых красителей с маркой «светопрочный» (прямой желтый О светопрочный и прямой зеленый светопрочный).

Кроме того, рассматривалось влияние антрахинона - соединения, имеющего как окислительные, так и восстановительные свойства. Эксперименты показали, что использование систем антрахинон - ион металла во всех случаях углубляет окраску материала.

Таким образом, в работе было рассмотрено комплексное влияние металл содержащих редокс-систем и сделаны выводы, что наиболее интересными и перспективными для изучения в дальнейшем являются системы краситель -ион металла - восстановитель (антрахинон) и краситель - ион металла -восстановитель - окислитель, причем в качестве восстановителя лучше рассматривать полисахариды и полифенолы.

В работе [175], в которой приведены этапы разработок металлосодержащих композиций. Для наилучшего упрочнения окрасок текстильных материалов, колорированных прямыми красителями, в работе использованы катионные ПАВ (как видно они могут быть применены и для придания ровноты окраске и для ее упрочнения).

Были выбраны катионные ПАВ: катапав, алакапав, катапав С, катинол и ДОН-52, а также катионные полиэлектролиты различной химической природы: ВПК и К-110.

Критерием оценки эффективности применения новых катионных ПАВ служили прочностные показатели окрасок текстильных материалов, и как показали эксперименты, устойчивость обработанных образцов к поту и мокрым обработкам возрастает на 2-3 балла.

Для сохранения цветового тона и повышения устойчивости окрасок текстильных материалов используется обработка солями двух- и трехвалентных металлов. Авторами опробованы бинарные системы, состоящие из катионного ПАВ и неорганической соли (меди и никеля), а также трехкомпонентные системы, состоящие из катионного ПАВ, полиэлектролита и неорганической соли. Таким образом, на основе составов, показавших оптимальные результаты закрепления окраски: катапав - полиэлектролит ВПК - неорганическая соль и катапав С - полиэлектролит ВПК - неорганическая соль, разработаны закрепляющие композиции, получившие рабочее название алон-1 и алон-2.

Введение солей в закрепительную композицию позволяет повысить устойчивость получаемых окрасок тканей к мокрым обработкам на 2,5...3 балла, но при этом резко изменяется оттенок. Сложные композиционные составы К 1, К 2 на основе солей цинка и алюминия позво-

ляют получить удовлетворительные прочностные показатели окрасок текстильных материалов. Но это еще не вполне удовлетворяет требованиям, предъявляемым к прочностным характеристикам окрасок. Кроме того, проведенная сравнительная характеристика закрепляющего действия формальдегидсодержащего закрепителя ДЦУ, бесформальдегидных препаратов ревин DWR и бикол и разработанных композиций алон-1, алон-2 показала, что композиции алон-1 и алон-2 позволяют получить прочностные показатели окрасок текстильных материалов на уровне формальдегидсодержащего закрепителя ДЦУ и импортного бесформальдегидного – ревин DWR.

Закрепление окраски металлами используют не только после крашения прямыми красителями. При обработке солями металлов (сульфатами и хлоридами Fe, Ni, Ca, Al, Mg, Zn и ацетатом Pb) хлопковых тканей при крашении индиговыми красителями авторами работы [169] показано, что наибольшую эффективность дает применение FeSO_4 .

Крашение белковых волокон

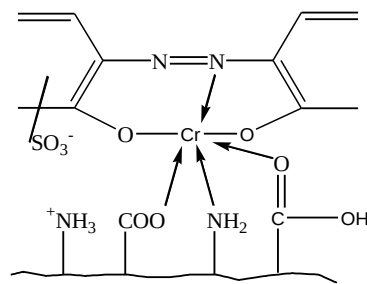
В крашении шерстяного волокна функцию электролитов в основном выполняют анионы кислоты. Т.к. в большинстве случаев сродство кислотного красителя к белковому волокну очень высока, то для замедления сорбционно-диффузионных процессов во избежание неравномерности окраски такой электролит используется как конкурент анионам красителя за активный центр сорбции на волокне [107].

Использование солей хрома, меди, железа, алюминия и танниновых солей в крашении шерсти образования комплекса между металлом и красителем с целью упрочнения получаемой окраски. Как упоминается в работе [107] комплексообразование в системе металл-краситель обычно сопровождается изменением колористических параметров. Чтобы комплексообразование красителя с металлом состоялось, необходимо наличие в молекуле красителя остатка салициловой кислоты или функциональных гидрокси-, карбокси- групп и/или аминогрупп в *o*-, *o'*-положении к азогруппе.

Как показано в работе [107] соли металлов хрома, кобальта, железа, алюминия, и титана используют для комплексообразования с красителем до процесса крашения, т. е. в производстве выпуска готовых металлсодержащих красителей. Но такие красители не получили широкого применения в связи с малой растворимостью в воде и неустойчивостью. Прочность окраски, полученной хромовыми красителями, к мокрым обработкам связана, в первую очередь, с образованием на волокне комплекса краситель-металл-кератин. Упрочнение окраски к свету связано с замещением металлом подвижных атомов водорода функциональных групп и отведением им на волокно избыточной энергии светового потока, поглощенным красителем. [4, 152, 176, 107].

В качестве протравы хромовых красителей используют соли хрома (их предпочитают солям меди), поскольку они образуют с красителями комплексы, более устойчивые к действию

кислот и щелочей. Схема взаимодействия этих комплексов с функциональными группами белковых волокон и полиамидных волокон представлена ниже [136]:



Кислотные красители взаимодействуют с белковым волокном главным образом за счет солевых связей, возникающих при взаимодействии между отрицательно заряженным ионом красителя и положительно заряженным волокном в кислой среде. Образование такой связи обуславливает недостаток красителей этого класса – способность ионной связи к гидролизу в водных растворах, что влечет недостаточно высокую устойчивость окрасок к стиркам [136].

Большую прочность к стиркам и свету имеют металлокомплексные красители, образуемые на шерсти (реже полиамидных волокнах) с помощью хромирования специальных кислотных (хромовых) красителей, или уже готовые металлокомплексы красители различного состава (1:1 и 1:2) [136].

Характер взаимодействия с шерстью металлокомплексных красителей типа 1:1 имеет существенные отличия – помимо солеобразования возникают дополнительных более прочных координационных связей между атомом хрома и свободными неионизированными аминогруппами кератина [4, 176, 136].

В работе [177] по термодинамике адсорбции ряда антрахиноновых кислотных красителей шерстяным волокном авторами работы сделан вывод о том, что в переходе красящих соединений из жидкой среды в адсорбированное полимером состояние определяющую роль играют структурные изменения в растворителе [136].

В работах [178-179] авторами рассмотрено влияние добавок многозарядных катионов металлов на термодинамические параметры адсорбции шерстью кислотных красителей из водных растворов. Показано, что наличие таких катионов резко стимулирует поглощение кислотных красителей шерстяным волокном. Из набора неорганических солей с поливалентными катионами, являющихся стимуляторами адсорбции кислотных красителей, предложено использовать хлорид алюминия, т.к. этот электролит позволяет получить максимальный эффект [136].

Наличие многозарядного катиона металла в сорбционных процессах шерстяным волокном кислотных красителей сопровождается структурными разрушениями, производимыми этим катионом в водных красильных растворах и в жидкой среде внутри окрашиваемого волокна: происходит разрушение структуры воды, что неизбежно сказывается на сольватации красите-

лей и их устойчивости в водной среде. Присутствие в водном растворе небольшого количества хлорида алюминия делает красители в 5–6 раз менее устойчивыми в водной среде и, следовательно, легче сорбирующимися полимером [136].

При невысоких температурах (до 75–80°C) разрушающее влияние многозарядного катиона на структуру полимера реализуется в момент контакта красителя с полимером. Происходит дегидратация молекул и/или фрагментов макромолекул обоих участников, высвобождается большое количество молекул растворителя из гидратных оболочек. Сам переход красителя из жидкой среды в полимер не вызывает дополнительных структурных разрушений, кроме того, причиной перехода красителя в волокно является выигрыш в энергии при физико-химической связи [107, 136].

Основным фактором, влияющим на участие небольших количеств хлорида алюминия в водных растворах на при 70-90°C в термодинамических процессах адсорбции кислотных красителей шерстяным волокном является в первую очередь температура, т.к. она влияет на структуру воды и сольватацию кислотных красителей в водных растворах, а также по изменению в присутствии хлорида алюминия гидрофильно-гидрофобных свойств красителя и их спектральных характеристики [107, 136].

Показано, что ионы алюминия оказывают разрушающее воздействие на структуру воды, а присутствие электролита, например, HCl мало влияет на распределении кислотных красителей между водой и органической средами. Внесение небольшого количества $AlCl_3$ уменьшает устойчивость красителя в 5-6 раз, что приводит к повышению сорбируемости красителя шерстяным волокном [107, 136].

Повышение температуры выше 80°C разрушает гидрофобные участки сольватных оболочек красителя и волокна ещё до момента контакта за счет совместного влияния нагревания и многозарядного катиона. В момент сорбции красителя поверхностью волокна дополнительные структурные разрушения отсутствуют благодаря выигрышу в энергии при образовании физико-химической связи между красителем и шерстяным волокном [107, 136].

Практически соли поливалентных катионов металлов можно использовать при крашении шерсти кислотными красителями, для которых характерно возрастание адсорбции при повышении температуры, и это одновременно значительно повышает выход красителя в волокно и снижает температуру, а также pH красильного раствора (табл. 1.4) [107, 136].

Таблица 1.4 – Влияние состава водного раствора на распределение кислотных красителей между водной и органической фазами

Добавки в водный раствор			
Красители	без добавок	HCl до pH 3,2	0,005 моль/г $AlCl_3 \cdot 6H_2O$
Кислотный оранжевый	3,8	3,2	0,6

Хромовый зелёный антрахиноновый	23,4	23,4	3,9

Чтобы равномерно окрасить шерстяное волокно красителями анионного типа применяют неорганические соли-конкуренты – Na_2SO_4 или CH_3COONa . Катион электролита обладает повышенным сродством к функциональным группам полимера, а анион пониженным. Хлориды многозарядных ионов металлов Al^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} образуют устойчивые комплексы с карбоксильными группами аминокислот шерстяного волокна [180, 107, 136]. Эти соли являются кислыми и влияют на состояние ионогенных групп шерсти аналогично минеральной кислоте. Поэтому добавление кислой соли многовалентного металла при крашении шерсти кислотными красителями позволяет получить высокий выход красителя в волокно и снизить температуру и кислотность красильного раствора.

Авторы работы [147] предположили, что ионы щелочноземельных и переходных металлов влияют на окрашиваемость шерсти кислотными красителями в зависимости не только от природы металла, но и от строения органической молекулы красителя, наличия в ней функциональных групп, способных взаимодействовать с металлом [136].

Сравнение влияния ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , и Na^+ на агрегацию активных красителей в водных растворах в крашении шелка показал, что два первых катиона более эффективны, чем ион Na^+ [107, 181]. Однако в щелочной среде с увеличением концентрации ионов металлов повышается степень агрегации с уменьшением гидрофобности красителя.

В связи с токсичностью и канцерогенностью хрома [107, 135] разрабатываются различные варианты снижения его содержания в красильной ванне и сточных водах, поскольку легко сорбирующийся живыми организмами более растворимый Cr(VI) восстанавливается в Cr(III) , вызывая мутацию.

Протрава CSA-Cr (расшифровка аббревиатуры является коммерческой тайной авторов [182]) для последующего хромирования кашемира имеет преимущество перед Cr(III) , т.к. снижается концентрация Cr(VI) в остаточной красильной ванне до содержания менее 0,01 мг/л. Кроме того, благодаря этому [182, 107] уменьшается окислительное повреждение кашемира.

Для снижения содержания Cr(VI) в сточных водах процесса крашения хромовыми красителями с последующим хромированием в работе [183] рассматривается использование системы, содержащей лиганд для комплексообразования Cr(III) в форме хелата – натриевая соль 5-сульфосалициловой кислоты (SSA-Cr(III)). В итоге [107] образцы имеют колористически ценный оттенок и хорошую устойчивость окраски к внешним воздействиям.

Авторами работ [184-186] решение проблемы загрязнения сточных вод хромом в процессе последующего хромирования тканей заключили в замене хрома экологически безопасным металлом – 2-х- и/или 3-хвалентным железом в процессе синтеза металлсодержащих кислотных красителей [107]. Красители на основе структур *o*-, *o'*-бис(гидрокси)фенилазопиразола или *o*-

гидроксифенилазонафтола образуют с ионами железа комплексы состава 1:2, обладающими повышенной стойкостью к свету и стирке.

Соли тяжелых металлов способствуют образованию дополнительных связей между волокном и красителем [107]. В связи с этим получающиеся комплексные соединения позволяют повысить прочность конечной окраски на шелковых текстильных материалах кислотными и прямыми красителями к мокрым обработкам, трению и светопогоде. Борные соединения, в частности бура, позволяют решить таким образом проблему устойчивости окраски на натуральном шелке, как считают авторы работ [187-188]. в основе такого подхода лежит положение, что особенностью строения атома бора является то, что в возбужденном состоянии одна из электронных орбиталей свободна. Поэтому бор может присоединить неподеленную электронную пару элемента донора и образовать комплексное соединение с координационным числом, равным трем или четырем. В качестве элементов-доноров интерес представляют атомы кислорода и азота в функциональных активных группах фиброина и молекулах красителя: -ОН, -СООН, =C=O, -NH₂, =NH и др.

Введение буры способствует повышению крашиваемости и это, как предполагает автор, связано с присоединением дополнительного количества красителя модифицированным фиброином борными комплексами. Такой подход подтверждается изотермами сорбции, показывающие увеличение сорбции красителя на 10%. Кроме того, возрастает величина сродства красителя к волокну с одновременным снижением энтропийного фактора.

Как следствие введения борсодержащих соединений в структуру фиброина натурального шелка происходит не только его химическая модификация, но и изменение его физико-механических свойств. В результате образования межмолекулярных физико-химических связей возрастает разрывная нагрузка волокна с одновременным уменьшением разрывного удлинения. Это объясняется тем, что дополнительные связи помимо упрочнения полимерных цепей мешают свободному движению и перемещению молекулярных цепей. Повышение разрывного удлинения указывает на роль буры в качестве пластификатора, изменяющего упруго-эластические свойства волокна. Молекулы пластификатора, вступая во взаимодействие с некоторыми группами полимера, отделяют соседние цепи друг от друга, что увеличивает пластичность полимера в целом.

В работе [189] исследовано влияние присутствия ионов (сульфатов) различных металлов (Cu(II), Fe(II), Al(III), Mg(II), Na(I), Zn(II)) на колористические и прочностные параметры окраски при крашении шерстяных тканей с предварительным протравливанием и применением при крашении дубителя катеху. Установлено, что катеху в отсутствие протравы окрашивает материал в светло-коричневый нестойкий цвет, введение же металла создает различные оттенки:

медь – зеленый, железо – серый, алюминий – темно-желтый, магний – коричневато-бежевый, натрий – темно-бежевый, цинк – бежевый [107].

Авторами работы [190] исследована сорбция 1-фенилазо-4- и 1-(3-метилфенилазо)-2-окси-6-нафталинсульфоната натрия на волокне шелка при различных pH в присутствии и в отсутствии электролитов, в частности, электролита DCR 6-4 – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-(CH}_2)_6\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$ [107]. Показано, что происходит значительное повышение сорбционных показателей кислотных красителей на волокнах шелка и пленках нейлона-6.

Для оптимизации процесса крашения шерстяного волокна металлокомплексными красителями типа 1:2 в работах [191-192] используют суспензии, содержащие липосомы, произведенные из фосфатидилхолина. Наиболее эффективный результат наблюдается при соотношении липосомы:краситель = 1,25 ммоль:1% от массы волокна соответственно. Введение липосом (1-2% от массы волокна) позволяет снизить температуру до 80°C и сократить время процесса крашения [107]. Увеличение концентрации липосомов в красильной ванне улучшает сорбцию красителя волокном при более высоких температурах, но снижается фиксация, которая зависит только от концентрации самого красителя. Отмечается, что липосомы не оказывают влияния на механические характеристики шерстяного волокна.

1.4. Строение, свойства и применение природных красителей для колорирования текстильных материалов

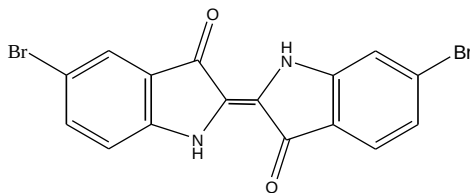
Природные красители – это органические и минеральные соединения, которые вырабатываются самой природой и живыми организмами (растения, животные, микроорганизмы) и окрашивают животные и растительные клетки и ткани. В основном соединения желтых, коричневых, черных и красных цветов разных оттенков, очень мало синих, фиолетовых и чисто-зеленых. До 2-й половины XIX в. природные красители – единственные вещества для крашения текстильных и парфюмерных изделий, кожи, бумаги. С развитием промышленности органического синтеза, особенно анилиноокрасочной промышленности, природные красители не выдержали конкуренции и, в основном, утратили былое практическое значение. В небольших количествах природные красители используют в реставрационных работах. Их применяют также в пищевой и парфюмерной промышленности, при исследованиях методами оптической и электронной микроскопии в цитологии и гистохимии, в аналитической химии. Многие природные красители обладают значительной физиологической и антибиотической активностью, вследствие чего их часто используют как лекарственные средства. Некоторые природные красители – это регуляторы роста растений, а также сигнальные вещества, привлекающие насекомых-опылителей и отпугивающие вредителей.

Природные красители широко распространены в природе и крайне многообразны. Часто в различных природных источниках встречаются одни и те же или близкие по строению природные красители, поэтому наиболее целесообразно классифицировать их по типам химических соединений [193].

1.4.1. Сырьевая классификация природных красителей

В литературе приводится еще следующая классификация растительных красителей:

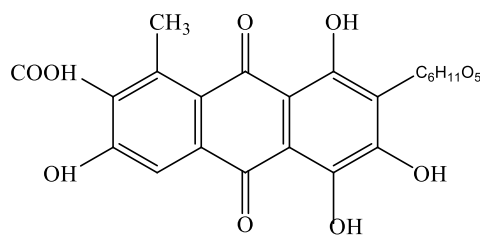
1. Растительные красители, которые получают из целых организмов (лишайники – краска «орсейль»), из подземных органов растений – корней (куркума, алканна, крапп), из коры и собственно древесины (красное дерево, желтое дерево, кампеш, красный сандал, венгерское желтое дерево), из листьев (индигоноска, вайда красильная – источники красителя «индиго»), из плодов (персидская ягода, крушина, бикса), из сока (гарциния), из цветов (сафлор красильный, шафран, шпорник).
2. Красители животного происхождения (железы морских моллюсков, насекомые и пр.).
 - пурпур добывался из трёх видов брюхоногих моллюсков, водившихся у восточного побережья Средиземного моря и на отмелях Крита: *Murex brandans*, *Trunculariopsis trunculus*, *Thais haemastoma*.



6,6'-диброминдиго (античный пурпур)

Дороговизна краски связана с технологией его получения. Из 12000 моллюсков можно было получить 1,5 г сухого красителя. Образующее краску вещество находится в маленькой железе в виде мешочка, из которого выдавливалась студенистая жидкая бесцветная масса с сильным чесночным запахом. При нанесении на ткань и высушивании на свету вещество начинало менять окраску, последовательно становясь зеленым, красным, и наконец, пурпурно-красным. После стирки с мылом окраска становилась ярко-малиновой.

- кармин (или кошениль), который добывается из кошенильных червецов *Coccus cacti*, травяных тлей из рода *Coccidae*, живущих в Мексике на кактусе - нопале (*Opuntia coccinellifera*). Раньше в Европе эту краску производили из польских насекомых *Porphyrophora polonica* того же рода, живущих на корнях дивалы (*Scleranthus*), грыжника (*Herniaria*), постенницы (*Parietaria*) и других растений.



Карминовая кислота

Красную краску «кermес» («кармин») также можно получить из дубового червеца, насекомого, паразитирующего на карликовом средиземноморском дубе. Для приготовления красителя галлы («орешки» на листьях), точнее самок насекомых собирают в определенное время, умерщвляют уксусом, выдерживают на солнечном свету и высушивают. Красящее вещество растворимое в воде, от кислоты желтеет, а от щелочи приобретает фиолетовый цвет. С алюминиевыми квасцами оно дает кроваво-красный цвет, с желтой кровяной солью – фиолетово-серый, с медным купоросом и винным камнем – оливково-зеленый, с хлоридом олова и винным камнем – канареечно-желтый. С железным купоросом кермес дает черный цвет вследствие наличия в нем танидов.

Из природного лака, защитного секрета определенного вида мелких насекомых, собирается паста с поверхности растений. Высушенная паста содержит до 1 % красителя. По мнению авторов [195] ежегодно можно собирать до 20000 тонн лака, что соответствует 100–200 тоннам красителя. За счет использования различных протрав (традиционного приема при использовании природных красителей) на шерсти или шелке можно получать окраски широкой цветовой гаммы: от желтовато-розовой, через красную, фиолетовую и серую вплоть до черной. Безусловно, выработка этого красителя требует кропотливого ручного труда, но и производство его не наносит никакого ущерба природе. Индийская компания «Есо-Fab» освоила его промышленный выпуск [196].

Среди природных красителей особое место занимают красители, получаемые микробиологическим способом. Для изготовления этих красителей используют разнообразные бактериальные и клеточные культуры, ассортимент которых неуклонно расширяется. С точки зрения наращивания сырьевой базы – это направление сейчас самое быстро развивающееся. Однако следует отметить, что подавляющее большинство красителей, произведенных с помощью биотехнологий, предназначено для окрашивания продукции пищевой и парфюмерной промышленности.

Растительное сырье для получения природных красителей

Основная доля источников красителей – это растительный мир. Сырье для красителей в изобилии имеется в окрестных угодьях практически любого населенного пункта лесной полосы России. Этнографические материалы, в сочетании с современным ботаническим определением

телем позволяют составить список в 54 наименования произрастающих на указанной территории растений, содержащих красящие вещества, которые могли использоваться в обиходе [194].

Растения, служащие для приготовления красок, относятся к самым различным семействам, родам и видам, преимущественно цветковых растений, частично споровых (плауны, некоторые лишайники и грибы), распространенным во всех зонах и поясах растительности равнины и гор, от полярных стран до экватора. Особо ценные и имеющие наибольшее значение краски растительного происхождения производятся из растений тропических и субтропических стран. Немало красильных растений имеется в умеренных широтах земного шара, в которых располагается почти вся территория России.

В настоящее время известно свыше 2000 различных красящих веществ растительного происхождения, однако находят практическое применение всего около 130 растительных красок. Из этого числа большое практическое значение имеют лишь очень немногие красители, преимущественно тропического происхождения.

У некоторых растений перерабатывают только отдельные их части – плоды, листья, цветы, кору или корни, другие же растения используют целиком. Объем исследований по расширению ассортимента растений, которые могут представлять ценность в качестве сырья для производства природных красивей, неуклонно растет [164, 197-198].

В качестве источников сырья для получения красителей только среди сельскохозяйственных культур используется более 500 их видов [199]. Предпринимаются попытки выделить красящие вещества в расчете на промышленный масштаб их выращивания. Примером могут быть различные сорта китайского чая, экстрактами которого окрашивают шерсть. Как потенциальные источники сырья для красителей были исследованы экстракты сахарной свеклы, черники, петрушки [200]. Известны небезуспешные эксперименты в этом направлении и с дикорастущими растениями, например, с лишайниками [201]. Есть публикации, посвященные изучению возможности использования для крашения текстильных материалов древесных пород нашей климатической зоны. Так, в работе [202] приведены результаты крашения шерсти и нейлона экстрактами коры дуба или еловых шишек. В монографии профессиональных английских ботаников Джона и Маргарет Кеннон [195] приведены сведения о 48 растениях со всего мира, используемых с целью получения красителей для природных волокон, в основном шерсти и шелка. Подробно описаны разнообразные технологии приготовления и применения красильных составов. Варьируя способы получения и применения красителя (а также тип протравливающего реагента), можно с использованием одного и того же растения получать на шерсти до тринадцати оттенков окрасок. Так, резеда дает семь различных окрасок – от лимонно-желтой (травление с оловом) до интенсивно черной (железо-хромовое травление).

1.4.2. Химическая и техническая классификация природных красителей

Существуют следующие вариации химической классификации, разделяющих по типу хромофорных систем красящие вещества природного происхождения на группы (табл. 1.5):

Таблица 1.5 – Варианты классификации природных красителей

№	I вариант	II вариант
1.	нитрозокрасители	полиены (такие, как каротиноиды)
2.	нитрокрасители	диарилметаны (такие, как куркуминбензохиноиды)
3.	азокрасители	нафтохиноиды
4.	дифенилметановые	антрахиноиды
5.	кетонимидные	флаваноиды
6.	трифенилметановые	производные дигидропирана
7.	ксантоновые	антоцианидины
8.	антрахиновые	индигоиды
9.	флавоны	
10.	хинолиновые	
11.	хинонимидные	
12.	акридиновые	
13.	группа индиго: кубовые и сернистые	
14.	красители неизвестного происхождения	

Наиболее важной группой природных красителей являются производные антрахинона, содержащиеся в корнях некоторых растений, в тканях и секретах насекомых и млекопитающих. В работе [203] приведены примеры красителей каждой группы с указанием их природных источников, а также получаемых оттенков окрасок на различных типах волокон.

Природные красители широко распространены в природе и крайне многообразны. Часто в различных природных источниках встречаются одни и те же или близкие по строению природные красители, поэтому наиболее целесообразно классифицировать их по типам химических соединений, по технической классификации, в основу которой положены традиционные технологические признаки крашения текстильных материалов, существуют природные красители следующих классов: прямые, кислотные, основные, протравные и кубовые. Ключевой технологической операцией в производстве природных красителей является экстракция красящего вещества из природного сырья.

Большинство природных красителей, содержащихся в растениях, являются производными антрахинона и находятся в растениях в виде гликозидов – антрагликозидов. В процессе экстракции и крашения гликозиды распадаются на глюкозу и соответствующее производное антрахинона.

Исходя из технологической вариативности, красители подразделяют на 8 классов:

1. кислые, красящие шерсть и шелк без протравы в кислой ванне;

2. основные, окрашивающие шелк, шерсть и хлопок;
3. соляные, требующие для крашения прибавления нейтральных или щелочных солей;
4. серные или сернистые, окрашивающие хлопок в щелочной ванне с добавкой растворимых серосодержащих соединений;
5. кубовые, красящие с помощью восстановления и последующего окисления;
6. протравные, закрепляющиеся на волокне с помощью протрав;
7. проявляемые, т.е. получаемые прямо на волокне;
8. альбуминные, требующие для крашения проклейки альбумином или другими веществами.

Существует еще одна техническая классификация природных красителей:

1-й класс:

- красители, окрашивающие в кислой ванне чистые животные волокна
- красители, окрашивающие в средней или кислой ванне волокно, подготовленное протравами;

2-й класс:

- красители, окрашивающие в средней или щелочной ванне чистые волокна;

3-й класс:

- красители, окрашивающие в средней ванне чистые животные и танированные растительные волокна;

4-й класс:

- красители, образуемые на волокнах
- красители, приклеиваемые механически.

В основу технической классификации положены традиционные технологические признаки крашения текстильных материалов [203], существующие природные красители следующих классов: прямые, кислотные, основные, протравные и кубовые.

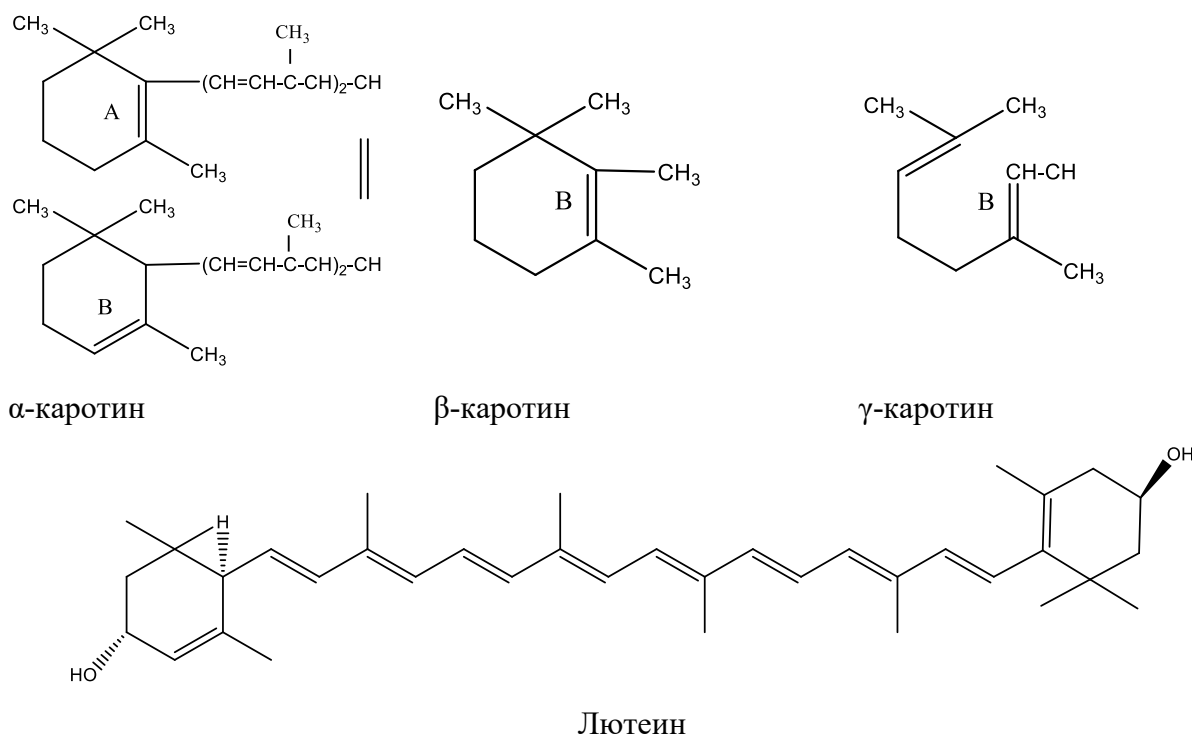
Приведенная классификация была исчерпывающей до 2000 г., пока не были опубликованы результаты изысканий, выполненных в Технологическом институте Нью-Дели (Индия) [204]. Было установлено, что красителями, выделенными из грецкого ореха, хны и ревеня, можно эффективно окрашивать полиэфирное и нейлоновое волокна в желтый, оранжевый, темно-коричневый, черный и розовый цвета. Крашение проводили по технологии крашения дисперсными красителями. Таким образом, на основании новых данных в дополнение к известным классам природных красителей следует ввести еще один класс – природные дисперсные красители.

Открытие натуральных дисперсных красителей, способных по типу дисперсных синтетических красителей окрашивать синтетические волокна, особенно полиэфирные, следует расценивать как новый этап в развитии практики применения красителей из природного сырья для

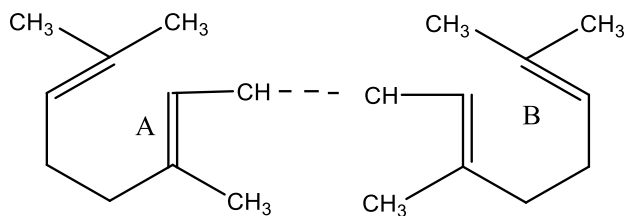
окрашивания текстильных изделий. Это связано с тем, что именно неспособность природных красителей окрашивать синтетические волокна, особенно полиэфирные, всегда считалась фактором, существенно снижающим практическую привлекательность природных красящих соединений и ограничивающим возможности их использования.

Алифатические и алициклические красители.

Включают каротиноиды, обуславливающие желтую, оранжевую и красную окраски цветов и плодов. С удлинением цепи сопряженных двойных связей окраска углубляется. Среди природных красителей этого ряда – углеводороды, например, ликопин (красный), α -, β - и γ -каротины (фиолетовый); спирты, например, криптоксантин и ксантофил (желтый), зеаксантин (желтовато-красный); кетоны, например, родоксантин (синевато-черный) и астицин (фиолетовый); кето-спирты, например, кантаксантин и астаксантин (красный); альдегиды, альдегидоспирты и др. Встречаются каротиноиды в растительном и животном мире. Многие из них, например, каротин, обладают высокой физиологической активностью, ретиналь (альдегид, образующийся из витамина А) входит в состав зрительного белка родопсина. К полиенам относится ряд антибиотиков (канадин, пентамицин, трихомицин и др.), продуцируемых актиномицетами, главным образом различными видами *Streptomyces*.



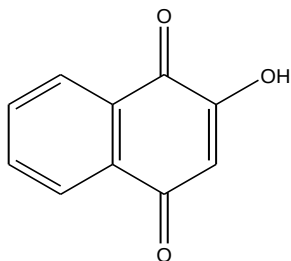
Все натуральные каротиноиды могут рассматриваться как производные **ликопина** – каротиноида, содержащегося в плодах томатов, а также в некоторых ягодах и фруктах.



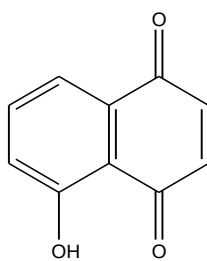
Ликопин

Ароматические красители в основном это гидрокси- и алкокси-замещенные непредельные кетоны:

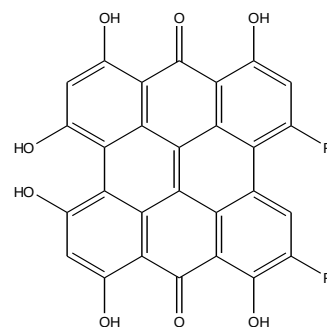
1. производные коричной и феруловой (4-гидрокси-3-метоксикоричной) кислот-4,4'-дигидроксидициннамоилметан(желтый), встречающиеся в корнях куркумы (*Curcuma longa*, *C. tinctoria*), и др.;
2. производные халкона $C_6H_5CH=CHCOC_6H_5$ и хинонов-1,4-бензохинона, 1,4- и 1,2-нафтохинонов, антрахинона, а также антрона, например, некоторые находятся в листьях хены (*Lamonia alba*) – лавсон, и в кожуре незрелых грецких орехов (*Inglans regia*) – юглон, а также псевдогиперицин – темно-фиолетовый и темно-красный красители цветов зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum*), обладающие способностью убивать микроорганизмы и простейшие даже при слабом УФ облучении. В природе многие из этих красителей встречаются в виде гликозидов.



Лавсон (2-окси-1,4-нафтохинон) – желтого цвета с металлическим блеском



Юглон (5-окси-1,4-нафтохинон) темно-коричневого цвета

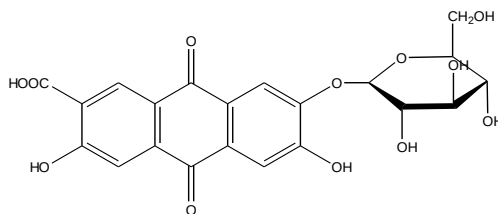


Псевдогиперицин
($R=CH(OH)CH_3$)

Ароматические природные красители

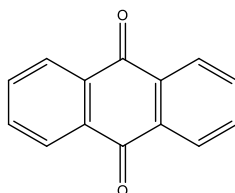
Обладают физиологической активностью, например, куркумин, коферменты типа уби-хинона (2,3-диметокси-5-метил-6-полиизопренил-1,4-бензохиноны), витамины группы красителей - противовоспалительным действием. К частично гидрированным ароматическим природным красителям относятся антибиотики группы тетрациклина и хромомицина, окрашенные в желтый цвет. Некоторые из красителей этого ряда все еще применяют для крашения; например, в реставрационных работах используют ализарин-основное красящее вещество краппа, или марены красильной (*Rubia tinctorum*), содержащее также пурпурин (1,2,4- тригидроксиантрахинон) - красный краситель, который применяют в гистохимии для выявления Са в замороженных

средах, а также как реактив на В и F- в аналитической химии: картамин (2',3',4,4',6'-пентагидроксихалкон) – желтый краситель пыльцы цветов сафлора красильного (*Carthamus tinctorius*); кармин, выделяемый из кошенили (самок насекомых кактусовая ложнощитовка; *Coccus cacti*) и применяемый в пищевой и парфюмерной промышленности. Действующее начало кармина – карминовая кислота (гликозид тетрагидроксикарбоксиантрахинона); ее применяют в цитологии.



карминовая кислота

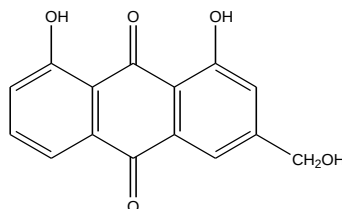
Группа антрахинона – $C_{14}H_8O_2$



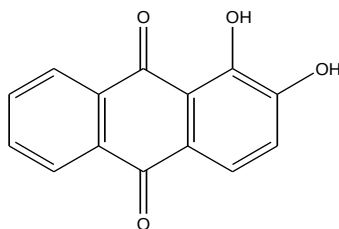
Антрахинон

К числу главнейших представителей этой группы относятся:

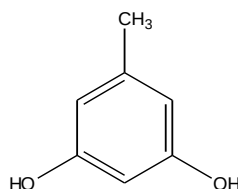
1. Алоин или барбалоин – $C_{20}H_{14}O_9$, гликозид, светло-желтые иглы, температурой плавления 147° , встречается в листьях растения алоэ. При гидролизе образует алоээмодин – $C_{15}H_{10}O_5$:



2. Ализарин – $C_{14}H_8O_4$, оранжевые или красные иглы или призмы, температурой плавления 290°C , содержится главным образом в марене:

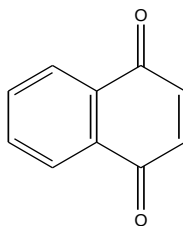


Группа орсина – $C_7H_8O_2$



Главнейшим представителем является орсин – $C_7H_8O_2$ (3,5-диокситолуол). Содержится в орseille, добываемом из некоторых видов приморских лишайников. Кристаллизуется с 1 молекулой H_2O , температурой плавления $106,5-108^\circ$.

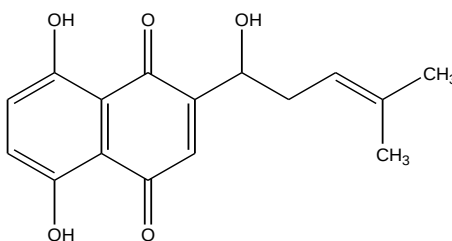
Группа нафтохинона – $C_{10}H_6O_2$



Нафтохинон

Важнейшими представителями являются:

1. Юглон – $C_{10}H_6O_3$ (5-окси-1,4-нафтохинон), желтовато-красные иглы или призмы, температура плавления $153-154^\circ C$, содержится в кожуре грецких орехов, распространен среди видов семейства Juglandaceae.
2. Алканин – $C_{16}H_{15}O_5$ – красящее вещество из корней алканна (*Alcanna tinctoria*), красно-бурые иглы с температурой плавления $148^\circ C$, вращает плоскость поляризации влево:

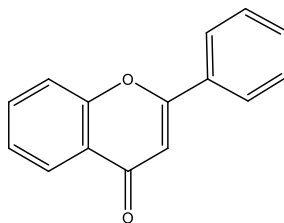


Раньше применялся для крашения хлопка и шелка, а в настоящее время применяется в косметической промышленности.

Гетероциклические красители.

Флавоноиды широко распространены в растительном мире. Особенно богаты флавоноидами высшие растения, относящиеся к семействам розоцветных (различные виды боярышников, черноплодная рябина), бобовых (софора японская, стальной полевой, солодка), гречишных (различные виды горцев - перечный, почечуйный, птичий: гречиха), астровых (бессмертник песчаный, сушеница топяная, пижма), яснотковых (пустырник сердечный) и др. Более часто флавоноиды встречаются в тропических и альпийских растениях. Обнаружены и у низших растений: зеленые водоросли (ряски), споровые (мхи, папоротники), хвощи (хвощ полевой), а также у некоторых насекомых (мраморно-белая бабочка). Находятся флавоноиды в различных органах, но чаще в надземных: цветках, листьях, плодах; значительно меньше их в стеблях и подземных органах (солодка, шлемник байкальский, стальной полевой). Наиболее богаты ими молодые цветки и незрелые плоды.

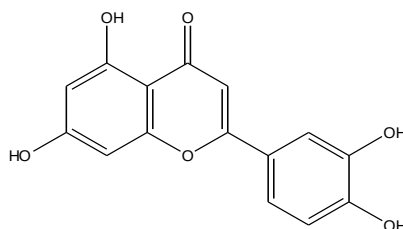
Группа флавона – $C_{15}H_{10}O_2$



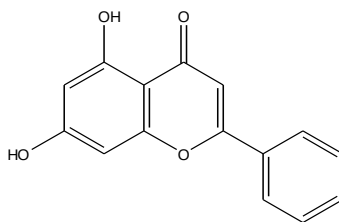
Флавон

Главнейшими представителями этой группы являются:

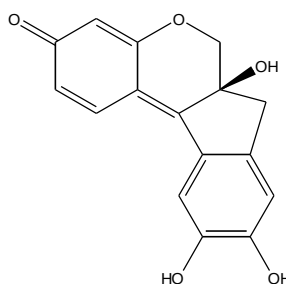
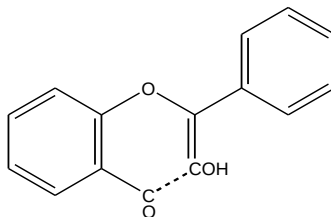
1. Лютеолин – $C_{15}H_{10}O_6$ (4) (5,7,3',4'-тетраоксифлавон): желтые иглы с т.пл. $329-330^\circ C$. Содержится в резеде, красильном дроке, дигиталисе и др.



2. Хризин – $C_{15}H_{10}O_4$ (5,7-диоксифлавон), желтые пластины с температурой плавления $275^\circ C$, встречается в тополевых почках, коре *Malus toringo* и др.:

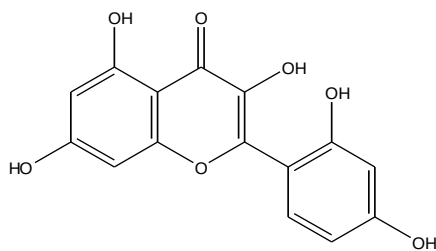


3. Бразилеин – $C_{16}H_{10}O_4$, получается окислением бразилина – $C_{15}H_{14}O_5$, по строению близок к флавоновым красителям. Бразилеин образует блестящие серебристые листочки, растворимые в воде с розово-красным оттенком, содержится в красном дереве:

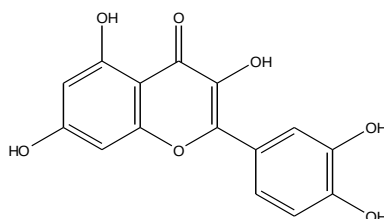
Группа флавонола – $C_{15}H_{10}O_3$ 

Важнейшими представителями этой группы являются:

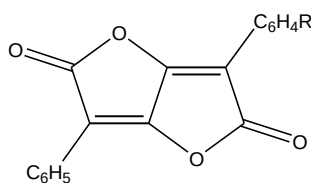
1. Морин – $C_{15}H_{10}O_7$ (3,5,7,2',4'-пентаоксифлавоны); светло-желтые иглы, т. пл. 286-288°C. Красящее начало физетового дерева, содержится также в шелковице:



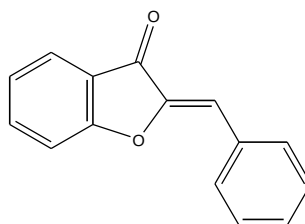
1. Кверцетин – $C_{15}H_{10}O_7$ (3,5,7,3',4'-пентаоксифлавоны); желтые кристаллы, температурой плавления 313-314°C, встречается в сумахе, шелухе лука, чае, хмеле, зверобое, конском каштане:



Среди кислородсодержащих гетероциклов известны природные красители, содержащие фурановый цикл, например, понгамол (4-метокси-5-бензоилацетиленбензофуран), выделенный, например, из масла семян пенгамии гладкой (*Pongamia glabra*). К производным дигидрофурана относятся: лактон пурпуровой кислоты – светло-желтый краситель лишайника рода стикта (*Sticta coronata*) и др., салицин – оранжево-красный краситель лишайника рода калициум (*Calicium chrysoscephalum*). Имеются также производные аурона, например, лептозидин (3',4',6-тригидрокси-7-метоксиаурон), выделенный в виде оранжево-красного глюкозида (лептозина) из цветов кореопсиса крупноцветкового (*Coreopsis grandiflora*).



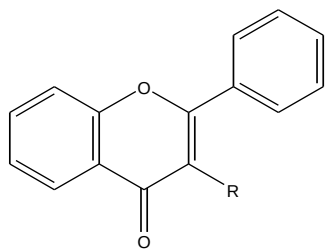
Лактон пурпуровой кислоты ($R=H$)
салицин ($R=2-OH$)



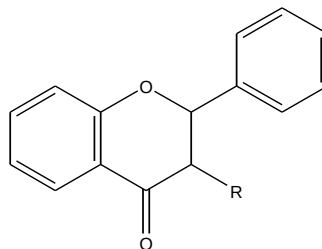
Аурон

Наиболее широко представлены желтые природные красители - гидроксиды, метокси- и метилдигидроксипроизводные 4-хромона и хромена. К ним относятся флавоноиды – производные флавона, флавонола, флаванона и флаванолола, изофлавонола, а также антоцианидины, окрашивающие цветы, ягоды, плоды и овощи в красный, фиолетовый, синий и черный цвета. В природе флавоноиды существуют в виде агликонов и гликозидов, антоцианидины - только в виде гликозидов (антоцианов). Многие из них обладают антимикробным действием, кверцетин, его 3-О-рамнозид (кверцитрин) и 3-О-рамноглюкозид (рутин) относятся к группе витамина Р.

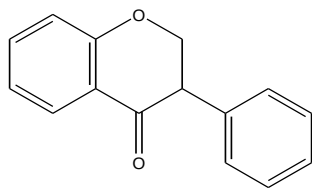
Гликозид датистицина (2',3,5,7 - тетрагидроксифлавона) используют, например, для окраски эритроцитов и тромбоцитов, а также возбудителей сибирской язвы, стафилококкоза и др. заболеваний у сельскохозяйственных животных при исследованиях методами микроскопии.



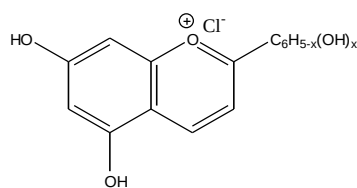
Производные флавоны ($R=H$),
флавонолы ($R=OH$)



Производные флаванона ($R=H$),
флаванололы ($R=OH$)

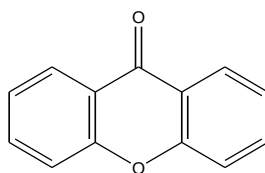


Производные изофлавоны

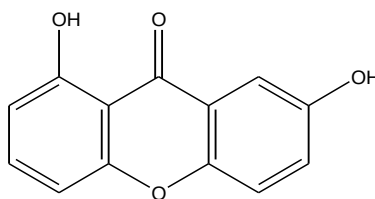


Антоцианидины ($x=1,2$ или 3)

Группа ксантона – $C_{13}H_8O_2$

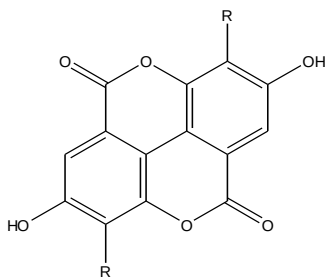


Наиболее важным представителем этой группы является эйксантон (1,7-диоксиксантон) – $C_{13}H_8O_4$, находится в соединении с глюкуроновой кислотой, магнием и кальцием (эйксантиновая кислота) в индийской желтой краске. Эйксантиновая кислота широко применялась в акварельной живописи.

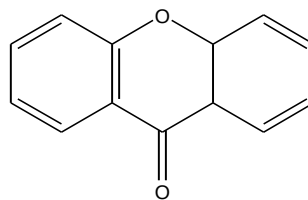


Эйксантон

Среди природных красителей этой группы имеются: производные кумарина, такие, как эллаговая кислота, широко распространенная в древесине многих пород, например квебрахо Колорадо (Quebracho Colorado), и ее диметилловый эфир, встречающийся в корнях рода молочая (*Euphorbia formosana*), и др. Производные ксантона – красители желтого цвета, например, гентизин (1,7-дигидрокси-3-метокси-ксантон), раневелин (1,4,8-тригидрокси-3-метилксантон).

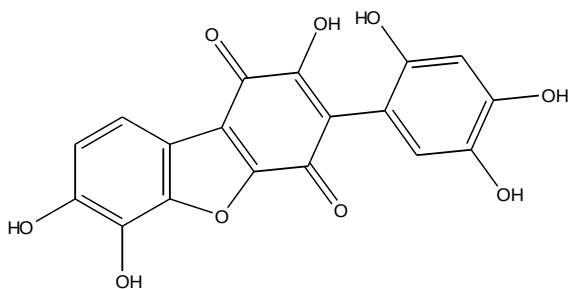


Эллаговая кислота ($R=OH$)
и ее диметиловый эфир ($R=OCH_3$)

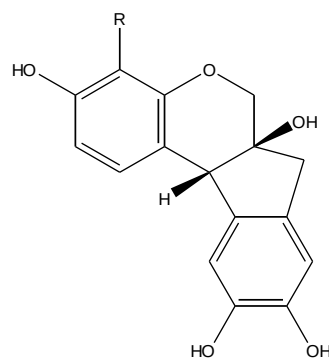


Ксантон

К этой группе природных красителей относятся также телефоровая кислота – черно-фиолетовый краситель многих видов грибов *Thelephora*, бразилин и гематоксилин, выделенные из древесины различных видов красного дерева (*Caesalpinia species*) и кампешевого дерева (*Haematoxylum campechianum*). Эти бесцветные вещества при крашении хлопка по алюминиевой протраве дают синевато-красные и фиолетовые окраски.



Телефоровая кислота

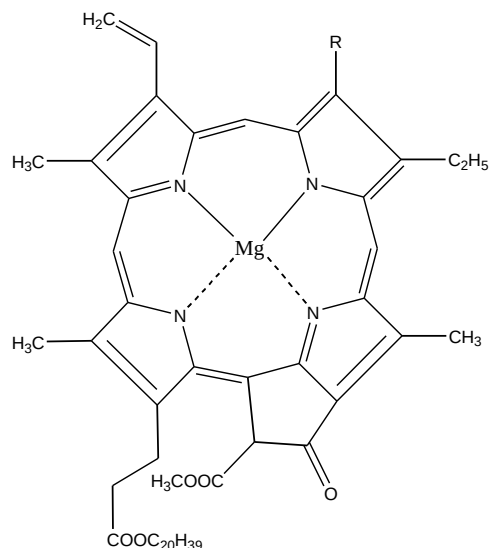
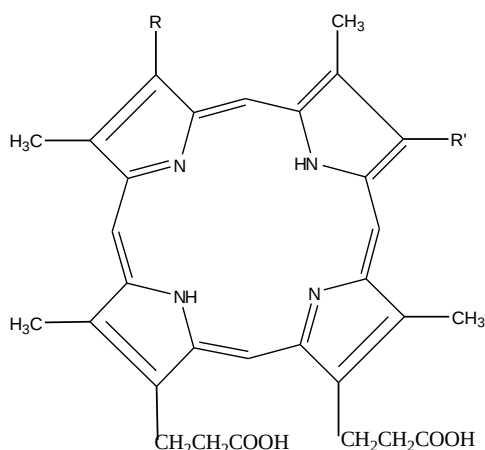


Бразилин ($R=H$)
и гематоксилин (XIV; $R=OH$)

Азотсодержащие гетероциклы

К производным индола относятся наиболее древние природные красители -индиго и пурпур античный. Производные пиррола включают три важные группы красителей:

1. Красный пигмент эритроцитов крови гемоглобин-железосодержащий комплекс протопорфирина IX и белка глобина. В природе встречается ряд аналогов протопорфирина IX. Наиболее близки ему по строению хлорокруопорфин – простетическая группа пигмента хлорокруорина, содержащегося в крови червей *Spirographis*, и мезопорфин IX, встречающийся в амбре.
2. Пигменты зеленых частей растений, содержащиеся в хлоропластах наряду с каротиноидами (в соотношении 3:1) – сине-зеленый хлорофилл (а) и желто-зеленый хлорофилл (б), играющие важную роль в процессах фотосинтеза.

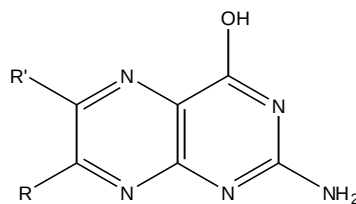
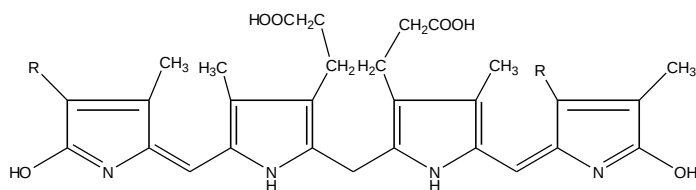


Протопорфирин IX ($R=R'=\text{CH}=\text{CH}_2$);
хлорокруопорфирин ($R=\text{CHO}$, $R'=\text{CH}=\text{CH}_2$);
мезопорфирин IX ($R=R'=\text{C}_2\text{H}_5$)

Сине-зеленый хлорофилл (а) ($R=\text{CH}_3$) и
желто-зеленый хлорофилл (б) ($R=\text{CHO}$)

3. Желчные пигменты, типичными представителями которых являются билирубин, мезобилирубин, уробилин. К производным феназина относятся 1-гидроксифеназин (гемипиоцианин), феназин-1-карбоновая кислотата (желтые), 1-оксо-5-метил-1,2-дигидрофеназин (темно-синий), синтезируемые бактерией из рода *Pseudomonas*, и 1,6-дигидроксифеназин-5,10-диоксид, или иодинин (красный), вырабатываемый бактерией из рода *Chromobacterium*.

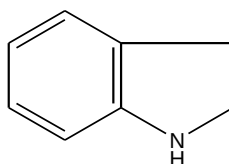
К производным феназина относится также витамин В2. Производные птеридина – широко распространенные пигменты, содержащиеся в крыльях бабочек и птиц, например ксантоптерин, хризоптерин – желтые пигменты, эритроптерин – красные.



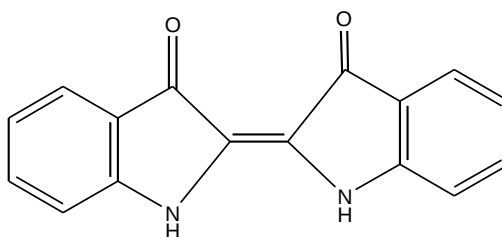
Билирубин ($R=\text{CH}=\text{CH}_2$);
мезобилирубин ($R=\text{C}_2\text{H}_5$)

Птеридин ($R=R'=\text{H}$);
ксантоптерин ($R=\text{H}$, $R'=\text{OH}$);
хризоптерин ($R=\text{CH}_3$, $R'=\text{OH}$);
эритроптерин ($R=\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$,
 $R'=\text{H}$)

Группа индола – $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$

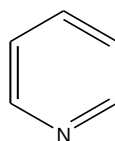


Главнейшим представителем этой группы является: индиготин (индиго) – $C_{16}H_{10}O_2N_2$, транс-2,2'-дииндоксил.

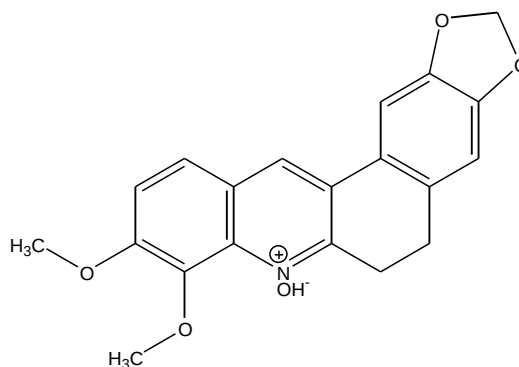


Представляет собой голубой порошок с медным отливом, встречается в виде глюкозида индикана – $C_{14}H_{17}O_6$ (иглы с температурой плавления $180^{\circ}C$) в различных видах *Indigofera*, горце красильном и пр.

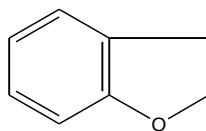
Группа пиридина – C_5H_5N



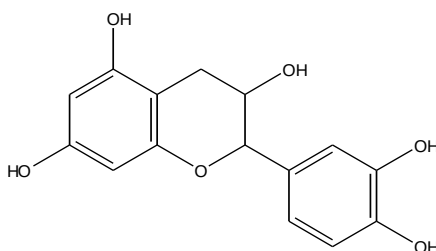
К этой группе относится берберин – $C_{20}H_{19}O_5$, желтые иглы с температурой плавления $145^{\circ}C$, встречается в корнях и ягодах барбариса, в *Hydrastis canadensis* и многих других растениях



Группа кумарона – C_8H_6O



Главнейшим представителем этой группы является катехин – $C_{15}H_{14}O_6$, известен в d-, l- и dl-формах, например, d-форма содержится в гамбире:



1.4.3. Цветовое разнообразие природных красителей

По цветовому разнообразию естественные красители можно разделить на следующие группы (таблица 1.5):

- красные (розовый, малиновый, вишневый, бордо, пурпуровый, пунцовый и т.п.): марена, гармала, румянка, мальва, сафлор, сумах, ревень и др.

Крушина, волчьи ягоды – та же, что для получения желтого цвета; для красного цвета собирается не кора, а молодые ветки и листья до цветения.

Марена красильная или крап – растет на юге, в Крыму, Закавказье; красящее вещество в корне растения, который выкапывается до цветения.

Бузина – кустарник, растет почти повсюду; красящее вещество в спелых ягодах.

Ветла – кора, сваренная в щелоке, красит шелк и шерсть.

Душица – трава красит шерсть.

Мак дикий – сок из цветов красит шелк, шерсть.

Терн – кора, варенная со щелоком, красит шерсть.

Бирючина – сок из ягод, смешанный с нашатырем или глауберовой солью.

Стружки красного дерева фернамбук варить с прибавлением 2 - 3% квасцов (или поташа). Дает не только красный, но и желтый, оранжевый, пурпурный, фиолетовый цвета.

- оранжевые: чистотел, облепиха и др.
- желтые (светло желтый, темно-желтый и т.п.): клен, солодка, яблоня, сумах, барбарис, резеда, живокость, тополь, ива и др.

Восковник, невысокий кустарник с большими листьями, распространен на севере России, имеет несколько разновидностей, на плодах имеется восковой слой. Восковник имеет много красящего вещества, дающего ярко-желтый цвет.

Толокнянка – медвежий виноград, по виду напоминает бруснику, ягоды мучнистые, растет на песчаных местах и в сосновых лесах, собирать нужно после появления ягод.

Крушина – волчьи ягоды, красящее вещество находится в коре; произрастает на всей территории России. Кора некоторых видов крушины в свежем виде дает желтую окраску, а в сухом – коричневую.

Береза – красящее вещество содержится в листьях и молодой коре; листья и кора собираются в начале лета; из листьев получается ярко-желтая краска, из коры – желтоватая.

Василек углостый - листья красят шелк и шерсть.

Василистник – листья красят шерсть, Золототысячник - трава красит шерсть.

Одногородник – красит полотно.

Полынь – трава красит в соломенный и палевый цвет, с квасцами - в лимонный цвет.

Подмаренник – цветы с прибавлением квасцов красят в темно-желтый цвет.

Барбарис – кустарник. Красящее вещество получается из коры, корней и древесины.

Желтинник – скумпия, красящее вещество в листьях и молодых ветвях, собирают в августе, сушат, толкут и мелют.

- зеленые (светло-зеленый, темно-зеленый, оливковый и т.п.): шелковица, живокость, софора, дрок и др.

Бузина – используют неспелые ягоды, как для красной краски, а листья бузины, которые дают хороший зеленый цвет.

Хвощ болотный, железник, беличий хвост, - растет повсюду; красящее вещество в стебле, дает зеленый цвет.

Щавель – растет почти повсюду; красящее вещество в листьях.

Можжевельник – растет почти повсюду; красящее вещество в ягодах.

Рута и цветок синего касатика – сок из них, смешанный вместе, дает прочный зеленый цвет.

Бирючина – ягоды окрашивают шерсть в, темно-зеленый цвет.

Черемуха – внутренняя кора окрашивает в зеленый цвет.

Тополь – внутренняя кора красит пряжу в зеленый цвет, пряжа должна быть предварительно смочена железным купоросом (1:10).

- синие: индиго, кампеш, лакмус, иван-да-марья и др.

Плаун лycopодий – травянистое растение, папоротник; красящее вещество в стебле растения.

Вайда (синило, синиль, фарбовник) – растет в умеренной полосе России, красящее вещество содержится в листьях.

Гречиха – дикорастущая на берегах Каспийского моря. Красящее вещество в листьях, густого синего цвета (индиго).

Гераний лесной – красящее вещество в цветах.

Ежевика – ягоды красят в темно-синий цвет.

Черника – ягоды красят шерсть, смоченную, квасцами (1:10), в фиолетовый цвет.

Лакмусник – растет в Крыму. Травя красит шерсть в фиолетовый цвет, известный у французов под названием «Турнесоль».

Шалфей луговой – трава красит в темно-синий цвет.

- фиолетовые и лиловые: марена, виноград, ежевика, белая акация, черника, вереск и др.
- коричневые (темно-коричневые, светло-коричневые, каштановые и т.п.): ревень, катеху, шиповник, сумах, скумпия, дуб, лук репчатый, ива белая и др.

Лишайники, торчовка, дубовая лапка – растут почти повсюду, на земле и камнях. Лишайник, растущий на камнях, дает особенно прочную коричневую окраску.

Ольха черная – распространена в умеренной полосе России, красящее вещество в листьях, молодых ветвях и коре.

Сухая кора крушины – дает коричневую окраску.

Кора сливового дерева – дает коричневую окраску.

Трава серпуха – красит льняные и шелковые ткани.

Щавель конский – корень его, выкопанный осенью, дает коричневый цвет.

- черные: орех, бузгунча (галлы фисташки), зверобой, мак, кампеш, клён, воронцаец, щавель, чёрная ольха, бобы и др.
- серые:

Барвинок – трава красит шерсть в темно-серый цвет.

Ель – кора красит шерсть.

Кувшинка – корень красит хлопок и лен.

Ракитник – кора дает темно-серый цвет.

Толокнянка – листья красят шерсть в светло-серый цвет.

Копытень – красит шерсть в темно-серый цвет.

Таблица 1.6 – Примеры растительного сырья для получения различных цветов

Сырье	Цвет окраски					
	Желтый	Красный	Коричневый	Черный	Зеленый	Синий
Алканна Леманна	Корни (ярко-малиновый)			Корни + сода (голубой)		
Барбарис обыкновенный	Плоды, кора, корни и древесина		Корни			
Барвинок малый			Трава (темно-серый; шерсть)			
Бедренец камнеломка			Выпаренный сок (серебри- сто-белый)		Листья + соль висмута (оливковый; шерсть)	
Береза бородавчатая	Листья, молодая кора					
Бессмертник песчаный (цмин)	Все растение					
Бирючина обыкновенная	Ягоды + нашатырь или сульфат натрия			Ягоды (темно-зеленый; шерсть)		
Бузина черная	Спелые ягоды			Ягоды	Листья	Ягоды
Вайда красильная (синильный красильник)					Все растение (краска "крутик")	
Василек луговой	Цветы					
Василек синий					Цветы (голубой; шерсть) Цветы + железный ку-	

		порос(синяя)
		Цветы + уксус (василь- ковый)
Василистник малый	Листья (шерсть)	
Вахта трилистная (трифоль)		Стебель, листья
Вербейник обыкновенный	Трава + железный купорос (ткань, шерсть, волосы)	Трава + железный купорос (ткань, шерсть, волосы)
Вереск обыкновенный	Все растение + дубитель	
Воронец колосистый		Ягоды и корни
Горец птичий (спорыш)		Все растение + дубитель
Горец змеиный (раковые шей- ки)	Корни + дубитель	
Горечавка легочная (си- ние колоколь- чики)		Цветы (голубой; шерсть)
Груша обыкновенная (груша дикая)	Древесина + соль висмута (шерсть)	
Девясил Елены (девясил высо- кий)		Корни (заранее вымочить в нашатырном спирте – водном растворе аммиа- ка)
Донник лекарственный	Цветы + алюмокалиевые квасцы или хлорид олова	
Дрок красильный	Все растение	
Дуб черешчатый (дуб обыкно- венный)	Кора	Кора + ржавое железо Кора + ду- битель (тем- но-синий)
Душица обыкновенная	Трава (шерсть)	Трава + железный купо- рос
Ель обыкновенная	Кора (шерсть)	
Ежевика сизая	Ягоды (малиновый)	Ягоды (фиолетовый)
Зверобой про- дырявленный	Цветы и листья	Цветы и листья + подкисли- тель
Зверобой четы- рехгранный	Корни (шерсть)	
Золотарник обыкновенный	Цветы и листья	

(золотая розга)			
Золототысячник зонтичный	Трава (шерсть)		
Зюзник европейский		Сок травы	
Ива пятитычинковая	Листья		
Ива белая (ветла, белотал)	Кора + щелок (шелк, шерсть)		
Ива серая		Кора + дубитель (от красноватого до шоколадного)	
Индигофера красильная			Листья (краска "индиго")
Ирис аировидный (касатик)	Корни + дубитель		
Календула лекарственная (ноготки)	Цветки + алюмокалиевые квасцы (оранжевый; шелк и шерсть)		
Картофель	Ботва + оловянная протрава (лимонный)	Ботва + железный купорос (темно-зеленый)	
	Кожура молодых корнеплодов		
	Кожура старых корнеплодов (желто-бурый)		
Копытень европейский		Корень (темно-серый; шерсть)	
Крапива двухдомная	Сухие стебель и листья + алюмокалиевые квасцы (ткань)		Свежие стебли листья + алюмокалиевые квасцы
	Корни + хлористое олово (золотистый; ткань, пряжа)		
Крушина ольховидная	Кора, листья, ягоды	Сухая кора	
Кувшинка чисто-белая		Корень (хлопок, лен)	
Купальница европейская	Цветы (холст)		
Куркума длинная	Корни		
Лапчатка прямостоячая (калган)		Корни + ржавое железо	Корни+ дубитель, корни + квасцы
Лук репчатый	Шелуха луковиц + алюмокалиевые квасцы (лен, шерсть)	Шелуха луковиц (лен. шерсть)	Шелуха луковиц + железный купорос (зелено-бурый; лен, шерсть)
Льнянка обыкновенная	Цветы + алюмокалиевые квасцы или хлорид олова (лен)		
Лядвенец рогатый	Цветы		
Манжетка обыкновенная	Все растение + дубитель		

Марена красильная	Корни + алюминиевые квасцы + сок алычи как подкислитель; корни + хлорид олова (краска "крапп", бордовый и другие оттенки красного; ткань, шерсть)		Корни + железный купорос	Корни + железный купорос (фиолетовый)		
	Корни + алюминиевые квасцы (розовый)					
Марь белая (лебеда)	Трава					
Можжевельник обыкновенный				Ягоды		
Недотрога обыкновенная (бальзамин лесной)	Цветы и листья					
Ольха белая	Кора + еловые шишки	Кора + еловые шишки	Кора + ржавое железо	Кора + еловые шишки		
Ольха черная	Кора + дубитель (рыжий)	Кора + дубитель (рыжий)	Кора + дубитель (рыжий)			
		Кора (темно-красный)				
Орех грецкий	Скорлупа плодов	Скорлупа плодов (красно-охристый)	Скорлупа плодов			
Орешник (лещина)	Кора + дубитель					
Осина (тополь дрожащий)				Шишки		
Плаун баранец	Стебли и листья (для шерсти)					
Плаун булавовидный				Листья		
Плаун обоюдоострый (зеленка, собачка)	Все растение	Все растение			Все растение	Стебли
Пижма обыкновенная (дикая рябинка)	Цветы + алюмокалиевые квасцы				Корни	
Подбел многолистный			Листья и стебель + дубитель			
Подмаренник мягкий (дерябка, косматрава)	Корни					
Подмаренник настоящий (желтая кашка,)	Цветы (желто-зеленый;	Цветы + квасцы	Корни (красно-коричневый; шерсть, хлопок)			

сычужник)	шерсть, хлопок)			
Подмаренник северный		Корни (вишневый)		
Подорожник большой				Цветы + железоаммониевые квасцы (серо-голубой)
Полынь обыкновенная (чернобыльник)	Трава (соломенный и палевый)			Трава + хромовые квасцы
	Трава + алюмокалиевые квасцы (лимонный)			
Пупавка красильная	Все растение			
Пырей ползучий	Листья и стебли + алюмокалиевые квасцы(шерсть, шелк)			Корни + железоаммониевые квасцы(шерсть, шелк)
Ревень пальчатый (тангутский, лекарственный)				Корни + медный купорос (буро-зеленый)
Ромашка аптечная	Растение + алюмокалиевые квасцы (шерсть)			
Сабельник болотный (пятилистник, серебряк)	Корни			
Сафлор красильный	Лепестки	Лепестки		
Скумпия кожевенная (сумах дубильный, желтинник)	Листья и молодые ветки			
Серпуха неколючая (серпуха красильная)	Трава (лен, шерсть)	Трава (лен, шерсть)		
Сурепка обыкновенная	Цветы + алюмокалиевые квасцы или хлорид олова (ткань, шерсть)			
Таволга вязолистная		Кора + дубитель		
Терен	Кора + щелок (шерсть)			
Толокнянка (медвежьи ушки, медвежья ягода)		Листья		
		Листья (светло-серый; шерсть)		
Тополь белый				Внутренняя кора + железный купорос (шерсть)
Тысячелистник обыкновенный	Трава + железный купорос			Трава + хромовые квасцы

Хвощ болотный				Стебли		
Черёда трехраздельная	Все растение	Листья + железный купорос (темно-коричневый; шерсть, шелк, хлопок)				
	Цветы + алюмокалиевые квасцы (желто-оранжевый; шерсть, шелк, хлопок)					
	Листья + медный купорос(кремовый; шерсть, шелк, хлопок)					
Черника				Ягоды (голубой для льна)		
				Ягоды (темно-синий; шерсть)		
				Ягоды+ алюмокалиевые квасцы (фиолетовый; шерсть)		
Чистотел большой	Все растение + квасцы (оранжевый)					
Шалфей луговой				Все растение		
Шафран посевной	Рыльца					
Щавель широколист-ный	Корни + дубитель					
Щавель конский	Все расте-ние + квасцы	Корни + алю-миниевые квасцы	Корни + железный купорос			Корни
			Корни + медный купорос (бежевый)			
Яблоня дикая	Кора	Кора + квасцы			Цветы и листья	
Яблоня домашняя		Кора + квасцы			Цветы и листья	
Ясень				Кора + дубитель (голу-бой)		
				Кора (шерсть)		
Ястребинка зонтичная	Цветы					

Для достижения необходимого цветового тона красители можно комбинировать и получать разные оттенки, например, оранжевый (красный + желтый), зеленый (синий + желтый), лиловый (красный + синий). Окрасив ткань сначала в синий (индиго), а потом в желтый цвет (крушина), можно получить красивый бирюзово-зеленый цвет. Добавляя соли трехвалентного железа в растворы красителя, содержащие дубильные вещества, можно получить окраску от темно-синей до черной.

1.4.4. Технологические аспекты производства и применения природных красителей

Ключевой технологической операцией в производстве природных красителей является экстракция красящего вещества из природного сырья. Как правило, экстракция производится из нейтральной или слабощелочной среды, реже – из слабокислой. Появились предложения экстрагировать красители из природного сырья органическими растворителями [203]. Констатируется, что при этом повышается степень чистоты целевого продукта. Но такая «химизация» технологического процесса губит основное достоинство всего направления: экологическую чистоту процесса, т.к. именно в таком масштабе – от производства до применения – обсуждается большинством авторов целесообразность возрождения природных материалов при выпуске текстильной продукции.

Другим примером заимствования в современных исследованиях, направленных на повышение эффективности технологий производства и применения природных красителей, является работа [205], в которой для повышения эффективности экстракции красного красителя из древесного сырья рекомендуется применять ультразвук.

После экстракции красители используют либо в виде раствора, либо в виде сухого вещества, которое предварительно выделяют из раствора, чаще всего путем упаривания. В работе [206] для получения природных красителей в порошкообразной форме рекомендуют проводить сушку их концентрированных водных растворов в токе воздуха. Вместе с тем, авторы отмечают, что при использовании природных красителей в порошке может возникать неровная окраска вследствие неодинаковых размеров частиц красителя в порошке. Предполагается, что причина этих осложнений кроется в изменении растворимости красящего вещества после выделения его из раствора в твердую фазу.

В большинстве случаев технологии крашения природными красителями основаны на периодических процессах и заключаются в выдерживании длительное время окрашиваемого объекта в красильной ванне при высоких температурах. Отдельные параметры технологического процесса, зависящие как от типа окрашиваемого волокнистого материала, так и от типа красителя, могут изменяться в довольно широких пределах и подбираются в каждом конкретном случае экспериментально.

Важным компонентом красильных составов на основе природных красителей является протрава, в качестве которых используются различные соли. Как правило, это соли хрома, меди, алюминия и железа. Соли алюминия наиболее универсальны и наносят намного меньший ущерб окружающей среде, попадая в стоки [207]. Протравители обеспечивают усиление глубины и яркости окрасок, расширение колористической гаммы, а также повышение прочностных

характеристик окрасок [203]. Протравливание можно осуществлять перед крашением, после крашения или совмещать с крашением.

Значимость и эффективность операции протравливания подчеркиваются авторами исследования [208]. На примере 18-ти изученных красителей природного происхождения они пришли к заключению, что в отношении светостойкости окрасок тип протравы является намного более важным фактором, чем химическое строение красящего соединения. Однако, этот вывод не бесспорен.

Ведутся обширные качественные исследования влияния режима протравливания на физико-механические и колористические свойства окрасок, получаемых с помощью природных красителей. Соответственно имеется большое количество разнообразных технологических рекомендаций по осуществлению процесса крашения природными красителями в целом и конкретно операции протравливания. Эта ситуация ярко свидетельствует о том, что теория и практика производства и применения природных красителей пока не достигла индустриального уровня.

Среди разработок по усовершенствованию технологии крашения природными красителями (также, как и по усовершенствованию технологии производства природных красителей) предлагаются те же самые технологические приемы, которые ранее были рекомендованы применительно к синтетическим красителям. Например, изучено влияние предварительных обработок волокнистых материалов из шерсти и хлопка водными растворами ферментов перед крашением их природными красителями [209-211]. Показано, что этот прием (уже широко изученный в практике крашения синтетическими красителями) приводит к увеличению перехода красящего природного вещества на волокно без ухудшения прочностных показателей окрасок.

Сейчас уже можно говорить о наметившейся тенденции привлекать в исследования в области крашения текстильных материалов природными красителями позитивный опыт из области крашения синтетическими красителями. Это оправдано только в том случае, если апробированные на синтетических красителях приемы не будут привносить в «природную» технологию дополнительных экологически опасных веществ.

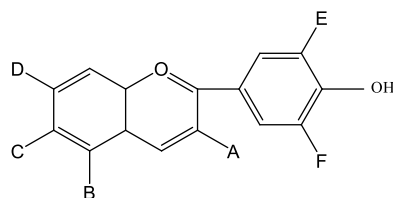
Считается [203, 212], что по яркости, глубине, широте цветовой гаммы природные красители уступают синтетическим. Другим существенным недостатком природных красителей является невозпроизводимость колористических результатов. Если отмеченные выше проблемы в значительной мере могут быть решены путем эффективного использования протрав [199, 203, 206], то добиться более высокой устойчивости окрасок природными красителями к свету с помощью этого приема значительно сложнее [213]. Отмечается, что среди широкого ряда изученных природных красителей не найдено желтых красителей, способных давать окраски со светостойкостью, превышающей 3–4 балла. Вместе с тем, светостойкость красных и голубых краси-

телей существенно выше и достигает 4-7 и 5-7 баллов, соответственно. Черные окраски, получаемые природными красителями, за редким исключением, характеризуются низкой светопрочностью – порядка 3 баллов.

Итак, природные красители производятся и применяются, завоевывая свою нишу в текстильной продукции. По данным работ [207, 214], основными потребителями природных красителей являются страны Европейского Союза и США. Производство природных красителей сосредоточено, главным образом, в Мексике, в некоторых странах Средиземноморья и в Азии.

На выход красящих веществ (экстракцию) влияют различные факторы. Так, в работе [215] утверждается, что абсолютное содержание красящих веществ в источниках растительных красителей существенно зависит:

- от погодных условий. В 2003 г. Для 5 исследованных сортов чёрной смородины было обнаружено 250-320 мг антоцианов на 100 г плодов. В 2004 г. в плодах тех же сортов было найдено лишь 145-165 мг. В том же году содержание антоцианов в плодах нескольких сортов бузины чёрной также оказалось заметно меньше, чем по литературным данным.



Общая формула антоцианов: A, B, C, D, E, F – заместители (H, OH, R), где R - сахара

В 2005 г. при систематическом исследовании более 30 сортов получены ещё более низкие результаты: 50-120 мг. При этом для исследования использовали плоды в стадии технической зрелости, но при съёме ягод в более поздние сроки (спустя 2-3 недели) содержание антоцианов увеличивалось приблизительно в 1,5 раза.

- режима подготовки сырья для последующего выделения пигментов. При исследовании антоцианов черники с использованием свежемороженных и сушёных плодов было установлено, что обычная сушка плодов приводит к значительным потерям пигментов (до 80% в исследованных материалах, т.е. доступная в аптеках сушёная черника в значительной мере лишена исходных антоцианов).

В работе [216] также были проведены исследования с целью получения натурального красителя с использованием различных способов предварительной подготовки плодов перед извлечением сока.

С целью выбора оптимального способа извлечения сока из плодов черноплодной рябины были исследованы три варианта: отжим сока из ягод без предварительной обработки; отжим сока из ягод, бланшированных паром в течение 5 минут; отжим сока из ягод, бланшированных паром в течение 10 минут.

В результате было выявлено, что обработка ягод водяным паром в течение 5 минут позволила увеличить выход сока с 70% до 83%, так как пар более интенсивное нагревает внешние слои ягоды (кожицы) по сравнению с внутренними. Учитывая тот факт, что в кожце сосредоточена большая часть антоцианов, во время тепловой обработки происходит увеличение выхода красящих веществ в отжимаемый сок.

При исследовании образцов концентратов красителей, полученных из сока свежих ягод и подвергнутых разной продолжительности бланширования, были получены следующие результаты: концентрация красящих веществ (г/м^3) в первом варианте – 17,4; во втором – 24,4; в третьем – 13,2. Таким образом, время тепловой обработки не должно превышать 5-7 минут, поскольку при более длительном процессе бланширования происходит разрушение красящих веществ.

Полученные результаты показывают, что красящих веществ в красителе из ягод, бланшированных 5 минут, в 1,4 раза больше, чем в красителе из свежих ягод, и в 1,85 раза больше, чем в красителе из ягод, бланшированных 10 минут.

В работе [217] исследовалось влияние природы реагента (экстрагирующей среды), его концентрации, времени и температуры экстрагирования на максимальный выход красящих веществ из плодов бузины и боярышника для определения оптимальных режимов процесса экстракции.

В данной работе в качестве сырья использовались свежие плоды бузины и чёрного боярышника, произрастающие в горных районах Дагестана. Сырьё измельчали, заливали экстрагентом в соотношении 1:50 и экстрагировали в течение 8 ч при температуре от 20 до 70°C. Содержание красящих веществ определяли по сульфату кобальта.

При проведении исследований были получены следующие результаты: использование в качестве реагента этанола (96%) или воды, подкисленной лимонной кислотой до $\text{pH}=3,0$ не даёт высокого выхода красящих веществ. Наибольший выход красящих веществ наблюдается при экстрагировании образцов бузины 50-70%-м раствором этанола. Оптимальной концентрацией раствора этанола для боярышника является интервал в области 40-60%. Экстрагирование антоцианов при температуре 20°C продолжалось в течение 24 ч, причём более 85% красящих веществ экстрагировалось в течение первых 8 ч настаивания. Нагревание экстракта до 40°C сокращает время экстрагирования до 4 ч, а нагревание экстракта до 70°C – до 2 ч.

Существуют некоторые способы, повышающие степень извлечения красящих веществ из растений, не вносящие химизацию в экологичный процесс производства и крашения природными красителями. Так, в работах [218-219] для повышения эффективности экстракции красного красителя из древесного сырья рекомендуется применять ультразвук. В работах [220-223] рассмотрены возможности использования обработки растений регуляторами роста, т.е. группа-

ми веществ биогенного происхождения или синтезированных искусственно, воздействующих на интенсивность и направленность процессов жизнедеятельности растений. Установлено, что стимулированные растения содержат больше красящих веществ, чем растения, не подвергшиеся стимуляции.

В работе [224] для интенсификации процесса экстракции красящих веществ из растительного сырья предлагается использовать лазерное излучение. В качестве основного механизма действия лазерного излучения (ЛИ) выступает светокислородный эффект, который проявляется в результате возникновения синглетного кислорода под действием лазерного излучения порядка 100 Дж на определённых частотах оптического диапазона (0,633 мк, 1,26 мк и др.). Передача энергоинформационного воздействия от кислорода клетки может происходить через водную среду по сети водородных связей. При действии лазерного излучения высокой интенсивности (сотни и тысячи Дж) образуется значительное количество синглетного кислорода, что приводит к разрушению структуры тканей. Низкоинтенсивное лазерное излучение на указанных частотах вызывает эффекты фотогармонизации и биостимуляции, повышает жизнеспособность организма.

При действии ЛИ достаточно большой интенсивности образуется значительное количество синглетного кислорода, способного размягчить ткани, экспериментально исследована возможность интенсификации процесса экстракции биологически активных веществ (в частности, антоцианов) из клеток дикорастущих плодов бузины и боярышника чёрного (использовали ЛИ в красном и инфракрасном диапазонах). Для этого свежее сырьё измельчали, заливали экстрагентом, облучали лазером и экстрагировали. Облучение проводили в инфракрасном диапазоне (1,26 мк) с мощностью воздействия 1,4 мВт в течение 15 с, 30 с, 45 с, 1 мин, 1 мин 15 с, 1 мин 30 с, 2 мин, 4 мин, 6 мин и 8 мин специальным лазером, сконструированным в Институте прикладных проблем волоконной оптики (Москва). В качестве контроля использовали необлучённые плоды.

Экстракцию сырья, взятого в соотношении с экстрагентом 1:9 проводили 50%-ным водно-спиртовым раствором, подкисленным 1%-ной лимонной кислотой. Продолжительность экстрагирования составила 2 ч при температуре 50°C.

Установлено, что обработка лазером исходного сырья вызывает увеличение выхода красящих веществ: выход антоцианов увеличивается на 46,5% по сравнению с необлучёнными образцами; у плодов бузины – 20% по сравнению с контролем. Обнаружена взаимосвязь выхода красителя с различной консистенцией обрабатываемых объектов, плотностью их тканей, локализацией пигментов в плодах и особенностями внутреннего строения. Так, например, у плодов боярышника антоцианы содержатся в кожице, а у плодов бузины – в кожице и соке. Кроме того, кожица боярышника имеет более плотную структуру, чем кожица бузины. Поэтому для по-

лучения достаточно выраженного эффекта плоды боярышника необходимо подвергать большим дозам лазерного воздействия.

В работе [225] были изучены возможности интенсификации процесса экстракции красителей из свежих плодов дикорастущей бузины и боярышника чёрного воздействием микроволн разной частоты. В предварительных опытах было установлено, что обработка сырья и экстрактов источником энергии СВЧ разной мощности в течение времени нагревания объекта до 50°C не интенсифицирует выход антоцианов. Анализируя опытные данные, авторы работы пришли к выводу, что после обработки измельченных образцов плодов бузины и боярышника в электромагнитном поле СВЧ выход из них красящих веществ за 50 секунд экстрагирования равен выходу из контрольных образцов (без обработки) за 60 мин экстрагирования.

Изучено также влияние низкоинтенсивного электромагнитного поля (ЭМП) на интенсификацию процесса экстрагирования антоцианов из плодов бузины и боярышника. Результаты экспериментов показали, что обработка ЭМП плодов боярышника в течение 15 мин даёт увеличение выхода антоцианов на 22% по сравнению с контролем. У плодов бузины максимальное увеличение выхода наблюдается после 1 мин обработки и составляет 21,6%. Дальнейшая обработка плодов бузины не вызывает нарастания эффекта и, по-видимому, приводит к разрушению антоцианов плодов бузины.

В работах [226-227] исследуется возможность применения ферментов для увеличения выхода красящих веществ из растений.

В работе использовали различные виды сырья: отходы переработки свеклы, выжимки черноплодной рябины, цедру цитрусовых и крапиву.

В состав всех видов проанализированного сырья входит значительное количество гемицеллюлозы – от 36,2% для цедры апельсинов до 47,9% для и целлюлозы – от 14,0 % в составе отходов переработки свеклы до 18,1 % у выжимок черноплодной рябины. Исходя из полученных данных, был сделан выбор биокатализаторов, позволяющих разрушить эти вещества и, как следствие, увеличить выход красящих веществ.

Исследование проводили по следующим ферментативным препаратам: Лизофунгин, обладающий бета-глюканазной (1800 ед/г), целлюлазной (90 ед/г) и ксиланазной (40,5 ед/г) активностями, оптимум действия при pH 6,5-7,0, температуре 45-55°C; Поликанесцин, обладающий бета-галактозидазной (1300 ед/г), ксиланазной (1100 ед/г) и бета-глюканазной (460 ед/г) активностями, оптимальные условия действия: температура 30-45°C и pH 3,0-5,0; Целловиридин, обладающий бета-глюканазной (450 ед/г), целлюлазной (2000 ед/г) и ксиланазной (800 ед/г) активностями, оптимальные условия действия: pH 4,5-5,5, температура 45-50°C; Пектофоедин, содержащий пектиназу (420 ед/г), пектинэстеразу (150 ед/г), протеазу (17 ед/г), экзополигалактуроназу (2300 ед/г), обладающий пектолитической активностью (420 ед/г).

Из опытных данных следует, что для отходов переработки свеклы, выжимок черноплодной рябины и цедры апельсинов целесообразно использовать Целловиридин с концентрацией 0,1%. Экстракция пигментов в этом случае увеличивается соответственно до 160, 149 и 240%. Для обработки крапивы целесообразно применять Лизофунгин (0,1 %), увеличивающий выход красящих веществ на 175%.

Использованные ферментные препараты были комплексными, однако не обладали одновременно целлюлазными и пектиназными ферментами. Поэтому была изучена возможность обработки растительного сырья композитами из Целловиридина (для отходов переработки свеклы, выжимок черноплодной рябины и цедры апельсинов) или Лизофунгина (для крапивы) с Пектофоептидином. Сравнение экстинкций экстрактов из отходов переработки свеклы показало, что использование композита Целловиридина с Пектофоептидином в соотношении 3:1 позволяет увеличить выход красящих веществ на 17% по сравнению с обработкой только Целловиридином и на 41% по сравнению с обработкой Пектофоептидином. При обработке композитами выжимок черноплодной рябины увеличение выхода красящих веществ составило 20 и 33%, отходов переработки апельсинов – 26 и 34%, крапивы – 7 и 44%.

Таким образом, рекомендовано использовать композиты Целловиридин-Пектофоептидин в соотношении 3:1 и концентрации 0,1% от массы сырья для обработки отходов переработки свеклы, выжимок черноплодной рябины и цедры цитрусовых. Для обработки крапивы следует применять композит Лизофунгин-Пектофоептидин в соотношении 3:1 и концентрации 0,1% от массы сырья.

При производстве красителя особо значимым фактором является стабильность красящего вещества от различных факторов. Цель работы [228] заключалась в изыскании плодового сырья с высоким содержанием красных пигментов и изучение стабильности последних. Ткемали – древняя плодовая культура Грузии, обладающая высокой урожайностью, что особенно важно для её промышленного использования в качестве дешёвого сырья в пищевой и текстильной промышленности. Ткемали также является сырьём для производства красного красителя. Установлено, что наибольшей стабильностью из трёх сортов ткемали (Симонетис сагвиано, Цители дроша, Месхури шави) отличается красный пигмент сорта ткемали Симонетис сагвиано: после инкубации при 100°C содержание красящих веществ составляет 62% от исходного.

Выявлено, что из-за отрицательного влияния света на красный пигмент при хранении сока в течение 10 суток при дневном свете остаётся меньше красящих веществ по сравнению с его нахождением в темноте (12-18% против 25-30%). Установлена стабильность пигмента к хранению: полученный концентрат горячим разливали в стеклянные банки и хранили 2 года: за это время содержание красящих веществ уменьшилось на 17,8%.

В работе [229] исследованы факторы, от которых зависит стабильность антоцианов, т.е. красящих веществ, содержащихся в лепестках цветов, листьях и т.д.: наличие ферментов, температура, кислород воздуха, pH среды и др.

С этой целью авторами работы была исследована термическая стабильность антоциановых красителей, полученных из сухих соцветий гибискуса *Hibiscus Sabdariffa* L., выжимок ягод чёрной смородины и черноплодной рябины. После проведенных испытаний (термостатирование при заданной температуре 70, 80, 90 или 100°C) установлено, что концентраты красителей достаточно устойчивы к действию повышенных температур. Увеличение времени выдержки ведёт к постепенной деструкции антоцианов вследствие окисления и поликонденсации полифенольных соединений при нагревании.

Сравнивая красители, полученные из данного растительного сырья, отмечено, что наименьшая потеря окраски наблюдается у красителей рябины и смородины (сохраняется до 40% красной окраски) при максимальной температуре 100°C и времени термостатирования 6 ч, в то время как у красителя, полученного из гибискуса, сохраняется лишь 18% красной окраски при тех же условиях обработки.

Для повышения стабильности красного цвета антоцианового красителя возможно путём химической модификации структуры органических молекул – метилированием и ацилированием [230-232].

После экстракции красители используют либо в виде раствора, либо в виде сухого вещества. Сухое вещество выделяют из раствора путём упаривания. Но при использовании природных красителей в порошке может возникать неровная окраска вследствие неодинаковых размеров частиц в порошке [206].

1.4.5. Изучение механизма взаимодействия природных красителей с протравами

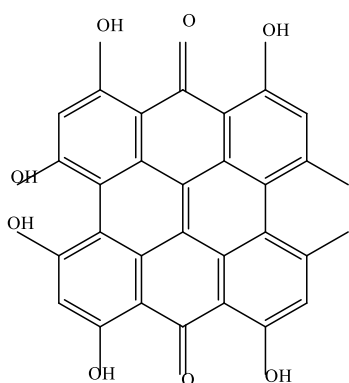
В последние годы возрастает интерес к красителям, получаемым из растительного сырья из-за ухудшающейся экологической обстановки в мире [233-235].

Для исследования в качестве источника естественных красящих веществ авторами работы [236] выбраны широко распространенные растения средней полосы Европейской части России зверобой продырявленный (*Hypericum perforatum* L.) и щавель конский (*Rumex confertus* willd). Известно, что основными действующими веществами зверобоя являются конденсированные антраценовые производные (до 0,4%): гиперин – $C_{30}H_{16}O_8$ и псевдогиперин $C_{32}H_{20}O_{10}$. Образование соединений типа гиперина обусловлено способностью антрахинонов к конденсации. Кроме антраценпроизводных в зверобое содержится группа флавоноидных соединений, среди них кверцетин – $C_{15}H_{10}O_7$ -3,5,7,3',4' пентаоксифлавонол, рутин, а также их

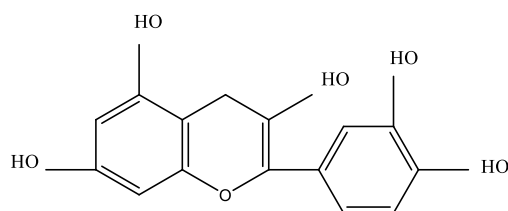
гликозиды, например, кверцитрин, глюкозид-гиперозид $C_{21}H_{20}O_{12}$, найдено также до 10% дубильных веществ [236].

Химический состав щавеля конского изучен в меньшей степени, однако хорошо известно, что корни щавеля содержат до 4% антрахиноновых производных, таких как эмодин $C_{15}H_{10}O_5$, хризофанол $C_{15}H_{10}O_4$ и др., до 8...12% дубильных веществ. В листьях кроме антрагликозидов также обнаружены флавоноиды – гиперозид $C_{21}H_{20}O_{12}$, рутин $C_{27}H_{30}O_{16}$ и другие. Кроме того, во всех частях растения содержится большое количество щавелевокислого кальция [235-236].

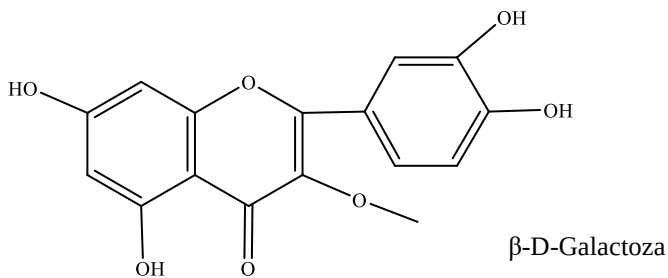
Красящее вещество получали путем экстрагирования в воде из сухого сырья на водяной бане при кипении. Далее проводилось крашение шерстяной ткани в нейтральной среде (100°C, 40 мин, модуль красильной ванны 50). Второй стадией являлась обработка различными про-травами.



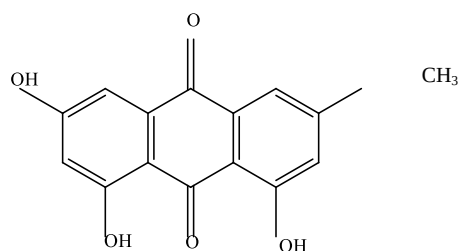
Гиперицин



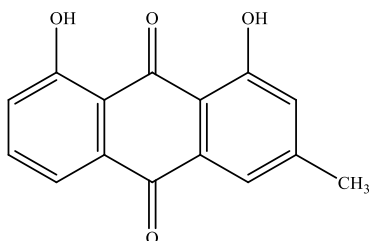
Кверцетин



Гиперозид



Эмодин

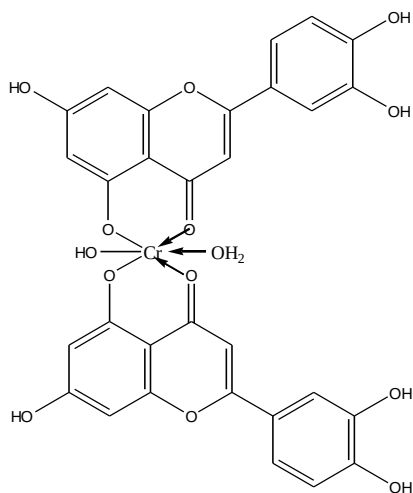


Хризофанол

Авторами работы [236] показано, что на тканях из белковых волокон можно получить различные оттенки коричневого, зеленого, бежевого цветов с высокой устойчивостью окраски к мокрым обработкам и к свету, используя экстракты растений в качестве красильного раствора.

Причем основными факторами, влияющими на условия экстрагирования и крашения – это pH среды красильной ванны и природа протравы. Высокая устойчивость окраски и зависимость цветовых характеристик от вида протравы и условий последовательности обработки позволяет предположить, что в процессе крашения происходит комплексное взаимодействие между красящими веществами, извлекаемыми из зверобоя и щавеля конского, и металлами. Таким образом антрахиноновые и флавоноидные соединения, являющиеся красящими веществами, за счет -ОН групп способны фиксироваться на белковых волокнах и одновременно способны к комплексообразованию с атомами металлов. Кроме того, в образовании окраски могут принимать участие и другие компоненты экстрактов из растений, в частности, дубильные вещества [236].

Методом тонкослойной хроматографии на пластинах Силуфола (silufol UV 254) со слоем силикагеля, содержащего инертный неорганический люминесцентный индикатор, исследовалось предполагаемое комплексообразование между природными красителями и протравой. Установлено образование малоподвижных пятен, соответствующих антрагликозидам и флавоногликозидам, несколько более подвижным – антраценовым антраценпроизводным и флавонолам. Т.е. авторами работы [136] доказывается практически полное связывание биологически активных веществ солями металлов. Предполагается, что дихромат калия может образовывать комплексы как 1:1, так и 1:2, а соли алюминия и меди – комплексы 1:1. В работе отмечается, что варьирование концентрации солей алюминия и меди влияет на значение Rf, с чем объясняется изменение структуры комплексов. Ниже приведен пример комплексного взаимодействия флавоноидного соединения (кверцетина) с дихроматом калия:



Попытка изучить структуру комплексов методом изоляридных серий не увенчалась успехом, что связано с многокомпонентностью системы.

Авторами работ [236-237] отмечено, что на цветовые характеристики получаемой окраски влияет природа протрав (обработка алюмокалиевыми квасцами практически не влияет, а дихромат калия резко изменяет светлоту и насыщенность), продолжительность и последовательность обработки. Так, установлено, что помимо традиционного дихромата калия высокую ак-

тивность проявляют соли алюминия, и это авторы связывают с более высоким содержанием антрахиноновых производных в конском щавеле.

В работе [238] исследовано влияние условия крашения (нанесение протравы – до, одновременно или после крашения, вида протравы) на качество получаемой окраски (её цветовые характеристики). Окрашиванию подвергалась шёлковая ткань.

В качестве источника красящих веществ авторами работы были использованы высушенные листья облепихи, щавель конский (надземная часть и корни), трава лебеды и горца почечуйного, корни пырея ползучего. Исследования показали, что при крашении экстрактом из листьев облепихи (без протрав) получается цвет светлобежевый, а при использовании протрав, в зависимости от их вида, были получены различные оттенки бежевого и светло-коричневого тонов, а в присутствии солей железа – от темно-коричневого до серого. При использовании корней пырея ползучего были получены образцы серо-голубого и серо-стального цветов.

Более детально авторами работы было изучено влияние протрав и условий при крашении экстрактом красящих веществ из травы щавеля конского. Это обусловлено тем, что химический состав щавеля конского лучше изучен. Корни щавеля конского содержат некоторое количество антрагликозидов, которые могут играть роль красящих веществ. В частности, из щавеля конского были выделены – эмодин (0,16%), неподин (0,09%) и щавелин (0,46%). Кроме того, в щавеле конском содержится 13-15% дубильных веществ пирокатехиновой группы. Все перечисленные выше вещества содержат в своей структуре гидроксильные группы, которые могут вступать в химическое взаимодействие с атомами металлов и образовывать комплексные соединения различного строения.

Авторами работы [239] было изучено влияние вида протравы на цветовые характеристики образцов натурального шёлка, окрашенного в экстрактах из травы конского щавеля. Обработку протравами проводили до, одновременно или после крашения. В работе было использовано 7 протрав: железоаммонийные, алюмокалиевые и хромкалиевые квасцы, сульфат железа, сульфат меди, нитрат кобальта и дихромат калия. Как показали опыты, при использовании в качестве протравы алюмокалиевых квасцов получены чистые ярко-жёлтые окраски. Эти окраски более насыщенные и темнее по сравнению с эталоном. Сульфат меди даёт мягкие коричневые тона. По сравнению с эталоном, эти окраски более тёмные, но менее насыщенные. Коричнево-бежевые тона получены при использовании дихромата калия, а при использовании хромкалиевых квасцов – тёплые коричнево-жёлтые, точнее, горчичные цвета. Тёмные красновато-коричневые тона получены при использовании нитрата кобальта. Применение солей железа позволяет получить гамму от бежево-серого до глубокого тёмно-серого цвета в зависимости от вида соли и способа крашения.

Исследования показали, что на цвет большое влияние оказывают не только вид протравы, но и последовательность обработки протравами. Исходя из опытных данных можно сделать вывод, что для большинства протрав наиболее светлой окраской обладают образцы, окрашенные по способу, когда обработка солями металла следует после крашения, а наиболее тёмной – окраски, полученные при крашении по способу с одновременным протравливанием.

Закрепление окрасок природных красителей на тканях различной природы возможно также более экологичными способами.

Так, в работе [237] изучена возможность интенсификации процесса колорирования ткани красителями растительного происхождения действием микроволнового излучения.

Авторами было проведено сравнительное крашение образцов шерстяной и полиамидной ткани окрашенными экстрактами крапивы, чистотела и конского щавеля под влиянием микроволнового (МВ) излучения. Установлено, что в отсутствии МВ излучения шерстяная ткань окрашивается всеми изученными экстрактами, а полиамидная ткань – только экстрактом чистотела, при этом полиамидная ткань приобретает светло-жёлтый цвет. Применение МВ излучения (15 мин, частота 2,25 ГГц) обеспечивает окрашивание полиамидной ткани всеми исследованными экстрактами. Найдено, что применение МВ излучения при крашении шерстяной ткани указанными экстрактами обеспечивает увеличение относительной красящей силы до 3,2 раза, т.е. окрашенные под влиянием МВ излучения образцы приобретают более тёмную, чистую, насыщенную окраску с повышенными прочностными характеристиками к действию света до 3-4 баллов, используя при крашении в качестве протравы солей железа.

1.4.6. Преимущества и недостатки природных красителей. Пути преодоления недостатков

Природные красители по сравнению с синтетическими обладают рядом преимуществ:

- природные красители можно получать из дешёвого и доступного растительного сырья, т.е. из растений, которые растут повсеместно и которые не надо специально выращивать, а также отходов пищевой, фармацевтической промышленности, что способствует их удешевлению.
- природные красители не требуют при крашении сложного технологического оборудования [240-243].
- экологичность природных красителей, т.е. способность к биоразложению, высокая совместимость с окружающей средой, более низкая токсичность и аллергические реакции [244-245].
- в отличие от химических красителей, представляющих собой однородные вещества, дающие строгоопределённый узкий спектр, растительные красители состоят из целого набора красящих веществ, дающих разнообразные цвета и оттенки в зависимости от вида протравы и среды крашения [246].

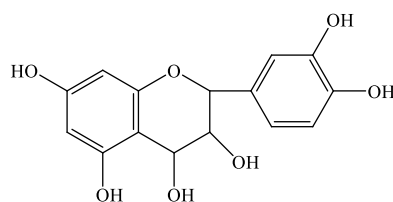
Противоположного мнения придерживаются авторы работы [247-248], которые перечисляют факторы, сдерживающие внедрение природных красителей в текстильное производство:

- для закрепления окрасок природных красителей на природных тканях необходимо использовать протравы, среди которых имеются токсичные соединения, например, соли хрома;
- синтетические ткани (по мнению данных исследователей) вообще невозможно окрасить природными красителями.

Авторы работы [237, 249], помимо использования МВ-излучения предполагают возможность химической модификации природного красителя с целью придания ему способности окрашивать синтетические текстильные материалы и отказа от использования при крашении солей тяжёлых металлов.

Для придания природным красителям улучшенных свойств, т.е. способности окрашивать как натуральные, так и синтетические волокна, увеличения выхода красителя и в какой-то степени повышения экологичности применения, наиболее перспективным путём является их химическая модификация. В данной работе описан способ химической модификации окрашенных соединений, выделяемых из природного сырья, для получения красителей, способных окрашивать синтетические волокна. В качестве источника получения красящих веществ применялось широко распространённое на территории России и наиболее хорошо изученное ботанической и химико-фармацевтической науками растение – зверобой продырявленный.

Модификация окрашенных веществ, выделенных из зверобоя, проводилась с использованием реакции азосочетания. Применение данной реакции возможно потому, что в состав экстракта, выделяемого из зверобоя, входят органические производные, имеющие фенольную структуру, например, гиперин, лейкоцианидин, кверцетин.



Лейкоцианидин

Принципиально использовать окрашенные соединения природного происхождения для поставленной цели можно либо используя непосредственно щелочной экстракт, либо предварительно выделяя сухое вещество из экстракта, а затем используя его в качестве азокомпонента.

В ходе работы было проведено спектральное исследование полученных веществ и исходного экстракта зверобоя в УФ-области спектра. При рассмотрении электронного спектра поглощения водного экстракта зверобоя и продукта взаимодействия данного экстракта с 5-нитро-2-аминофенолом обнаружены три полосы поглощения: интенсивная – при 202 нм и две слабо-интенсивные – при 276 и 318 нм. Характер полученных спектров свидетельствует о том, что

синтезированные соединения содержат новые хромофорные группы относительно исходного экстракта. Синтезированные азосоединения окрашивают полиамидную ткань в жёлто-коричневый, коричневый и красно-коричневый цвета, а полиэфирную ткань – в розовый, жёлтый и светло-коричневый цвета.

Полученными соединениями были окрашены образцы полиэфирных и полиамидных волокон периодическим способом по технологии крашения дисперсными красителями как в присутствии интенсификатора, так и без него. Установлено, что в присутствии интенсификатора устойчивость окрасок к стирке для пяти красителей на полиэфирном волокне составляет 4-5 балла по шкале серых эталонов, в то время как без интенсификатора – 4 балла. Устойчивость к стирке окрасок, полученных при крашении пятью красителями полиамидного волокна, составляет 4-5 баллов по шкале серых эталонов.

Авторы работы [250] приводят следующие недостатки природных красителей:

1. низкое содержание красителя в сырьевом материале;
2. отсутствие технологии их массового производства;
3. отсутствие красителей некоторых видов в течение года (вследствие их сезонной природы);
4. существенные трудности хранения природных красителей в течение года.

Первый недостаток можно преодолеть, используя ультразвук [217], лазерное излучение [224], микроволновое излучение [225], ферменты [226-227], регуляторы роста [220-223].

2. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕЙ РОЛИ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССАХ КОЛОРИРОВАНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1. Изучение влияния катионов металлов на колористические параметры окраски хлопчатобумажных тканей водорастворимыми красителями

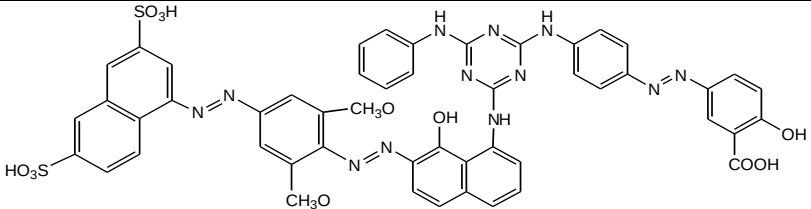
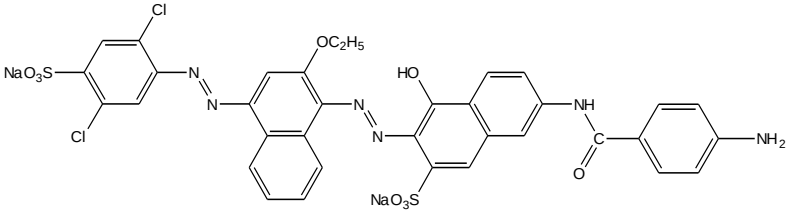
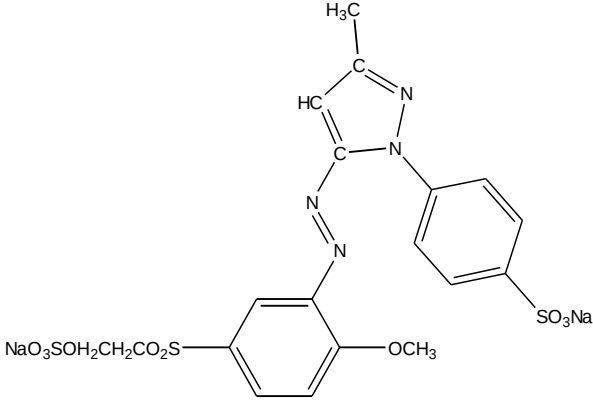
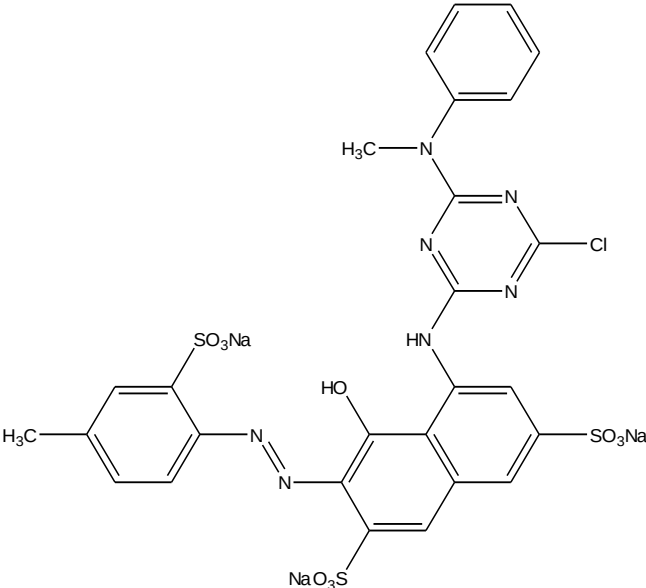
Ранее проведенные эксперименты и анализ литературы показывают, что катионы металлов в процессах крашения текстильных материалов выступать в качестве активных центров сорбции молекул красителя на волокне, а также образовывать комплексы различного строения и прочности как с волокном, так и с красителем. Кроме того, катионы металлов обуславливают электрохимические свойства на поверхности волокон и красителей, воздействуют на pH и структуру воды, а также на ее жесткость (ионы Mg^{2+} , Ca^{2+}) [107].

Чтобы изучить влияния добавок катионов металлов на интенсивность получаемых окрасок [107] использовалась операция одновременной обработки (протравливания), т.е. катионы р-, d- и f-металлов (Al^{3+} , VO^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zr^{4+} и La^{3+}) добавляли в красильную ванну в размере одновременно с красителем.

В ходе проведения экспериментов хлопчатобумажную ткань (отбеленную бязь арт. 262 [251]), красили прямыми и активными красителями [107] с разными активными центрами (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Используемые красители

Наименование	Структурная формула	Молярная масса, г/моль
Прямой алый		767
Прямой желтый О светопрочный		630

Прямой зеленый светопрочный		1046
Прямой диаозеленый Ж		853
Активный желтый 2КТ		620
Активный ярко- красный 6С		789

Крашение проводили периодическим способом в соответствии с рекомендациями НИИОПик [252, 107].

Наиболее удобным экспрессным способом обработки результатов является функция Гуревича-Кубелки-Мунка (ГКМ): $\Delta k/k = (k'/s' - k/s)/k/s$, где k'/s' - функция ГКМ образца, окрашенного с добавками, k/s - функция ГКМ образца-эталоны [107]. Т.к. s - коэффициент рассеивания относится только к волокнистому субстрату, то этот коэффициент в случае одной и той же ткани сокращается, и остается k - коэффициент поглощения, относящийся к красителю и к субстрату и обычно пропорционален содержанию красителя на волокне. Выражение принимает вид: $\Delta k/k = (k' - k)/k$, результаты которого оцениваются в долях или % [107, 136].

Спектры отражения снимались на спектрофотометре «Minolta» (Япония) с программным обеспечением Orintex (Италия), затем по минимуму отражения определялась функция ГКМ по справочнику [253, 107, 136]. Для построения концентрационных кривых зависимостей применялся метод экстраполяции, позволяющий составить картину прогноза/тенденции влияния исследуемого фактора с помощью построения тренда полиномиального характера второго или третьего порядка в рамках программы Excel. Далее производился расчет коэффициента детерминации тренда или величины достоверности аппроксимации (r^2), которая характеризует качество прогноза. Подбиралась достоверность аппроксимации (приближения зависимости) не менее 0,8-0,9.

Результаты экспериментального крашения хлопчатобумажной бязи прямыми красителями в присутствии катионов p-, d- и f-металлов показали, что металлы с валентностью более двух (Al^{3+} , Zr^{4+} и La^{3+}) вызывают снижение крашиваемости по мере увеличения концентрации в интервале 0,5-2% от массы волокна [107]. Это связано с агрегированием молекул красителя, т.е. с выпадением окрашенного осадка в виде хлопьев. Однако, в области малых концентраций 0,1-0,3% от массы волокна ионы Zr^{4+} и La^{3+} повышают крашиваемость на 15-20%. Двухвалентные металлы дают экстремальные пики крашиваемости с максимумом в области содержания добавок 1% от массы волокна: интенсивность окраски увеличивается до 37-80%. Таким образом, можно выделить оптимальную область содержания катионов металлов в красильной ванне с целью достижения возможно наибольшего результата крашиваемости – 0,5-1% от массы волокна [107].

На примере рисунка 2.1, показывающего влияние катионов металлов на крашиваемость хлопчатобумажной бязи прямым желтым О светопрочным [107], видно, что ряд используемых катионов металлов (VO^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) способствует повышению крашиваемости на 30-80%.

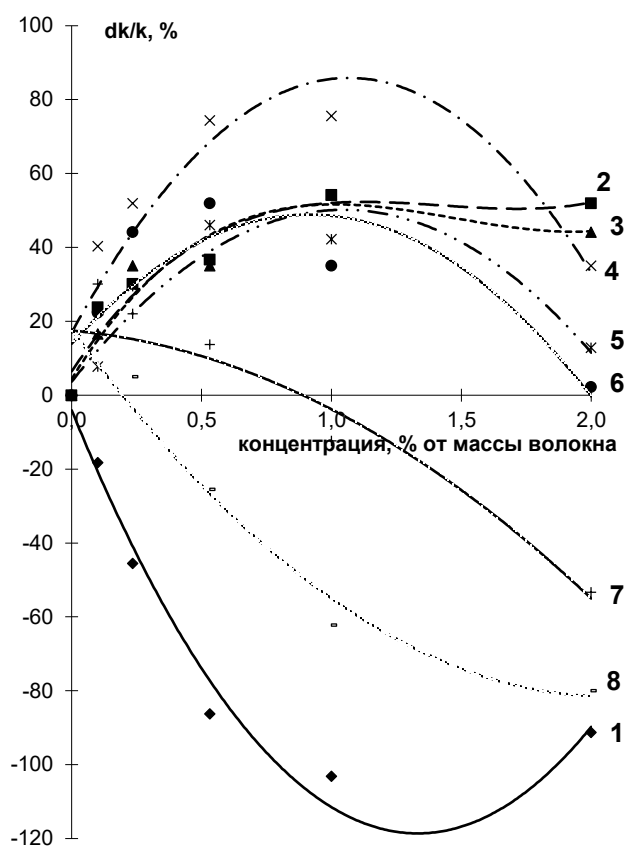


Рисунок 2.1 – Влияние катионов металлов на интенсивность окраски хлопчатобумажной ткани прямым желтым О светопрочным [107]

1- Al^{3+} ; 2- VO^{2+} ; 3- Mn^{2+} ; 4- Fe^{2+} ; 5- Co^{2+} ; 6- Ni^{2+} ; 7- Zr^{4+} ; 8- La^{3+}

Для выявления закономерности влияния природы катионов 3d-металлов, на рисунке 2.2 представлена зависимость степени окрашиваемости от количества электронов на 3d-подуровне. Видно, что кривые коррелируют между собой и позволяют определить максимальный эффект окрашиваемости при введении металлов с 5-6 электронами (Mn, Fe). В случае прямого диазозеленого Ж (кривая 3) прослеживается зависимость более сложного характера [107].

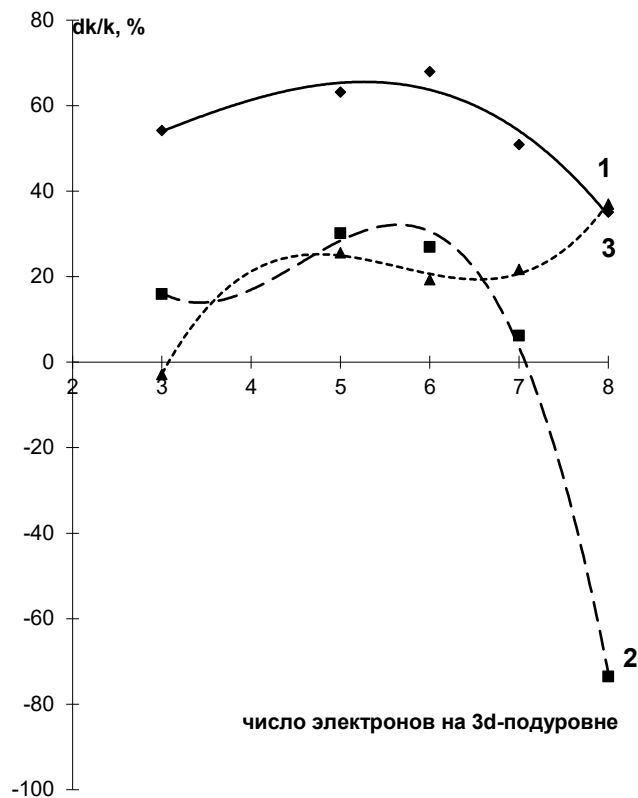


Рисунок 2.2 – Зависимость интенсивности окраски хлопчатобумажной ткани прямыми красителями от числа электронов на 3d-подуровне [107] (V=3, Mn=5, Fe=6, Co=7, Ni=8 электронов на 3d-подуровне)

1-прямой желтый О светопроочный;

2-прямой алый; 3-прямой диазозеленый Ж

Кинетика влияния ионов металлов на сорбцию прямых красителей показана на рисунке 2.3 на примере системы прямой алый – Co^{2+} [107]. Таким образом, показано, что присутствие ионов Co^{2+} в красильной ванне повышает субстантивность красителя, тем самым снижая скорость диффузии молекул красителя в волокно с 90×10^{-9} до $39 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Присутствие нейтрального электролита NaCl не оказывает такой эффективности, как используемые ионы металлов [107].

Таким образом, можно сделать вывод [107], что большое значение имеет и природа металла, и строение красителя в процессе крашения прямыми красителями хлопчатобумажной ткани.

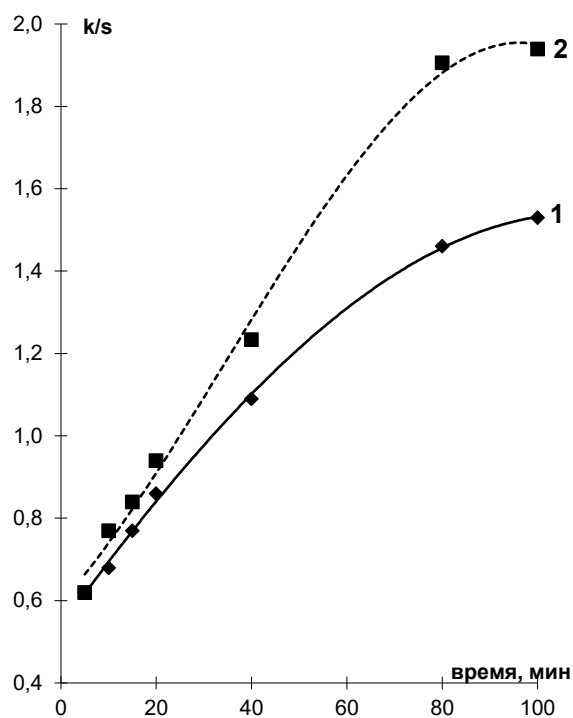


Рисунок 2.3 – Влияние катионов Co^{2+} на диффузию прямого алого [107]

1-прямой алый; 2-прямой алый – Co^{2+}

Крашение хлопчатобумажной бязи активными красителями (таблица 2.1) проводили по двухстадийному непрерывному, «шоковому», способу [107, 254]. Катионы металлов добавляли в первую красильную ванну одновременно с красителем и другими реагентами [107].

Влияние катионов металлов на интенсивность окраски активным желтым 2КТ винил-сульфонового строения хлопчатобумажной ткани активными красителями [107] представлено на рисунке 2.4. Видно, что с увеличением содержания добавок ионов Co^{2+} (кривая 2) и La^{3+} (кривая 4) происходит возрастание интенсивности окраски до 20-25% [107]; снижается окрашиваемость до -10% в присутствии катионов VO^{2+} (кривая 1) и Zr^{4+} (кривая 5) [107]. Присутствие катионов Ni^{2+} (кривая 3) практически не влияет на колористические свойства окраски [107].

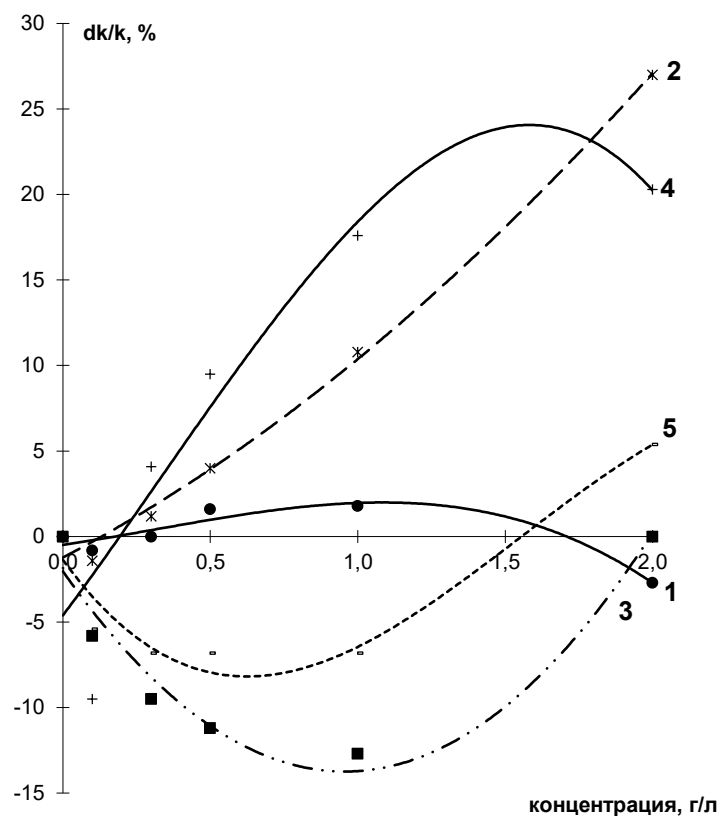


Рисунок 2.4 - Влияние катионов металлов на интенсивность окраски хлопчатобумажной ткани активным желтым 2КТ [107]
 1-VO²⁺; 2-Co²⁺; 3-Ni²⁺; 4-La³⁺; 5-Zr⁴⁺

Испытание образцов, окрашенных исследуемыми прямыми и активными красителями в присутствии катионов металлов [107], к стиркам проводилось в соответствии с ГОСТ 9733.4-83 Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к стиркам [255]. Оценка устойчивости окрашенных образцов проводилась относительно шкал серых эталонов в соответствии с ГОСТ 9733.0-83 Материалы текстильные. Общие требования к методам испытаний устойчивости окрасок к физико-химическим воздействиям [256].

Определено, что устойчивость окраски повышается на 0,5-1 балл [107], и это позволяет предположить достаточно прочное комплексобразование в системе краситель – ион металла, а, следовательно, и эффективную технологическую выгоду применения ряда ионов металлов в крашении хлопчатобумажной ткани водорастворимыми красителями [107].

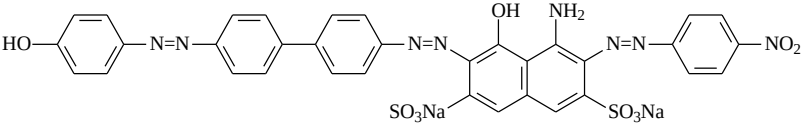
2.2. Исследование физико-химических процессов в крашении хлопчатобумажной ткани водорастворимыми красителями в присутствии катионов поливалентных металлов

Поливалентные металлы имеют большой практический интерес, т.к. обладают высокой координирующей способностью и увеличивают возможность волокна с точки зрения дополнительных центров сорбции для молекул красителей.

Использовались соли поливалентных металлов $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

Выбор класса прямых красителей сделан из соображений образования достаточно слабой межмолекулярной водородной связи между красителем из класса прямых и волокном. Соответственно такая взаимосвязь может служить индикатором воздействия исследуемых катионов металлов. Предполагается, что в случае повышения интенсивности окраски (накрашиваемости) – повышается сорбционная емкость целлюлозы; если увеличивается прочность к внешним условиям эксплуатации (в частности, стиркам) – образуются новые дополнительные связи с участием металлов, упрочняющие получаемую окраску. Выбор прямого красителя сделан произвольно – прямой алый (молекулярная масса 767 г/моль, таблица 2.1) и прямой зеленый ЖХ (молекулярная масса 813 г/моль, таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Используемые красители

Наименование	Структурная формула	Молекулярная масса, г/моль
Прямой зеленый ЖХ		812,71

Следует отметить, что ввиду высокой координационной способности катионы поливалентных металлов могут вступать в реакцию с компонентами красильной ванны еще до введения текстильного материала, т.к. краситель агрегируется, выпадает в осадок в виде хлопьев. В связи с этим использовалась концентрационная шкала добавок в интервале 0,05-0,5% от массы волокна, чтобы определить оптимально возможную концентрацию, эффективную для улучшения колористических характеристик получаемой окраски в отсутствие агрегирования красителя.

На примере прямого зеленого ЖХ показано концентрационное влияние катионов переходных металлов (рисунок 2.5).

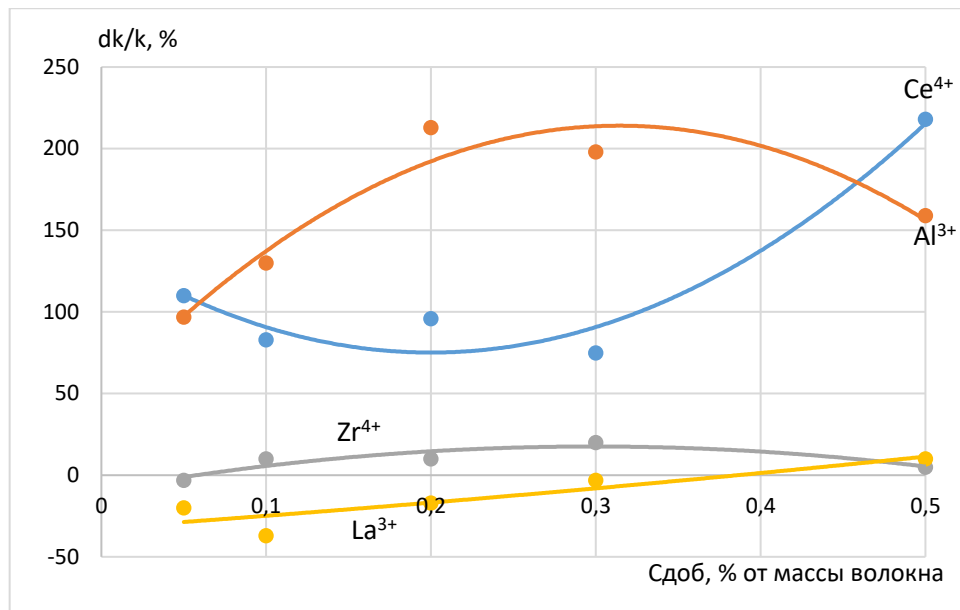


Рисунок 2.5 – Влияние содержания катионов поливалентных металлов на крашительность хлопчатобумажной ткани, окрашенной прямым зеленым ЖХ

Видно возрастание крашительности до 160-218% по мере увеличения содержания катионов Al^{3+} , Ce^{4+} . Такой же характер зависимости наблюдается и в случае остальных катионов, но с меньшей эффективностью – до 30% при участии катионов Zr^{4+} , а введение катионов La^{3+} не позволило достичь положительного результата, лишь при концентрации 0,5% от массы волокна крашительность поднялась до значения 13%.

Представляется интересным определить закономерности влияния природы металлов на интенсивность окраски хлопчатобумажной ткани. В качестве характеристики природы катионов взяты их радиусы: Al^{3+} - 0,057 нм; Zr^{4+} - 0,073 нм; Ce^{4+} - 0,101 нм; La^{3+} - 0,104 нм.

На рисунке 2.6, показывающем зависимость крашительности от радиуса ионов поливалентных металлов, видно, что тенденция к увеличению крашительности прослеживается у тех металлов, которые обладают минимальным (не более 0,06 нм) и достаточно большим (не более 0,1 нм) размером ионов – Al^{3+} и Ce^{4+} . Кроме того, можно отметить, что увеличение молекулярной массы красителя также способствует повышению крашительности. Таким образом, можно предположить, что при взаимодействии катионов металлов с молекулами красителей происходит образование комплексов, отличных по структурному строению с точки зрения 3D-стереоизомерии и, очевидно, более «успешными» являются комплексы с катионами металлов указанных радиусов.

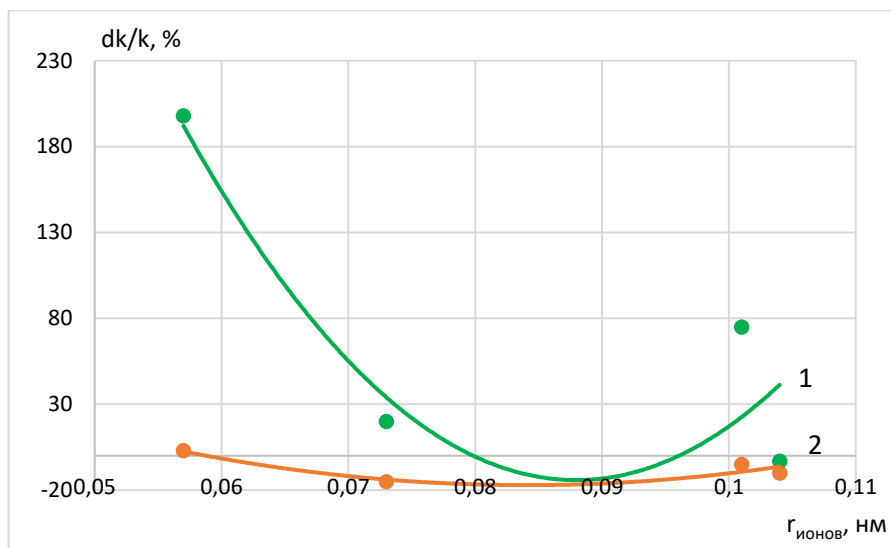


Рисунок 2.6 – Влияние размеров катионов поливалентных металлов на окрашиваемость хлопчатобумажной ткани, окрашенной прямыми красителями

1 – прямой зеленый ЖХ; 2 – прямой алый

Как упоминалось ранее, выдвинуто предположение, что поливалентные металлы, обладая высокой координирующей способностью, могут вступать во взаимодействие не только с красителем, но и с волокном, т.е. образуются межмолекулярные мостики с гидроксильными группами целлюлозы. Таким образом происходит частичная модификация полимера с возможным изменением его механической прочности.

Анализ влияния природы металла на прочностные характеристики хлопчатобумажной ткани по разрывной нагрузке, рассчитанной относительно эталона (для определения разрывных характеристик текстильных полотен использовалась разрывная машина с маятниковым силоизмерителем (РТ-250) [257-258] (рисунок 2.7) показал, что большей частью упрочнение ткани происходит в случае прямого алого, т.е. краситель тоже принимает участие в упрочнении или частичной деструктуризации волокно, в частности, целлюлозы.

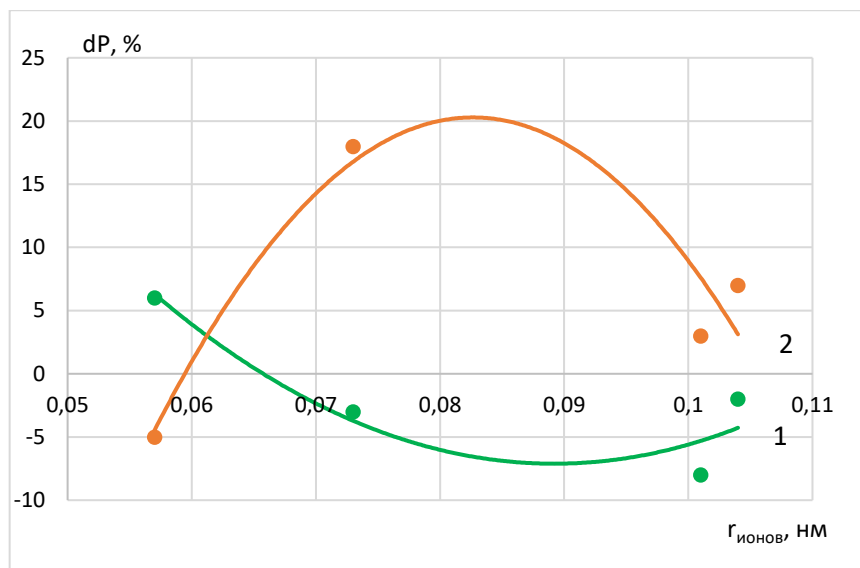


Рисунок 2.7 – Влияние содержания катионов поливалентных металлов на прочностные свойства хлопчатобумажной ткани, окрашенной прямыми красителями

1 – прямой зеленый ЖХ; 2 – прямой алый

Очевидно, увеличение размеров молекулы красителя может носить гидротропный характер воздействия на волокно – происходит частичное разрыхление (разрыв межмолекулярных связей) его надмолекулярной структуры.

Влияние поливалентных металлов на диффузионно-сорбционные процессы крашения хлопчатобумажной ткани прямыми красителями

Представлялось целесообразным определить влияние поливалентных металлов на кинетические параметры процесса крашения хлопкового волокна.

При крашении хлопчатобумажной бязи прямым алым (рисунок 2.8) накрашиваемость постепенно увеличивается по мере продолжительности процесса, однако максимальной интенсивности окраски достиг лишь эталонный образец.

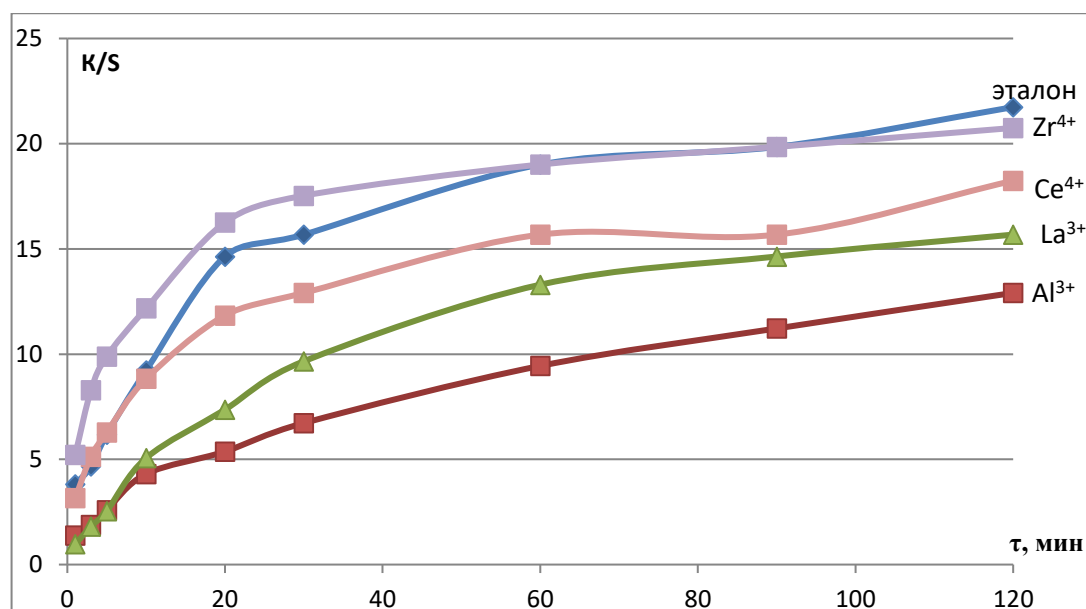


Рисунок 2.8 – Кинетика крашения прямым алым в присутствии поливалентных металлов

В случае прямого зеленого ЖХ (рисунок 2.9) наблюдается периодическая кинетическая зависимость, при этом экстремум соответствует 3-5 мин, далее периодичность колебания окрашиваемости постепенно затухает. Наиболее резкие скачки происходят в случае катионов Al^{3+} и Ce^{4+} . В отличие от прямого алого окрашиваемость в присутствии катионов металлов повышается по сравнению с эталонным образцом, как было доказано выше (рисунок 2.6). Выявленные скачки в ходе эксперимента, по-видимому, связаны с тем, что в интервале времени крашения 1-5 мин достаточно высокое сродство прямого зеленого ЖХ ускоряет диффузионные процессы, с увеличением продолжительности процесса этот эффект «размывается» за счет усложняющейся системы и увеличивающегося ряда факторов. На основании такого явления можно рекомендовать красители, обладающие «нарастающей» окрашиваемостью, как, например, прямой алый для периодического способа крашения, а другие (например, прямой зеленый ЖХ) – для непрерывного. Введение поливалентных металлов способствует комплексообразованию и, по-видимому, в каждый момент времени может происходить образование различных по строению комплексов, отличных друг от друга по интенсивности окраски. Также, вполне вероятно, катионы металлов влияют на величину сродства красителя, и это тоже фактор, зависящий от продолжительности процесса.

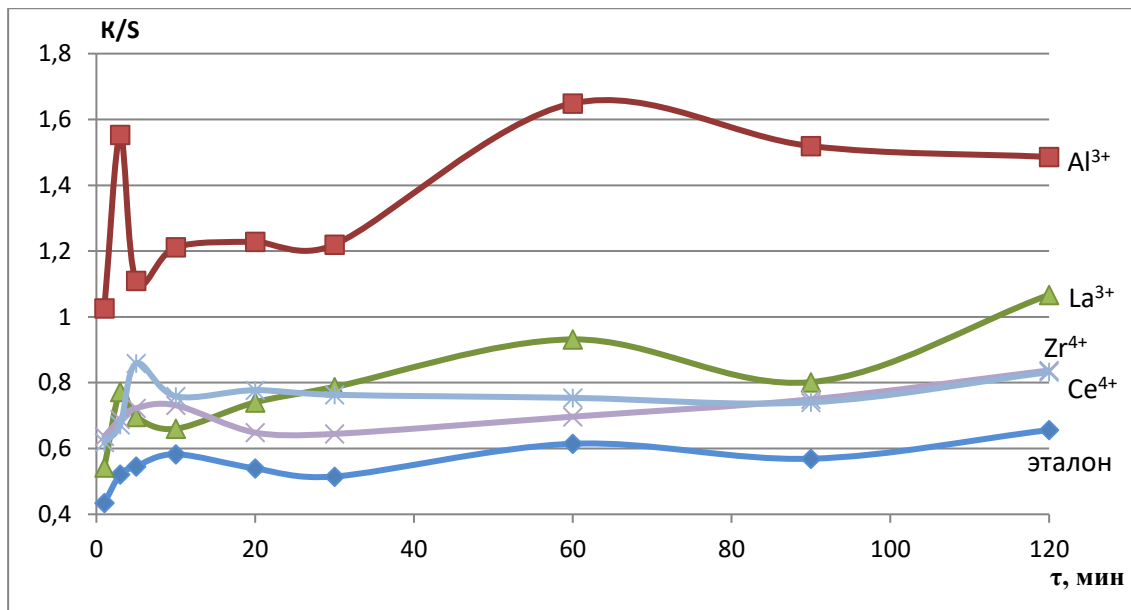


Рисунок 2.9 – Кинетика крашения прямым зеленым ЖХ в присутствии поливалентных металлов

Коэффициент диффузии D (см²/с) прямых красителей в хлопковое волокно определялся по времени, соответствующему моменту 50%-ному насыщению волокна красителем [122, 136]. Это возможно определить при построении графической зависимости $Q_{\text{вол}} = f(t)$. Основным условием равновесия является достижение Q_{∞} при определенной равновесной выбираемости красителя β_p :

$$\frac{D}{R^2} = \frac{0,063}{t_{1/2}} \text{ или } t_{1/2} = \frac{0,063 * R^2}{D} \left(1 - \frac{\beta_p}{100}\right)^{1,68},$$

где R – радиус волокна.

В результате соответствующих расчетов согласно неравновесной сорбции получены значения диффузии, представленные в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Влияние катионов поливалентных металлов на диффузию прямых красителей в хлопковое волокно

№	Система	D , см ² /с×10 ⁻¹⁵
1	Прямой зеленый ЖХ	2,6
2	+ Zr ⁴⁺	2,03
3	+ La ³⁺	2,2
4	+ Ce ⁴⁺	2,4
5	+ Al ³⁺	2,6
6	Прямой алый	2,3
7	+ Zr ⁴⁺	2,5
8	+ La ³⁺	2,1
9	+ Ce ⁴⁺	2,2
10	+ Al ³⁺	1,6

Видно, что введение катионов поливалентных металлов (таблица 2.3) замедляют процесс крашения: прямым зеленым ЖХ в присутствии Zr⁴⁺ и La³⁺, прямым алым в присутствии La³⁺ и Al³⁺; в остальных случаях наблюдается сопоставимость диффузионных процессов. Можно

предположить, что объемные катионы поливалентных металлов создают стехиометрические «помехи», что обуславливает диффузию красителя.

Для того чтобы рассмотреть предполагаемое комплексообразование прямого красителя с поливалентными металлами проводился спектральный метод исследования на приборе Specord UV – VIS (таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Влияние катионов поливалентных металлов на спектральные характеристики водных растворов прямых красителей

Радиус катиона, нм	Система	Максимальный экстремум				Минимальный экстремум			
		λ , нм	$\Delta\lambda$	I	ΔI	λ , нм	$\Delta\lambda$	I	ΔI
Прямой зеленый ЖХ									
-	Краситель	418,06	-	21	-	490,2	-	6	-
		609,8	-	34	-	366,6	-	15	-
		647,7	-	34	-				
0,057	+Al ³⁺	418,06	0	18	-3	490,2	0	4	-2
		609,8	0	29	-5	366,6	0	12	-3
		647,7	0	29	-5				
0,073	+Zr ⁴⁺	414,9	-3,16	19	-2	362,3	-127,9	13	-7
		598,8	-11	30	-4	485,4	118,8	4	-9
		641,02	-6,68	30	-4				
		641,03	-6,67	32	-2				
0,101	+Ce ⁴⁺	418,4	0,34	21	0	364	-125,3	15	9
		609,8	0	32	-2	9	123,6	5	-10
		649,4	1,7	32	-2	490,2			
0,104	+La ³⁺	414,9	-3,16	20	-1	362,3	-127,9	14	8
		609,8	0	32	-2	485,4	118,8	5	-10
Прямой алый									
-	Краситель	499	-	97	-	364,4	-	23	-
						432,5	-	53	-
0,057	+Al ³⁺	498,01	0	68	-29	362,3	-2,1	19	-4
						432,5	0	40	-13
0,073	+Zr ⁴⁺	495,04	-3,96	73	-24	362,3	-2,1	18	-5
						435,5	3	41	-12
0,101	+Ce ⁴⁺	506,1	7,1	69	-28	366,6	-2,2	17	-6
						429,6	-2,9	42	-11
0,104	+La ³⁺	498,01	-0,99	69	-28	360,2	-4,2	17	-6
						426,6	-5,9	38	-15

Интенсивность поглощения понижается в ряду $Ce^{4+} > La^{3+} > Zr^{4+} = Al^{3+}$. С увеличением радиуса иона в случае прямого зеленого ЖХ наблюдается тенденция к повышению интенсивности поглощения с 28 до 32. В случае прямого алого повышения интенсивности относительно образца водного раствора красителя не наблюдается. Сдвиг в волновой части при крашении прямым алым практически отсутствует, т.е. меняется только интенсивность окраски. При крашении прямым зеленым ЖХ происходит смещение в длинноволновую часть спектра, приобретает другой оттенок – синеватый – для La^{3+} и Al^{3+} . Такие изменения позволяют подтвердить комплексообразование в процессе взаимодействия поливалентных металлов с красителями, что более наглядно в случае прямого зеленого ЖХ, связанного с изменением цвета; в случае прямо-

го алого цвет не меняется, комплексообразование может подтверждаться лишь изменением интенсивности.

Исходя из выдвинутого предположения о комплексообразовании между красителем и катионом металла, представлял интерес рассмотреть участие целлюлозного волокна. Для сопоставления результатов используется тот же спектральный метод анализа в видимой части на спектрофотометре Specord UV – VIS. В качестве модели целлюлозы использовалась целлофановая пленка, которую окрашивали прямыми красителями в тех же условиях, что и хлопчатобумажную ткань при C_{Me}^{n+} , % от массы волокна, обеспечивающих наибольшую окрашиваемость – 0,3 % от массы волокна (таблица 2.5).

Таблица 2.5 – Спектральные характеристики целлофановой пленки, окрашенной прямыми красителями

Радиус катиона, нм	Система	Максимальный экстремум				Минимальный экстремум			
		λ , нм	$\Delta\lambda$	I	ΔI	λ , нм	$\Delta\lambda$	I	ΔI
Прямой зеленый ЖХ									
-	Краситель	426,6	-	4	-	493,8	-	1	-
		636,1	-	10	-				
0,057	+Al ³⁺	444,8	18,2	4,5	0,5	518,7	24,9	3	2
		642,7	6,6	10	0				
0,073	+Zr ⁴⁺	435,5	8,9	5	1	510,2	16,4	3	2
		642,7	6,5	9	-1				
0,101	+Ce ⁴⁺	423,7	-2,9	9	5	498,01	4,21	4	3
		623,4	-12,7	13	3				
0,104	+La ³⁺	429,55	2,95	3	-1	490,2	-3,6	2	1
		629,7	-6,4	7	-3				
Прямой алый									
-	Краситель	515,46	-	120	-	362,3	-	22	-
						438,6	-	62	-
0,057	+Al ³⁺	511,5	-4,26	133	13	356,1	-6,2	22	0
						435,5	-3,1	68	6
0,073	+Zr ⁴⁺	524,1	8,64	103	-17	364,4	2,1	17	-5
						444,8	6,2	53	-9
0,101	+Ce ⁴⁺	515,5	0,04	147	27	362,3	0	36	14
						435,5	-6,1	90	28
0,104	+La ³⁺	507,1	-8,36	150	30	360,2	-2,1	35	13
						432,5	-6,1	94	32

Сравнение данных таблиц 2.4 и 2.5 показывает, что происходит изменение изучаемых параметров и с участием целлюлозы.

В случае прямого зеленого ЖХ крашение целлофановой пленки присутствие катионов металлов оказывает влияние на интенсивность поглощения, которое становится более глубоким по цвету, а сдвиг в коротковолновую область несколько «мягче», т.е. наличие синеватого оттенка уменьшается.

При крашении прямым алым характер интенсивности поглощения в зависимости от природы металлов изменяется: наблюдается тенденция к увеличению интенсивности по мере уве-

личения радиуса металла; появляется более резкий волновой сдвиг в сторону длинноволновой части с 500 до 528 нм.

Таким образом, можно подтвердить выдвинутое предположение относительно образования сложного комплекса краситель-металл с активным участием волокна (целлюлозы).

В таблице 2.6, представляющей оценку влияния поливалентных металлов на диффузионно-сорбционные параметры крашения целлофановой пленки приведено сопоставление данных по кинетике и сродству. В целом, можно отметить, что введение катионов поливалентных металлов снижает сродство прямых красителей к целлюлозе. Что касается скорости диффузии, то происходит следующее: введение катионов металлов величину сродства незначительно изменяет, оставляя сопоставимым, кроме случаев резкого снижения прямой зеленый ЖХ - Zr^{4+} и прямой алый - Al^{3+} .

Таблица 2.6 – Оценка влияния поливалентных металлов на диффузионно-сорбционные параметры крашения целлофановой пленки прямыми красителями

№	Система	$D, \text{см}^2/\text{с} \times 10^{15}$	$-\Delta\mu^0, \text{кДж/моль}^*$
1	Прямой зеленый ЖХ	2,6	8,2
2	+ Al^{3+}	2,6	1,96
3	+ Zr^{4+}	2,03	0,35
4	+ Ce^{4+}	2,4	3,89
5	+ La^{3+}	2,2	1,93
6	Прямой алый	2,3	7,76
7	+ Al^{3+}	1,6	1,96
8	+ Zr^{4+}	2,5	3,88
9	+ Ce^{4+}	2,2	0,02
10	+ La^{3+}	2,1	3,88

* - сродство $-\Delta\mu^0$ рассчитывалось по разнице спектров поглощения раствора красителя и окрашенной им пленки [122].

Понижение сродства и скорости диффузии может сопровождаться и снижением устойчивости окраски к воздействию внешних условий, например, мокрых обработок (согласно [255]).

Однако, несмотря на выдвинутое предположение, проведенные испытания показали (таблица 2.7), что введение поливалентных металлов в красильную ванну прямых красителей в целом позволило повысить прочность полученной окраски хлопчатобумажной бязи на 0,5-2 балла, что особенно выражено в случае прямого алого.

Таблица 2.7 – Прочность окрасок к мокрым обработкам

№	Система	Баллы
1	Прямой зеленый ЖХ	3/2/2
2	+ Al^{3+}	3/3/3
3	+ Zr^{4+}	2-3/2-3/2-3
4	+ Ce^{4+}	2-3/2-3/2-3
5	+ La^{3+}	3/3/3
6	Прямой алый	4/2/2
7	+ Al^{3+}	3/4/4

8	+ Zr^{4+}	4/5/5
8	+ Ce^{4+}	4/4/4
10	+ La^{3+}	4/4/4

Следует отметить, что увеличение радиуса иона металла все же не способствует упрочнению окраски по сравнению с ионами меньших размеров. Что касается отмеченных случаев прямой зеленый ЖХ - Zr^{4+} и прямой алый - Al^{3+} , в которых снижается сродство красителя к волокну одновременно с диффузией комплекса краситель – ион металла, то такое явление можно подтвердить и снижением по сравнению с другими системами прочности окраски в условиях стирки.

В целом, можно предположить, что комплексообразование, сопровождаясь снижением сродства, обеспечивает повышение прочности окраски относительно исходной за счет стехиометрических факторов, т.е. образуются объемные комплексы в структуре волокна, которым затруднительно участвовать в процессах десорбции.

2.3. Исследование влияния катионов металлов на процессы крашения шерсти кислотными и хромовыми красителями

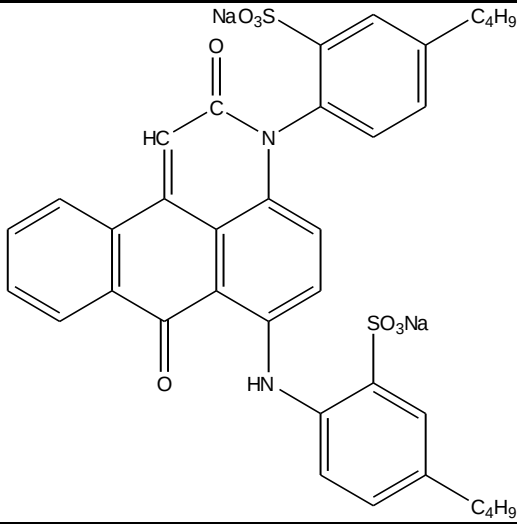
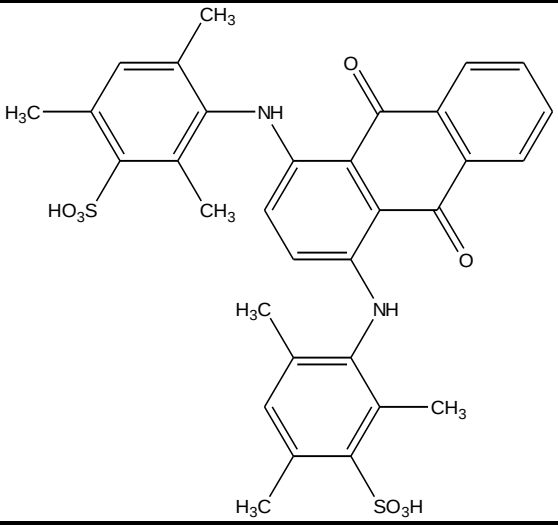
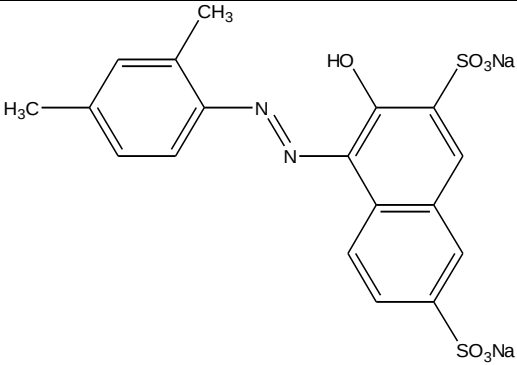
2.3.1. Роль металлов в процессах крашения шерстяного волокна кислотными красителями

Шерсть обладает богатым и неравномерным, неоднородным химическим и морфологическим строением с достаточно разнообразным аминокислотным составом, поэтому представлялось целесообразным исследовать воздействие катионов металлов на сорбционные процессы красителей шерстяным субстратом [107].

Крашение чистошерстяной ткани арт. 5997 [259] кислотными красителями различного сродства к волокну (таблица 2.8) проводилось по стандартной методике периодического крашения [260] с одновременным введением добавок ионов металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , VO^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zr^{4+} и La^{3+}) в красильную ванну [107]. Результаты влияния добавок катионов металлов в крашении шерстяных образцов также сравнивались с эталонами при помощи функции ГKM [107].

Таблица 2.8 – Используемые красители

Наименование	Структурная формула	Молярная масса, г/моль

Кислотный ярко-красный антрахиноновый Н8С (плохо выбирающийся)		730
Кислотный ярко-синий антрахиноновый (средне выбирающийся)		634
Кислотный алый (хорошо выбирающийся)		479

Оценка окрашиваемости образцов, окрашенных кислотными красителями, показала изменение исследуемого параметра от содержания щелочноземельных металлов в диапазоне от 20 до 20% [107].

На рисунке 2.10 показан сводный анализ зависимости окрашиваемости шерсти кислотными красителями от радиуса щелочноземельных металлов [107]. Видно, что влияние природы металла на окрашиваемость кислотными красителями шерстяного волокна коррелирует – наблюдаются схожие зависимости, но с различным расположением максимумов: максимальный эффект происходит при введении ионов Sr^{2+} в красильную ванну кислотного ярко-красного антрахинонового Н8С (кривая 1) и кислотного алого (кривая 3) [107]; ярко выраженный максимум

у кислотного алого (кривая 2) в присутствии ионов Mg^{2+} , затем во всех случаях с увеличением радиуса иона металла происходит монотонное снижение интенсивности окраски [107].

Обобщенная картина влияния числа электронов на 3d-подуровне ионов переходных d-металлов [107] на окрашиваемость шерсти кислотными красителями представлена на рисунке 2.11. Наблюдается максимум в пределах 6-17% относительно ионов Fe^{2+} (6 электронов) и Mn^{2+} (5 электронов). Введение катионов Fe^{2+} несмотря на повышение окрашиваемости (в случае кислотного ярко-красного антрахинонового Н8С до 17%), приводит к изменению цветового тона окраски, которая желтеет, что, по-видимому, может быть связано с гидролизом и восстановлением двухвалентного железа. Сложный характер имеет зависимость крашения кислотным ярко-синим антрахиноновым (кривая 2), т.к. наблюдаются два экстремума, позволяющие повысить окрашиваемость до 3% в случае ионов Mn^{2+} и до 8% при введении катионов Ni^{2+} [107].

Таким образом, можно предположить, что окрашиваемость шерсти кислотными красителями в присутствии катионов щелочноземельных и переходных металлов зависит не только от природы металла, но и от строения органической молекулы красителя, наличия в ней функциональных групп, способных взаимодействовать с металлом [107].

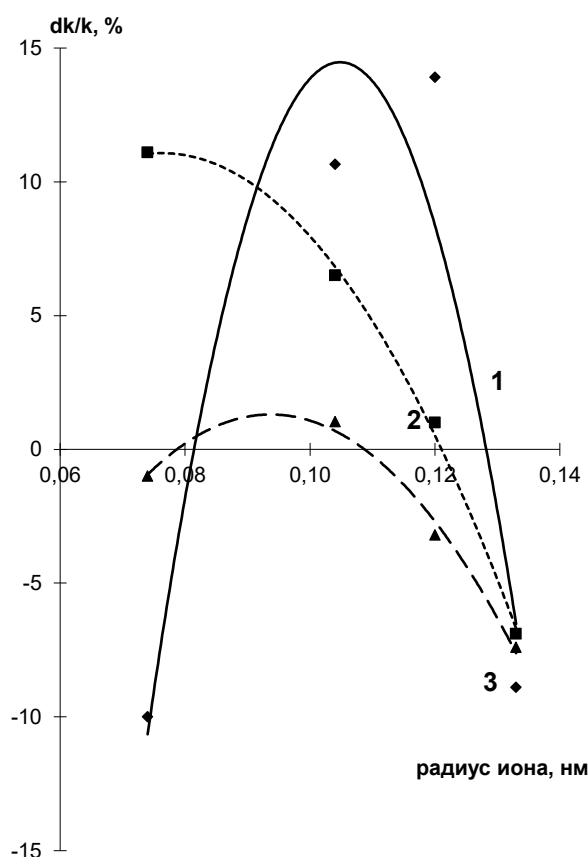


Рисунок 2.10 – Зависимость окрашиваемости шерстяного волокна кислотными красителями от радиуса ионов металла ($Mg^{2+}=0,074$, $Ca^{2+}=0,104$, $Sr^{2+}=0,120$, $Ba^{2+}=0,133$ нм) [107]

1-кислотный ярко-красный антрахиноновый Н8С; 2-кислотный ярко-синий антрахиноновый; 3-кислотный алый

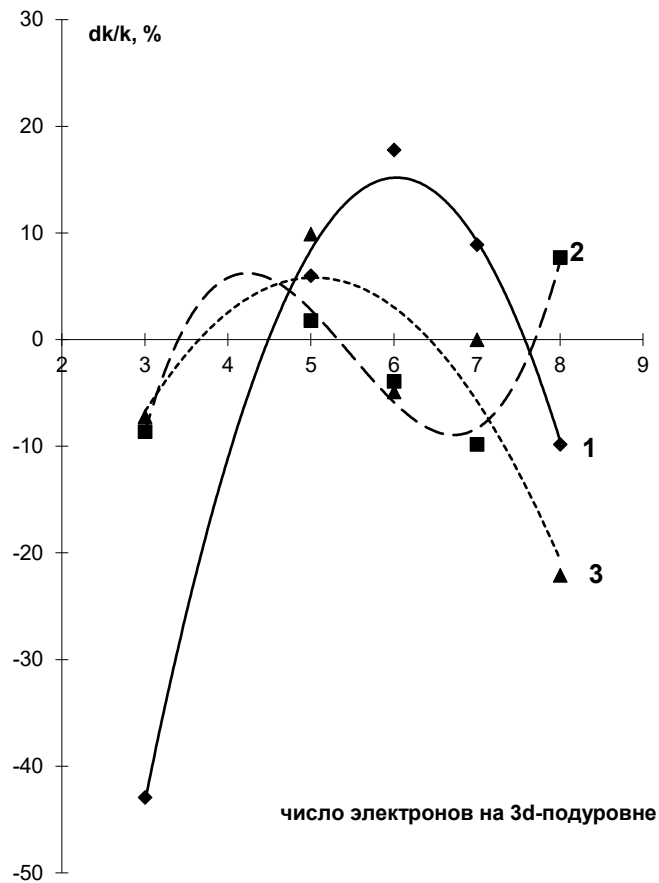


Рисунок 2.11 – Влияние числа электронов на 3d-подуровне на окрашиваемость шерстяного волокна от (V-3, Mn-5, Fe-6, Co-7, Ni-8 электронов на 3d-подуровне) [107]

1-кислотный ярко-красный антрахиноновый Н8С; 2-кислотный ярко-синий антрахиноновый; 3-кислотный алый

Поскольку обнаружена недостаточная эффективность использования катионов р- и d-металлов в крашении шерсти кислотными красителями (около 10%), то предложено изменить технологическую последовательность введения катионов металлов в красильную ванну. Исходя из положения, что катионы металлов могут быть дополнительными активными центрами сорбции на волокне для молекул красителя [107], крашение проводилось по двухстадийному способу: образцы обрабатывали в кипящем растворе соли металла в течение 30 мин, затем погружали в кипящую красильную ванну и красили в течение 60 мин по стандартной методике [107]. Общее время предлагаемой технологии процесса крашения не превышает стандартное – 90 мин. Результаты крашения оценивались относительно эталонов при помощи функции ГKM [107].

Как показано на рисунке 2.12 использование предварительной обработки солями металлов в процессе крашения шерсти кислотным ярко-синим антрахиноновым [107] эффективно: практически во всех случаях применения катионов металлов в количестве 0,1-1% от массы волокна [107] окрашиваемость поднимается до 10-25% (ионы Mg^{2+} и Sr^{2+}), до 30-60% (ионы Ca^{2+} , Zr^{4+} и La^{3+}) и до 110% в случае использования ионов Al^{3+} .

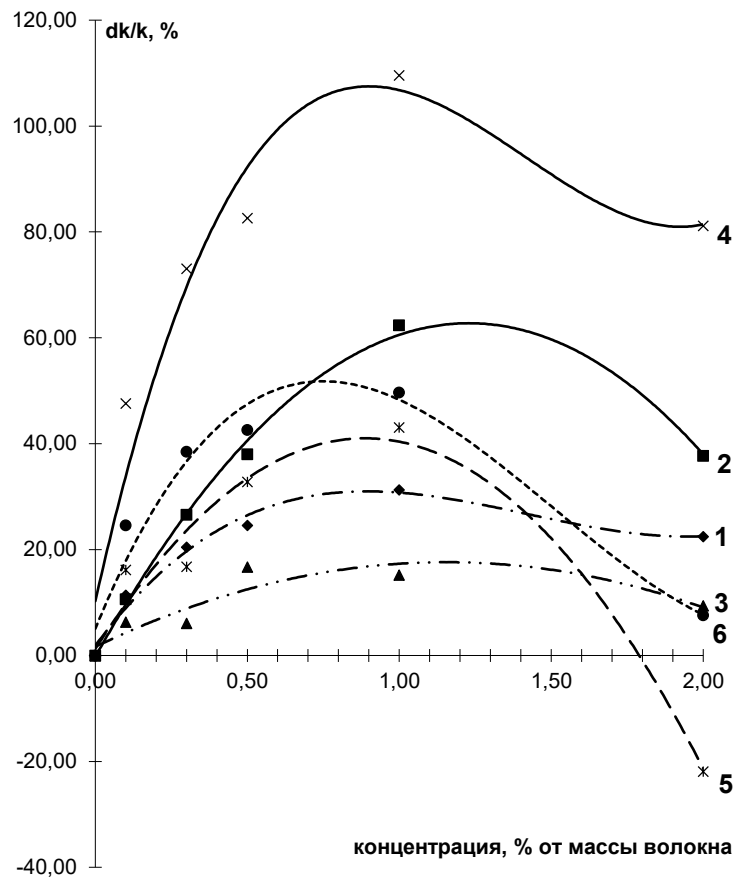


Рисунок 2.12 – Влияние операции предварительной обработки катионами металлов на сорбцию кислотного ярко-синего антрахинонового шерстяным волокном [107]

1-Mg²⁺; 2-Ca²⁺; 3-Sr²⁺; 4-Al³⁺; 5-Zr⁴⁺; 6-La³⁺

Для адекватной оценки содержания красителя на волокне и влияния катионов металлов проведено сравнение качественной оценки окрашиваемости с использованием функции ГKM с методом определения количественного содержания красителя непосредственно на волокне (измерение спектров поглощения растворенных окрашенных образцов в NaOH) [107]. На рисунке 2.13 показано, что оба метода оценки результатов предварительной обработки шерсти ионами Al³⁺ с последующим крашением кислотным ярко-синим антрахиноновым полностью коррелируют, т.е., несмотря на изменение насыщенности по цвету получаемой окраски за счет образования комплексов краситель-металл, возрастает и содержание красителя на волокне за счет образования дополнительных центров сорбции, которые образуют катион металла на волокне [107].

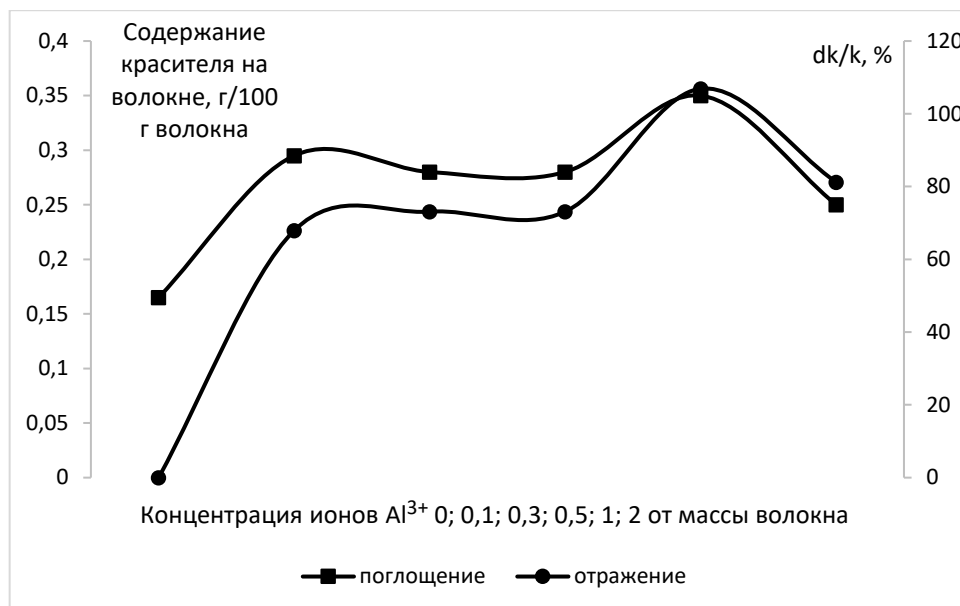


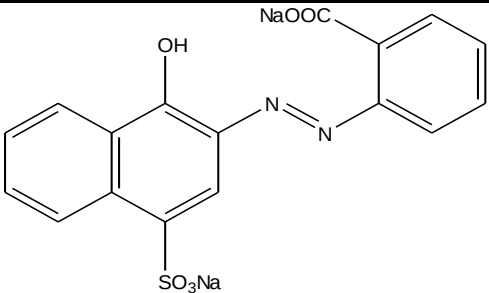
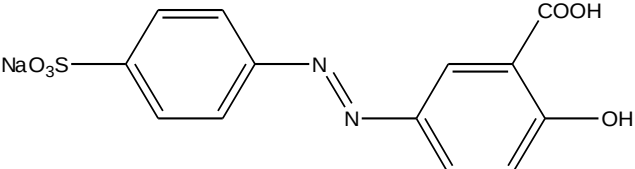
Рисунок 2.13 – Влияние ионов алюминия на содержание красителя на шерстяном волокне при предварительной обработке перед крашением шерсти кислотным ярко-синим антрахиноновым [107]

Также сравнивались результаты окрашиваемости хромовыми красителями с различными катионами металлов ($Cr_2O_7^{2-}$, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+}), чтобы заменить традиционно применяемый токсичный хром [107]. Крашение проводилось по методике одновременного хромирования [260], исходя из экономических соображений. Для оценки окрашиваемости взяты эталонные образцы, окрашенные без применения катионов металлов [107].

Т.к. размеры молекул хромовых красителей (таблица 2.9) являются небольшими (моноазокрасители) [107] и в связи с невысокой сопряженностью хромофорной системы таких красителей, можно предположить индивидуальное взаимодействие каждого красителя с определенным металлом. Таким образом предполагается индикаторное поведение хромового красителя по отношению к металлу, сопровождающееся изменением первоначального цвета красителя в зависимости от природы катионов металлов [107].

Таблица 2.9 – Используемые красители

Наименование	Структурная формула	Молярная масса, г/моль
Однохромовый оливковый Ж		333

Хромовый бордо С		360
Хромовый желтый К		344

Т.к. оценка таких результатов крашения затруднена в связи изменением цвета красителя, то по этой причине составлена таблица 2.10, анализирующая общий цветовой тон используемых красителей и катионов металлов [107].

Таблица 2.10 – Зависимость изменения цвета хромового красителя от катиона металла в процессе крашения шерсти [107]

Краситель	Ион металла, % от массы волокна	Изменение цвета
Хромовый бордо С	0,1-2 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	светлый «глухой»* синий
	0,1-2 Mn^{2+}	
	0,1-2 Fe^{2+}	светлый «глухой»* зеленый
	0,1-0,5 Co^{2+}	светлый «глухой»* синий
	1-2 Co^{2+}	светлый «глухой»* зеленый
Хромовый желтый К	0,1 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	темный чистый желтый
	0,3-1 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	темный чистый зеленый
	0,1-2 Mn^{2+}	светлый чистый зеленый
	0,1-0,3 Fe^{2+}	темный чистый желтый
	0,5 Fe^{2+}	темный чистый оранжевый
	1 Fe^{2+}	темный чистый красный
	2 Fe^{2+}	темный «глухой»* фиолетовый
	0,1-1 Co^{2+}	темный чистый зеленый
	2 Co^{2+}	темный «глухой»* зеленый
Однохромовый оливковый Ж	0,1-2 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	темный «глухой»* зеленый
	0,1 Mn^{2+}	светлый чистый оранжевый
	0,3 Mn^{2+}	светлый чистый красный
	0,5-2 Mn^{2+}	темный «глухой»* синий
	0,1-0,5 Fe^{2+}	темный чистый зеленый
	1-2 Fe^{2+}	темный чистый оранжевый
	0,1-2 Co^{2+}	темный «глухой»* синий

* - под термином «глухой» понимается снижение чистоты исходного оттенка

Из таблицы видно, что на цвет окраски хромового красителя оказывает влияние природа металла и его количество содержания в красильной ванне. Происходит волновой сдвиг в коротко- или длинноволновую область спектра отражения, а также снижение чистоты цвета при повышении содержания катионов металла [107]. Таким образом, можно подтвердить выдвинутое

предположение, что молекулы красителя небольшого размера могут выступать в качестве цветного индикатора металла, с которым он взаимодействует, и образовавшийся комплекс может приобретать другой цвет или оттенок [107].

Проведение испытаний окрасок на прочность к стиркам [255] показало преимущество двухстадийного способа крашения кислотными красителями перед одностадийным: помимо повышения устойчивости окраски на 0,5-1 балл происходит углубление цвета, что, по-видимому, связано с процессом структурного стереопреобразования [107] комплекса краситель – ион металла - кератин шерсти в ходе мыловки. Таким образом, можно рекомендовать в качестве дополнительной операции после крашения щадящую мыловку окрашенной шерсти [107].

Сравнение устойчивости к стиркам образцов, окрашенных хромовыми красителями в присутствии различных катионов металлов и дихромат-ионов, показало, что прочность окраски практически не зависит от природы используемого d-металла [107].

2.3.2. Исследование деструкционных процессов в шерстяном волокне, окрашенном кислотными и хромовыми красителями в присутствии катионов металлов

Шерстяное волокно как биосубстрат обладает многообразным аминокислотным составом макромолекул, а особенность его структура характеризуется неравномерным морфологическим строением волокна [107]. Известно, что при крашении при температуре более 100°C в структуре шерсти происходят различные, в том числе окислительно-восстановительные, где сера играет роль восстановителя, изменения, вплоть до взаимодействия с компонентами красильной ванны с разрушением старых и образованием новых связей разнообразной природы: пептидных, цистиновых, ионных (солевых) и т.д. [107].

Простым и удобным способом является оценка степени повреждения волокна в ходе испытания его прочности в 0,1 Н растворе гидроксида натрия [261, 107]. Мера повреждения шерстяного волокна оценивалась по соотношению $\Delta m/m = (m - m')/m \times 100\%$, где m - начальный вес образца, m' - вес образца после обработки раствором щелочи [107].

В процессе одностадийного способа крашения кислотным ярко-красным антрахиноновым Н8С происходит разрушение кератина, при этом деструктивный максимум приходится на содержание катионов металлов, соответствующее 1% от массы волокна (рисунок 2.14). Можно представить следующий ряд, в котором увеличивается разрушающее действие на волокно: влияние на повреждение волокна происходит в присутствии ионов $\text{Sr}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+}$ [107]. Также происходит и частичное повреждение кератина шерсти в ходе крашения хромовыми красителями в присутствии различных ионов металлов [107], причем самыми «агрессивными» себя

проявили ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (потеря массы составила 3-3,5%): $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} < \text{Co}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+}$, но полученные данные меньше показателя, представляющего неокрашенную шерсть (4,52%) [107].

Двухстадийный способ крашения шерстяных образцов кислотным ярко-синим антрахиноновым с предварительной обработкой ионами металлов (рисунок 2.15) приводит к упрочнению волокна происходит примерно в 12 раз относительно одностадийного способа крашения и почти в 4 раза относительно неокрашенной шерсти [107].

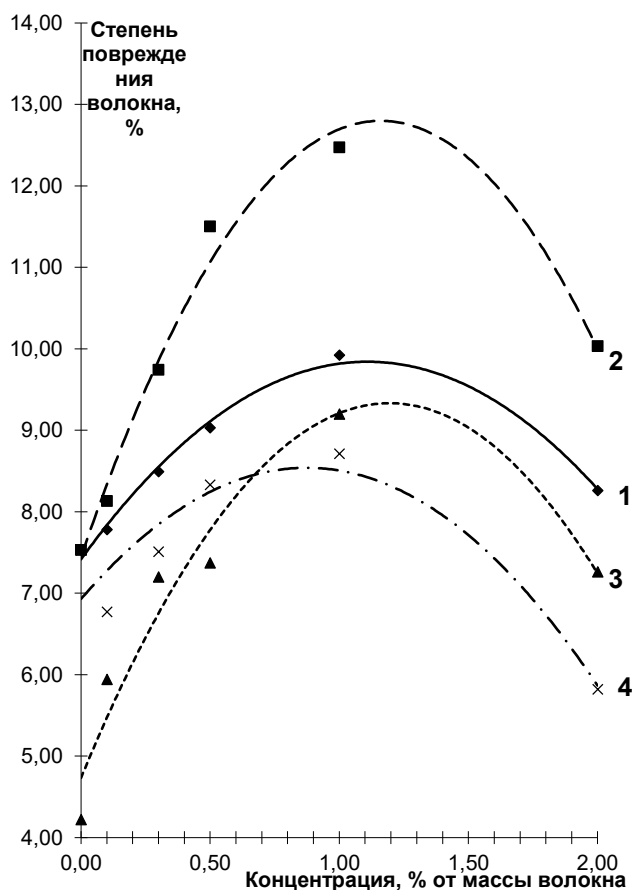


Рисунок 2.14 – Влияние ионов металлов на прочность шерсти при крашении кислотным ярко-красным антрахиноновым Н8С [107] (степень повреждения неокрашенного подготовленного шерстяного волокна 4,52%)

1- Ca^{2+} ; 2- Sr^{2+} ; 3- Fe^{2+} ; 4- Co^{2+}

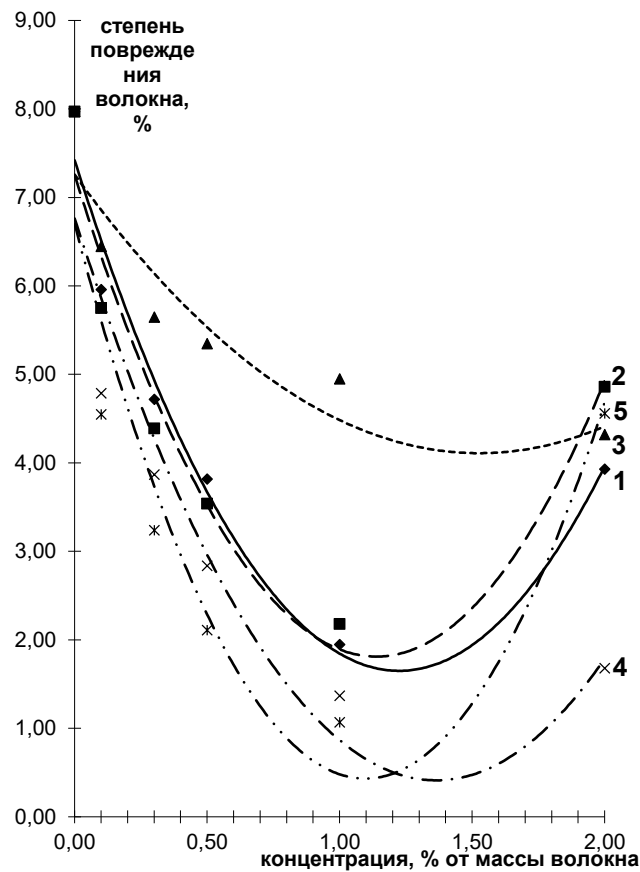


Рисунок 2.15 – Влияние предварительной обработки ионами металлов на прочность шерсти при крашении кислотным ярко-синим антрахиноновым [107] (степень повреждения неокрашенного подготовленного шерстяного волокна 4,52%)

1- Ca^{2+} ; 2- Sr^{2+} ; 3- Al^{3+} ; 4- Zr^{4+} ; 5- La^{3+}

Таким образом, двухстадийный способ крашения с предварительной обработкой шерсти катионами металлов (оптимальной областью концентраций добавок является 0,5-1% от массы волокна) помимо существенного повышения окрашиваемости способствует упрочнению кератина шерсти [107]. Можно предположить, что предварительное введение катионов металлов способствует таким явлениям, как образование дополнительных центров сорбции для красителя и созданию дополнительных связей, «мостиков» между звеньями макромолекул кератина, т.е. появляется эффект «сшивки», упрочняющий волокно.

2.4. Исследование действия катионов металлов на процессы крашения шелковых тканей водорастворимыми красителями

2.4.1. Влияние ионов металлов на окрашиваемость тканей в процессе росписи

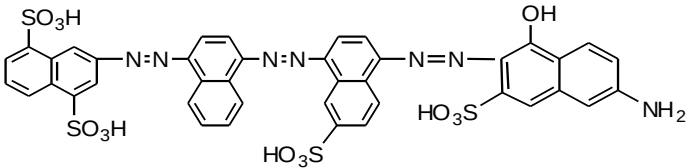
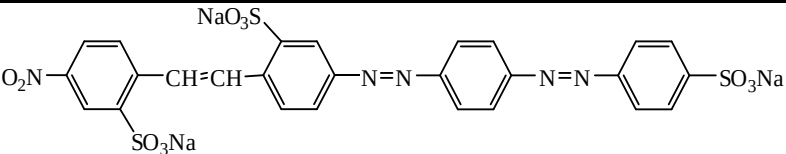
Одним из наиболее ценных и привлекательных способов колорирования изделий из натурального шелка является «холодный» батик – ручная роспись различными красителями, как правило, водорастворимыми – прямыми, кислотными и активными [136].

В условиях жесткой конкуренции для получения готовых расписанных текстильных изделий важным аспектом является насыщенная колористическая гамма и высокое качество готовой продукции [262-264, 136]. Все изделия (платки, платья, туники, портьеры, настенные панно и т.д.) подвергаются воздействию различных факторов в условиях эксплуатации: стирка, трение, солнечный свет и т.п. Поэтому необходимо найти доступный способ сохранения полученных окрасок в их первоначальной яркости и насыщенности, а также прочности текстильного материала в процессе его использования [136].

Традиционно для росписи по шелковой ткани в технике «батик» используют водорастворимые прямые красители, поэтому представляется перспективным повысить прочностные параметры получаемой окраски в области технологии росписи методом «холодного» батика текстильных материалов прямыми красителями [136] (таблица 2.11) за счет введения катионов d-металлов. Катионы d-металлов (VO^{2+} ; Mn^{2+} ; Fe^{2+} ; Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Cu^{2+}) вводились в красильные растворы для росписи одновременно с красителем и другими компонентами красильной ванны [136]. Предполагаемое увеличение набора дополнительных центров сорбции для фиброина натурального шелка актуально, поскольку по сравнению с кератином шерсти фиброин обладает ограниченным набором аминокислотных остатков в полимерной цепи и состоит из основных четырех аминокислот – глицин, аланин, серин и тирозин [136].

Роспись прямыми красителями проводилась методом «холодного» батика [265-266].

Таблица 2.11 – Используемые красители (прямой алый см. таблица 2.1)

Наименование	Структурная формула	Молярная масса, г/моль
Прямой синий светопрочный		941
Прямой оранжевый 2Ж светопрочный		1219

Результаты окрашиваемости образцов крепдешина арт. 11020 [267] сравнивались с эталонами, окрашенными по той же методике, но без добавок катионов металлов [136].

Для выявления закономерности влияния катионов d-металлов на окрашиваемость проводилась сравнительная роспись шелковой и хлопчатобумажной тканей прямыми красителями (таблицы 2.1 и 2.11), результаты окрашиваемости которой показаны на рисунке 2.16 [136]. Видно, что важна роль субстрата, т.к. в случае хлопчатобумажной бязи происходит «сглаживание» экстремумов. «Оптимальными» добавками металлов, которые независимо от изменяющихся факторов могут дать стабильное повышение окрашиваемости – это $\text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} \approx \text{Co}^{2+}$ [136].

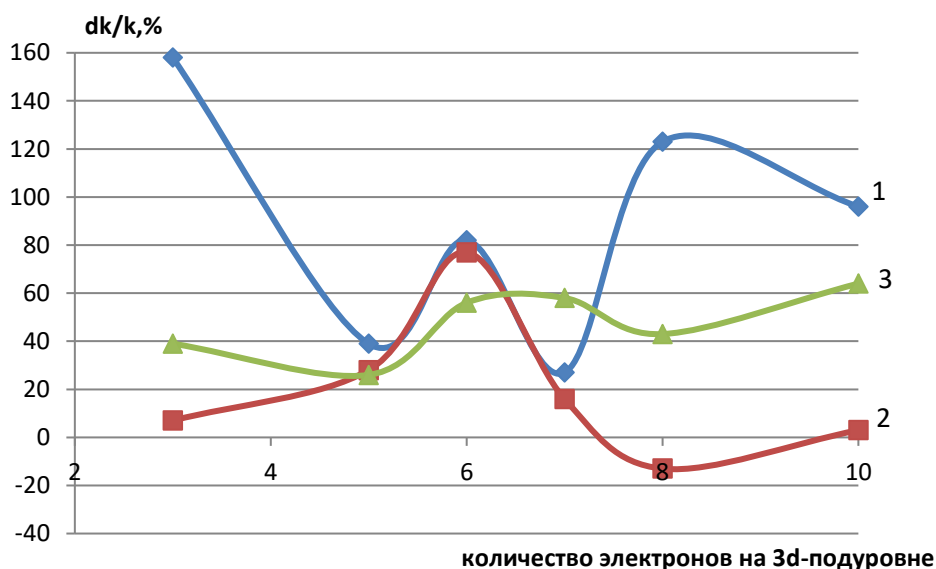


Рисунок 2.16 – Влияние природы d-металлов на окрашиваемость шелковой и хлопчатобумажной тканей при росписи прямыми красителями [136] (V=3, Mn=5, Fe=6, Co=7, Ni=8, Cu=10 электронов на 3d-подуровне)

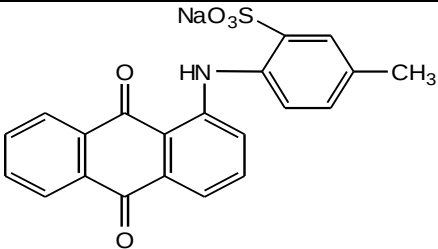
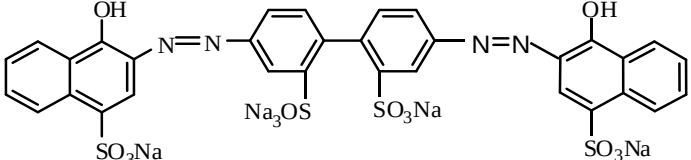
1 – прямой синий светопрочный (натуральный шелк);

2 – прямой алый (натуральный шелк);

3 – прямой синий светопрочный (хлопчатобумажная бязь)

Также для росписи методом «холодного» батика широко используются и кислотные красители (таблицы 2.8 и 2.12). Основной недостаток красителей этого класса – гидролиз ионной связи в водных растворах, что снижает устойчивость окрасок к мокрым обработкам [136].

Таблица 2.12 – Используемые красители

Наименование	Структурная формула	Молярная масса, г/моль
Кислотный фиолетовый антрахиноновый		551
Кислотный ярко красный 4Ж		846

Введение катионов d-металлов эффективно практически во всех случаях и повышает интенсивность окраски шелковых образцов в интервале 10-270% с максимумом при концентрации добавок 1,2 % от массы волокна [136].

Шерстяные ткани реже используются для росписи методом холодного батика. Однако, тонкие камвольные ткани могут идти под роспись методом «холодного» батика. Целесообразным представлялось сравнить действие катионов металлов в росписи шелка и шерсти кислотными красителями [136].

Изучение влияния ионов металлов на крашиваемость чистшерстяной ткани арт. 5997 при росписи кислотным фиолетовым антрахиноновым показало, что происходит возрастание интенсивности окраски пропорционально концентрации добавок ионов d-металлов [136]. Наиболее эффективными в данном случае являются добавки ионов Mn^{2+} и Fe^{2+} до 78% и 85%, соответственно [136]. В целом, действие добавок катионов металлов коррелирует с закономерностями натурального шелка, но не так эффективно [136].

Также проведен анализ влияния природы катионов d-металлов на интенсивность окраски шелковой и шерстяной тканей кислотными красителями (рисунок 2.17). Можно отметить, что максимальный эффект крашиваемости наблюдается при участии катионов $Co^{2+} > Mn^{2+} > Cu^{2+}$. Только в случае с шелковыми образцами, окрашенных кислотным фиолетовым антрахиноновым, наблюдается тенденция увеличения крашиваемости по мере увеличения числа электронов на 3d-электронной орбитали [136].

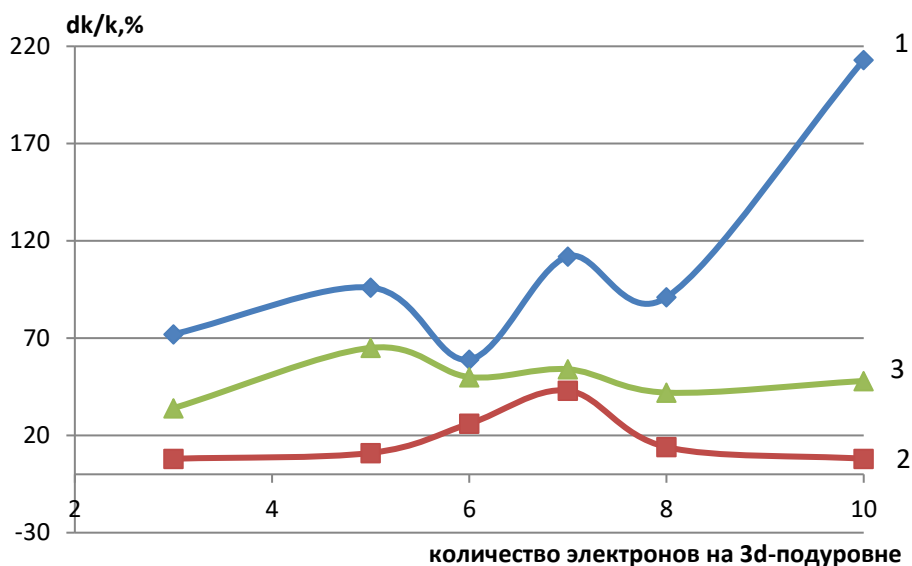


Рисунок 2.17 – Влияние природы d-металлов на окрашиваемость шелковой и шерстяной тканей при росписи кислотными красителями [136] ($V=3$, $Mn=5$, $Fe=6$, $Co=7$, $Ni=8$, $Cu=10$ электронов на 3d-подуровне)

1 – кислотный фиолетовый антрахиноновый (натуральный шелк);

2 – кислотный ярко красный антрахиноновый Н8С (натуральный шелк);

3 – кислотный фиолетовый антрахиноновый (шерсть)

Таким образом, введение катионов d-металлов в красильный раствор в росписи шелковой, хлопчатобумажной и шерстяной тканей способствует значительному увеличению интенсивности окраски (в 2-3 раза) прямыми и кислотными красителями [136], что, по-видимому, связано с образованием комплексов краситель – ион металла – волокно. При этом следует отметить, что интенсивность окраски зависит от природы катионов металлов, от строения красителей и природы волокна, поскольку максимальной интенсивности окраски удалось доситичь при росписи шелковой ткани [136].

2.4.2. Изучение влияния ионов d- и f-металлов на интенсивность окраски водорастворимыми красителями при крашении тканей из натурального шелкового и шерстяного волокон

Эффективное действие катионов металлов на результаты окрашиваемости в росписи актуализирует изучение действия катионов металлов в процессах крашения шелковых и шерстяных текстильных материалов прямыми и кислотными красителями [136].

2.4.2.1. Влияние ионов d- и f-металлов на процесс крашения ткани из натурального шелкового волокна прямыми красителями

Крашение шелковой ткани прямыми красителями (таблица 2.11) проводилось по периодической технологии крашения [261], при этом температура крашения по разрабатываемой методике составила 80°C, что на 10°C ниже температуры крашения по традиционной технологии [136].

Введение добавок ионов d-металлов как при росписи, так и при крашении шелковой ткани прямым синим светопрочным является эффективным, причем наибольшей окрашиваемости удастся достичь при введении ионов VO^{2+} . Характер кривых в большинстве случаев возрастающий, и интенсивность окраски увеличивается на 50–600 %. Однако, следует отметить, что при крашении удастся достичь более высоких показателей окрашиваемости по сравнению с росписью. Можно предположить, что в случае крашения воздействие временного фактора, более длительное пребывание ткани в красильном растворе повышает диффузионно-сорбционные возможности катионов металлов и красителя по отношению к волокну [136].

Оценка зависимости интенсивности окраски от природы d-металлов, т.е. от числа электронов на внешнем 3d-подуровне (рисунок 2.18) при крашении шелковой ткани прямыми красителями [136] показала, что наиболее эффективно введение добавок металлов с минимальным и максимальным числом электронов из используемых катионов VO^{2+} и Cu^{2+} (3 и 10 электронов соответственно), поскольку происходит увеличение интенсивности окраски до 320–600%. Скачок относительно катионов Fe^{2+} , который в той или иной степени проявляется практически во всех случаях с любыми водорастворимыми красителями, поскольку данный ион является окрашенным и легко восстанавливается, т.е. меняет степень окисления с 2 на 3, и это сопровождается изменением цвета с бледно-зеленого на буро-оранжевый (ржавчина). Такое поведение отражается и на колористических параметрах синтетического красителя. Таким образом, можно рекомендовать использование добавок катионов d-металлов при разных способах колорирования натурального шелка [136].

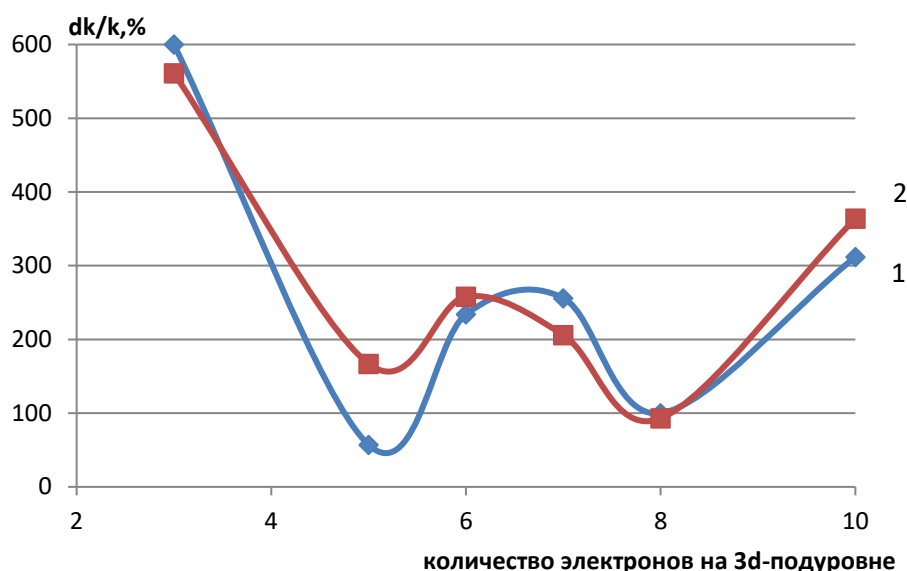


Рисунок 2.18 – Влияние природы d-металлов [136] (V=3, Mn=5, Fe=6, Co=7, Ni=8, Cu=10 электронов на 3d-подуровне) на окрашиваемость шелковой ткани при крашении прямыми красителями

1 – прямой синий светопрочный;

2 – прямой оранжевый 2Ж светопрочный

Также представлял интерес оценить перспективу использования редкоземельных металлов, например, из группы лантаноидов, поскольку известно, что лантаноиды за счет большого числа свободных орбиталей (для сравнения: у d-металлов – 5, а у f-металлов – 7 орбиталей) могут обладать повышенной комплексообразующей способностью. Координационные числа редкоземельных элементов имеют большие значения от 7 до 12. Это приводит, например, к тому, что, по некоторым сведениям, комплексные соединения церия с окрашенными органическими лигандами приобретают более глубокую окраску. Такое явление связано с интенсивным поглощением света за счет переноса электронов лигандов на вакантные орбитали центрального атома [268, 136].

Для более широкого спектра изучения влияния лантаноидов на примере La^{+3} и Ce^{2+} на технологическую эффективность процессов крашения предложены следующие способы:

- предварительная обработка шелковой ткани катионами f-металлов с последующим крашением (для снижения вероятности образования нарстворимого осадка красителя) [136];
- одновременное крашение в присутствии катионов f-металлов при различных температурах крашения (60°C и 80°C) в нейтральной среде (это связано с целью снижения деструкции ткани из натурального шелкового волокна) [136].

Влияние добавок ионов La^{+3} на окрашиваемость ткани из натурального шелкового волокна показано на рисунках 2.19-2.20. Видно, что использование добавок катионов лантана при крашении прямым синим светопрочным эффективно во всех случаях [136] и повышает окра-

шиваемость на 107–203%, особенно в случае предварительной обработки катионами La^{+3} (кривая 1). Снижение температуры крашения до 60°C, соответственно, снижает и интенсивность окраски (кривые 2 и 4). [136].

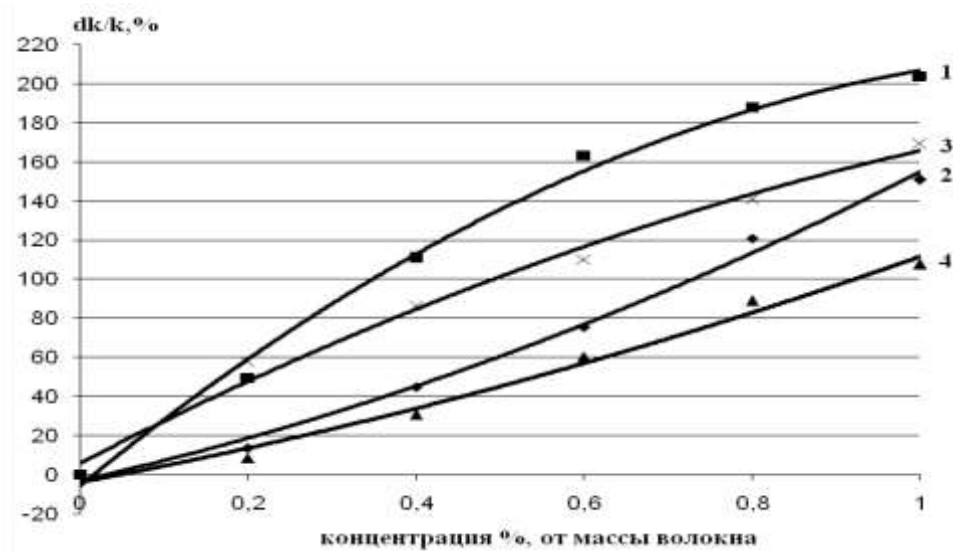


Рисунок 2.19 – Влияние ионов La^{+3} на окрашиваемость шелковой ткани прямым синим светопрочным [136]

- 1 – предварительная обработка шелковой ткани с последующим крашением при 80°C;
- 2 – предварительная обработка шелковой ткани с последующим крашением при 60°C;
- 3 – одновременная обработка с крашением шелковой ткани при 80°C;
- 4 – одновременная обработка с крашением шелковой ткани при 60°C

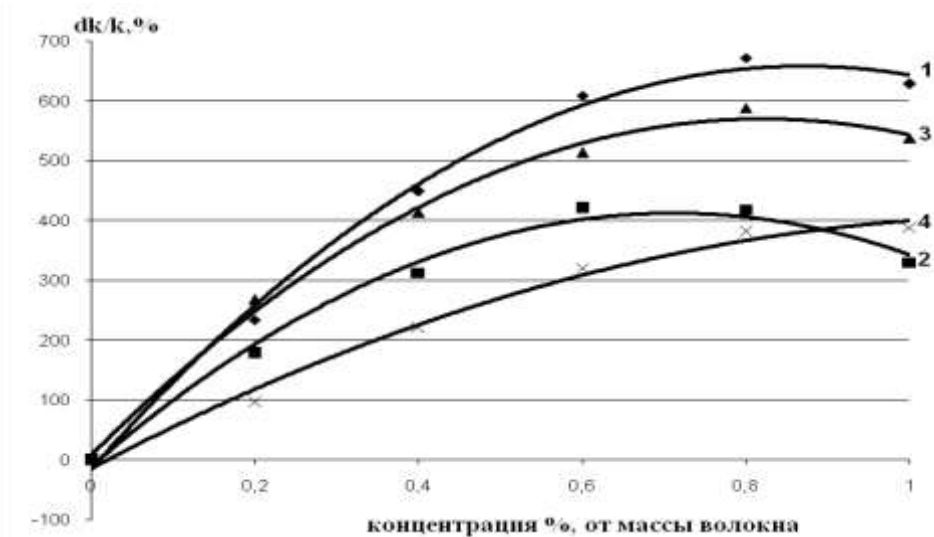


Рисунок 2.20 – Влияние ионов Se^{2+} на окрашиваемость ткани из натурального шелкового волокна прямым оранжевым 2Ж светопрочным [136]

- 1 – предварительная обработка шелковой ткани с последующим крашением при 80°C;
- 2 – предварительная обработка шелковой ткани с последующим крашением при 60°C;
- 3 – одновременная обработка с крашением шелковой ткани при 80°C;
- 4 – одновременная обработка с крашением шелковой ткани при 60°C

Преимущество предварительной обработки окрашиваемого волокна солями металлов подтверждает предположение о роли металлов в качестве дополнительных центров сорбции, что создает эффективные условия повышения интенсивности окраски, получения более насыщенных цветов. Во всех случаях окрашиваемость увеличивается с повышением температуры крашения, и это можно объяснить увеличением энергии активации при диффузии красителя вглубь волокна. Следует отметить, что предлагаемая технология позволяет снизить рекомендуемую температуру крашения 90°C до 80°C с получением высоких степеней окрашиваемости.

2.4.2.2. Влияние ионов d- и f-металлов на процессы крашения текстильных материалов из шелкового и шерстяного волокон кислотными красителями

Для определения корреляции между закономерностями крашения и росписи белковых волокон методику крашения тканей кислотными красителями натурального шелкового и шерстяного волокон проводили по стандартной технологии [261, 136].

Определено, что в процессе крашения, также как при росписи кислотным фиолетовым антрахиноновым по мере увеличения содержания добавок катионов d-металлов в красильной ванне происходит существенное увеличение окрашиваемости на 53–500% в области больших концентраций [136].

В случае кислотного ярко-красного 4Ж наиболее эффективными в повышении окрашиваемости являются ионы Fe^{2+} , VO^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , которые повышают интенсивность окраски в пределах 30–215% [136]. Действие ионов Co^{2+} и Cu^{2+} , напротив, понижает эффективность окрашиваемости на 30–60% [136].

Анализ влияния природы ионов металлов в процессах крашения шерстяной и шелковой тканей кислотным ярко-красным 4Ж красителем представлен на рисунке 2.21.

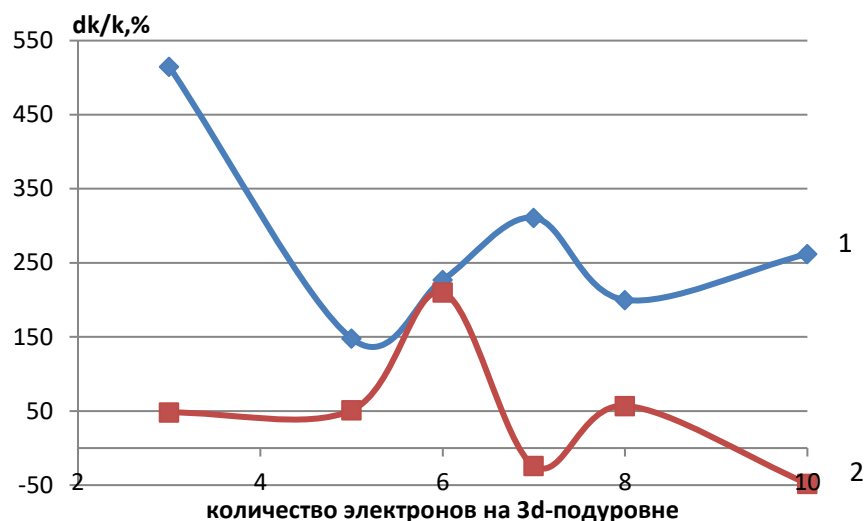


Рисунок 2.21 – Влияние природы d-металлов на окрашиваемости шелковой и шерстяной ткани при крашении кислотным ярко красным 4Ж [136] (V=3, Mn=5, Fe=6, Co=7, Ni=8, Cu=10 электронов на 3d-подуровне)

1 – шелковая ткань; 2 – шерстяная ткань

Следует отметить, что сравнение технологий росписи и крашения кислотными красителями шелковой и шерстяной тканей выделяет наиболее эффективное колорирование натурального шелка, что, по-видимому, связано с аминокислотным строением фиброина, поскольку предполагается, что «обедненная» по составу макромолекула фиброина преимущественно линейного характера имеет повышенную сорбционную емкость по отношению к ионам металлов, которые, в свою очередь, помимо дополнительных центров сорбции, могут выполнять роль «сшивающих мостиков» между макромолекулами фиброина [136].

Введение ионов f-металлов способствует повышению окрашиваемости до 280-320% натурального шелка и до 145-160% шерсти кислотным ярко-красным 4Ж, как показано на рисунках 2.22-2.23.

При крашении шелковой и шерстяной тканей кислотным ярко-красным 4Ж с использованием катионов d- и f-металлов видно, что натуральный шелк приобретает более глубокую окраску по сравнению с шерстью, что может подтверждать ранее выдвинутое предположение о «сшивающем» влиянии ионов металлов на фиброин [136].

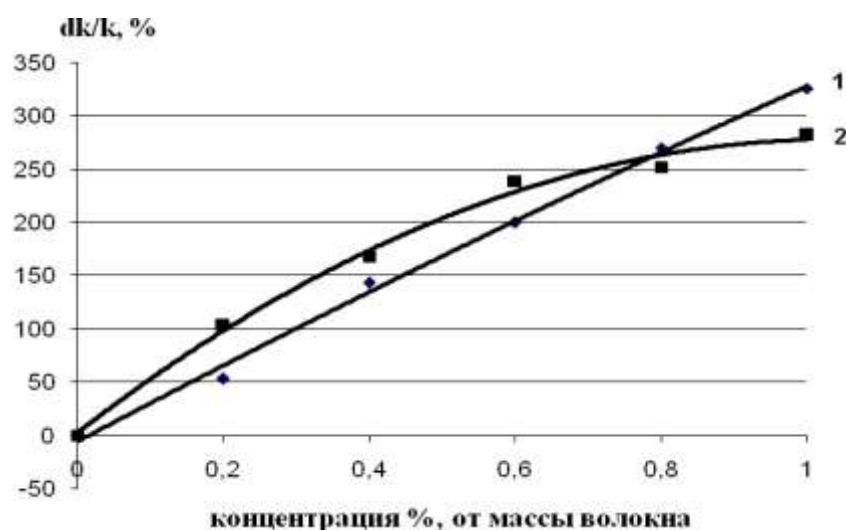


Рисунок 2.22 – Влияние катионов f-металлов на окрашиваемость ткани из натурального шелкового волокна кислотным ярко красным 4Ж [136]

1 - La^{+3} ; 2 - Ce^{+3}

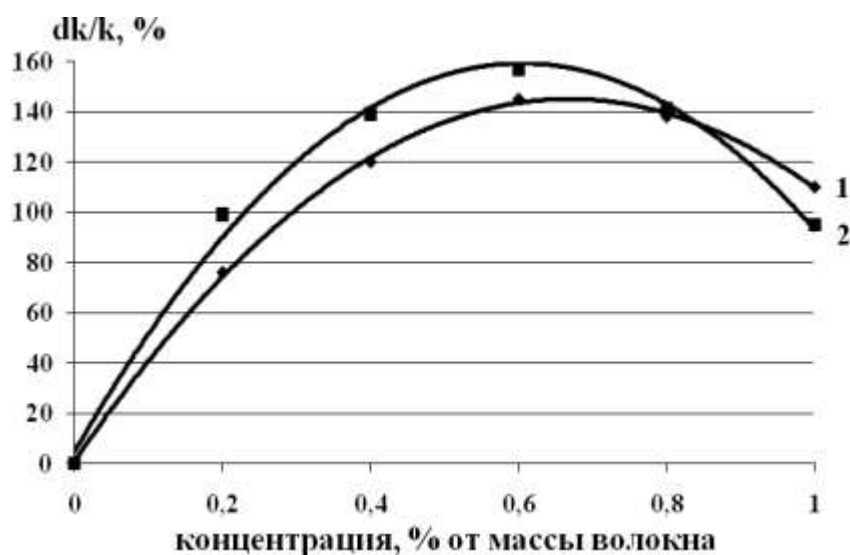


Рисунок 2.23 Влияние катионов f-металлов на окрашиваемость шерстяной ткани кислотным ярко красным 4Ж [136]

1 - La^{+3} ; 2 - Ce^{+3}

В целом, показано, что использование катионов d-металлов повышает в 2–3 раза интенсивность окраски при различных способах колорирования шелковых и шерстяных тканей прямыми и кислотными красителями, что делает универсальными добавки катионов металлов в колорировании текстильных материалов [136]. Использование катионов f-металлов более эффективно по сравнению с d-металлами и позволяет повысить интенсивность окраски в 4-8 раз при пониженной температуре 80°C с использованием технологии предварительной обработки [136].

Предполагается, что в процессе колорирования текстильных материалов из натуральных волокон красителями анионного типа происходит образование хелатных комплексов краситель – катион d- или f-металла – волокно с одновременным образованием дополнительных центров сорбции для молекул красителя, как на внешней, так и на внутренней поверхности волокнообразующего полимера, что способствует повышению окрашиваемости [136].

2.4.3 Влияние катионов металлов на деструкционные процессы шелковой ткани

К ценным качествам натурального шелка относят прочность и эластичность волокна, но процессы колорирования носят деструктивный характер на структуру фиброина, и это связано с достаточной агрессивностью среды красильного раствора (рН, температура). В связи с этим проведен анализ влияния катионов металлов на прочностные параметры шелка [136]. С точки зрения экспрессности и получения адекватных результатов использовался метод по аналогии с анализом прочности шерстяного волокна по оценке степени разрушения шелкового волокна в процессе обработки образцов 0,1 Н раствором NaOH [107, 136].

Влияние катионов металлов на деструкцию образцов расписанной шелковой ткани прямым синим светопрочным представлено на рисунках 2.24. В результате большинство кривых, независимо от строения кислотного красителя, имеют схожий характер, с минимумом, соответствующим концентрации добавок катионов 1,2% от массы волокна, т.е. в этой точке достигается упрочнение волокна. Таким образом, указанная концентрация добавок может являться оптимальной и позволяет упрочнить фиброин примерно в 1,7 раза по сравнению с эталоном [136].

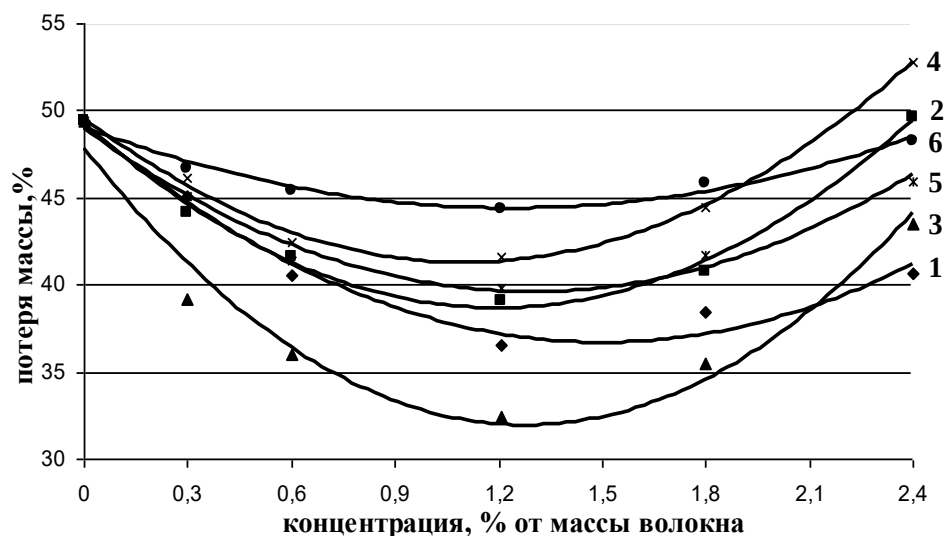


Рисунок 2.24 – Влияние катионов d-металлов на потерю массы шелка при росписи прямым синим светопрочным (потеря массы эталонного образца = 49,43%) [136]

1 – VO^{2+} ; 2 – Mn^{2+} ; 3 – Fe^{2+} ; 4 – Co^{2+} ; 5 – Ni^{2+} ; 6 – Cu^{2+}

Оценка потери массы окрашенной шелковой ткани кислотным ярко-красным 4Ж в присутствии катионов d-металлов представлена на рисунках 2.25. При крашении добавки катионов d-металлов способствует снижению потери массы и позволяют упрочнить фиброин в 2-20 раз относительно эталонного образца, причем наиболее результативно при введении катионов Fe^{2+} и ионов Cu^{2+} (кривая 3 и 6) [136].

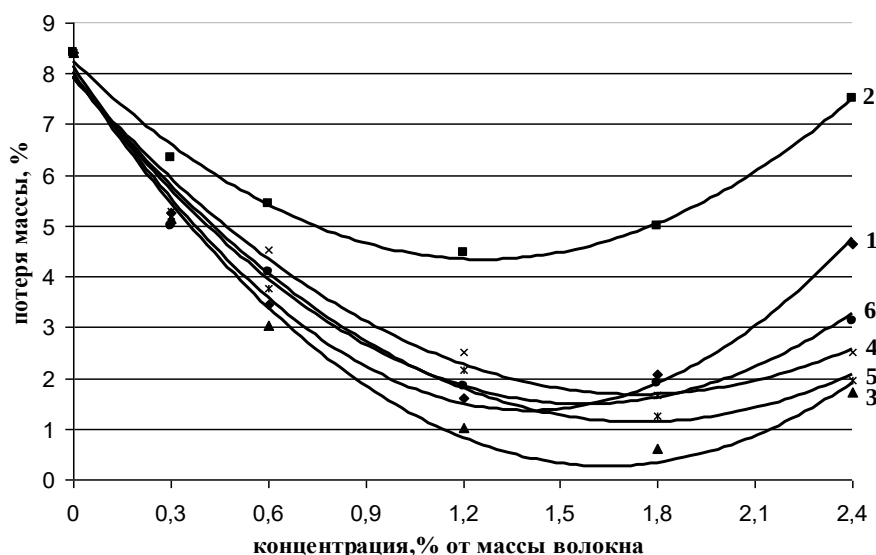


Рисунок 2.25 – Влияние катионов d-металлов на потерю массы шелка, окрашенной кислотным ярко-красным 4Ж (потеря массы эталонного образца = 8,41%) [136]

1 – VO^{2+} ; 2 – Mn^{2+} ; 3 – Fe^{2+} ; 4 – Co^{2+} ; 5 – Ni^{2+} ; 6 – Cu^{2+}

Влияние ионов f-металлов на потерю массы шелковой ткани, окрашенной кислотным ярко-красным 4Ж представлено на рисунке 2.26. Определено, что использование катионов La^{+3} и Ce^{2+} практически снижают потерю массы образцов шелковой ткани в 5,5-9,6 раза [136].

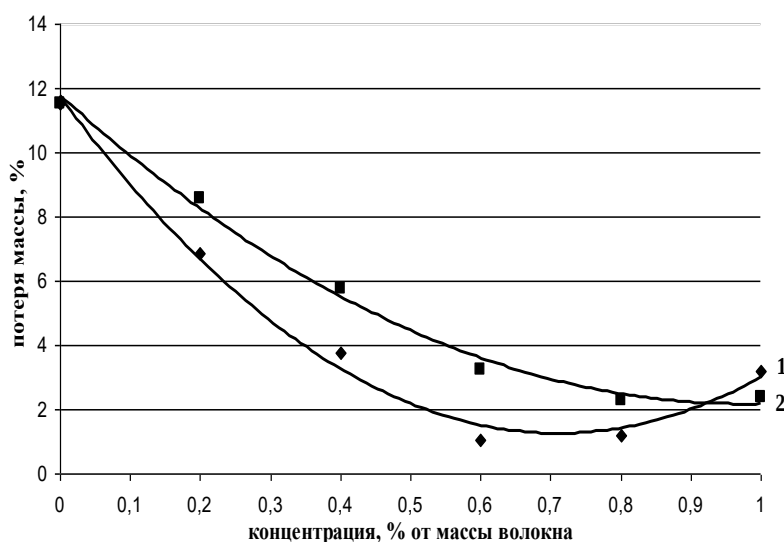


Рисунок 2.26 – Влияние катионов f-металлов на прочность шелка, окрашенной кислотным ярко-красным 4Ж (потеря массы эталонного образца = 11,53%) [136]

Следует отметить, что деструктивные процессы в образцах шелка при росписи превышают, чем в образцах, полученных путем окрашивания. Следует отметить, что роспись ткани из натурального шелкового волокна предусматривает операцию запаривания в среде насыщенного пара при 100°C , что является агрессивным для натурального шелка, который традиционно красят при температуре не выше 80°C . Таким образом, технология крашения является более эффективным для сохранения прочности шелковых тканей [136].

В целом, уменьшение потери массы образцов шелковых образцов, расписанных и окрашенных прямыми и кислотными красителями в присутствии катионов металлов, подтверждает предположение межмолекулярной «сшивки» внутри полимера (фиброина/кератина). Такое явление можно объяснить координирующей способностью катионов металлов при взаимодействии с функциональными группами аминокислотного волокна. Поскольку аминокислотные остатки фиброина содержат основные функциональные группы $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, то с ними ионы металлов могут образовывать различного рода физико-химические связи в виде межмолекулярных «мостиков», благодаря чему происходит упрочнение фиброина шелка [136].

2.4.4. Влияние катионов металлов на эксплуатационные показатели устойчивости полученных окрасок

2.4.4.1. Испытание устойчивости окрасок к действию света

Во время эксплуатации готовые текстильные изделия испытывают непрерывное или периодическое влияние солнечного света и погоды в комплексе с физико-химическими (стирки, химические чистки и др.) и физико-механическими (все виды деформаций – натяжение, кручение, истирание и др.) воздействиями. Однако действие света может преобладать, поскольку оказывает влияние вместе с температурой и кислородом воздуха, в результате разрушает красители и волокна. Особенно чувствительны к фотохимическому окислению шелковые ткани [136]. Известно, что волокна более устойчивы к свету, чем красители, которые со временем в условиях повышенной инсоляции «выгорают», утрачивают свои колористические свойства [136]. В связи с этим представляется актуальным решить проблему светостойкости окрашенных текстильных материалов, особенно важно, если они несут интерьерную нагрузку, например, расписанные изделия в технике «холодного» батика (настенные панно и др.) [4, 136].

Для испытания взяты образцы тканей из шелкового, шерстяного, целлюлозного волокон расписанных и окрашенных исследуемыми красителями в присутствии катионов d- и f-металлов.

Испытание устойчивости окрасок к свету согласно ГОСТ 9733.3–83 [269] проводили в условиях искусственного освещения на установке М 237-150 S XENOTEST 150 S [136].

Из результатов испытаний, приведенных в таблице 2.13, видно, что использование катионов металлов в колорировании текстильных материалов из различных волокон повышает светостойкость полученных окрасок в среднем на 1-3 балла [136], что особенно выражено в случае использования катионов Fe^{+2} , Cu^{+2} , La^{+3} , Ce^{+2} .

Таблица 2.13 – Оценка светостойкости образцов, окрашенными водорастворимыми красителями в присутствии катионов d- и f-металлов [136]

Краситель	Эталон*	VO^{+2}	Mn^{+2}	Fe^{+2}	Co^{+2}	Ni^{+2}	Cu^{+2}	La^{+3}	Ce^{+2}
Роспись крепдешина арт. 11020									
Прямой синий светопропрочный	6 (краснее)	7	7	8	7	7	8	–	–
Прямой алый	5 (желтее)	6	6	7	7	–	–	–	–
Кислотный фиолетовый антрахиноновый	5	7	7	8	7	7	8	–	–
Кислотный ярко-красный антрахиноновый Н8С	6	8	7	7	7	7	7	–	–
Роспись хлопчатобумажной ткани арт. 262									
Прямой синий светопропрочный	5	7	7	8	7	7	7	–	–
Крашение крепдешина арт. 11020									
Прямой синий светопропрочный	6	7	7	8	7	6	7	8	8
Прямой оранжевый 2Ж светопропрочный	6	8	6	8	7	7	8	8	8
Кислотный ярко-красный 4Ж	5	7	6	7	7	6	7	8	8

* - В скобках указывается первоначальный оттенок эталона после испытаний

Повышение светостойкости способствует наличие ионов металлов, которые являются тушителями возбужденных состояний красителя, возникающих под действием света, кроме того, если краситель в волокне находится в агрегированном состоянии, то окраска приобретает дополнительную устойчивость к свету [136]. Т.к. прослеживается повышение окрашиваемости, то, возможно, присутствие катионов d- и f-металлов также может способствовать явлению агрегирования красителя в структуре волокна [136]. Как показали проведенные эксперименты, предполагается образование наноразмерных частиц, что может способствовать повышению светостойкости полученных окрасок [136] (см. гл. 2.6.10).

2.4.4.2 Испытание устойчивости окраски к стирке, сухому трению и поту

Для оценки качества полученных окрасок необходимо определить их устойчивость к мокрому обработкам [255], трению [270] и поту [271].

Показано, что использование катионов металлов в большинстве случаев повышает устойчивость полученных окрасок к неблагоприятным внешним воздействиям на 1–2 балла [136] (с 3/2/2 до 5/4/4 в случае стирки и с 3/3/4 до 5/5/5 в случае воздействия пота). В случае крашения натурального шелка прямыми красителями, наибольшей устойчивости окрасок к стирке удастся достичь благодаря использованию катионов VO^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , La^{+3} , Ce^{+2} [136].

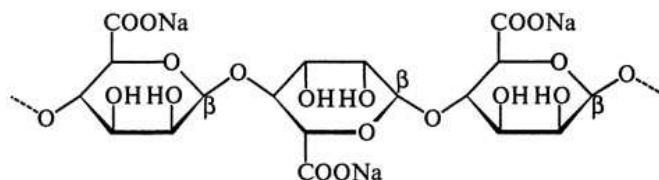
В целом, применение катионов металлов является эффективным решением задачи не только светостабилизации, но и повышения устойчивости полученных окрасок на текстильных материалах из шелкового волокна к неблагоприятным воздействиям, что повышает потребительские свойства готовой продукции [136]. Достижимый эффект позволяет подтвердить выдвинутое предположение об образовании достаточно прочного и устойчивого хелатного комплекса [136] краситель – ион металла – волокно.

2.5. Печать текстильных материалов из природных волокон в присутствии катионов металлов

2.5.1. Влияние катионов металлов на процессы печатания хлопчатобумажных тканей

Проведенные эксперименты, связанные с процессами крашения текстильных материалов с участием катионов переходных металлов, показали эффективность по улучшению колористических параметров и прочностных эксплуатационных характеристик получаемых окрасок. В связи с этим интенсификация процессов печатания тканей представляется перспективным, поскольку возможно улучшение потребительских свойств готовой продукции и технологических параметров.

Целесообразно исследовать влияние катионов металлов на свойства загустителя и получаемых окрасок. Одним из наиболее распространенным классом красителей в печати являются активные – они обеспечивают прочную окраску с ярким разнообразным колористическим спектром. При использовании активных красителей в процессах печатания основным требованием к загустителю является его «инертность» по отношению к красителю, т.е. он не должен взаимодействовать с активными группами красителя. В качестве такого загустителя можно использовать альгинат натрия, универсальный практически для всех классов красителей, кроме катионных:



Альгинат натрия, точнее, его модификация – манутекс RS, с технологической точки зрения является наиболее удобным загустителем. Он безопасен с точки зрения экологии и доступен, дешев, относительно инертен по отношению к красителям, относительно устойчив к влиянию pH, легко смывается с текстильного материала.

Существует вероятность взаимодействия альгината с металлами, и такая модифицированная структурированная система может потерять свойства, необходимые загустителя для печати [136].

Печатные краски на основе загустителя, альгината натрия, изготавливались по стандартной технологии с добавлением солей переходных d-металлов четвёртого ряда периодической таблицы Д.И.Менделеева – VO^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . Наиболее эргономичным способом представляется печатание по одностадийной термофиксационной технологии с повышенным содержанием мочевины до 225 г/кг [261].

Процесс печатания по хлопчатобумажной бязи арт. 262 осуществлялся активными бифункциональными красителями – новакронами (NOVACRON) фирмы Hunstman (США) [272]. Поскольку точные химические формулы строения красителей являются ноу-хау фирмы, то целью работы поставлена универсализация разрабатываемой технологии применения солей металлов, т.е. проведена попытка выделить наиболее эффективный металл из ряда d-металлов на колористические и прочностные характеристики окрашенной хлопчатобумажной ткани при печатании активными красителями. В качестве активных красителей использовались новакроны: Yellow FN-2R, Red FN-R, Blue FN-R.

При печатании активным Red FN-R окрашиваемость практически во всех случаях возрастает в среднем на 100-110 %. Следует отметить, что происходит монотонное, почти линейное возрастание окрашиваемости в случае ионов Fe^{2+} . В остальных случаях характер кривых возрастающий, но при достижении концентрации 1г/кг прослеживается стабилизация окрашиваемости (рисунок 2.27).

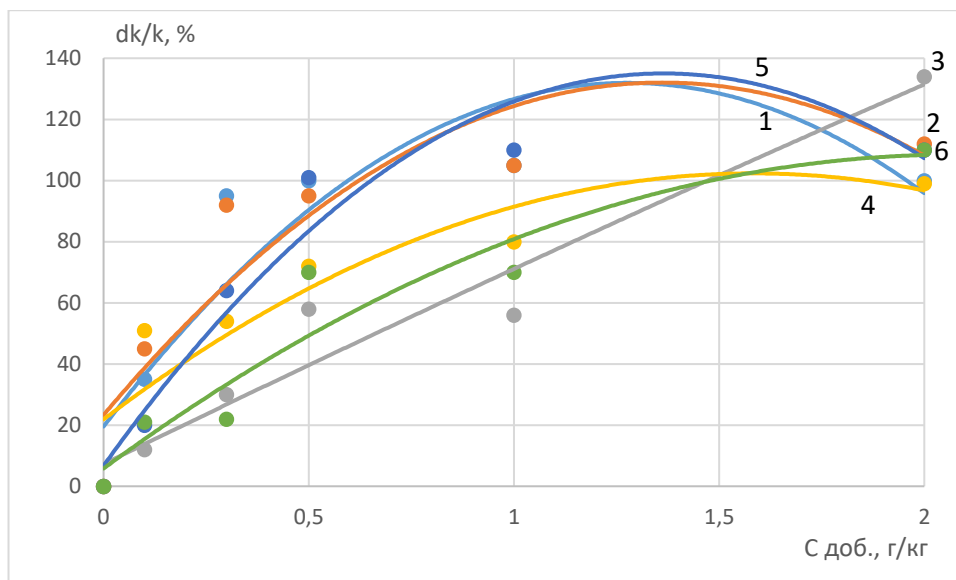


Рисунок 2.27 – Влияние ионов металлов на крашительную способность в процессах печатания хлопчатобумажной ткани новакроном Red FN-R

1 – VO^{2+} ; 2 – Mn^{2+} ; 3 – Fe^{2+} ; 4 – Co^{2+} ; 5 – Ni^{2+} ; 6 – Cu^{2+}

При печатании новакроном Blue FN-R также наблюдается повышение крашительной способности на 65-85 %, кроме добавок VO^{2+} , увеличивающих интенсивность окраски только на 10%.

В случае новакрона Yellow FN-2R происходит стабильное повышение крашительной способности по мере увеличения концентрации добавок солей металлов на 65-88 %.

Т.к. исследовался ряд d-металлов с различным числом электронов на 3d электронном уровне: V – 3, Mn – 5, Fe – 6, Co – 7, Ni – 8, Cu – 10, то сделан анализ обобщающего влияния природы катионов металлов на результаты крашительной способности (рисунок 2.28). Характер влияния числа электронов идентичен для новакронов Red FN-R и Blue FN-R – имеются два максимума относительно 5 и 8 электронов на 3d-орбитали (Mn и Ni) и один минимум относительно 6 электронов (Fe). Если сравнивать со случаями крашения, то наблюдается противоположная картина, т.к. ионы Fe^{2+} , напротив, способствовали повышению крашительной способности. В процессе печатания быстрое восстановление двухвалентного железа до трехвалентного, ржавого оттенка, уже неблагоприятно сказывается на конечной окраске. В случае новакрона Yellow FN-2R можно отметить, что катионы Fe^{2+} , наоборот, уже способствуют повышению интенсивности окраски, и это, очевидно, связано с тем, что желтый цвет оптически усиливается ржаво-оранжевым оттенком.

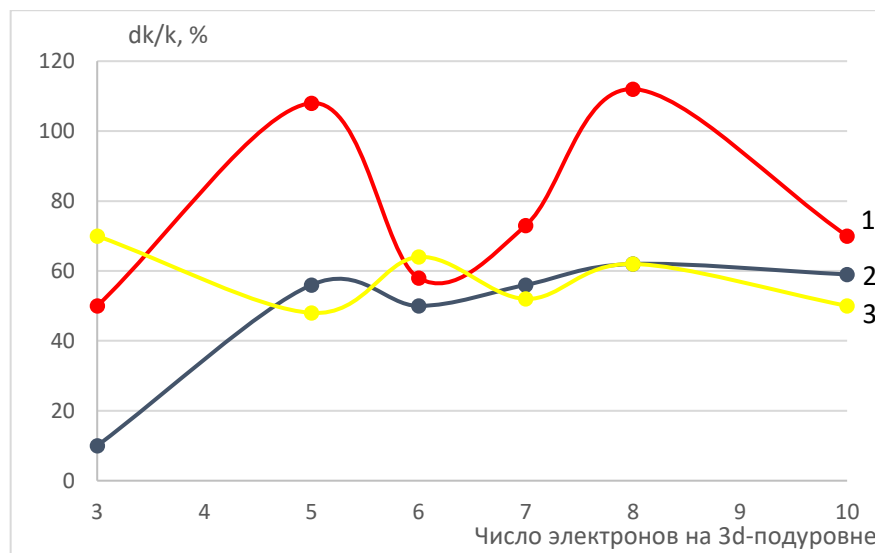


Рисунок 2.28 – Влияние природы металлов на окрашиваемость хлопчатобумажной ткани активными красителями

1 – новакрон Red FN-R; 2 – новакрон Blue FN-R; 3 – новакрон Yellow FN-2R

Далее проводились опыты с другой группой активных красителей, уже с монохлортриазиновой группой – дримаренами (Drimaren) ф. Clariant (Швейцария) Blue и Yellow.

Концентрационное влияние катионов металлов в печатной краске на интенсивность окраски хлопчатобумажной бязи арт. 262 дримаренами показало, что ряд ионов металлов способствует повышению окрашиваемости до 20-78% в процессах печати дримареном Blue. При этом введение в печатную краску ионов Fe^{2+} (78%) и Mn^{2+} (32%) приводит к максимуму, соответствующему концентрации добавок 1г/кг. Под действием ионов Co^{2+} (40%) и VO^{2+} (40%) прослеживается монотонное возрастание интенсивности окраски. Эффективность подъема окрашиваемости отсутствует в случае катионов Ni^{2+} .

При печатании дримареном Yellow наибольшая окрашиваемость достигается при введении Co^{2+} (35%) в области больших концентраций 1-2 г/кг. Ионы Ni^{2+} и Fe^{2+} позволяют повысить окрашиваемость до 15% в области малых концентраций 0,1-0,5 г/кг. Действие катионов VO^{2+} практически не имеют существенного влияния на изменение окрашиваемости, а использование Mn^{2+} сказывается на окрашиваемости отрицательно.

Проведенный анализ изучения влияния природы металлов на окрашиваемость хлопчатобумажных тканей дримаренами в процессах печатания представлен на рисунке 2.29. В случае дримарена Blue наиболее эффективными можно считать металлы с 5 и 6 электронами на 3d-орбиталях – ионы Mn^{2+} и Fe^{2+} , и эти же металлы, напротив, наименее эффективны при печати дримареном Yellow. Если сравнивать с рисунком 2.28, можно объяснить такие явления тем, что помимо природы играет роль и строение красителя, который взаимодействует с катионом металла с изменением интенсивности окраски.

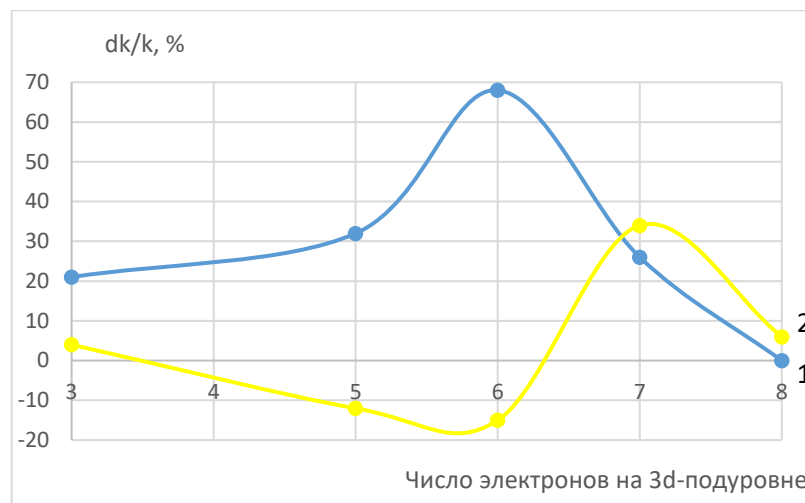


Рисунок 2.29 – Влияние природы металлов на окрашиваемости хлопчатобумажных ткани в процессах печатания

1 - Drimaren Blue; 2 - Drimaren Yellow

Таким образом, можно предположить, что введение катионов металлов в печатную краску способствует в ряде случаев повышению окрашиваемости активными би- и монофункциональными красителями различных групп, но при этом необходимо учитывать природу строения красителей.

Далее встает необходимость исследовать влияние металлов на достаточно сложную структурированную систему, которую представляет собой печатная краска. Реологические свойства загусток и печатных красок определяются с помощью ротационного вискозиметра с коаксиальными цилиндрами «Реотест-2» [261].

Металлы в силу своей достаточно высокой способности образовывать координационные структуры могут влиять не только поведение и состояние красителей, но и на свойства загустителя, который, в первую очередь характеризуется реологическими параметрами. Поскольку печать активными красителями осуществлялась в среде однофазного структурированного раствора альгината натрия (манутекса RS), то рассматривалось влияние катионов переходных металлов на его реологию.

Из рисунков 2.30-2.32 видно, что присутствие красителя в печатной краске изменяет значение гистерезисных петель, т.е. несколько дестабилизирует упруго-вязкую систему, разжижает загуститель и снижает напряжение сдвига. При этом отмечено, что введение катионов металлов, например, Mn^{2+} , независимо от наличия красителя, напротив, стабилизирует, повышая показания вязкости и степени тиксотропного восстановления.

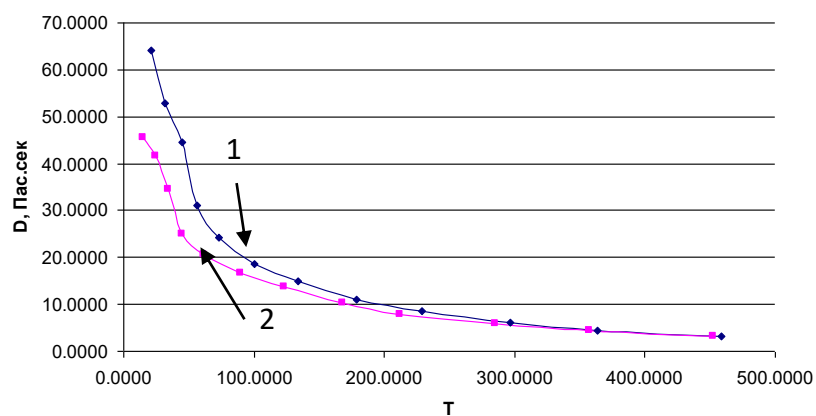


Рисунок 2.30 – Реологическая кривая альгината натрия

1- прямой ход; 2- обратный ход

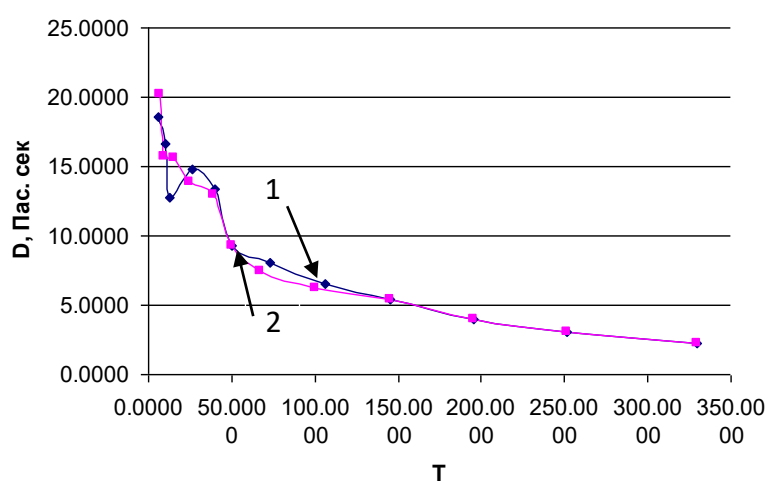


Рисунок 2.31 – Реологическая кривая печатной краски с Drimaren Yellow

1- прямой ход; 2- обратный ход

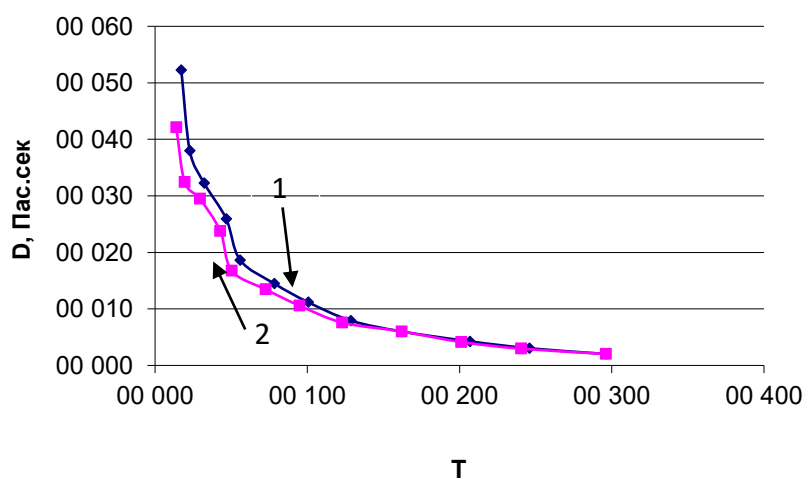


Рисунок 2.32 – Реологическая кривая печатной краски Drimaren Yellow с

 Mn^{2+} (1 г/кг)

1- прямой ход; 2- обратный ход

Экспериментально установлено, что помимо повышения вязкости загустителя ионы VO^{2+} снижают структурированность загустителя в момент максимальной нагрузки, катионы Mn^{2+} и Fe^{2+} , напротив способствуют самопроизвольному восстановлению после механического разрушения. При введении ионов Co^{2+} вязкость печатной краски с дримаренами снижается, а тиксотропность печатной краски, напротив, повышается, т.е. аномально вязкая жидкость печатной краски с Co^{2+} теряет прочность структуры. В случае ионов Ni^{2+} в печатной краске указывает на наличие разницы концентрационного влияния добавок на вязкость в зависимости от направления хода цилиндра. Это говорит об увеличении гистерезиса, что позволяет предположить о некотором необратимом разрушении структуры печатной краски. Тиксотропные свойства снижаются по мере увеличения содержания ионов Ni^{2+} как в печатной краске, так и в альгинате натрия, т.е. аномально вязкая жидкость становится более пластичной и структурированно стабильной.

При изучении реологии печатных красок использовалась динамическая устойчивость структуры (DUC):

$$n = \frac{90^\circ - \alpha}{\alpha - 45^\circ},$$

где α – угол сдвига. Если $\alpha = 90^\circ$, то такая система при незначительном увеличении напряжения способна разрушиться, если $\alpha = 45^\circ$, то в этом случае имеется тягучая печатная краска с устойчивой структурой, восстанавливающейся после снятия напряжения. Снижение показателя DUC свидетельствует о том, что такая печатная краска более легко переходит на ткань, глубже проникает в волокно [273].

Введение ионов VO^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} оказывает разрушающее действие на структуру загустителя – альгината натрия, а введение красителя, напротив, позволяет стабилизировать состояние, т.е. повысить тягучесть печатной краски. В случае катионов Co^{2+} можно обозначить стабилизирующее действие именно катионов Co^{2+} . При сочетании катионов Ni^{2+} и дримарена в печатной краске наличие красителя большой роли не играет, т.к. с повышением содержания катионов Ni^{2+} устойчивость структуры увеличивается, и печатная краска становится более стабильной.

Исходя из строения используемых металлов (снова рассматривалось число электронов на 3d-орбитали электронной оболочки: V – 3 электрона, Mn – 5, Fe – 6, Co – 7, Ni – 8 электронов) рассматривалось влияние ионов переходных d-металлов на реологические свойства печатной краски, содержащей активные красители. Таким образом, на рисунках 2.33-2.35 представлен обобщенный анализ влияния числа электронов исследуемых металлов на вязкость печатной краски, индекс течения и динамическую устойчивость структуры.

В случае влияния числа электронов на вязкость печатной краски (рисунок 2.33) видна общая закономерность: вязкость печатной краски повышается по мере увеличения числа электронов, при этом исключением являются ионы Co^{2+} , которые «выпадают» из общей зависимости – снижают примерно в 1,75 раза показания вязкости по сравнению с $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$.

Тиксотропность (рисунок 2.34) постепенно повышается по мере увеличения числа электронов на 3d-орбитали электронной оболочки исследуемых катионов металлов, т.е. состояние печатной краски стремится к абсолютно мягкой пластичной массе, самопроизвольно восстанавливающейся.

Из анализа влияния числа электронов на *ДУС* видно, что печатная краска является достаточно динамичной по устойчивости структурой, т.е. легко переходит на ткань. Следует отметить, что с увеличением числа электронов текучесть печатной краски несколько снижается (рисунок 2.35).

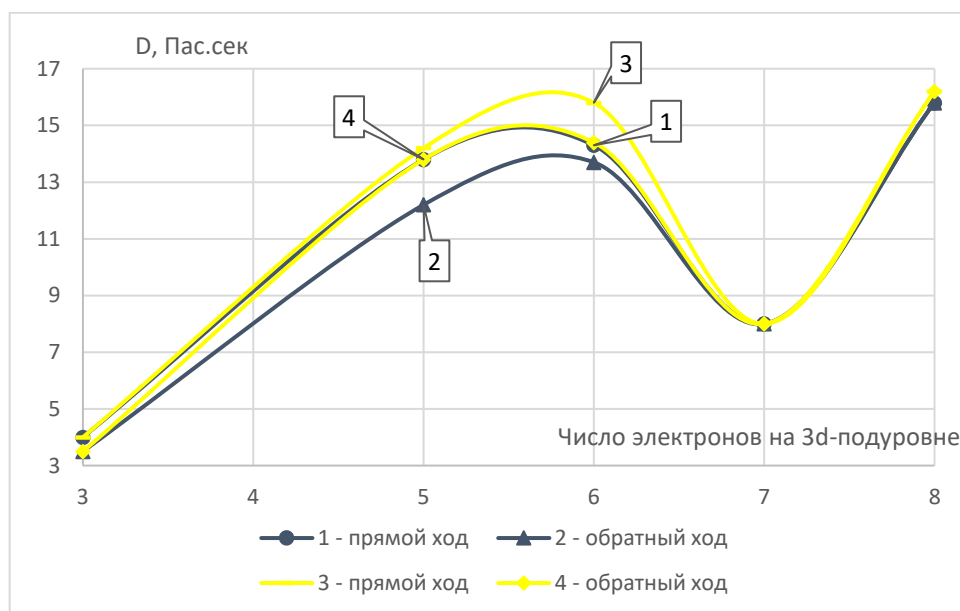


Рисунок 2.33 – Влияние природы металлов на вязкости печатной краски

- 1 – печатная краска Drimaren Blue прямого хода
- 2 – печатная краска Drimaren Blue обратного хода
- 3 – печатная краска Drimaren Yellow прямого хода
- 4 – печатная краска Drimaren Yellow обратного хода

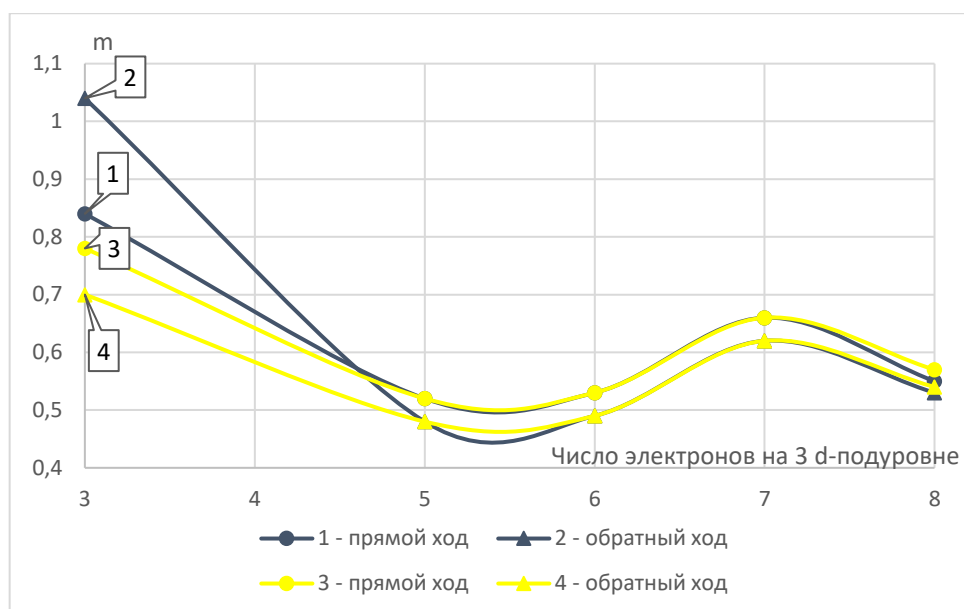


Рисунок 2.34 – Влияние природы металлов на тиксотропности печатной краски

- 1 – печатная краска Drimaren Blue прямого хода
- 2 – печатная краска Drimaren Blue обратного хода
- 3 – печатная краска Drimaren Yellow прямого хода
- 4 – печатная краска Drimaren Yellow обратного хода

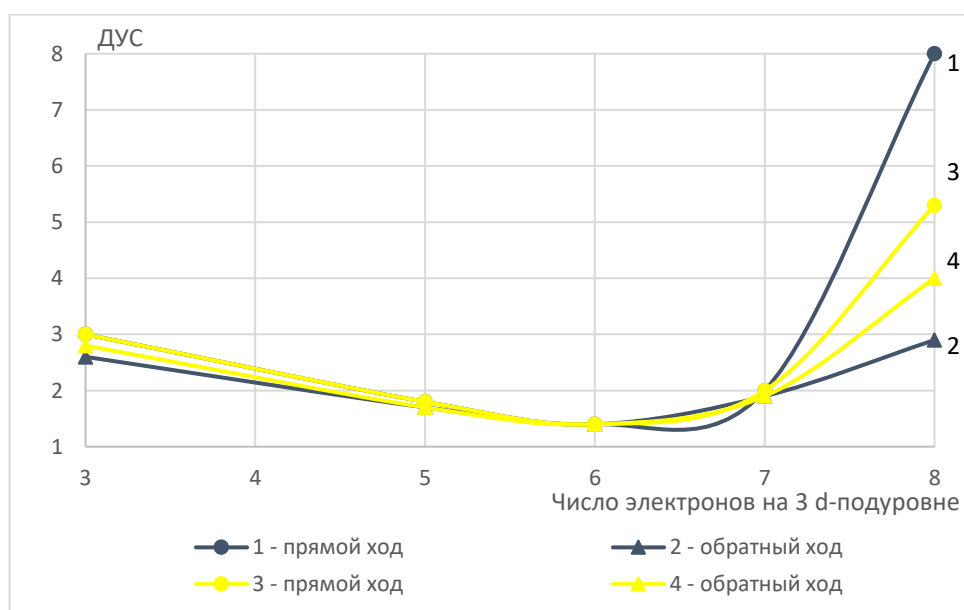


Рисунок 2.35 – Влияние природы металлов на динамической устойчивости печатной краски

- 1 – печатная краска Drimaren Blue прямого хода
- 2 – печатная краска Drimaren Blue обратного хода
- 3 – печатная краска Drimaren Yellow прямого хода
- 4 – печатная краска Drimaren Yellow обратного хода

Анализ устойчивости к стиркам и трению [255 и 270] отпечатков, полученных при печати активными красителями, показал, что четкость контуров не изменяется, и прочность окраски составила 5 баллов по всем показателям.

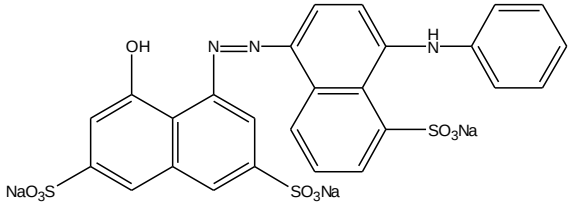
В целом, можно выделить перспективность использования катионов переходных металлов в процессах печатания хлопчатобумажной ткани активными красителями печатными красками на базе альгината натрия.

2.5.2 Влияние катионов металлов в процессах печатания шерстяных текстильных материалов

Проведенные эксперименты показали возможность применения катионов металлов в печати активными красителями по хлопчатобумажным тканям: повышаются колористические параметры получаемой окраски, загуститель (альгинат натрия) не теряет своей структурированности и способности к самовосстановлению, т.е. к обратимому без нарушения каркаса структуры. В связи с этим возникает интерес рассмотреть другие классы красителей и соответственно возможность печати по текстильным материалам из других волокон, например, шерстяных (белковых).

В процессе печати по чистошерстяной ткани арт. 5997 использовались красители из класса кислотных: кислотный алый (таблица 2.8) и кислотный синий 2К (таблица 2.14), а также соли, содержащие катионы VO^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} (таблица 2.1) и Cu^{2+} (таблица 2.18). Печать осуществлялась по стандартной технологии [261]. Как и в случаях печати по хлопчатобумажной ткани, печатная краска для печати по шерсти готовилась на основе загустителя – альгината натрия (манутекс RS).

Таблица 2.14 – Используемые красители

Наименование	Структурная формула	Молярная масса, г/моль
Кислотный синий 2К		695,4

При печати кислотным алым практически во всех случаях использования добавок ионов металлов происходит повышение окрашиваемости: в случае катионов Co^{2+} (90%) и Fe^{2+} (35%) при концентрации добавок 0,3-0,5 г/кг; по мере повышения содержания катионов Ni^{2+} и Cu^{2+} происходит увеличение окрашиваемости на 60-70%; введение катионов VO^{2+} и Mn^{2+} стабильно повышают окраски на 10–15% относительно эталона.

В процессе печатания кислотным синим 2К практически во всех случаях использования добавок можно достичь увеличения крашиваемости до 10-50% в области концентрации добавок катионов 0,5-1 г/кг, кроме ионов VO^{2+} , которые по мере увеличения содержания в печатной краске поднимают интенсивность окраски до 50%.

Поскольку с каждым красителем наблюдается индивидуальная ситуация взаимодействия с катионами металлов, то можно отметить, что помимо строения металлов немаловажную роль играет и природа самого красителя.

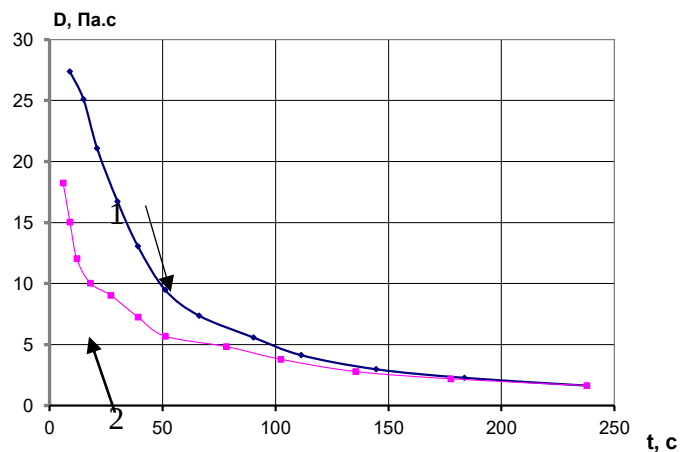
При печатании по чистошерстяной ткани арт. 5997 красителями из класса активных были использованы из группы бромакриламидных: ланазоль красный СЕ и ланазоль желтый СЕ фирмы Hunstman (США). Печать осуществлялась по стандартной технологии [261].

В случае ланазоля красного СЕ происходит повышение крашиваемости до 10-25% практически во всех случаях, за исключением ионов VO^{2+} (-5%) и Co^{2+} в области больших концентраций (2 г/кг, -3%).

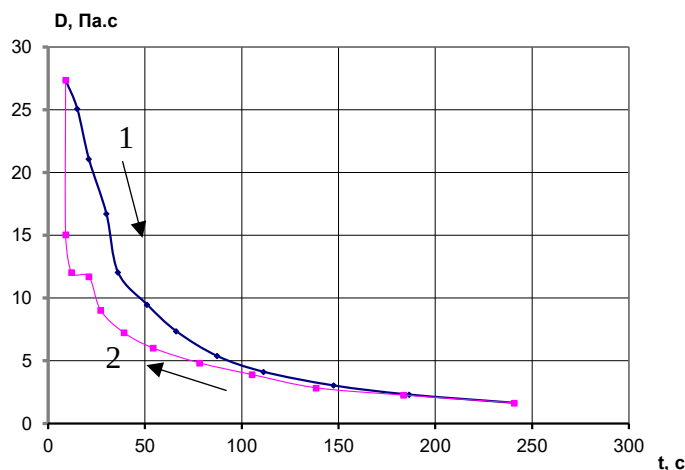
При печати ланазолем желтым СЕ все добавки ионов металлов оказывают положительное влияние на повышение интенсивности окраски, которая увеличивается до 10-45%.

Таким образом, введение катионов переходных d-металлов в процессы печатания шерсти как кислотными, так и активными красителями, позволяет достаточно эффективно повышать крашиваемость получаемого отпечатка.

Исследование реологии показала, что с введением кислотного алого петля гистерезиса несколько уменьшается, что позволяет сделать вывод о стабилизирующей роли красителя в структурообразовании загустителя (рисунок 2.36а и б).



а) печатный состав, не содержащий краситель



б) печатный состав, включающий кислотный краситель

Рисунок 2.36 – Полные реологические кривые печатных составов на основе альгината натрия, включающие кислотный алым

1 – прямой ход; 2 – обратный ход

В целом, характер гистерезисных петель печатной краски, содержащих катионы переходных металлов, показывает стабилизирующее влияние солей металлов на состояние структуры альгината натрия. Можно предположить, что это связано с тем, что в пространственной упруго-вязкой системе загустителя металлы проявляют «сшивающее» действие, т.е. способствуют образованию новых дополнительных физико-химических связей.

Из рисунка 2.37 видно, что по мере увеличения содержания катионов металлов в печатной краске с кислотным алым происходит увеличение вязкостных параметров загустителя примерно в 1,5 раза. Следует отметить, что характер кривых практически схож – монотонно возрастающий.

В работе также рассматривалось еще одна характеристика – динамическая устойчивость структуры (*ДУС*), которая позволяет судить о стабильности структуры печатного состава (рисунок 2.38). Видно, что с увеличением содержания добавок происходит снижение значения *ДУС*, при этом, начиная с концентрации добавок 0,5 г/кг *ДУС* печатной краски с кислотным алым стремится к постоянной величине, т.е. можно предположить стабилизацию состояния структурных образований загустителя. Исключение составляет добавление ионов Ni^{2+} (кривая 5), т.к. наблюдается некоторое постоянное снижение значения *ДУС*, и это сопровождается с увеличением концентрации добавок ионов d-металлов образованием более тягучей самовосстанавливающейся печатной краски. Такое свойство печатной краски немаловажно для текстильных изделий из шерсти, поскольку морфологически шерстяное волокно «защищено» чешуйча-

тым слоем от диффузионно-сорбционных процессов, связанных с проникновением химических реагентов.

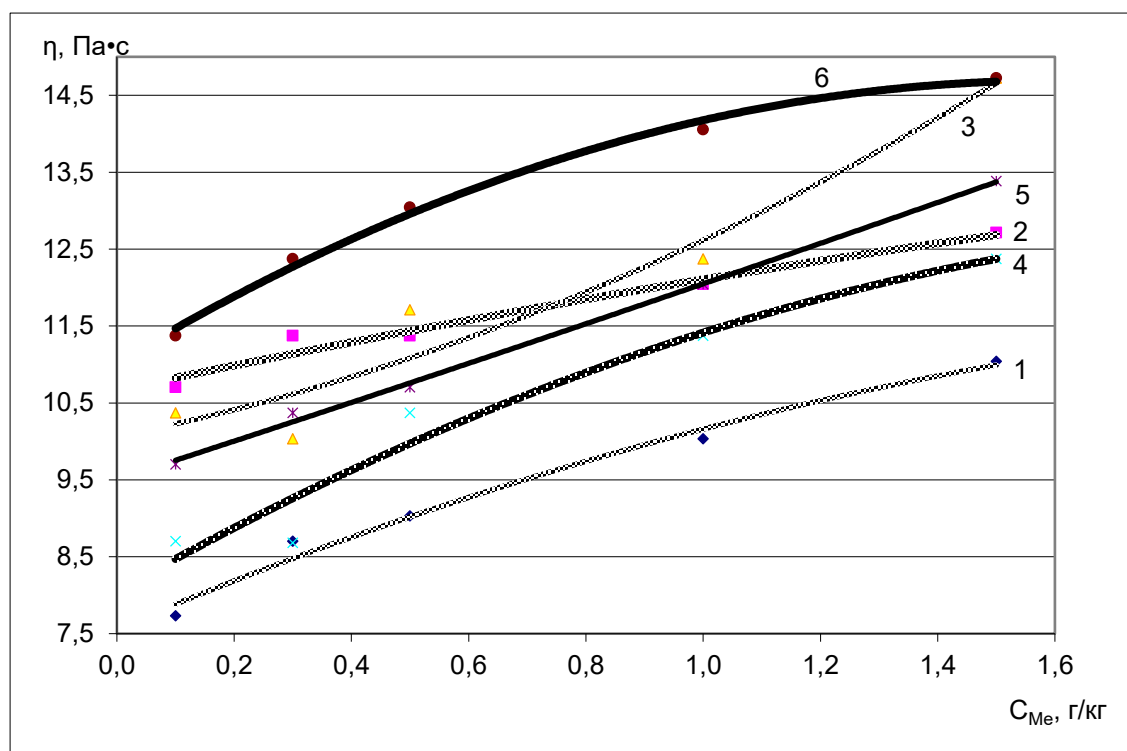


Рисунок 2.37 – Влияние концентрации ионов металлов на вязкость печатной краски на основе манутекса RS, включающей кислотный алыл

1 – VO^{2+} ; 2 – Mn^{2+} ; 3 – Fe^{2+} ; 4 – Co^{2+} ; 5 – Ni^{2+} ; 6 – Cu^{2+}

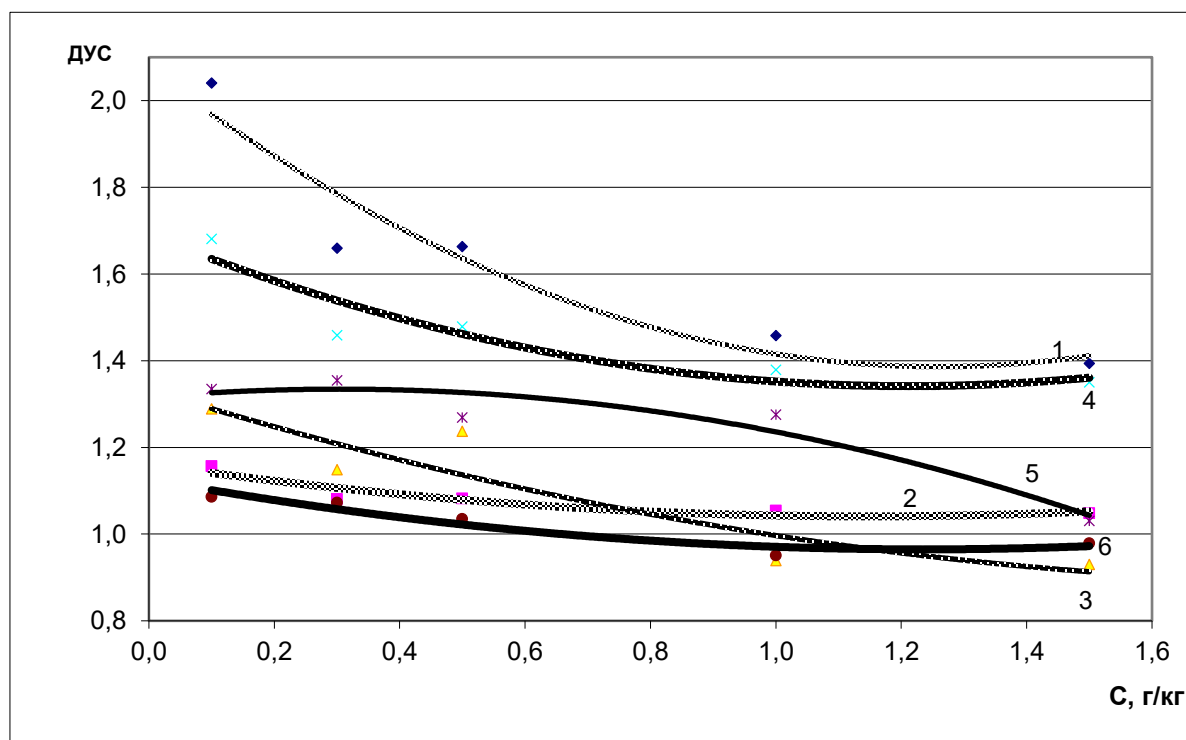


Рисунок 2.38 – Влияние содержания ионов d-металлов на динамическую устойчивость печатной краски с кислотным алыл

1 – VO^{2+} ; 2 – Mn^{2+} ; 3 – Fe^{2+} ; 4 – Co^{2+} ; 5 – Ni^{2+} ; 6 – Cu^{2+}

Анализ реологических кривых на примере печатного состава на основе манутекса RS и включающего ланазоль красный СЕ показал, что введение красителя не оказывает существенного влияния на упруго-вязкие свойства загустителя, т.к. значение петли гистерезиса остается практически неизменной. Обнаружено, что ионы VO^{2+} оказывают дестабилизирующее действие на печатную краску на основе альгината. В присутствии катионов Mn^{2+} и Fe^{2+} наблюдается стабилизация печатного состава.

Если провести сравнение с печатными красками, содержащими кислотные красители, то можно отметить, что активные красители из группы ланазолей оказывают дестабилизирующее, разрыхляющее действие на упорядоченность структуры загустителя, которое может усиливаться в присутствии переходных металлов.

Рассмотрено концентрационное влияние введения катионов d-металлов на вязкоупругие свойства печатной краски, содержащей ланазоль красный СЕ, результаты которого представлены на рисунке 2.39. Видно, что практически во всех случаях изменение содержания катионов металлов не оказывает существенное влияние на вязкость печатной краски. Незначительно вязкость повышается в случае ионов Fe^{2+} (кривая 3) и ионов Ni^{2+} (кривая 5).

При анализе значения $\Delta\text{УС}$ в зависимости от содержания добавок металлов (рисунок 2.40) видно, что увеличение содержания катионов металла в печатной краске с ланазолем не играет особой роли и в устойчивости структуры загустителя. Исключение составляют ионы VO^{2+} (кривая 1), так как наблюдается максимум в области 0,5–1 г/кг.

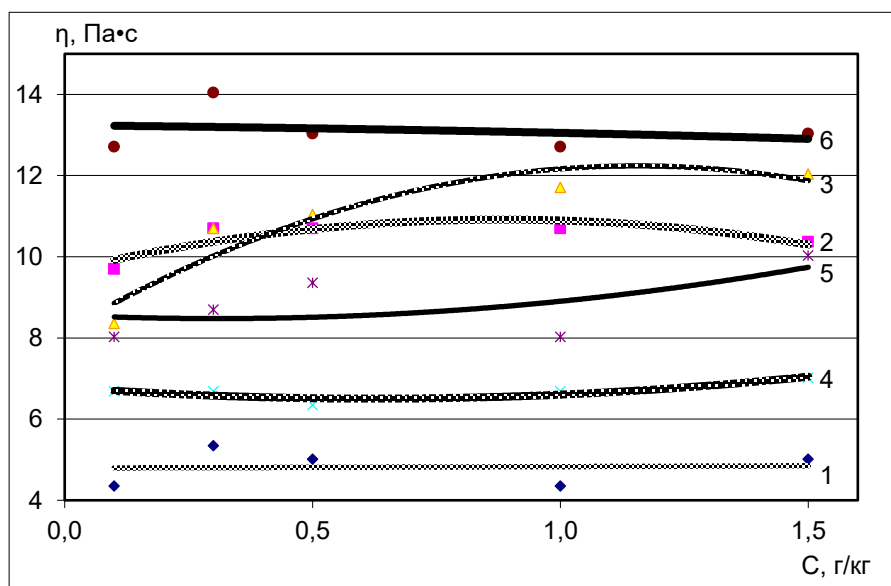


Рисунок 2.39 Влияние концентрации ионов металлов на вязкость печатной краски на основе манутекса RS, включающей ланазоль красный СЕ

1 – VO^{2+} ; 2 – Mn^{2+} ; 3 – Fe^{2+} ; 4 – Co^{2+} ; 5 – Ni^{2+} ; 6 – Cu^{2+}

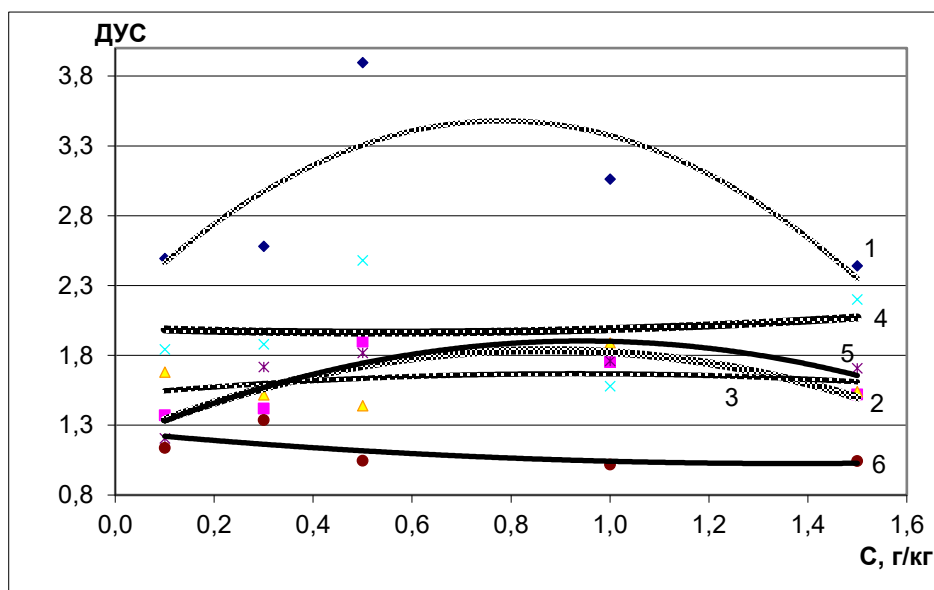


Рисунок 2.40 Влияние ионов d-металлов на динамическую устойчивость структуры печатной краски с ланазолем красным СЕ

1 – VO^{2+} ; 2 – Mn^{2+} ; 3 – Fe^{2+} ; 4 – Co^{2+} ; 5 – Ni^{2+} ; 6 – Cu^{2+}

На рисунках 2.41 и 2.42 представлена попытка систематизации влияния природы d-металлов (число электронов на 3d-орбитали) на реологические параметры альгината натрия – вязкость (рисунок 2.41) и на ДУС (рисунок 2.42). Видно, что с увеличением числа электронов на 3d-уровне повышается значение вязкости и уменьшается значение ДУС. Однако, как говорилось ранее, в случае ДУС наблюдается стремление к выравниванию значений к постоянной величине.

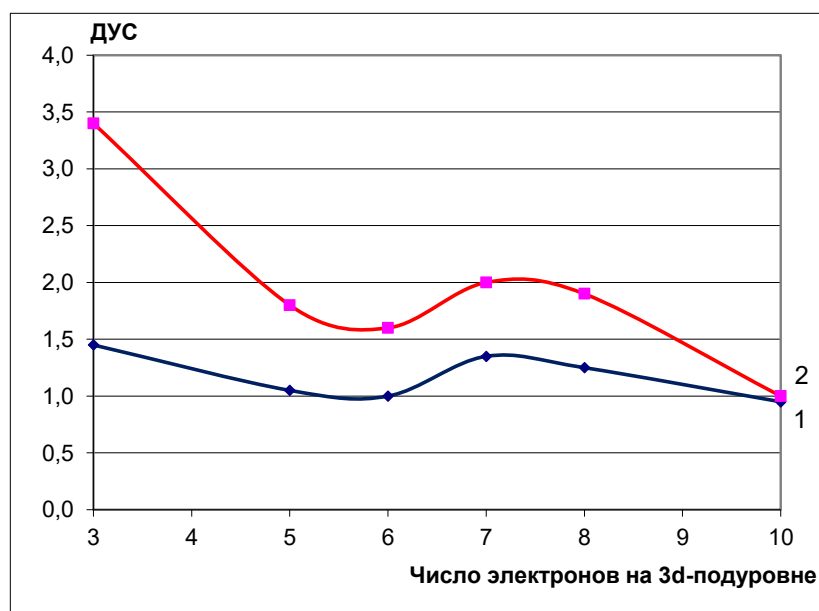


Рисунок 2.41 Влияние природы d-металлов на вязкость печатных красок

1 – кислотный алый; 2 – ланазоль красный СЕ

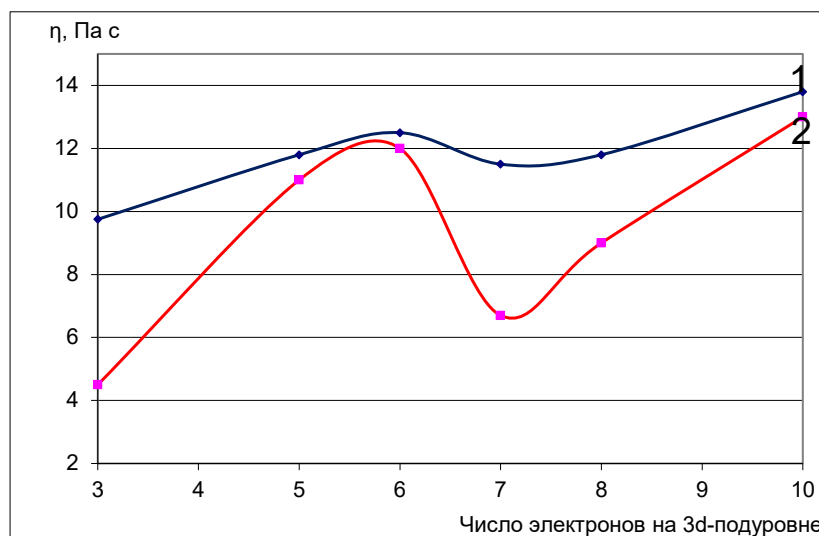


Рисунок 2.42 Влияние природы d-металлов на ДУС печатных красок

1 – кислотный алый; 2 – ланазоль красный СЕ

В целом, можно отметить, что с увеличением числа электронов на 3d-орбитали электронной оболочки переходного металла тенденция к подъему вязкости печатной краски с одновременным повышением ее тягучести, способности самовосстанавливаться и быстротой перехода на ткань. Исключение составляет Co^{2+} (7 электронов), наличие которого снижает вязкость печатной краски. При этом полученные показатели в случае ланазоля красного СЕ уступают кислотному алому

Выявлено, что напряжение сдвига по мере увеличения содержания катионов металлов возрастает с 59° до 67° , что позволяет сделать вывод об увеличении эластичности загустки. Тиксотропность увеличивается по мере уменьшения значения индекса течения, и это свидетельствует о том, что аномально вязкая жидкость становится более пластичной и прочной структурой.

В целом, можно сделать вывод, что исследуемые печатные краски кислотных красителей или ланазолей в присутствии металлов обладают достаточной динамической устойчивостью, обратимой без нарушения каркаса структурой и легко переходят на ткань. Роль металлов в печати на примере альгината натрия или его модифицированного продукта манутекса RS можно представить в виде мостиков-«пружинок»: ион переходного металла создает более стабильную упругую систему, образуя дополнительные связи с функциональными ОН-группами альгината.

В результате испытания напечатанных шерстяных образцов к мокрым обработкам – к стиркам [255], показано, что устойчивость окраски повышается при печати кислотными красителями на 0,5–1 балл путем введения в печатную краску катионов d-металлов. В случае ланазолей наличие катионов металлов после стирки способствует углублению окраски, что, по-

видимому, связано с процессами, происходящими с красителями в процессе мыловки, например, 3D-переориентацией молекул красителя вдоль оси волокна.

2.6. Исследование физико-химического механизма взаимодействия катионов металлов с красителями и волокном

2.6.1. Спектральные методы исследования взаимодействия катионов металлов с водорастворимыми красителями в водных растворах

Полученные результаты показывают, что наличие катионов металлов в процессе крашения обеспечивает более высокие колористические характеристики [107]. Необходимо определить физико-химический механизм действия катионов металлов в процессе колорирования, который в изменении окрашиваемости за счет взаимодействия ионов металлов в отдельности с красителем или с волокном, или, все-таки участвуют все перечисленные компоненты [107].

Для определения образующихся различного рода между компонентами красильного раствора спектральными методами исследования в УФ- и видимом спектре излучения изучен процесс взаимодействия катионов металлов с красителями в водной среде. Анализ проводился по изменению интенсивности поглощения в соответствующих интервалах длин волн на автоматическом регистрирующем двухлучевом спектрофотометре SPECORD UV VIS (Германия) [107].

В таблице 2.15 представлены основные спектральные характеристики изучаемых растворов красителей и металлов [107]. Определено, что практически везде происходит взаимодействие, сопровождающееся изменением интенсивности поглощения, причем в некоторых случаях происходит сдвиг в ту или иную волновую область [107]. Общий характер спектра относительно положения экстремумов сохраняется. Следует обратить внимание, что сдвиг характерных полос одновременно зависит как от природы катиона, так и от строения молекулы красителя [107].

Можно отметить, что наиболее активными по отношению к катионам металлам являются азокрасители [107], из металлов – катионы Al^{3+} , La^{3+} , Co^{2+} и Ni^{2+} . Наличие гипохромного сдвига интенсивности поглощения спектра системы краситель – ион металла коррелирует с повышением коэффициента отражения получаемой окраски [107]. Это позволяет предположить, образование более яркого металлосодержащего комплекса по сравнению с исходной формой красителя [107].

Таблица 2.15 – Спектральные параметры влияния катионов металлов на красители в водных растворах [107]

№	Краситель	$\lambda_{\max}$ УФ, нм	$\lambda_{\max}$ vis, нм	Ион металла	УФ-область		VIS-область	
					ΔI^*	$\Delta \lambda^{**}$, нм	ΔI^*	$\Delta \lambda^{**}$, нм
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Кислотный ярко-красный антрахиноновый Н8С	213,96	534,19	Mg ²⁺	-0,035	-	-0,020	-
				Ca ²⁺	+0,065	-	-	-
				Sr ²⁺	-0,030	-	-0,020	-
				Ba ²⁺	+0,065	-	+0,005	-
				Al ³⁺	-0,030	-	-0,002	-
				VO ²⁺	-0,030	-	-0,065	-
				Mn ²⁺	-0,015	-	-0,010	-
				Fe ²⁺	-0,020	-	-0,010	-
				Co ²⁺	+0,720	+3,43	+0,030	-
				Ni ²⁺	+0,110	-	+0,050	-
				Zr ⁴⁺	+0,010	-	+0,010	-
2	Кислотный ярко-синий антрахиноновый	260,96	589,62	La ³⁺	-0,030	-	-0,010	-
				Mg ²⁺	+0,005	-	+0,015	-
				Ca ²⁺	+0,010	-	+0,025	-
				Sr ²⁺	-0,010	-	-0,010	-
				Ba ²⁺	-	-	-0,005	-
				Al ³⁺	-0,065	-	-0,100	-
				VO ²⁺	-0,015	-	-0,03	-
				Mn ²⁺	-	-	-	-
				Fe ²⁺	+0,045	-	+0,010	-
				Co ²⁺	-0,050	+3,22	+0,030	-
				Ni ²⁺	+0,090	-	+0,050	-
3	Кислотный алый	225,23	510,20	Zr ⁴⁺	+0,010	-	-	-
				La ³⁺	-0,050	-	-0,060	-
				Mg ²⁺	-0,020	-	-0,050	-
				Ca ²⁺	-0,010	-	-0,020	-
				Sr ²⁺	-0,025	-	-0,030	-

				Ba ²⁺	+0,010	-	-0,025	-
				Al ³⁺	-0,045	-	-0,080	-
				VO ²⁺	-	-	-0,010	-
				Mn ²⁺	-0,010	-	-0,010	-
				Fe ²⁺	+0,010	-	-0,005	-
				Co ²⁺	+0,030	-5,55	-0,010	-
				Ni ²⁺	+0,190	-3,99	-0,020	-
				Zr ⁴⁺	-	-	-0,080	-
				La ³⁺	-0,030	-	-0,025	-
4	Активный желтый 2КТ	268,82	408,50	Al ³⁺	-0,015	-	-0,015	-
				VO ²⁺	+0,010	-	-0,030	-
				Mn ²⁺	+0,010	-	+0,010	-
				Fe ²⁺	-0,025	-	-0,020	-
				Co ²⁺	-	-	-	+5,41
				Ni ²⁺	-0,010	-	+0,005	+8,17
				Zr ⁴⁺	+0,030	-	+0,020	-
				La ³⁺	-0,035	-	-0,035	-
5	Прямой алый	246,55	512,30	Al ³⁺	-0,160-	-	-,580	-20,17
				VO ²⁺	+0,020	-	-0,030	-
				Mn ²⁺	-0,050	+1,96	-0,110	-12,30
				Fe ²⁺	-0,020	-	-0,085	-12,30
				Co ²⁺	+0,055	-	-0,080	-12,30
				Ni ²⁺	+0,015	-	-0,040	-8,27
				Zr ⁴⁺	+0,070	-	-0,030	-
				La ³⁺	-0,210	-	-0,600	-20,17
6	Прямой желтый О светопроочный	209,38	413,91	Al ³⁺	-0,150	+0,70	-0,345	-8,07
				VO ²⁺	+0,075	-	+0,060	-
				Mn ²⁺	-0,055	-	-0,095	-
				Fe ²⁺	-	+4,30	-	+11,26
				Co ²⁺	+0,420	+5,77	+0,015	-
				Ni ²⁺	+0,430	+6,51	-0,045	-
				Zr ⁴⁺	+0,130	-	+0,550	-

				La ³⁺	-0,110	-	+0,550	-
7	Прямой зеленый светопрочный	221,24	390,63	Al ³⁺	-0,140	-3,85	-0,150	+7,46
				VO ²⁺	-	-	-	+10,01
				Mn ²⁺	-0,020	-	-0,005	-
				Fe ²⁺	-0,020	-	-0,055	+4,94
				Co ²⁺	+0,470	-	-	-
				Ni ²⁺	+0,270	-	-0,020	-
				Zr ⁴⁺	+0,110	-	+0,350	-2,43
				La ³⁺	-0,280	-1,56	-0,205	-2,43
8	Прямой диазозеленый Ж	216,64	631,31	Al ³⁺	-0,180	+3,04	-0,430	-57,92
				VO ²⁺	-0,040	-	-0,050	-
				Mn ²⁺	+0,030	-	-0,010	-
				Fe ²⁺	-0,010	-	-0,025	+6,45
				Co ²⁺	+0,510	-3,69	-0,055	-
				Ni ²⁺	+0,420	-	-0,030	-
				Zr ⁴⁺	+0,150	-	-0,030	-24,51
				La ³⁺	-0,150	-	-0,410	-47,20

$\lambda_{\max \text{ УФ}}$ - максимальное значение спектра поглощения при данной длине волны в УФ-области излучения, нм;

$\lambda_{\max \text{ VIS}}$ - максимальное значение спектра поглощения при данной длине волны в видимой области излучения, нм;

ΔI^* - "-" - гипо-, "+" - гиперхромный сдвиг интенсивности поглощения;

$\Delta \lambda^{**}$ - "-" - гипсо-, "+" - батохромный сдвиг спектра поглощения, нм

В качестве модели хлопкового волокна использовалась целлофановая пленка, которая окрашивалась прямыми красителями в присутствии катионов металлов. Результаты облучения окрашенных пленок в УФ-спектре представлены в таблице 2.16 [107].

Таблица 2.16 – Влияние катионов металлов на характеристики УФ-спектра целлюлозной пленки [107]

№	Краситель	$\lambda_{\max}$, нм	Ион металла	ΔI^*	$\Delta \lambda^{**}$, нм
1	Прямой алый	245,58	VO^{2+}	+0,25	-
			Mn^{2+}	+0,25	+1,94
			Fe^{2+}	+0,30	-
			Co^{2+}	+0,09	+2,93
2	Прямой желтый О светопрочный	265,39	Mn^{2+}	-0,02	-
			Fe^{2+}	+0,01	-
			Co^{2+}	+0,01	-
			Ni^{2+}	-0,04	-
3	Прямой зеленый светопрочный	225,23	VO^{2+}	+0,02	-4,00
			Mn^{2+}	-0,07	-
			Fe^{2+}	-0,01	-
			Co^{2+}	-0,05	-
			Ni^{2+}	+0,02	-
4	Прямой диаозеленый Ж	223,61/311,72	Mn^{2+}	+0,01/+0,09	-/-
			Fe^{2+}	+0,16/+0,05	-0,79/-
			Co^{2+}	+0,08/+0,10	-/-
			Ni^{2+}	+0,01/+0,05	-/-

$\lambda_{\max}$ - максимальное значение спектра поглощения при данной длине волны, нм;

ΔI^* - "-" - гипо-, "+" - гиперхромный сдвиг интенсивности поглощения;

$\Delta \lambda^{**}$ - "-" - гипсо-, "+" - батохромный сдвиг спектра поглощения, нм

Видно изменение интенсивности поглощения с одновременным смещением максимумов спектра поглощения в длинно- или коротковолновую область [107], и это подтверждает участие волокнообразующего полимера в комплексообразовании с красителем и катионами металлов.

Особый интерес представляют белковые волокна, аминокислотный состав которых весьма разнообразен. Это приводит к достаточно высокой реакционной способности кератина/фиброина волокна за счет различных функциональных групп (-ОН, -COOH, -NH₂, NO₂, -S-S-, -S и др.), способных взаимодействовать с красителем и с катионами металлов за счет образования разнообразных межмолекулярных физико-химических связей. Поскольку растворы шелкового или шерстяного волокна, в основном, получают мутными и вязкими, это усложняет проведение спектрофотометрического анализа раствора, содержащего краситель, белковое волокно и катионы металлов. В качестве компромиссного решения предложена модель белка – раствор желатина (продукт переработки коллагена) [136]. Из литературы известно, что желатин представляет собой линейный высокоасим-

метричный полипептидный полимер белковой природы [136]. Макромолекулы желатина содержат в среднем 500–600 звеньев аминокислотных остатков – глицина, пролина, оксипролина, глутаминовой кислоты, аргинина, лизина и оксилизина [274-275]. Оксипролин и оксилизин – это типичные аминокислоты коллагена, которые у кератина заменены на серосодержащие цистин и цистеин. Желатин способен взаимодействовать с катионами металлов посредством функциональных групп полимера либо за счет межмолекулярных сил [276, 136].

Спектрофотометрический анализ водных растворов показывает, что происходит изменение спектров поглощения прямого синего светопрочного в видимой области при участии добавок катионов металлов и желатина в виде гипсохромного сдвига максимума поглощения и гипохромного сдвига интенсивности поглощения, что сопровождается изменением цветового тона раствора (с синего на фиолетовый), как показано на примере красильного раствора с ионами Fe^{+2} (рисунок 2.43, спектр 2) и La^{+3} (рисунок 2.44, спектр 2). Введение желатина в раствор прямого синего светопрочного способствует батохромному сдвигу максимума спектра поглощения и гиперхромному сдвигу интенсивности поглощения во всех остальных случаях, в результате чего цветовой тон снова возвращается к исходному [136].

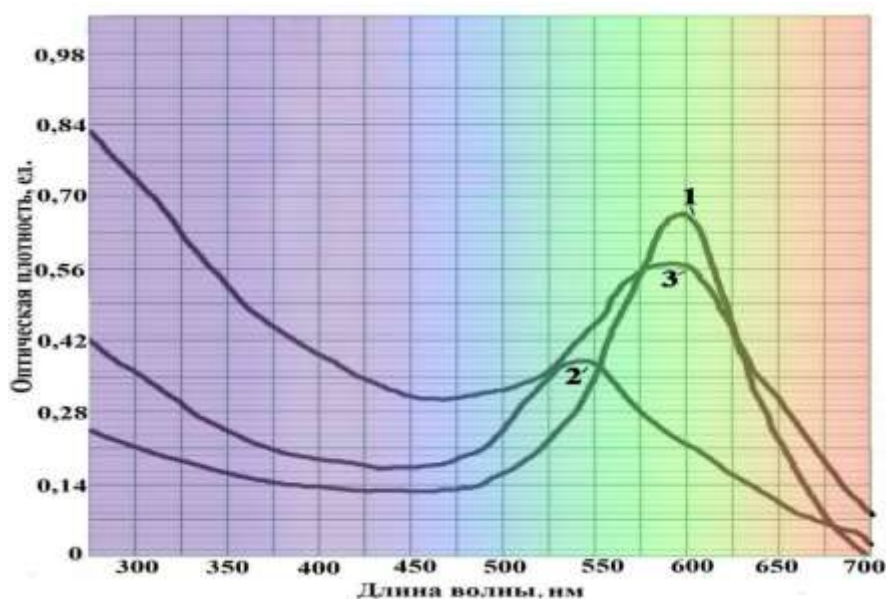


Рисунок 2.43 – Влияние ионов Fe^{+2} и желатина на интенсивность поглощения водного раствора прямого синего светопрочного [136]

1 – водный раствор красителя; 2 – водный раствор красителя с ионами Fe^{+2} ; 3 – среда желатина, содержащая краситель и ионы Fe^{+2} и желатин

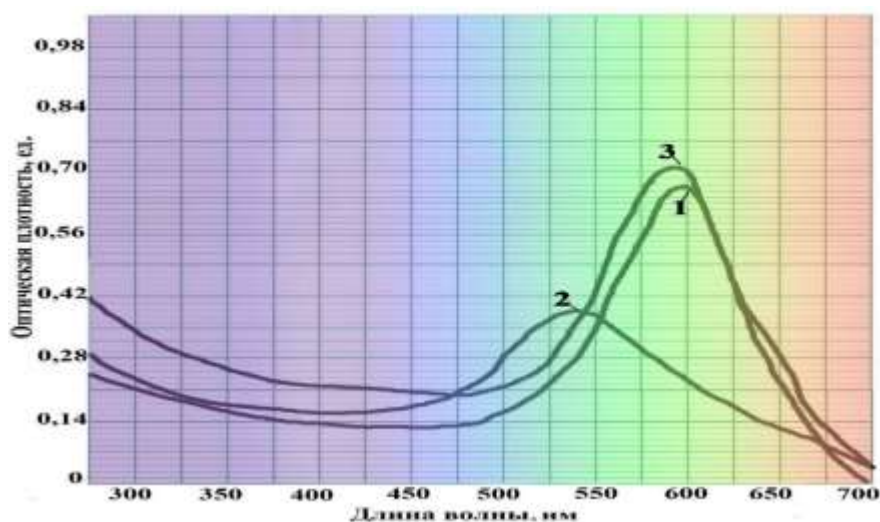


Рисунок 2.44 – Влияние ионов La^{+2} и желатина на интенсивность поглощения водного раствора прямого синего светопрочного [136]

1 – водный раствор красителя; 2 – водный раствор красителя с ионами La^{+3} ; 3 – среда желатина, содержащая краситель и ионы La^{+3}

Изменение оттенка цвета в системе краситель – металл, связано, по-видимому, с изменением состояния электронов и перестройкой структуры электронных орбиталей, сопровождающимися электронными переходами, энергия которых соответствует энергиям квантов видимого света. Таким образом, происходит изменение цветового тона и/или его интенсивности при введении катионов металлов в раствор прямого синего светопрочного [136]. Введение желатина в красильный раствор также изменяет цвет, и это тоже сопровождается взаимным влиянием частиц, которые начинают интенсивно воспринимать соответствующие кванты видимого света. Нужно отметить, что желатин оказывает стабилизирующее действие на конечный цвет системы краситель-катион металла, причем, в большинстве случаев происходит увеличение оптической плотности раствора прямого синего светопрочного. Таким образом можно судить о комплексообразовании системы полимер-катион металла-краситель [136].

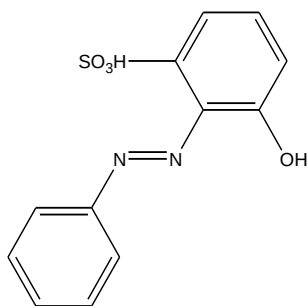
2.6.2. Изучение взаимодействия ионов металлов с красителями и волокном методом компьютерного моделирования

В рамках пакета компьютерных программ HyperChem 6.0 можно спрогнозировать и обосновать предположение [107] о комплексообразовании между красителем, волокном и катионом металла, которое, как выяснилось, сопровождается изменением спектральных колористических характеристик на примере ион кобальта – прямой краситель. Электронный спектр состояния прямого алого и катионов кобальта (II) в УФ-области показывает

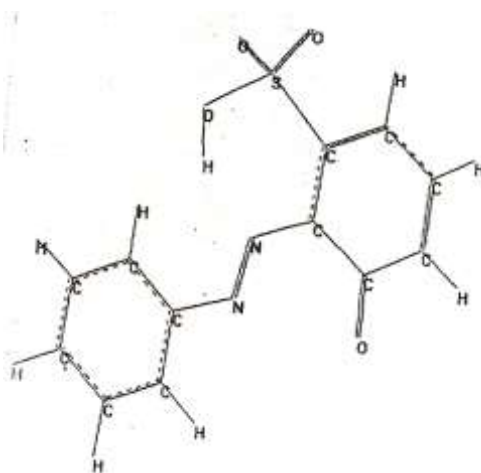
повышением интенсивности поглощения системы ион Co^{2+} - прямой алый с батохромным сдвигом, в видимой области, напротив, происходит небольшой гипсохромный сдвиг с уменьшением поглощения [107]. В случае с окрашенным волокном наблюдаются батохромный сдвиг с увеличением интенсивности поглощения (см. таблицы 2.15 и 2.16) [107].

Однако, необходимо выявить причину повышения интенсивности окраски при комплексообразовании: связана она с содержанием красителя на волокне или с повышенной яркостью образующегося хелатного комплекса. [107]. Для изучения этого применено компьютерное моделирование процессов комплексообразования красителя с катионом металла на волокне в условиях крашения с применением разработанных пакетов программ [107]. Для анализа и прогнозирования ситуации, происходящей в молекуле красителя с введением иона кобальта были использованы полуэмпирические методы расчета, PM3, а также ZINDO/S для прогнозирования УФ и видимых спектров [107].

Для выбора наиболее энергетически выгодной конфигурации и расчета полуэмпирическим методом PM3 рассмотрен фрагмент азокрасителя:



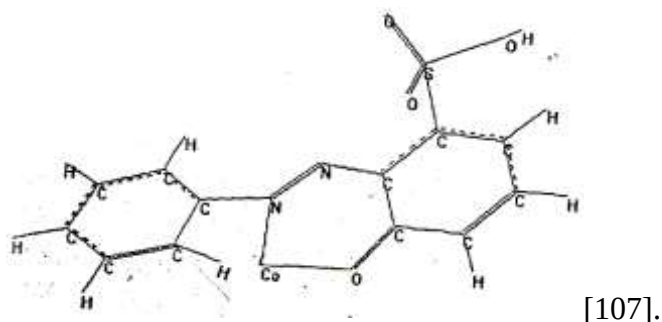
Из результатов расчетов следует, что оптимальной конфигурацией фрагмента молекулы красителя с зарядом -1 и полной энергией -74848,29 ккал/моль программа считает [107]:



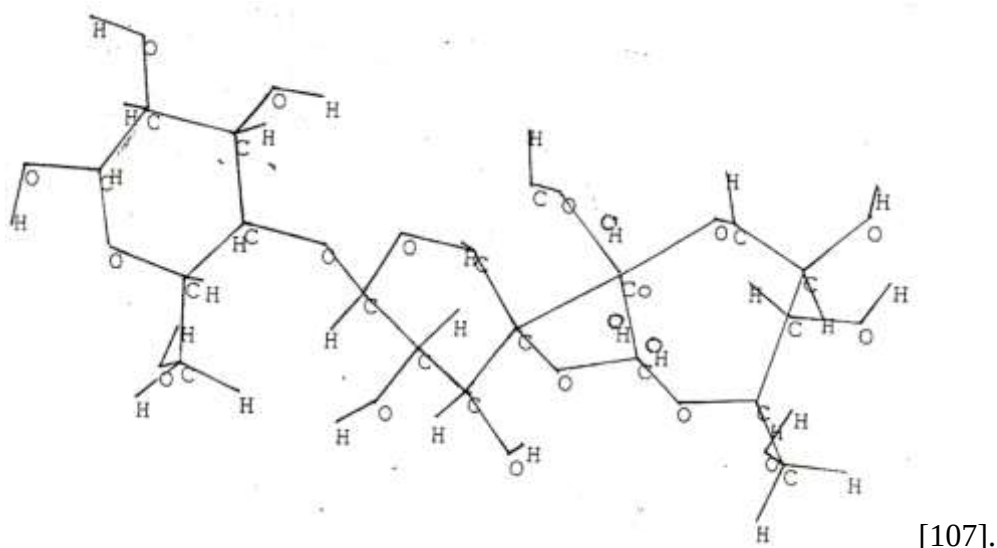
[107].

Геометрические параметры рассчитанного фрагмента использовали для расчета фрагмента комплекса красителя с ионом металлом, в данном случае с ионом кобальта, который по-видимому, может взаимодействовать с OH- и SO_3H -группами [107]. При этом

оказалось, что введение катиона кобальта сопровождается существенным нарушением копланарности молекулы красителя. Оптимальная конфигурация с полной энергией - 92830,58 ккал/моль показан ниже, учитывая, что полная энергия Co^{2+} равна -17044,21 ккал/моль [107]:



Геометрическая оптимизация состояния фрагмента целлюлозы на примере целлотриозы в присутствии иона кобальта показала образование хелатного комплекса с полной энергией -186574.04 ккал/моль (полная энергия оптимизированной целлотриозы равна -168958.09 ккал/моль) [107]:



Методом ZINDO/S из рассчитанных спектральных характеристик молекул красителя или комплекса краситель-ион металла предполагаемого строения выбирались характерные полосы поглощения при определенных длинах волн, т. е. максимальные значения силы осциллятора, и сравнивались с соответствующими экспериментальными данными [107].

Методом наименьших квадратов по длине волны и силе интенсивности полосы поглощения, также каждую кривую линию (усредненную по показателям прямую линию) корректировали по возрастанию показателей и также аналогично обрабатывали данные [107].

Из полученных данных (таблица 2.17) можно отметить, что введение в молекулу красителя иона Co^{2+} сопровождается сдвигом спектра в длинноволновую область с

уменьшением поглощения [107]. Оптическая плотность комплекса волокно - кобальт - краситель практически не меняется по отношению к системе волокно - краситель. Таким образом подтверждается предположение, что волокно участвует в комплексообразовании с красителем и с катионом кобальта [107].

Таблица 2.17 – Сравнение расчетных и экспериментальных параметров спектров анализа комплексообразования прямых красителей с ионом Co^{2+} на целлюлозном волокне [107]

№	Объект анализа (по длине волны, нм)	Коэффициент корреляции	Уравнение регрессии
1	Прямые красители	0,996	$y=0,59x+108,36$
2	Комплекс прямые красители - ион кобальта	0,981	$y=0,55x+184,43$
3	Комплекс прямые красители - целлотриоза	0,999	$y=0,58x-9,01$
4	Комплекс прямые красители - ион кобальта - целлотриоза	0,999	$y=1,76x-56,68$

Следовательно, выдвинутое предположение о взаимодействии иона Co^{2+} с функциональными группами молекулы азокрасителя подтверждается [107]. Кроме того, под влиянием электронной оболочки иона кобальта происходит нарушение плоского строения молекулы красителя, что создает новые стехиометрические факторы в условиях фиксации красителя на целлюлозном волокне [107]. Появление объемности молекулы комплекса в пространстве уже по-другому взаимодействует с падающим светом и дает другое ощущение цвета [107], что позволяет объяснить повышенную яркость получаемых окрасок. Учитывая ослабление осцилляции полученных комплексов, можно предположить, что изменение интенсивности окраски, по меньшей мере, частично, вызвано образованием комплексов красителей и волокна с кобальтом, более ярких, чем сами красители [107].

2.6.3. Исследование методом ик-спектроскопии роли ионов металлов в крашении прямыми красителями целлюлозного волокна

Методом ИК-спектроскопии также исследованы модели волокна – окрашенные прямыми красителями в присутствии ионов металлов целлюлозные пленки толщиной 38×10^{-6} м. на спектрофотометре Specord 71 IR под управлением персональным компьютером (Германия) в пределах области $4600-800 \text{ см}^{-1}$ [107]. Интерпретация ИК-спектров целлюлозных пленок произведена в соответствии с работой [277], как показано в табл. 2.18 [107].

Таблица 2.18 – Анализ ИК-спектров целлюлозных пленок, окрашенных прямыми красителями в присутствии ионов металлов [107]

№	Характер колебаний	Исследуемая система	Частота, см^{-1}	Интенсивность поглощений

1	-CHОН, -CH₂ОН (валентные колебания связанных водородной связью гидроксигрупп), очень сильные водородные связи между ОН-группами	целлюлоза	3400-3000	>2,40
		целлюлоза - прямой желтый О светопроочный	3500-3050	>2,40
		целлюлоза - прямой зеленый светопроочный	3466,7-3083,3	>2,40
		целлюлоза - прямой алый	3483,3-3108,3	>2,40
		целлюлоза - прямой диазозеленый Ж	3500-3083,3	>2,40
		целлюлоза - Mn ²⁺	3550-3030	1,18-1,40
		целлюлоза - Co ²⁺	3516-3066,7	>2,40
		целлюлоза - прямой алый - Mn ²⁺	3533,3-3020	1,03-1,28
		целлюлоза - прямой диазозеленый Ж - Mn ²⁺	3533,3-3040	1,30
2	валентные колебания в -CHОН и -CH₂ОН	целлюлоза - прямой желтый О светопроочный - Co ²⁺	3486,7-3026,7	1,15-1,20
		целлюлоза - прямой зеленый светопроочный - Co ²⁺	3533,3-3026,7	1,43
		целлюлоза - прямой диазозеленый Ж - Co ²⁺	3520-3040	1,40
		целлюлоза	2870,7	1,80
		целлюлоза - прямой желтый О светопроочный	2883,3	>2,40
3	солеобразование	целлюлоза - прямой зеленый светопроочный	2864,8	1,7
		целлюлоза - прямой алый	2916,7	>2,40
		целлюлоза - прямой диазозеленый Ж	2876,9	1,83
		целлюлоза - Mn ²⁺	3103,3 2875,9	1,33 1,38
		целлюлоза - Co ²⁺	2874	1,79
		целлюлоза - прямой алый - Mn ²⁺	3066,8 2860,2	1,25 1,28
		целлюлоза - прямой диазозеленый Ж - Mn ²⁺	2858,1	1,30
		целлюлоза - прямой желтый О светопроочный	3057,7 2872,2	1,2 1,2

		ный - Co^{2+}		
		целлюлоза - прямой зеленый светопро- чный - Co^{2+}	2863	1,38
		целлюлоза - прямой дiazозеленый Ж - Co^{2+}	2863	1,40
4	адсорбированная вода	целлюлоза	1661,4	0,90
		целлюлоза - прямой желтый О светопро- чный	1642,4	0,75
		целлюлоза - прямой зеленый светопро- чный	1647,9	0,60
		целлюлоза - прямой алый	1632,8	0,69
		целлюлоза - прямой diazозеленый Ж	1635	0,65
		целлюлоза - Mn^{2+}	1637	0,63
		целлюлоза - Co^{2+}	1637	0,75
		целлюлоза - прямой алый - Mn^{2+}	1638,3	0,68
		целлюлоза - прямой diazозеленый Ж - Mn^{2+}	1631,4	0,63
		целлюлоза - прямой желтый О светопро- чный - Co^{2+}	1632,5	0,62
		целлюлоза - прямой зеленый светопро- чный - Co^{2+}	1632,4	0,60
		целлюлоза - прямой diazозеленый Ж - Co^{2+}	1638,3	0,63
5	деформационные колебания -C- ОН, -СН (внешние веерные и плос- костные), валентные колебания -C-O-H и -C-O-C в пиранозном цикле, валентные колебания -C-O, внешние деформационные маятниковые колебания -C-C-H ₂	целлюлоза	1343,2 1167- 975	2,39 >2,40
		целлюлоза - прямой желтый О светопро- чный	1450- 1250 1350 1266,7 1227 1200 1166,7- 950	>2,40 1,58 >2,40
		целлюлоза - прямой зеленый светопро- чный	1350 1266,7 1233,3 1200 1183,3-	>2,40 1,40 1,38 1,50 >2,40

			950	
		целлюлоза - прямой алый	1400-1366,7 1283,3 1266,7 1225 1200 1166,7-991,67	>2,40 2,20 1,60 1,45 1,50 >2,40
		целлюлоза - прямой диазозеленый Ж	1366,7 1266,7 1216,7 1200 1175-958,3	2,1 1,53 1,38 1,48 >2,40
		целлюлоза - Mn^{2+}	1383,3 1200-983,3	1,75 1,50-1,80
		целлюлоза - Co^{2+}	1358,3 1266,7 1233,3 1200 1133,3-950	2,1 1,41 1,35 1,40 >2,40
		целлюлоза - прямой алый - Mn^{2+}	1400-1240 1146-953,3	1,68 1,55-1,80
		целлюлоза - прямой диазозеленый Ж - Mn^{2+}	1331 1221,5 1191,5 1120-946,7	1,65 1,25 1,30 2,00
		целлюлоза - прямой желтый О светопрочный - Co^{2+}	1363 1222,1 1166,7-983,3	1,81 1,27 1,85-2,05
		целлюлоза - прямой зеленый светопрочный - Co^{2+}	1335,7 1160-933,3	1,6 1,78-1,82
		целлюлоза - прямой диазозеленый Ж - Co^{2+}	1362 1320 1200 1160-973,3	1,70 1,25 1,76
6	деформационные колебания ОН-групп, обертоны водородной связи, внешние деформационные маятниковые колебания -С-С-Н ₂	целлюлоза	892,38	1,20
		целлюлоза - прямой желтый О светопрочный	893,67	1,40
		целлюлоза - прямой зеленый светопрочный	894,6	1,30

	целлюлоза - прямой алый	889,5	1,38
	целлюлоза - прямой диазозеленый Ж	889,9	1,30
	целлюлоза - Mn^{2+}	892,02	1,15
	целлюлоза - Co^{2+}	893,2	1,28
	целлюлоза - прямой алый - Mn^{2+}	892,8	1,23
	целлюлоза - прямой диазозеленый Ж - Mn^{2+}	889,3	1,10
	целлюлоза - прямой желтый О светопро- чный - Co^{2+}	889,7	1,20
	целлюлоза - прямой зеленый светопро- чный - Co^{2+}	892,6	1,09
	целлюлоза - прямой диазозеленый Ж - Co^{2+}	889,8	1,12

Из таблицы 2.18 видно [107], что наиболее характерными областями, информирующими о воздействии ионов металлов на целлюлозу, окрашенную прямыми красителями, является область $3600-1500\text{ см}^{-1}$, типичная для колебаний гидроксид- и алкильных групп. Следует обратить внимание, что наличие катионов металлов на волокне приводит к новообразованиям в спектре области поглощения, соответствующих солеобразованию, независимо от участия красителя – эта область совпадает с областями валентных колебаний алкильных групп целлюлозы, окрашенной прямыми красителями и неокрашенной [107]. Также присутствие ионов металлов снижает поглощение в областях валентных колебаний гидроксид- и алкильных групп, а также вместе с красителями уменьшает интенсивность поглощения адсорбированной воды [107]. Это можно объяснить «сшивающими» межмолекулярными свойствами катионов металлов. Различающиеся данные по деформационным колебаниям, очевидно, связаны с индивидуальным строением красителя и природы иона металла [107].

Таким образом, можно сделать выводы [107], что данные ИК-спектроскопии подтверждают выдвинутое предположение об участии целлюлозного волокна в комплексообразовании с ионами металлов.

2.6.4. Исследование методом атомно-абсорбционной спектроскопии роли ионов металлов в крашении прямыми красителями целлюлозного волокна

Качественный и количественный анализ содержания исследуемых ионов металлов на волокне, сорбирующихся из красильного раствора волокном и соответственно фиксирующихся после промывки можно провести методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) [107]. Для этого окрашенные прямыми красителями в присутствии катионов металлов и промытые хлопчатобумажные образцы подвергали «мокрому» озолению для определения путем анализа ААС содержания катионов металлов на волокне по методу «мокрого» озоления [107]. Плазменный атомно-абсорбционный анализ с компенсацией фонового излучения и неселективного поглощения проводился на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Квант-АФА» [107]. Результаты измерений сравнивали с показателями окрашиваемости образца, полученными в присутствии соответствующих катионов металлов.

На рисунке 2.45 показано сравнение окрашиваемости содержания ионов Co^{2+} и Mn^{2+} на хлопковых волокнах, окрашенных прямым желтым О светопрочным. ААС показала прямую зависимость содержания металлов на волокне от их содержания в красильной ванне (кривые 1 и 2) [107]. Однако, согласно теории Ленгмюра происходит насыщение волокнистого субстрата, и, соответственно процесс сорбции катионов металлов тормозится, начиная с 3-5 мг металла/г волокна, причем ионы Co^{2+} (кривая 1) сорбируются в большем количестве, чем ионы Mn^{2+} (кривая 2) – разница достигает примерно 1 мг/г [107]. В случае крашения прямым алым и прямым диазозеленым Ж в присутствии ионов Co^{2+} и Mn^{2+} также ограничивается сорбционной емкостью хлопкового волокна по отношению к металлам, как показано на рисунке 2.46 [107]. Таким образом, сорбционная емкость хлопкового волокна по отношению к катионам металлов составляет для ионов Mn^{2+} в пределах 0,58-0,91 г/кг, а для ионов Co^{2+} – 0,67-1,46 г/кг в зависимости от строения молекулы красителя, который может конкурировать за активные центры сорбции волокна [107].

Характер роста сорбции ионов металлов волокном в интервале малых концентраций (0,1-0,5% от массы волокна) можно объяснить сродством ионов металлов к макромолекулам целлюлозы и возможным образованием комплексов краситель – ион металла с волокном, как это позволяет подтвердить УФ-спектроскопия (таблица 2.16) [107].

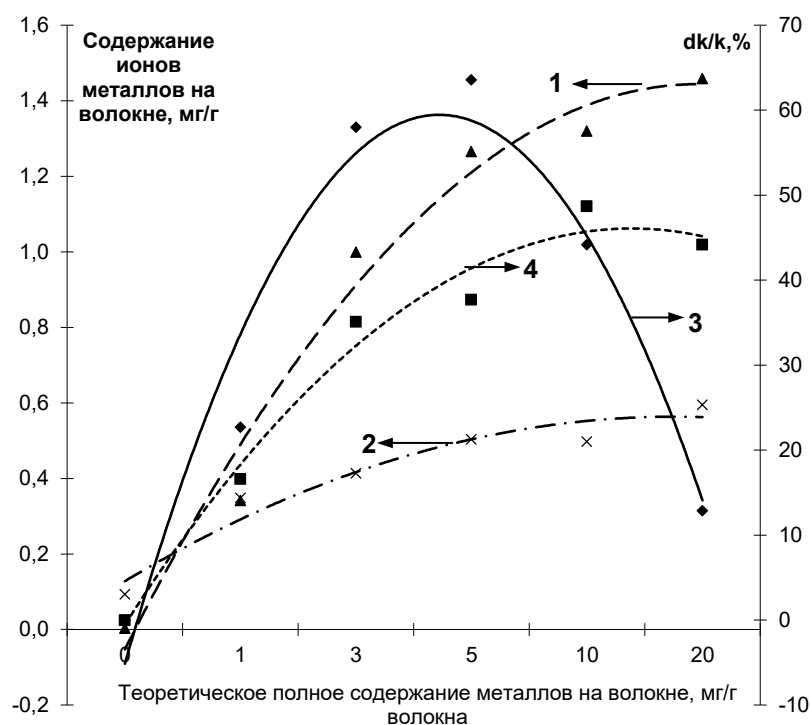


Рисунок 2.45 – Содержание катионов металлов на хлопковом волокне, окрашенном прямым желтым О светопрочным [107]

1- Co^{2+} на волокне; 2- Mn^{2+} на волокне; 3- Co^{2+} на волокне и в красильной ванне; 4- Mn^{2+} на волокне и в красильной ванне

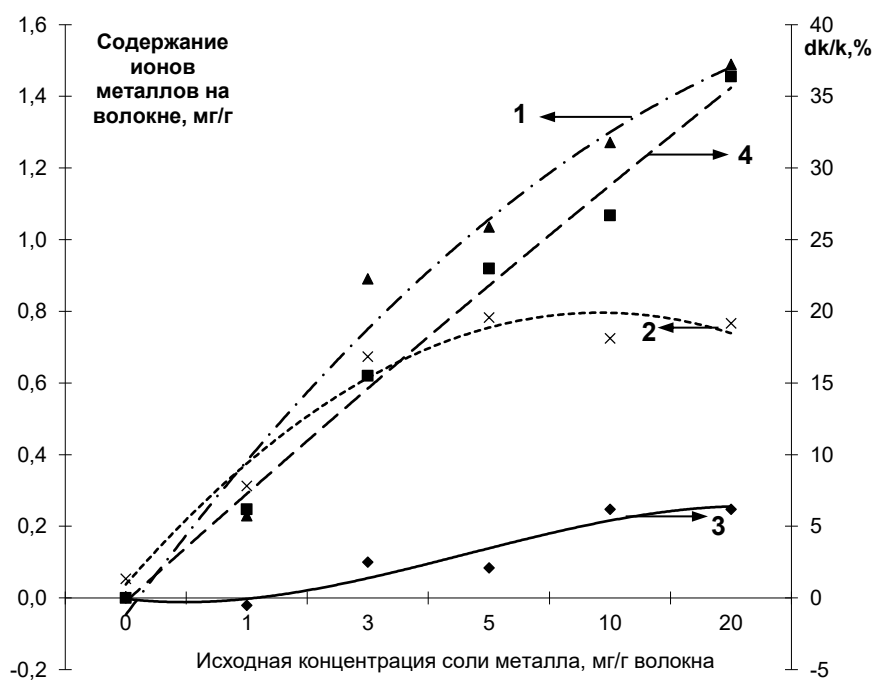


Рисунок 2.46 – Содержание катионов металлов на хлопковом волокне, окрашенном прямым алым [107]

1- Co^{2+} на волокне; 2- Mn^{2+} на волокне; 3- Co^{2+} на волокне и в красильной ванне; 4- Mn^{2+} на волокне и в красильной ванне

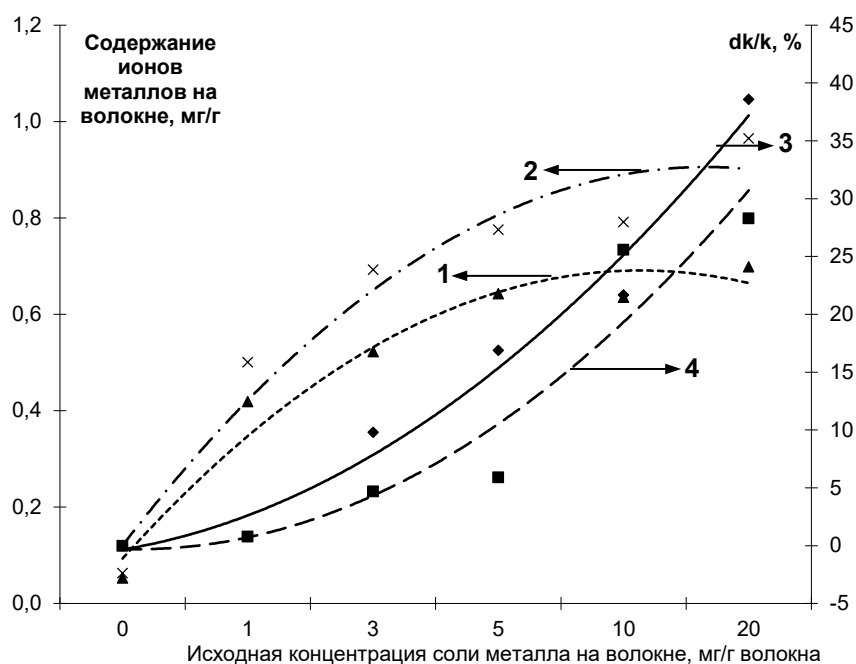


Рисунок 2.47 – Содержание катионов металлов на хлопковом волокне, окрашенном прямым диазозеленым Ж [107]

1- Co^{2+} на волокне; 2- Mn^{2+} на волокне; 3- Co^{2+} на волокне и в красильной ванне; 4- Mn^{2+} на волокне и в красильной ванне

2.6.5 Определение содержания катионов металлов и красителя на шелковом волокне

Количество красителя, перешедшего на шелковую ткань в процессе крашения с участием катионов d-металлов, определялось по разности между содержанием красителя в красильной ванне до крашения и содержанием красителя в остаточной красильной ванне [136]. Содержание красителя определялось спектрофотометрическим анализом на спектрофотометре SPECORD UV VIS (Германия) при помощи калибровочного графика. В таблице 2.19 показаны итоги расчетов содержания красителя в текстильном материале окрашенного в присутствии ионов Co^{+2} [136].

Таблица 2.19 – Расчет содержания красителя в текстильном материале, окрашенном в присутствии катионов Co^{+2} [136]

№	Катион металла, концентрация, % от массы волокна	Содержание красителя в ткани, окрещенной в присутствии катионов Co^{+2} , г/кг ткани
1	без добавок	2,4
2	Co^{+2} , 0,3	5,3
3	Co^{+2} , 0,6	7,1,
4	Co^{+2} , 0,8	8,2
5	Co^{+2} , 1,2	9,0
6	Co^{+2} , 2,4	9,4

Видно, что повышение концентрации ионов Co^{+2} в красильном растворе способствует повышению содержания красителей в образцах шелковой ткани примерно в 3 раза [136].

Поскольку ряд металлов представляет опасность для здоровья человека и окружающей среды, то проведена работа по определению содержания металлов на текстильных материалах и сравнение полученных результатов с предельно допустимыми нормами, в соответствии со Стандартами Международной Ассоциации по проведению научных исследований и испытаний в области экологии текстильного производства Экотекс-100 и Стандартами управления качеством UNI EN ISO 9000 [278-279, 136].

В соответствии со стандартом Экотекс-100, из используемых в данной работе металлов, необходимо определять содержание кобальта, меди и никеля на текстильной продукции [136] (таблица 2.20).

Таблица 2.20 – Предельно допустимое количество экстрагируемых из ткани тяжелых металлов [136]

Элемент	ПДК, мг/кг ассортимента текстильной продукции детского ясельного возраста	ПДК, мг/кг для обычного ассортимента текстильной продукции
Кобальт	1	4
Никель	1	4
Медь	25	50

Для определения содержания металлов в текстильной продукции используется метод их экстрагирования из волокон с применением в качестве экстрагента искусственного потового раствора, в соответствии с ГОСТом 9733.6-83 «Материалы текстильные. Методы испытаний устойчивости к поту». Количественная оценка содержания металлов проводилась с использованием методов атомной адсорбционной и атомной эмиссионной спектроскопии [136]. Определение массовой концентрации катионов металлов сточных вод проводили в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:4.139 – 98 «Методика выполнения измерений массовой концентрации кобальта, никеля, меди, хрома, цинка, марганца, железа, серебра в питьевых, природных, сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии (AAS)» с использованием атомно-абсорбционного спектрометра Varian 220 FS (США); ПНД Ф 14.1:2:4.135 – 98 «Методика выполнения измерений массовых концентраций металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой в питьевой, природной, сточной водах и атмосферных осадках» с использованием оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой VARIAN 720-ES (Австралия) [136].

Экстрагирование металлов проводилось из промытых образцов шелковой ткани, окрашенных прямым синим светостойким при наличии ионов Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2}

при максимальной концентрации (2,4%, от массы волокна. По результатам проведенных экспериментов рассчитано количество металла на тканях из натурального шелкового волокна [136] (таблица 2.21).

Таблица 2.21 – Содержание катионов металлов на шелковой ткани [136]

Катион металла	Содержание металла, мг/кг ткани
Mn ⁺²	0,7
Fe ⁺²	1
Co ⁺²	1
Ni ⁺²	1
Cu ⁺²	0,5

Сопоставление данных табл. 2.20 и 2.21 показывает, что количество металла, которое может выделяться с поверхности текстильного материала вместе с потом не превышает ПДК, установленных стандартом Экотекс-100 [136]. Таким образом, разрабатываемая технология крашения шелковых тканей красителями анионного типа в присутствии ионов металлов является безопасной для здоровья человека и ее можно рекомендовать для изготовления обычного ассортимента текстильной продукции [136].

Рассмотрены данные по предельно допустимой концентрации химических вещества (ПДКВ) в воде водоема, приведенные в таблице 2.22, поскольку необходимо учесть наличие тяжелых металлов в сточных водах отделочного производства [136].

Таблица 2.22 – Предельно допустимая концентрация веществ в воде водоема [136]

Элемент	ПДКВ, мг/л
Марганец	0,1
Железо	0,3
Кобальт	0,1
Никель	0,1
Медь	0,1

Методом атомно-адсорбционной и атомно-эмиссионной спектrophотометрии проводился анализ содержания металлов в остаточных красильных ваннах после крашения шелковой ткани прямыми красителями [136] (таблица 2.23).

Таблица 2.23 – Содержание металлов в остаточных красильных ваннах после крашения шелковой ткани прямым синим светопрочным [136]

Элемент	Концентрация, мг/л
Марганец	7
Железо	5
Кобальт	5
Никель	4
Медь	6

Сопоставление данных таблиц 2.22 и 2.23 показывает, что содержание металлов в остаточных красильных ваннах превышает ПДКВ [136]. По этой причине, такие сточные воды отделочного производства должны пройти предварительную очистку:

- методами связывания тяжелых металлов в труднорастворимые соединения, например, глубокая очистка от катионов тяжелых металлов возможна путем их осаждения в виде труднорастворимых сульфидов [136];
- способами очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов электрокоагуляцией, при этом степень извлечения металла составила 98 – 99% [136];
- высоких результатов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов удастся достичь путем использования хемосорбционных волокон [280, 136].

2.6.6. Исследование методом дифференциально-термическим анализа состояния шерсти, окрашенной кислотными красителями в присутствии ионов металлов

Методом дифференциально-термического анализа (ДТА) [107] (на дериватографе Q-1500D (Венгрия) в воздушной среде при скорости нагревания 5°C/сек) изучено состояние шерсти, окрашенной в присутствии катионов металлов, т.к. ранее показано деструктурирующее действие катионов металлов на структуру шерсти.

Проводилось сравнение 4-х образцов: неокрашенный, окрашенный кислотным ярко-синим антрахиноновым по стандартной методике, образец, подвергнутый обработке соли Al^{3+} и образец, окрашенный по двухстадийному способу крашения (предварительная обработка ионами Al^{3+}) [107].

С ростом температуры не наблюдается существенной разницы по потере массы между исследуемыми образцами (рисунок 2.48а) [107]. Максимумы в пределах 400-600°C на ДТА-кривых (рисунок 2.48б) [107] позволяют сделать выводы об экзотермичности процесса крашения в присутствии ионов металлов. Только у неокрашенного образца происходит дополнительный экзотермичный скачок в интервале 580-590°C (кривая 1) [107].

Сравнение максимумов ДТА-кривых показало, что наличие ионов Al^{3+} в красильной ванне смещает процесс сорбции в сторону меньших температур (кривая 3) по сравнению со стандартным процессом крашения (кривая 2), т.е. предполагается, что катионы Al^{3+} с красителем образуют новые связи при разрушении структуры в полимерной объемной структуре [107].

Анализ воздействия катионов металлов на возможную деструктуризацию шерсти при сравнении перечисленными выше способами (методом растворения шерсти в 0,1N растворе NaOH и методом ДТА) показывает, что в ряде случаев, в зависимости от последовательности введения катионов металлов природы, может происходить повышение прочности волокна [107]. Это доказывает образование новой сшитой структуры в кера-

тине с участием катионов металлов и достаточно прочной, судя по преимуществу экзотермического эффекта (рисунок 2.486) [107].

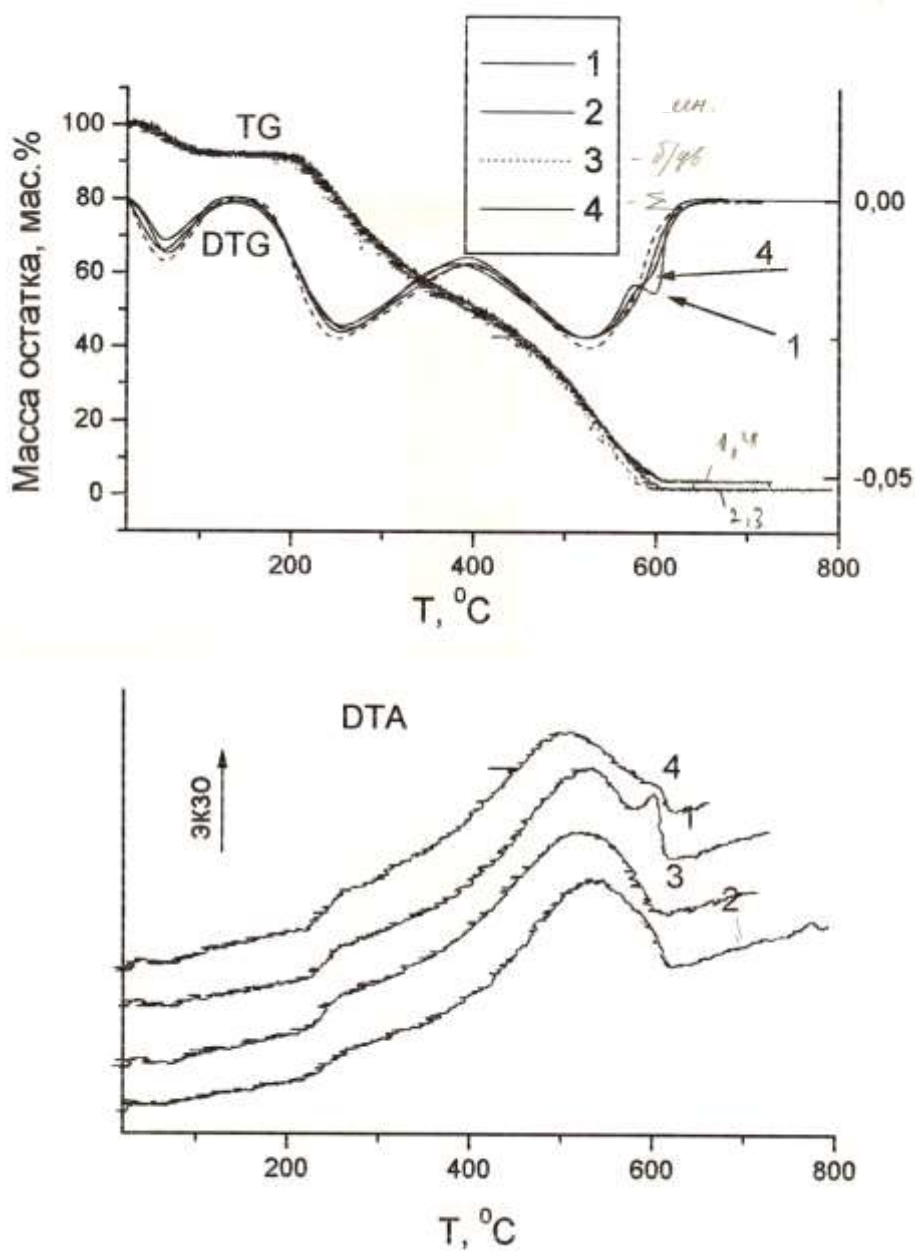


Рисунок 2.48 – ДТА-кривые шерсти, окрашенной кислотным ярко-синим антрахиноновым [107]

1 – неокрашенная шерсть

2 – окрашенная шерсть

3 – шерсть, обработанная катионами Al^{3+}

4 – шерсть, окрашенная в присутствии катионов Al^{3+}

Процессы термоокислительного разложения образцов шелковой ткани, окрашенной прямым синим светопроочным красителем в присутствии катионов Co^{+2} , исследовались методом термогравиметрического анализа (ТГА) (на термогравиметрическом анали-

заторе TGA Q50 фирмы "TA Instruments" (США) со скоростью нагрева 10°C /мин в среде воздуха) [136]. Степень и скорость изменения массы материала в зависимости от температуры показаны на рисунках 2.49 – 2.51 [136].

Из данных ТГА наблюдаются два участка потери массы всех испытуемых образцов шелковой ткани [136]:

- 1) интервал 300-400°C характеризует протекание окислительных процессов, которые приводят к внутренним перегруппировкам и разложению текстильного материала, из-за чего скорость потери массы возрастает [136];
- 2) интервал 420-700°C показывает деструктивные процессы, последствиями которых является полное термическое разложение исследуемых образцов [136].

Образец	1-й участок	2-й участок
Неокрашенный шелк (рисунок 2.49)	345°C, скорость 17,52%/мин, потеря массы 28%	591°C
Эталон (рисунок 2.50)	342°C скорость 13,42%/мин, потеря массы 27%	577°C, потеря массы 81%
Окрашенный в присутствии катионов Co^{+2} (рисунок 2.51)	339 °C, скорость 12,7 %/мин, потеря массы 25%.	568°C, потеря массы 74%

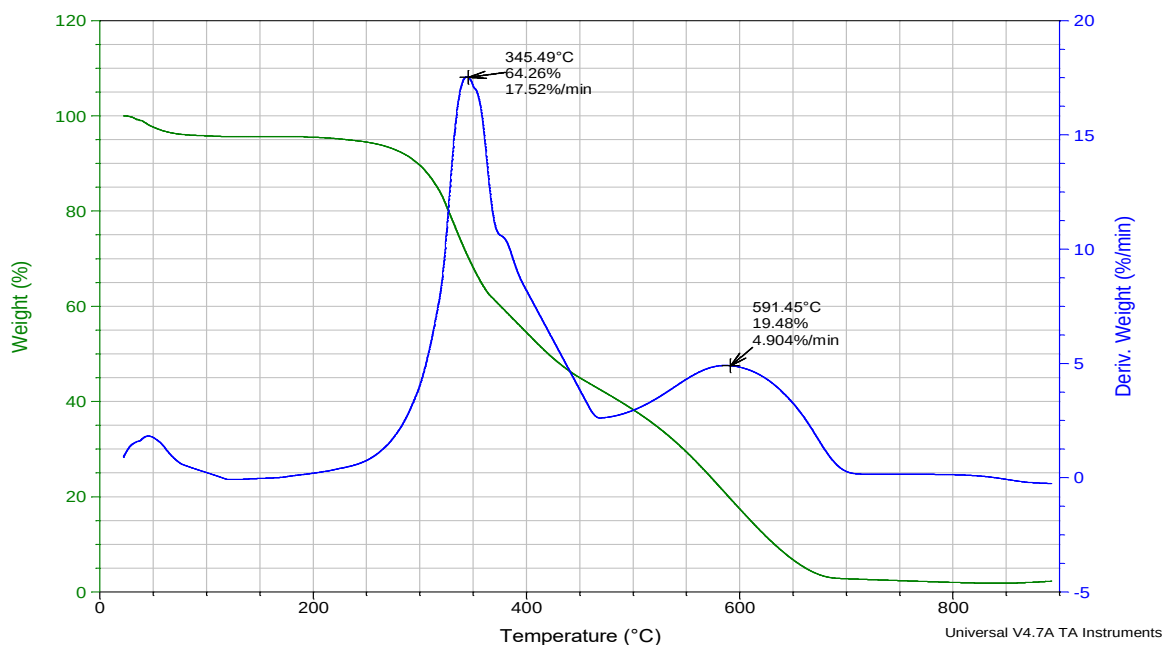


Рисунок 2.49 – Кривые ТГА неокрашенной шелковой ткани [136]

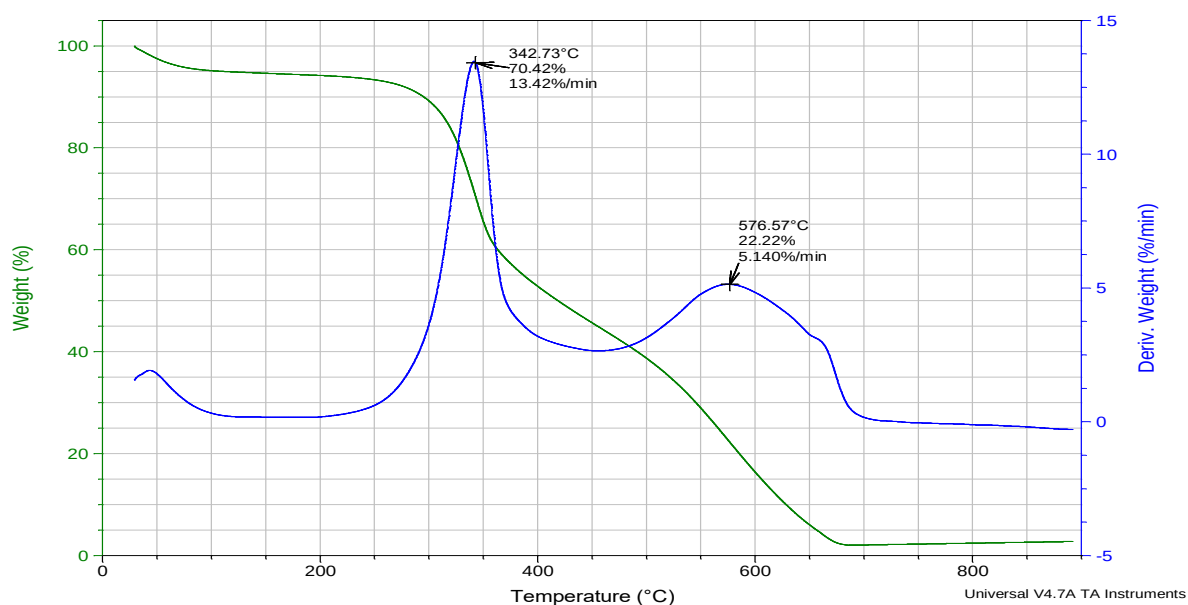


Рисунок 2.50 – Кривые ТГА шелковой ткани - эталона, окрашенного прямым синим светопрочным [136]

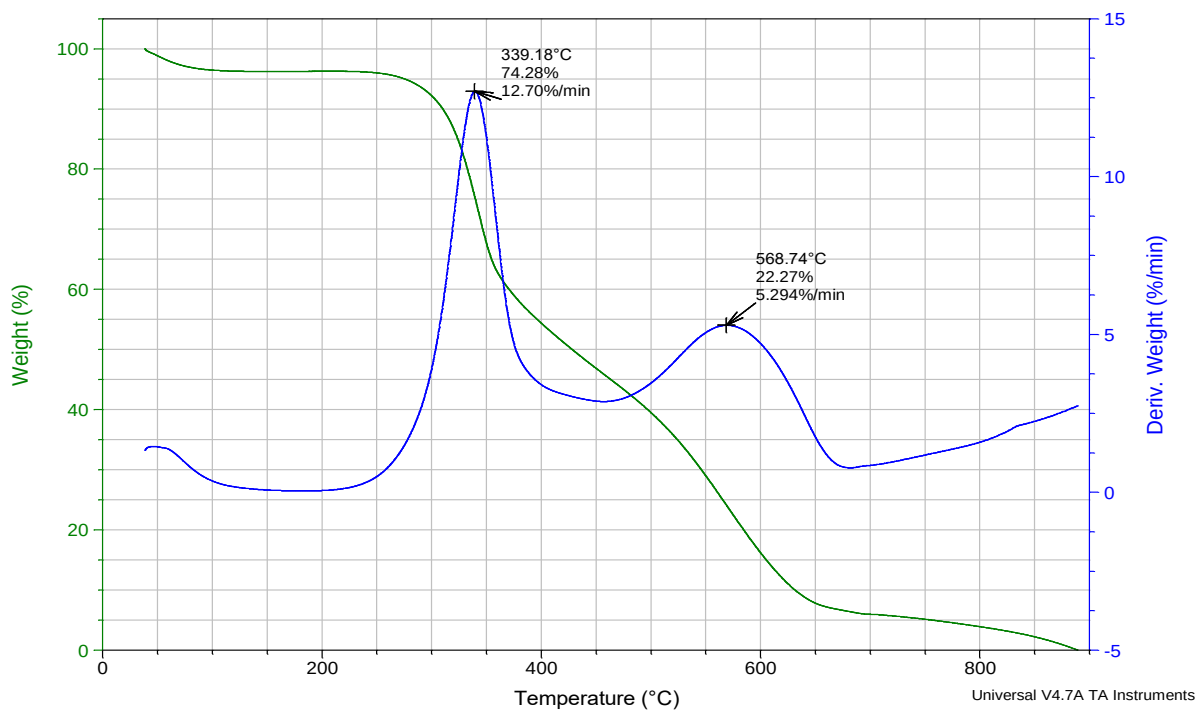


Рисунок 2.51 – Кривые ТГА шелковой ткани, окрашенной прямым синим светопрочным в присутствии катионов Co^{+2} [136]

Таким образом, можно предположить, что катионы металлов (Co^{+2}) в небольшой степени замедляют окислительные процессы, происходящие при термодеструкции исследу-

дуемых образцов, поскольку, вероятно, образуются комплексы краситель – металл – волокно [136]. Это подтверждается, как и в случае хлопка, что введение ионов Co^{2+} приводит к увеличению экзотермического эффекта, т.к. предполагается образование достаточно устойчивого и прочного комплекса металла с красителем и волокном.

2.6.7. Влияние ионов металлов на изменение ξ -потенциала волокна

Из представленного выше литературного обзора очевидно влияние катионов металлов на электрохимические свойства волокон и красителей [107], что влечет за собой изменение кинетических и термодинамических параметров в процессах крашения [117, 107].

Электрокинетический потенциал волокон (ξ -потенциал) определялся методом потенциала протекания, измеряющим потенциал течения, который возникает при прокачивании жидкости через пористую мембрану из исследуемого волокна [107]. Для расчета ξ -потенциала применяется уравнение Гельмгольца-Смолуховского [281, 107].

На рисунке 2.52 показано влияние содержания катионов Co^{2+} на электрокинетический потенциал двойного диффузионного слоя целлюлозного волокна (ξ -потенциала) [107].

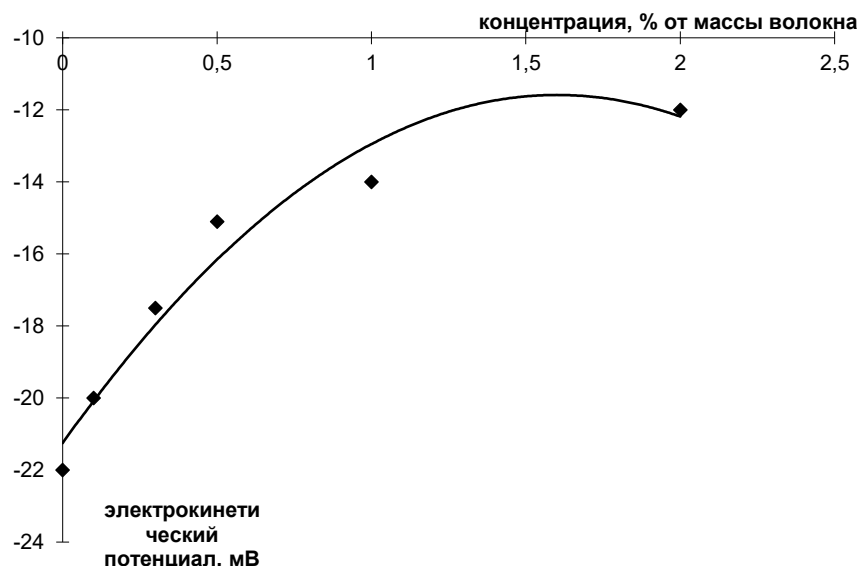


Рисунок 2.52 Влияние ионов Co^{2+} на электрокинетический потенциал хлопкового волокна [107]

Видно, что с увеличением содержания ионов Co^{2+} значение ξ -потенциала уменьшается с -22 до -12 мВ [107]. Это подтверждает экранирующее действие катионов металлов на отрицательный заряд волокна. Таким образом, выявленный электрохимический процесс повышает сорбцию волокном красителя и его комплекса с катионом металла [107].

2.6.8. Исследование влияния катионов металлов на диффузионно–сорбционные показатели процесса крашения натурального шелка прямыми красителями

В связи с тем, что наблюдается общая тенденция при использовании добавок ионов d- и f-металлов в процессе крашения увеличения интенсивности окраски текстильных материалов, представлял интерес оценить фактор участия диффузионно-сорбционных изменений поведения в системе краситель – ион металла – волокно [136].

Диффузионно-сорбционный анализ проводили относительно коэффициента диффузии красителя и мгновенному средству красителя к волокну [122, 136]. Особенность мгновенного средства заключается в том, что оно показывает зависимость потенциальной энергии перехода молекул красителя через границу раздела фаз раствор – волокно от времени. Соответственно, за короткий промежуток времени этот показатель является большей величиной, а с увеличением продолжительности времени процесса крашения значение мгновенного средства уменьшается и стремится к показателю реального средства красителя к волокну. Удобство применения мгновенного средства заключается в том, что можно качественно оценить возможность перехода красителя на волокно, поскольку для вычисления реального средства необходима информация об изотерме процесса, влияния электролитов и ТВВ – участников процесса, а также применимость моделей образования поли- или мономолекулярного адсорбционного слоя на поверхности волокна.

$$-\left(\frac{\partial \mu_f}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{RT}{\sqrt{\pi D_0 t}},$$

где $-\left(\frac{\partial \mu_f}{\partial x}\right)_{x=0}$, (кДж/моль·см) – мгновенное средство красителя в момент переноса

через границу раздела фаз в момент времени t ; D_0 – коэффициент диффузии.

Для определения коэффициента диффузии и мгновенного средства строились кинетические зависимости окрашиваемости образцов шелковой ткани, окрашенной прямыми красителями по стандартной методике (эталонов) и окрашенной в присутствии катионов d- (VO^{2+} , Mn^{2+} и Cu^{2+}) и f-металлов (La^{3+} и Ce^{2+}). Расчеты диффузионно-сорбционных показателей процесса крашения натурального шелка прямыми красителями представлены в таблице 2.24 [136].

Кинетические зависимости показали, что использование исследуемых добавок катионов d- и f-металлов приводит к резкому прыжку интенсивности окраски натурального шелка прямым синим светопрочным и прямым оранжевым 2Ж светопрочным (рисунки 2.53-2.54) [136].

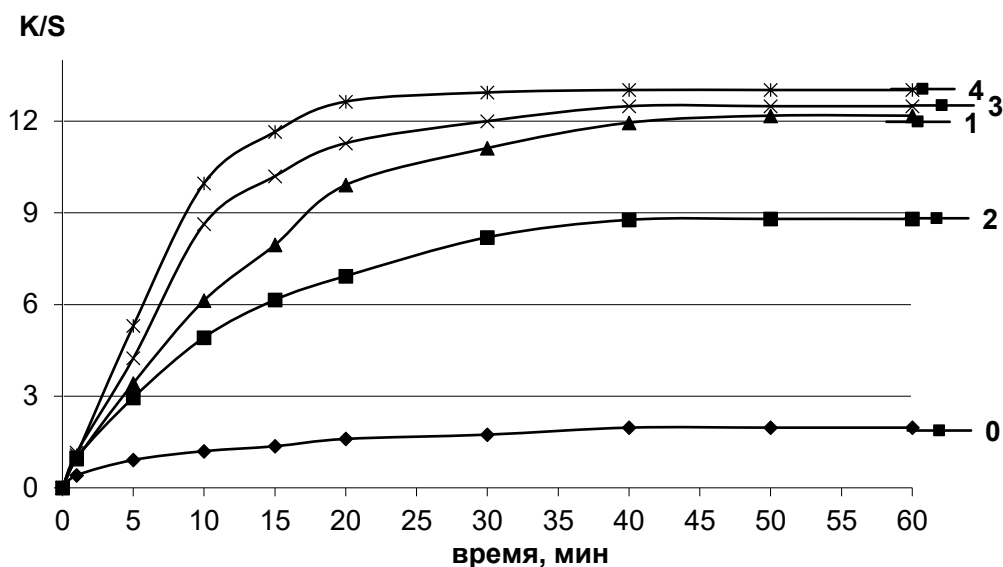


Рисунок 2.53 – Кинетическая зависимость катионов d- и f-металлов на окрашиваемость натурального шелка прямым синим светопрочным [136]
0 – эталон; 1 – VO^{+2} ; 2 – Cu^{+2} ; 3 – La^{+3} ; 4 – Ce^{+2}

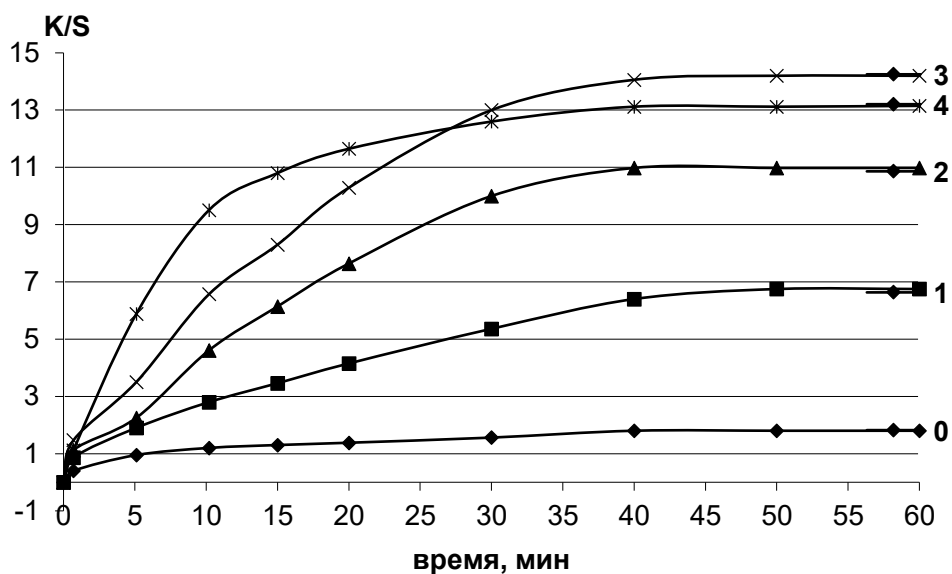


Рисунок 2.54 – Кинетическая зависимость катионов d- и f-металлов на окрашиваемость натурального шелка прямым оранжевым 2Ж светопрочным [136]
0 – эталон; 1 – VO^{+2} ; 2 – Cu^{+2} ; 3 – La^{+3} ; 4 – Ce^{+2}

Из таблицы 2.24 и рисунков 2.53-2.54 видно, что во всех случаях введения добавок катионов металлов скорость диффузии красителя в шелковое волокно снижается. Таким образом повышение интенсивности окраски можно объяснить с позиции сорбционно-диффузионных параметров следующим образом:

- 1). катионы металлов выступают как дополнительные центры сорбции на волокне, «задерживая» при этом краситель и снижая тем самым его мобильность; в результате скорость диффузии уменьшается [136];
- 2). уменьшение мгновенного сродства указывает на стремление к выравниванию величины равновесного значения, т.е. «торможение» процесса происходит за счет возрастающего термодинамического потенциала систем краситель-металл, что особенно заметно в случае редкоземельных металлов [136].

Таблица 2.24 – Влияние ионов металлов на диффузионно-сорбционные показатели процесса крашения натурального шелка прямыми красителями [136]

Используемый краситель и катион металла		Коэффициент диффузии, $D \times 10^{-11}$, см ² /с	Мгновенное сродство, $-\left(\frac{\partial \mu_f}{\partial x}\right)_{x=0} \times 10^5$, кДж/моль·см
Прямой синий светопрочный	без добавок	0,189	77
	VO ⁺²	0,045	53
	Cu ⁺²	0,047	52
	La ⁺³	0,095	36
	Ce ⁺²	0,125	32
Прямой оранжевый 2Ж светопрочный	без добавок	0,158	85
	Mn ⁺²	0,068	45
	Cu ⁺²	0,059	47
	La ⁺³	0,073	43
	Ce ⁺³	0,132	31

Если сравнивать кинетико-термодинамическую картину, связанную с процессом крашения целлюлозы (таблица 2.6), то можно отметить снижение сродства красителя к волокну в присутствии катионов металлов, в том числе и редкоземельных. Очевидно, фактор стереоизомерии, сопровождающий нарушение копланарности плоскостного строения красителя в связи с комплексообразованием с металлом, создает дополнительные помехи, затрудняющие диффузионно-сорбционный процесс. Однако, участие в комплексообразовании волокна позволяет получать достаточно прочные окраски к внешним воздействиям.

2.6.9. Рентгеноструктурный анализ шелковой ткани, окрашенной в присутствии катионов металлов

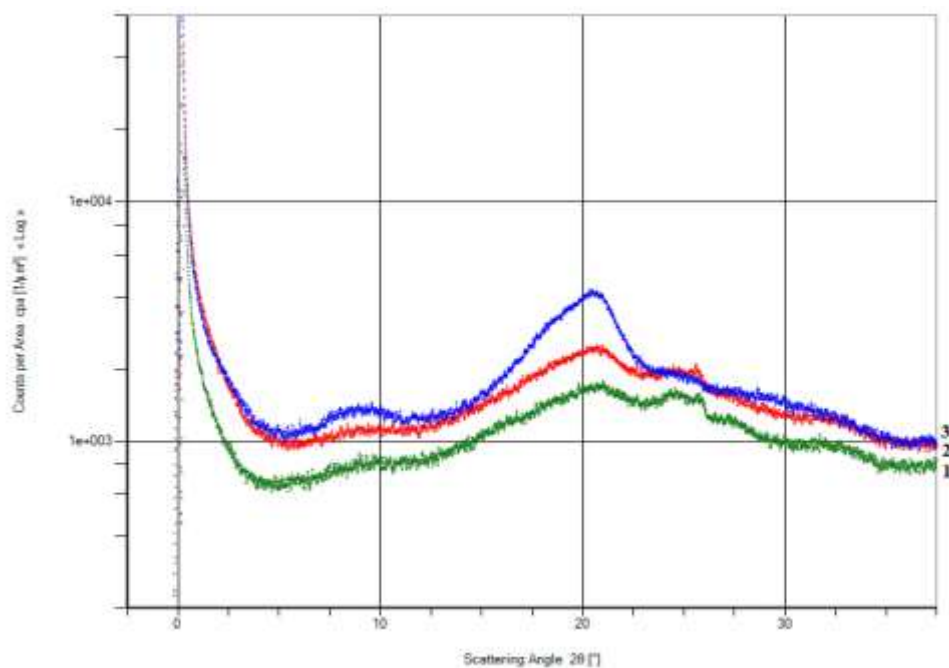
Проведенный эксперимент по определению физико-механической прочности шелкового волокна, окрашенного прямым красителем в присутствии катиона d-металла, показал упрочнение волокна в 1,1-1,4 раза по сравнению с эталонным. Разрывная нагрузка измерялась в соответствии с ГОСТ 29104.4-91 [258] на испытательной системе HECKERT

FPZ 10/1 BR (Германия). Кроме того, определение несминаемости образцов шелковых тканей согласно ГОСТ 19204-73 [282] на приборе СМТ показало подъем устойчивости к смятию на 9-16% [136].

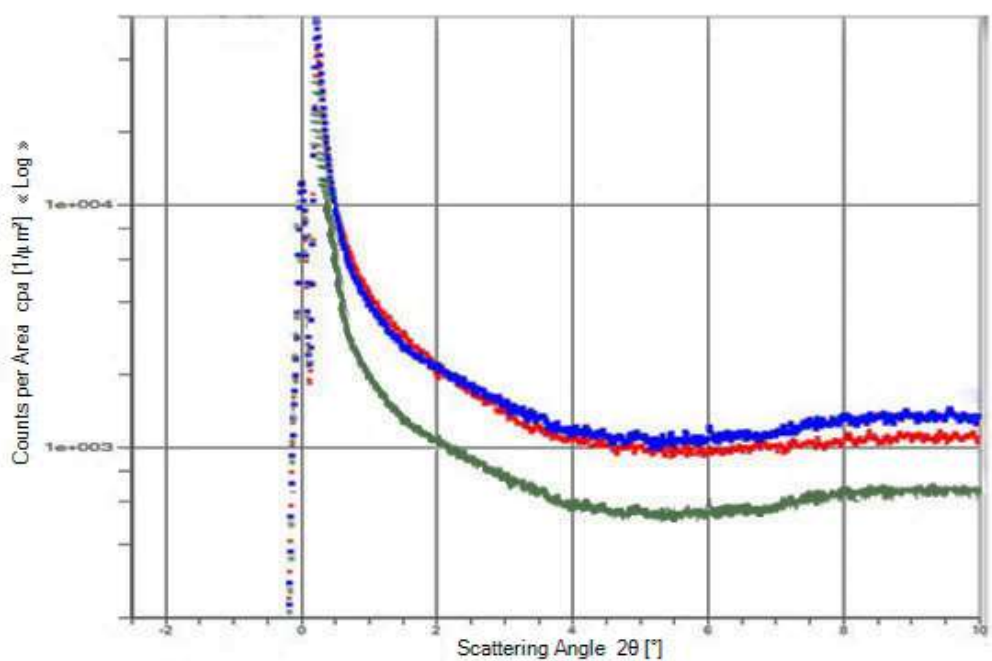
Таким образом, можно сделать вывод, что катионы металлов способны повышать не только колористические параметры, но и механическую прочность и малосминаемость шелковых тканей, что, по-видимому, связано с комплексным взаимодействием между красителем, металлом и волокном. В связи с этим проведен рентгеноструктурный анализ [136] кристаллического строения шелкового волокна, окрашенного в присутствии катионов La^{+3} (рисунок 2.55).

Рентгеноструктурным анализом исследовались образцы шелковой ткани: исходный неокрашенный образец, эталонный образец, окрашенный прямым синим светопрочным и окрашенный образец прямым синим светопрочным в присутствии катионов La^{+3} [136]. Рентгеноструктурный анализ проводили на малоугловом приборе SAXSess в области углов 2Θ 0.2 – 40° (медное излучение, $\lambda = 1.5418$, съемка на просвет в течение 3 мин, детектор – Image Plate [136]).

На рисунке 2.55(а) представлена вся измеренная дифрактограмма, образцов шелковой ткани, на рисунке 2.55(б) – ее малоугловая часть 0.2 – 10°. Заметны различия в интенсивностях (высотах) трех дифракционных пиков – при углах 2Θ 9° и 20° [136] (рисунок 2.55а). Максимальная интенсивность наблюдается в случае образца шелка, окрашенной прямым синим светопрочным красителем в присутствии ионов La^{+3} . Дифрактограммы неокрашенного образца (кривая 1) и эталона (кривая 2) совпадают с учетом аддитивного сдвига [136]. Таким образом, наблюдаемые отличия для дифрактограммы 3 обусловлены воздействием катионов La^{+3} на образец шелковой ткани, окрашенный прямым синим светопрочным [136].



а)



б)

Рисунок 2.55 – Дифрактограммы образцов, окрашенных прямым синим светопрочным в присутствии катионов La^{+3} (а) и малоугловая часть рентгенограмм (б) [136]

1 – неокрашенный образец, 2 – образец, окрашенный прямым синим светопрочным, 3 – образец, окрашенный прямым синим светопрочным в присутствии катионов La^{+3}

В целом, результаты рентгеноструктурного анализа указывают на межмолекулярное взаимодействие между красителем металлом и фиброином шелка. Наличие катионов La^{+3} увеличивают дифракционные пики, и это свидетельствует о повышении степени кри-

сталличности волокнообразующих полимеров, т.е. можно предположить «сшивающую» роль ионов металлов [136].

2.6.10 изучение влияния катионов металлов на поверхность шелковой ткани методами микроскопии

Т.к. рентгеноструктурный анализ показал однозначное влияние катионов f-металлов (La^{+3}) на изменение структуры шелкового волокна в процессах крашения проведено, то представлял интерес исследовать поверхностную структуру шелкового волокна различными методами.

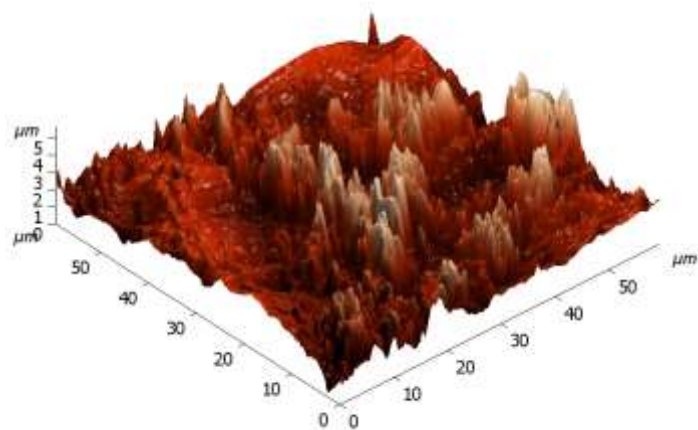
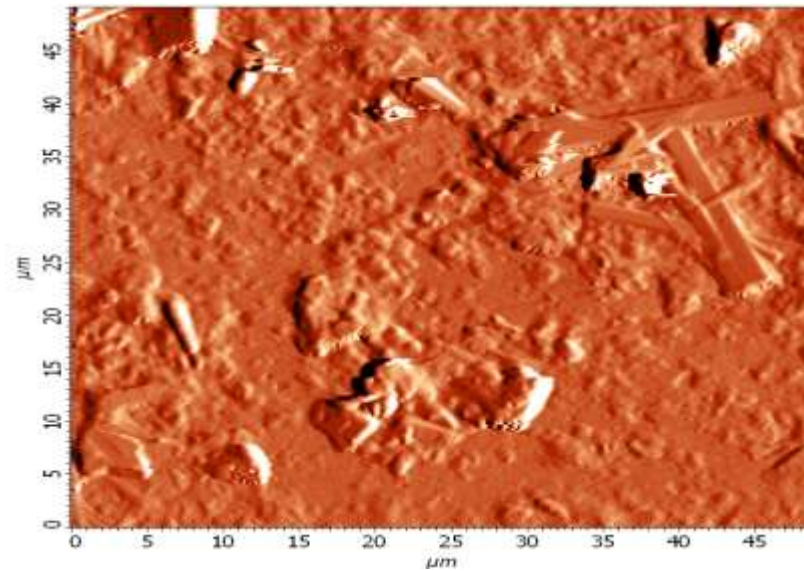
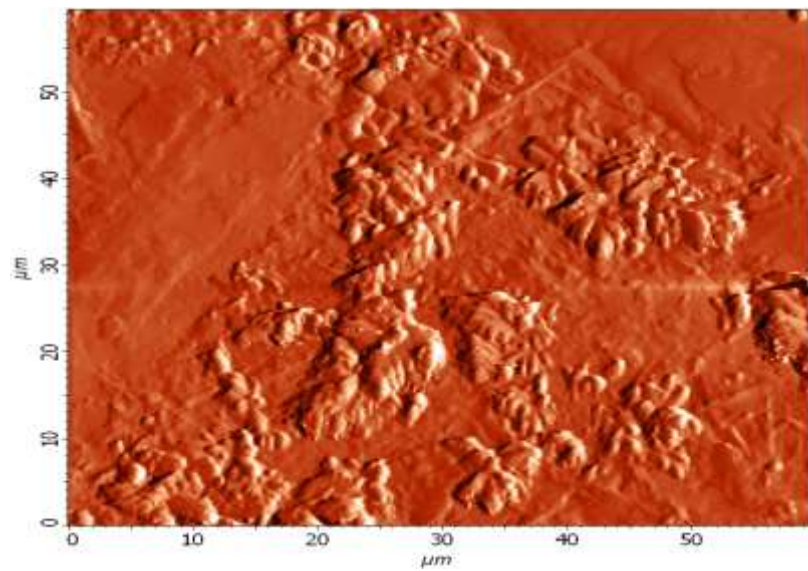
2.6.10.1 Метод атомно-силовой микроскопии

Для изучения поверхности методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) использовалась пленка растворенного шелкового волокна в 0,1 Н растворе NaOH [136].

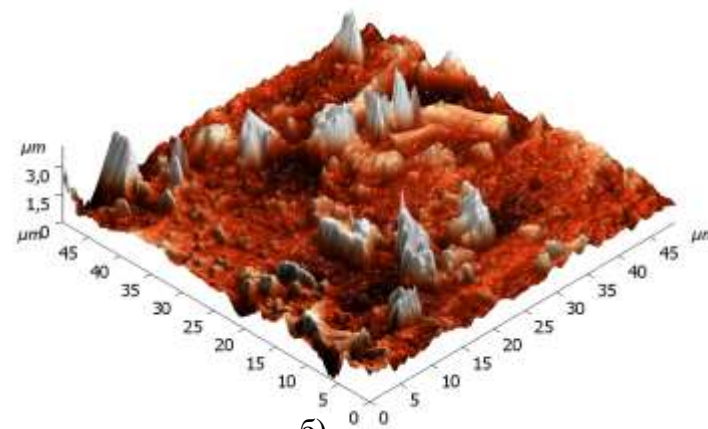
Для исследования поверхности текстильных волокон использовался атомно-силовой микроскоп фирмы НТ-МДТ на базе платформы «ИНТЕГРА Прима». Определение проводили с помощью контактного метода, в котором применялся зондовый датчик CSG01 со следующими характеристиками: размер – 3.4x1.6x0.3mm, радиус кончика иглы 10 нм, покрытый нитридом титана и с жесткостью 0,03 Н/м. Амплитудные характеристики, параметры обратной связи и значения DFL выставлялись индивидуально для каждого образца [283-284, 136].

При обработке ионами La^{+3} шелкового волокна (рисунок 2.56б) на поверхности находятся соединения кристаллической формы, которых нет на поверхности исходного волокна [136] (рисунок 2.56а). Размеры кристалла на шелковом волокне составили 10мкм×1,2 мкм×3,5мкм.

При крашении шелковой ткани прямым синим светопрочным в присутствии ионов La^{+3} (рисунок 2.57б) также присутствуют соединения кристаллической формы, отличающимися более ориентированным характером к поверхности шелкового волокна, обладающими четкими, гладкими контурами [136]. Средний размер таких наночастиц составляет 1500 нм×40нм×250нм.

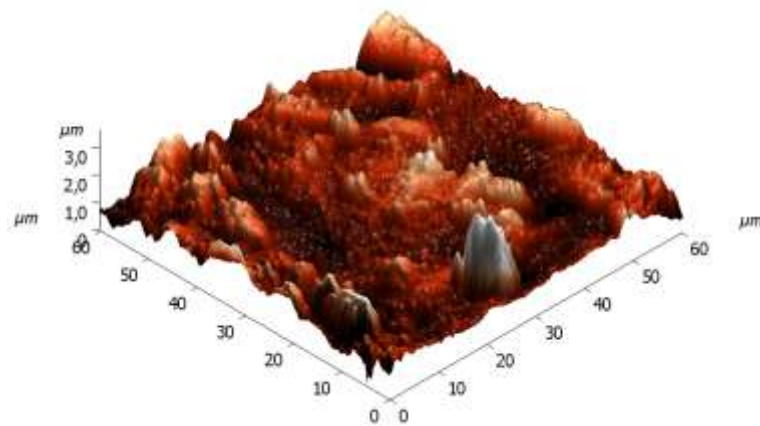
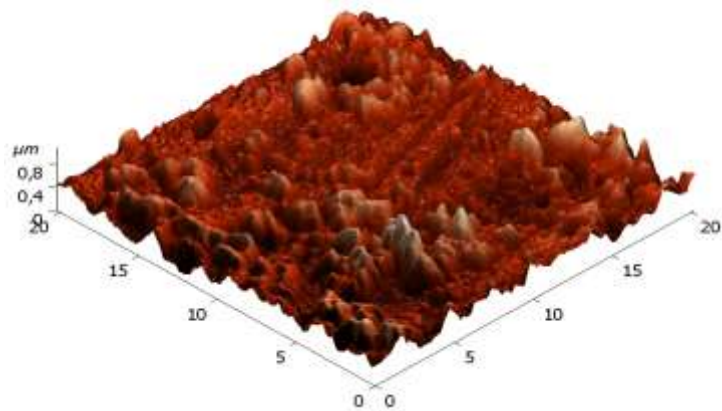
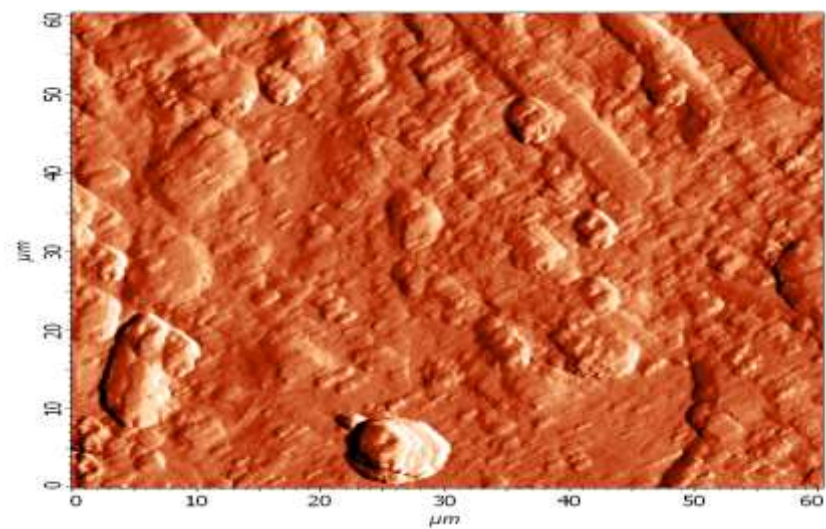
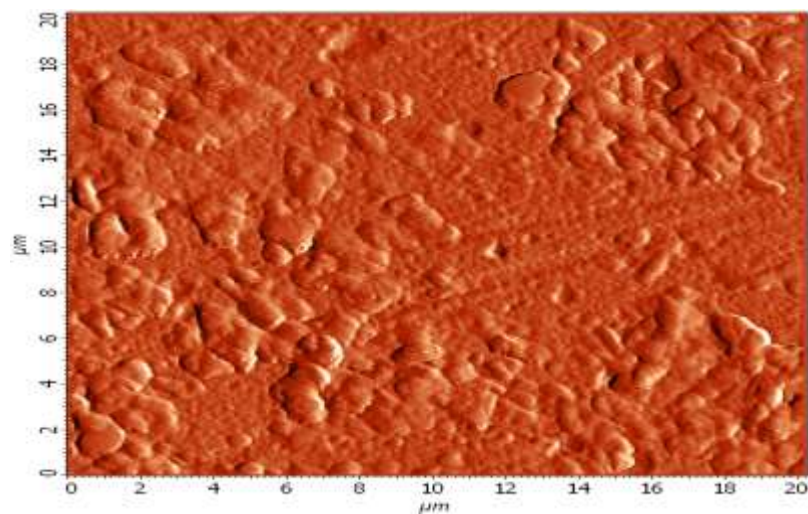


а)



б)

Рисунок 2.56 – Микрофотографии поверхности шелковой ткани [136] исходной (а) и обработанной катионами La^{+3} (б)



а)

б)

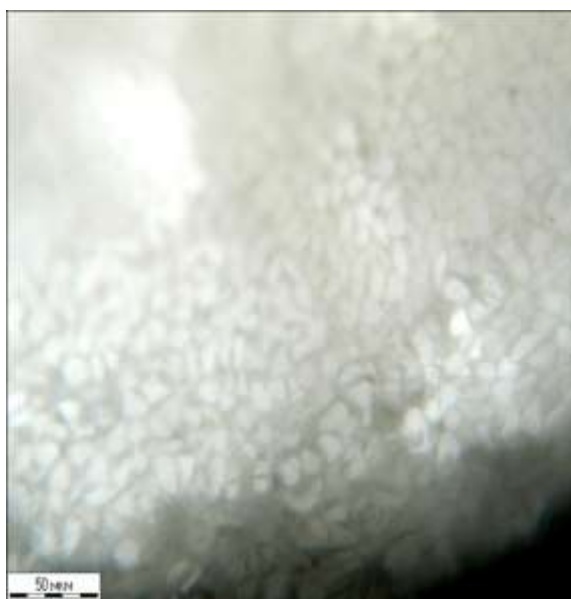
Рисунок 2.57 – Микрофотографии поверхности шелковой ткани [136], окрашенной прямым синим светопрочным без добавок катионов металлов (а) и окрашенной в присутствии катионов La^{+3} (б)

Наличие кристаллов позволяет подтвердить предположение о возможном взаимодействии ионов металлов с функциональными группами полимера, в данном случае – фиброина, и молекулами красителей с образованием хелатного комплекса (краситель-металл-полимер) [136] (с учетом повышения прочности окраски к внешним воздействиям (см. 2.4.4)).

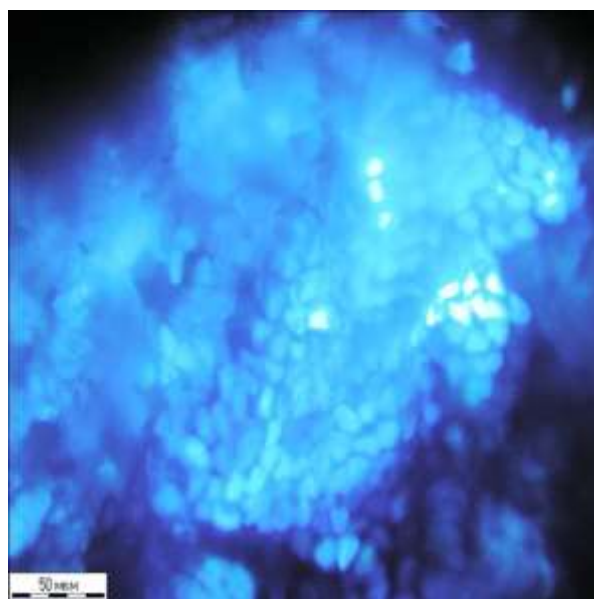
2.6.10.2 Метод световой микроскопии

Степень влияния катионов металлов на распределение красителя внутри структуры шелкового волокна исследовалась методом световой микроскопии поперечного среза волокна. Изучение поперечного среза шелкового волокна проводилось на световом микроскопе «Микмед-1», оснащенным цифровой фотокамерой с возможностью получения цифровых фотографий [136].

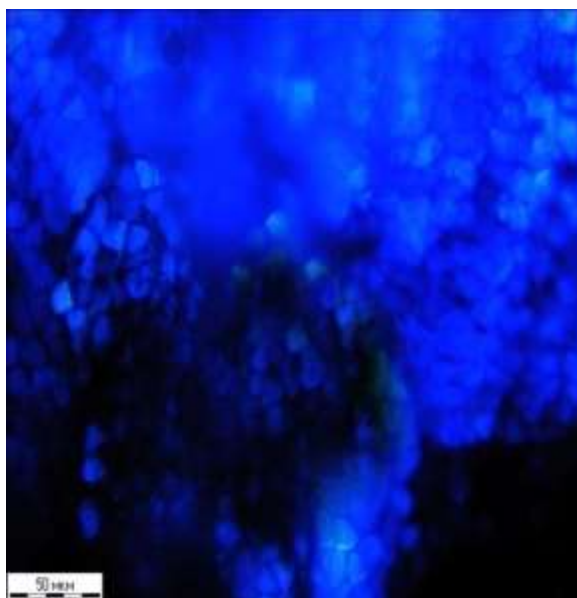
На рисунке 2.58 представлены микрофотографии поперечного среза пучков шелковых волокон. Видно, что среди шелковых волокон, окрашенных прямым синим без добавок катионов металлов имеется небольшое количество волокон, имеющих кольцевой прокрас [136] (рисунок 2.58 (б)). Наличие катионов La^{+2} помимо повышения интенсивности окраски позволяет равномерно распределиться красителю по всему объему волокна (рисунок 2.58 (в)).



а)



б)



в)

Рисунок 2.58 – Микрофотографии поперечных срезов шелковых волокон [136], исходных (а), окрашенных прямым синим светопрочным без добавок (б), окрашенных прямым синим светопрочным в присутствии катионов La^{+3} (в)

Таким образом, изучение микрофотографий поперечных срезов шелковых волокон позволяют предположить, что ионы металлов наряду с повышением окрашиваемости способствуют распределению красителя не только на поверхности, но и внутри волокна [136].

2.6.10.3 Метод сканирующей электронной микроскопии

Образцы шелковой ткани (волокон), окрашенной прямым синим светопрочным без добавок катионов металлов и в присутствии катионов La^{+3} изучались также сканирующим электронным микроскопом HITACHI S – 405A [285-287, 136].

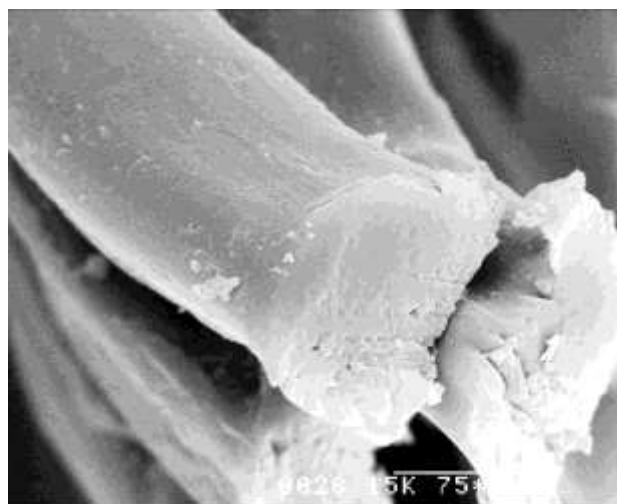
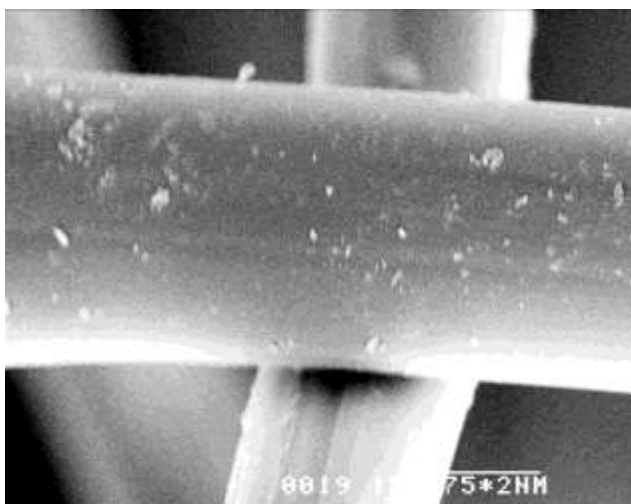
При исследовании поверхности среза шелковых волокон, неокрашенных и окрашенных прямым синим светопрочным, (рисунок 2.59а и 2.59б) видно, что краситель не влияет на характер поверхности волокна. Введение катионов La^{+3} (рисунок 2.59в) приводит к образованию на поверхности волокна кристаллических частичек. Это подтверждает результаты исследований методом АСМ (см.2.6.10.1). Обнаруженные частички обладают высокими прочными связями с волокном, как показывают испытания к стирке и трению полученных окрасок, оказывают модифицирующее действие на внешнюю и на внутреннюю поверхность волокон ввиду повышения прочностных показателей [136].



a)



б)



в)

Рисунок 2.59 – Микрофотографии поверхности и срезов шелковых волокон [136], окрашенных прямым синим светопрочным без добавок катионов металлов (а и б), и окрашенных в присутствии катионов La^{+3} (в)

Методом СЭМ можно уточнить процессы комплексообразования между красителем, металлом и волокном, поскольку в присутствии ионов металлов обнаруживается образование

устойчивых наноразмерных комплексов краситель – катион металла – волокно [136]. Наличие таких частиц может также объяснить повышение интенсивности окраски, т.к. за счет кристаллической формы увеличивается степень отражения света [136].

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРАШЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОНОВ И КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ

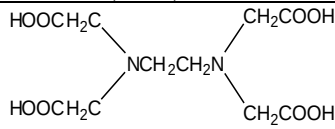
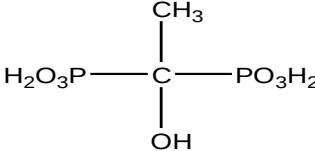
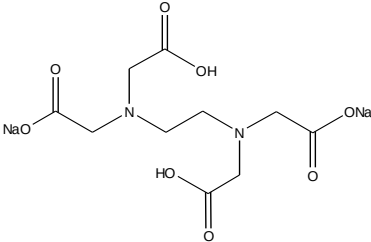
Известно, что комплексообразующие соединения – комплексоны образуют с металлами комплексы различного строения и прочности, комплексоны. Это влияет на диффузионно-сорбционные параметры волокна в условиях крашения и можно предположить усложнение системы образования активных центров сорбции, т.е. появление достаточно активных лигандов, способных взаимодействовать с волокном и красителем [107].

Комплексоны представляют интерес, как с позиции многоосновности (дентатности), так и с технологической точки зрения: их используют для умягчения воды, они связывают металлы в технологических растворах и сточных водах, что важно для предотвращения накипи и ржавчины на оборудовании и выбросов тяжелых металлов в окружающую среду.

В связи с вышеизложенным, представлялось интересным исследовать влияние комплексонов и катионов металлов в процессах крашения целлюлозного волокна прямыми красителями [107]. Использование комплексонов представляется перспективным с экологической стороны, т.к. они образуют с возможным избытком металлов в сточных водах достаточно инертные комплексоны, снижая тем самым содержание реакционноактивных ионов металлов [107].

В качестве комплексонов в работе рассматривались мочевины, ЭДТА, трилон Б и ОЭДФ (таблица 3.1).

Таблица 3.1 - Используемые реактивы

№	Наименование	Химическая формула	Молярная масса, г/моль	Степень чистоты
1	Мочевина	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	59,9	х. ч.
2	Этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота (ЭДТА)		291,9	х. ч.
3	1-Гидроксиэтилиденди-фосфоновая кислота (ОЭДФ)		205,9	х.ч.
4	Трилон Б Динатриевая соль этилендиамин-тетрауксусной кислоты		336,2	

3.1. Влияние технологических параметров использования системы комплексонов – катион металла на степень окрашиваемости хлопкового волокна прямыми красителями

Образующиеся комплексоны объемны по размерам, химически неактивны и с точки зрения сорбции и стехиометрических параметров по отношению к внутреннему доступному объему волокна не представляют интереса. Однако, как упоминалось выше, можно создавать модификацию центров сорбции, повышая тем самым сорбционную емкость волокна по отношению к красителю. Чтобы не допустить преждевременного образования комплексонов, варьировалась методика обработки образцов ткани в растворах комплексона и соли металла:

- образец пропитывался в течение 20 мин при 90°C в растворе комплексона, затем следовало крашение в течение 60 минут в красильной ванне, содержащей ионы металлов;
- хлопчатобумажная ткань предварительно обрабатывалась в растворе соли с последующим крашением в красильной ванне, содержащей комплексон [107].

Все результаты оценивались относительно эталонов, окрашенных в стандартных условиях [107].

На рисунке 3.1 представлено сравнение методов крашения прямыми красителями (таблица 2.1) в присутствии ионов металлов (Co^{2+} в случае прямого алого и Ni^{2+} в случае прямого диазозеленого Ж) и комплексонов [107]. Видно, что введение комплексонов позволяет повысить результативность одновременной обработки солями металлов (первая серия) в случае предварительной обработки комплексонами: мочевиной и трилоном Б (четвертая и шестая серии соответственно) [107]. В случае применения ОЭДФ результаты крашения несколько ниже остальных, что, вероятно, связано со структурным строением комплексона.

Испытание прочности полученных окрасок к мокрым обработкам [255] показало, что введение комплексонов позволяет удерживать прочностные параметры устойчивости окраски на уровне, соответствующем при использовании катионов металлов [107].

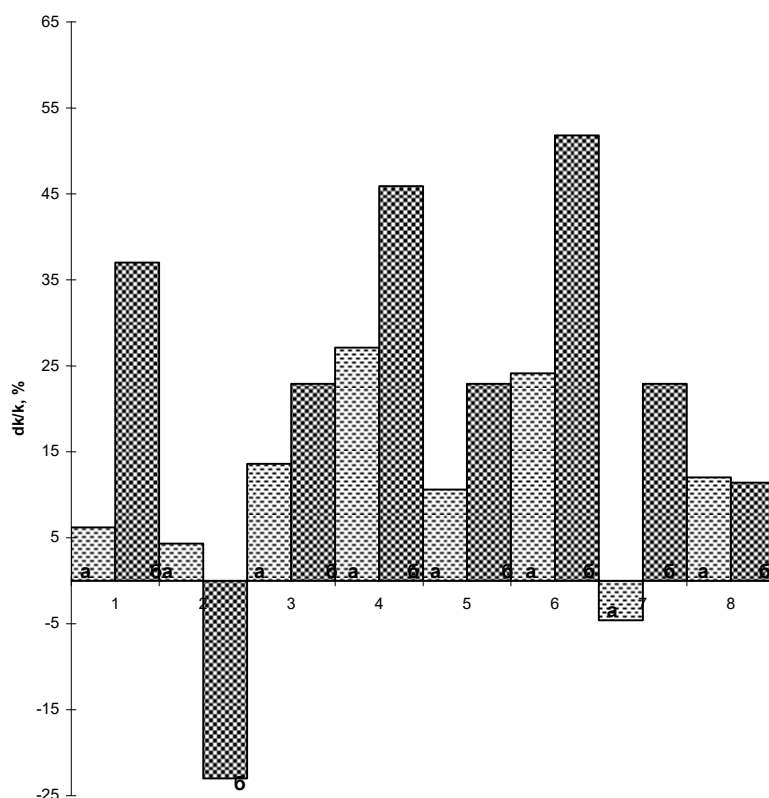


Рисунок 3.1 – Сравнение методов крашения прямыми красителями с использованием систем ион металла – комплексон [107]

а)-прямой алый - Co^{2+} ; б)-прямой диазозеленый Ж - Ni^{2+}

1-одновременное протравливание;

2-предварительное протравливание;

3- обработка солью - крашение с трилоном Б;

4- обработка трилоном Б - крашение с ионами металла;

5-обработка солью - крашение с мочевиной;

6-обработка мочевиной - крашение с ионами металла;

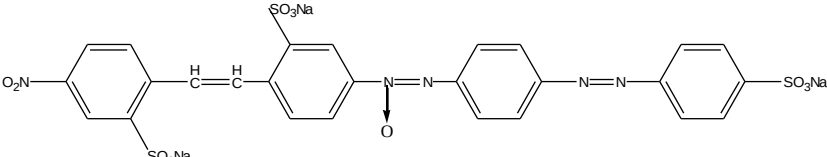
7- обработка солью - крашение с ОЭДФ;

8-обработка ОЭДФ-крашение с ионами металлов

Ввиду эффективности действия комплексонов в крашении хлопчатобумажных тканей прямыми красителями (таблицы 3.2, 2.11) рассмотрено более детальное их влияние, например, на интенсивность получаемой окраски (рисунки 3.2-3.3).

Таблица 3.2 – Используемые красители (прямой синий светопрочный см. табл. 2.11)

Наименование	Структурная формула	Молярная масса, г/моль

Прямой оранжевый 2Ж свето- прочный		732

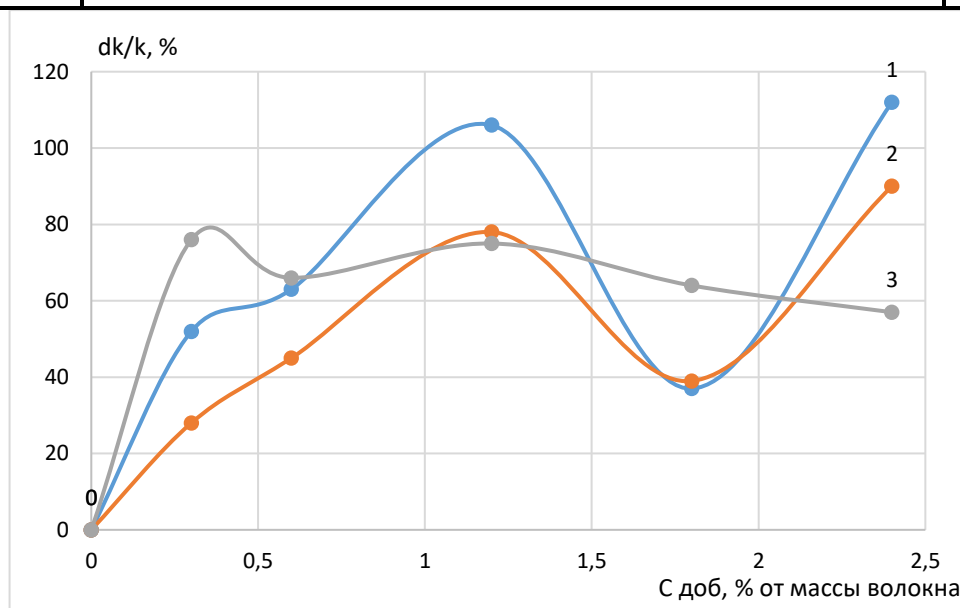


Рисунок 3.2 – Влияние комплексонов на окрашиваемость хлопка прямым оранжевым 2Ж светопрочным

1 – трилон Б; 2 – ЭДТА; 3 – ОЭДФ

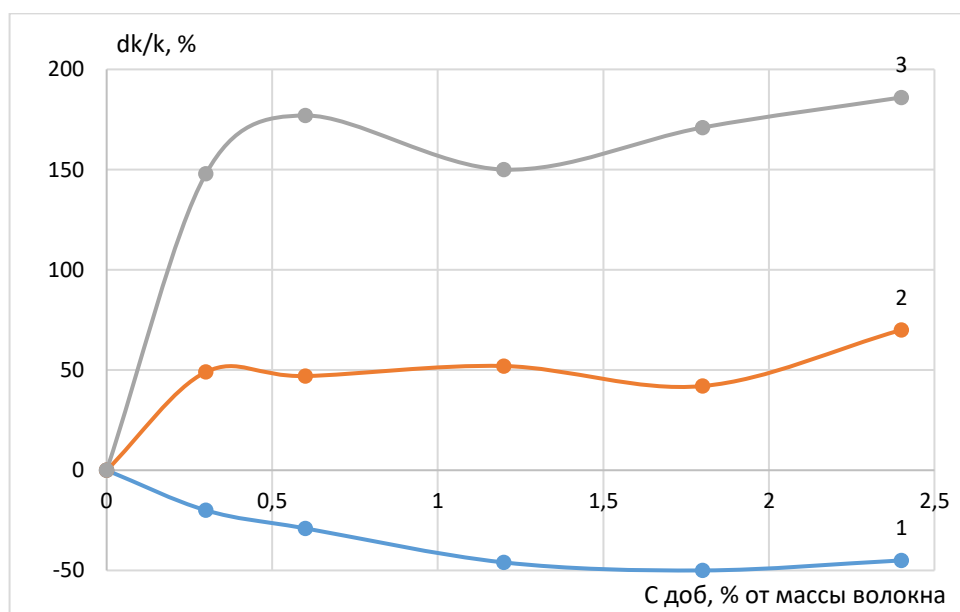


Рисунок 3.3 – Влияние комплексонов на окрашиваемость хлопка прямым синим светопрочным

1 – трилон Б; 2 – ЭДТА; 3 – ОЭДФ

Введение комплексонов способствует повышению окрашиваемости до 40-110% прямым оранжевым 2Ж светопрочным (рисунок 3,2) и до 50-185% прямым синим светопрочным

(рисунок 3.3). Однако, в случае прямого синего светопрочного введение трилона Б снижает результативность до -50% (кривая 1).

Следующий шаг – исследование концентрационного влияния системы комплексонов – катион металла на изменение окрашиваемости хлопчатобумажной ткани прямыми красителями. При этом добавки комплексонов и солей металлов в соотношении 1:1 вводились одновременно, поскольку рассматривалась эргономичность процесса, т.е. не допустить усложнения технологии с позиции трудозатрат и расхода энергии.

- а) При наличии трилона Б в красильной ванне достигается эффективному повышению окрашиваемости прямым оранжевым 2Ж до 40-95% в случае введения катионов Mn^{2+} , VO^{2+} и Cu^{2+} в интервале содержания добавок 1,8-2,4% от массы волокна. При крашении прямым синим светопрочным наличие катионов металлов влияет диаметрально противоположно: достигается положительный эффект окрашиваемости до 25-185% в интервале содержания добавок 1,2-1,8% от массы волокна, что особенно выражено при участии катионов Cu^{2+} и VO^{2+} , увеличивающих интенсивность окраски почти до 100-185%.
- б) При наличии ЭДТА в красильной ванне наблюдается максимальный эффект окрашиваемости прямым оранжевым 2Ж достигается для катионов VO^{2+} (до 125%), Ni^{2+} (до 50%) и Cu^{2+} (до 100%) при концентрации 2,4% от массы волокна, Co^{2+} (до 80%) при 1,2 % от массы волокна. Введение добавок в красильную ванну прямого синего светопрочным показало практически эффективное воздействие всех исследуемых добавок при содержании 0,6-1,8% от массы волокна на повышение окрашиваемости в пределах 15-150%.
- в) При наличии ОЭДФ в красильной ванне при крашении хлопчатобумажной ткани прямым оранжевым 2Ж светопрочным приводит к возрастанию окрашиваемости до 50-80% в присутствии ионов Cu^{2+} и VO^{2+} , до 140% - при наличии катионов Mn^{2+} в пределах концентрации добавок 1,8-2% от массы волокна. На протяжении исследуемого концентрационного интервала стабильно держится окрашиваемость 25-30% при использовании катионов Co^{2+} , 10% – Ni^{2+} , 3% – Fe^{2+} . В процессе крашения прямым синим светопрочным в случае использования Fe^{2+} и VO^{2+} (2,4% от массы волокна) окрашиваемость увеличивается на 80-90%; в пределах концентрации добавок Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} и Ni^{2+} 0,6-1,2% от массы волокна окрашиваемость повышается на 50-95%.

Анализ влияния природы металла на окрашиваемость хлопка прямыми красителями в присутствии комплексонов выявил (рисунки 3.4-3.6), что, практически, во всех случаях имеются схожие зависимости с минимумом, соответствующим интервалу 6-8 электронов (Fe, Co, Ni), т.е. повышению окрашиваемости способствуют металлы с наименьшим или наибольшим числом электронов на 3d электронной орбитали, такие как V или Cu (3 или 10 электронов соответственно).

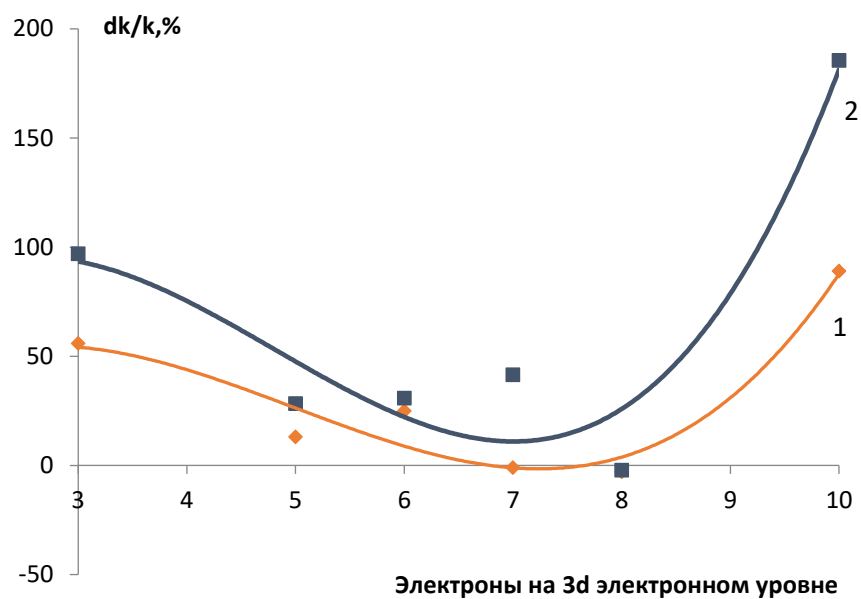


Рисунок 3.4 – Влияние природы металлов на окрашиваемость хлопка прямыми красителями в присутствии трилона Б

1 – прямой оранжевый 2Ж светопроочный; 2 – прямой синий светопроочный

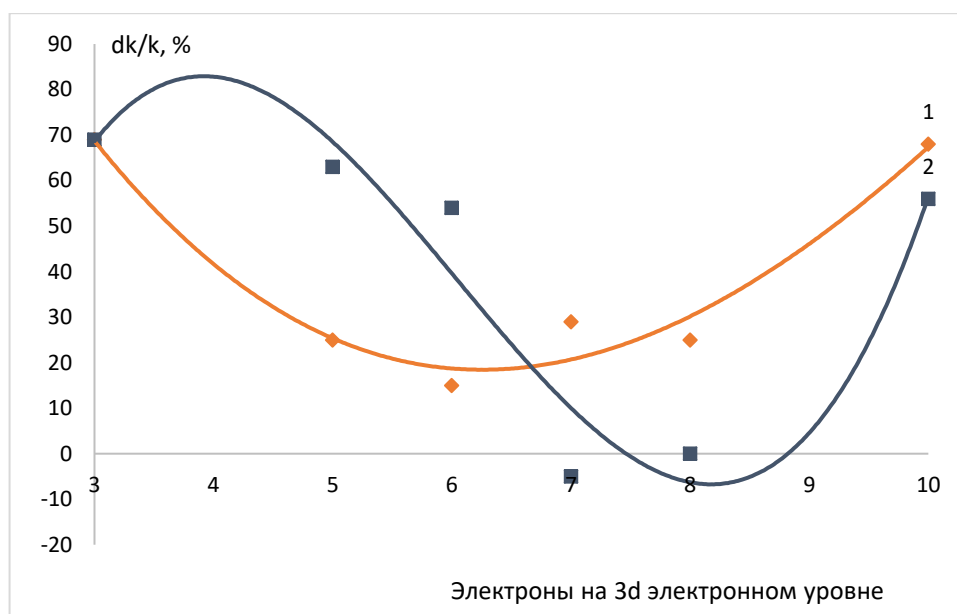


Рисунок 3.5 – Влияние природы металлов на окрашиваемость хлопка прямыми красителями в присутствии ЭДТА

1 – прямой оранжевый 2Ж светопроочный; 2 – прямой синий светопроочный

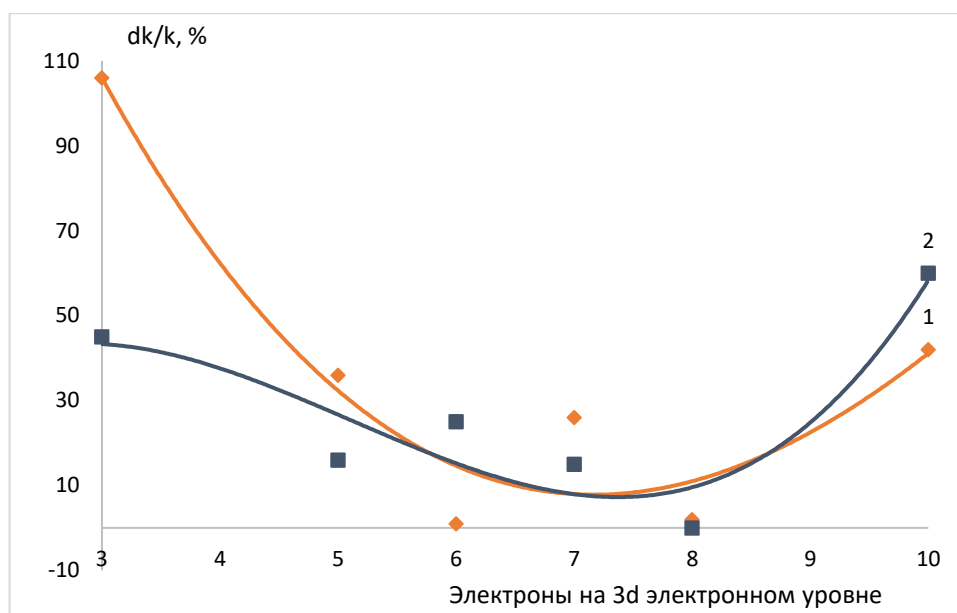


Рисунок 3.6 – Влияние природы металлов на окрашиваемость хлопка прямыми красителями в присутствии ОЭДФ

1 – прямой оранжевый 2Ж светопрочный; 2 – прямой синий светопрочный

Главной оценкой качества крашения прямыми красителями является устойчивость получаемой окраски к внешним условиям эксплуатации, например, к стиркам [255] и трению [270], к которым эти красители неустойчивы. Испытания показали, что устойчивость окраски к стиркам повышается на 2-3 балла (с 3/1/1 до 5/3/4), к сухому трению – на 1 балл (с 4/4 до 5/5). Следует отметить, что разработанная технология может частично решить проблему закрепления окраски прямых красителей на волокне и, соответственно, может быть более экологически безопасной, поскольку снижаются выбросы незафиксированного красителя не только в процессе промывки, но и во время эксплуатации.

Проведенные эксперименты показывают достаточно эффективное влияние комплексонов на окрашиваемость хлопчатобумажной ткани прямыми красителями. Таким образом, можно подтвердить выдвинутое предположение, что происходит увеличение сорбционных центров волокна для красителя.

Анализ структуры строения комплексонов, имеющих гидроксильные и карбоксильные функциональные группы, позволяет выдвинуть предположение, что возможно образование простых и сложных эфирных связей с ОН-группами целлюлозного волокна с последующей модификацией надмолекулярной структуры, сопровождающейся межмолекулярной сшивкой макромолекул.

Выдвинуто предположение, что комплексоны и катионы металлов образуют на целлюлозном волокне систему достаточно сложного характера: модифицированное целлюлозное волокно комплексоном приобретает трехмерную сшитую структуру, в этой структуре ионы ме-

таллов выступают в роли дополнительных центров сорбции. Вся эта система, как показали испытания, достаточно прочно удерживает краситель.

3.2. Влияние комплексонов на малосминаемые свойства хлопчатобумажной ткани

Из вышеприведенного предположения можно сделать вывод, что образующаяся трехмерная «сетка» между макромолекулами целлюлозы под действием комплексонов может привести к изменению физико-механических свойств волокна. В связи с этим проведен ряд испытаний образцов на предмет анализа устойчивости к смятию хлопчатобумажной ткани.

Расчет проводился с помощью характеристики $OCVP$, % – относительного суммарного угла раскрытия:

$$OCVP = \frac{CY_{обр} - CY_{эт}}{CY_{эт}} 100\%,$$

где $CY_{обр}$, $CY_{эт}$ – суммарный угол раскрытия образца, эталона. Суммарный угол раскрытия определялся согласно ГОСТ 19204-73 [282, 257].

Концентрационные зависимости влияния комплексонов на параметры смятия окрашенной прямыми красителями хлопчатобумажной бязи позволяют сделать вывод, что использование комплексонов способствует увеличению устойчивости к смятию на 30-80% в следующем порядке:

прямой оранжевый 2Ж светопрочный: трилон Б (80%) > ОЭДФ (35%) > ЭДТА (30%);

прямой синий светопрочный: ОЭДФ (60%) > трилон Б (45%) > ЭДТА (30%)

Это подтверждает выдвинутое предположение о создании трехмерного (3D-) упругого пространства, создаваемого межмолекулярными связями – эфирными мостиками.

Сравнение действия комплексонов и их систем с катионами металлов показывает, что эффект синергизма в присутствии металлов отсутствует. В связи с этим можно предположить, что за создание межмолекулярной «сшивки» ответственны, в первую очередь, комплексоны, иначе говоря, соединения, способные образовывать межмолекулярные эфирные «мостики» или «сэндвичи» при взаимодействии и с красителем, и с волокном, различных по строению, так и по прочности.

Анализ влияния числа электронов на 3d электронной орбитали d-металлов на малосминаемые свойства хлопчатобумажной ткани представлен на рисунках 3.7-3.9. видно, что для каждого красителя «своя» область устойчивости к смятию независимо от числа электронов металлов на 3d-орбитали: у прямого оранжевого Ж светопрочного показатель $OCVP$ колеблется около значений 80-140%, у прямого синего светопрочного – 5-55%. Таким образом можно отметить немаловажную роль именно строения красителя.

Можно предположить, что система металл-комплексон-краситель-волокно достаточно упругая и выдерживает нагрузки, восстанавливая форму хлопчатобумажной ткани. По-видимому, это связано с образованием 3D-надмолекулярной структуры волокна, обеспечивающей малосминаемость, причем и катионы металлов, и комплексоны могут выполнять роль межмолекулярных связей-«мостиков».

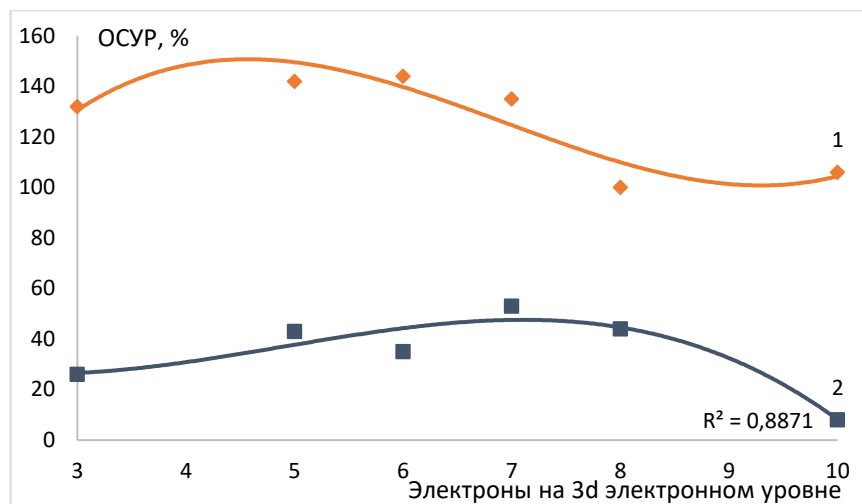


Рисунок 3.7 – Влияние природы металлов на смятие хлопчатобумажной бязи, окрашенной прямыми красителями в присутствии трилон Б

1 – прямой оранжевый 2Ж светопрочный; 2 – прямой синий светопрочный

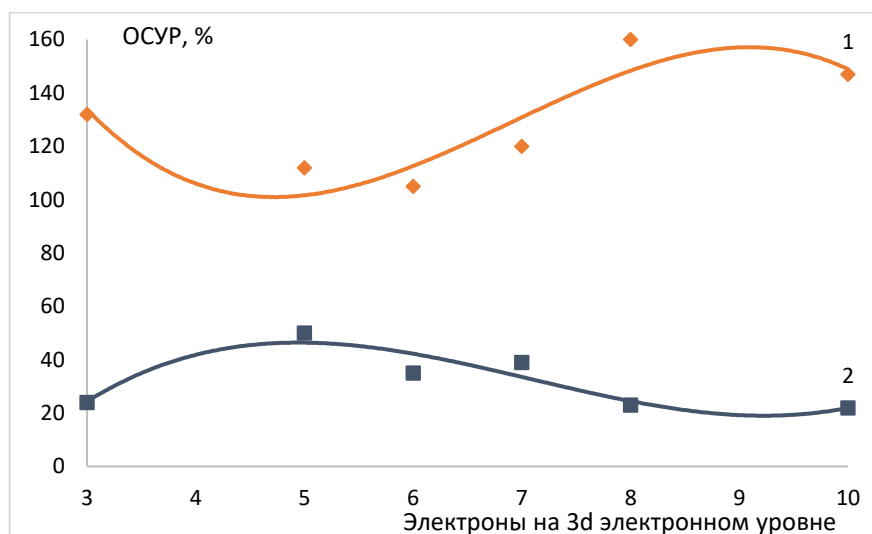


Рисунок 3.8 – Влияние природы металлов на смятие хлопчатобумажной бязи, окрашенной прямыми красителями в присутствии ЭДТА

1 – прямой оранжевый 2Ж светопрочный; 2 – прямой синий светопрочный

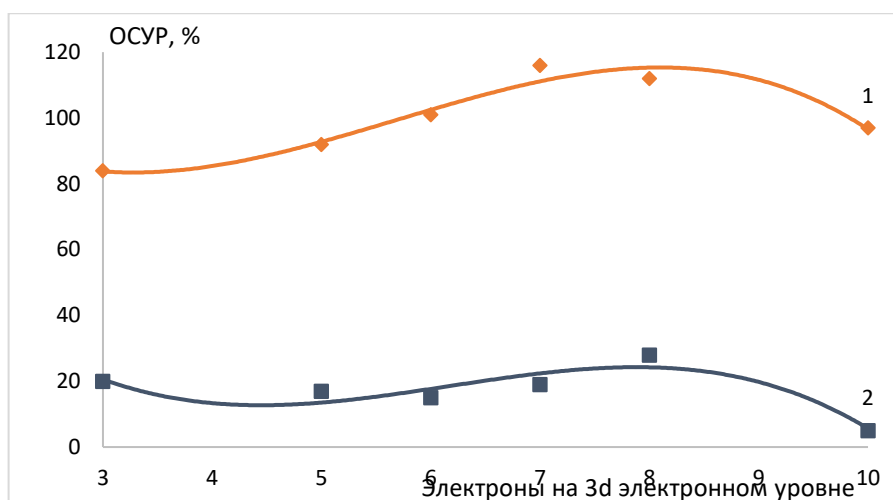


Рисунок 3.9 – Влияние природы металлов на смятие хлопчатобумажной бязи, окрашенной прямыми красителями в присутствии ОЭДФ

1 – прямой оранжевый 2Ж светопрочный; 2 – прямой синий светопрочный

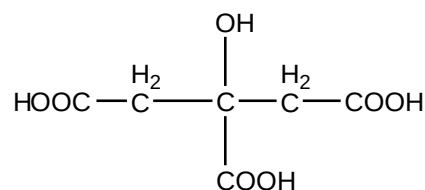
3.3 Исследование влияния систем поликарбоновая кислота – ион металла на процессы крашения целлюлозосодержащих материалов

Известно, что органическая многоосновная кислота или поликарбоновая кислота обладает свойствами диссоциации с образованием кислотного остатка с изменением рН среды, а также выступает в роли комплексона, т.е. имеет полидентатные свойства, способна образовывать комплексы, и в первую очередь, с металлами. Таким образом, координационно ненасыщенные металлы могут выступать в качестве ядра комплекса, а лигандами – краситель, волокно, органические поликислоты. При наличии такой сложной комплексной системы на волокне можно предположить и образование новых дополнительных активных центров сорбции для молекул или ионов красителя.

Взаимодействие красителя с системой ион металла – волокно – поликарбоновая кислота, очевидно, сопровождается трансформацией в сопряженной хромофорной системе самого красителя, что может привести к изменению цвета или его насыщенности (интенсивности) получаемой окраски текстильного материала. Образовавшиеся комплексы различны по строению и прочности, что влечет за собой и изменение прочностных параметров окраски. Индикаторами степени прочности окраски наиболее показательны прямые красители, неустойчивые к мокрым обработкам (стирке). Главные их достоинства – широкая гамма цветов, дешевизна, простота технологического оформления.

Рассматривалась система, содержащая ионы переходных d-металлов: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и Cu^{2+} . Такой выбор связан с тем, что указанные металлы проявили себя наиболее оптимальными и эффективными в крашении прямыми красителями в проводившихся ранее опытах. В качестве

органической поликислоты взята трехосновная лимонная кислота (ЛК), являющейся дешевой, доступной, экологически относительно безопасной, обладает рядом ценных свойств:



Основным показателем, с помощью которого анализировалось влияние исследуемых систем в периодических способах крашения, служила степень окрашиваемости исследуемых образцов. Ее сравнивали относительно эталона, окрашенного по стандартной методике НИИО-ПиК.

3.3.1. Исследование влияния комплексообразующих добавок на эффективность крашения хлопковых волокон прямыми красителями

Введение ЛК в металлсодержащую систему в красильной ванне прямого алого (767 Д) и прямого синего светопрочного (941 Д) (таблицы 2.1 и 2.11) меняет окрашиваемость хлопчатобумажной ткани прямыми красителями, как показано на примере прямого синего светопрочного (рисунок 3.10).

В процессе крашения прямым алым происходит повышение окрашиваемости до 7-28% в зависимости от природы добавки и ее концентрации, причем наличие одной ЛК позволяет увеличить окрашиваемость до 25-28% при концентрации 1% от массы волокна. Следует отметить, что введение системы ЛК-металл снижает окрашиваемость по сравнению с индивидуальным действием ЛК или катиона металла.

В случае прямого синего светопрочного (рисунок 3.10), напротив, происходит противоположная ситуация: наличие ЛК по сравнению с эффективностью действия катионов металлов (45-60%, п. 2.4), напротив, снижает до интервала -20...25%, что значительно уступает показателям всех используемых катионов. Можно предположить, что более объемная молекула прямого синего светопрочного (большее число антрахиноновых остатков) по сравнению с прямым алым образует комплекс с ЛК и с катионами металлами, что влечет за собой увеличение размеров молекулы красителя, и это стехиометрически больше размеров пор волокна и значительно тормозит диффузионный процесс переноса красителя вглубь волокна.

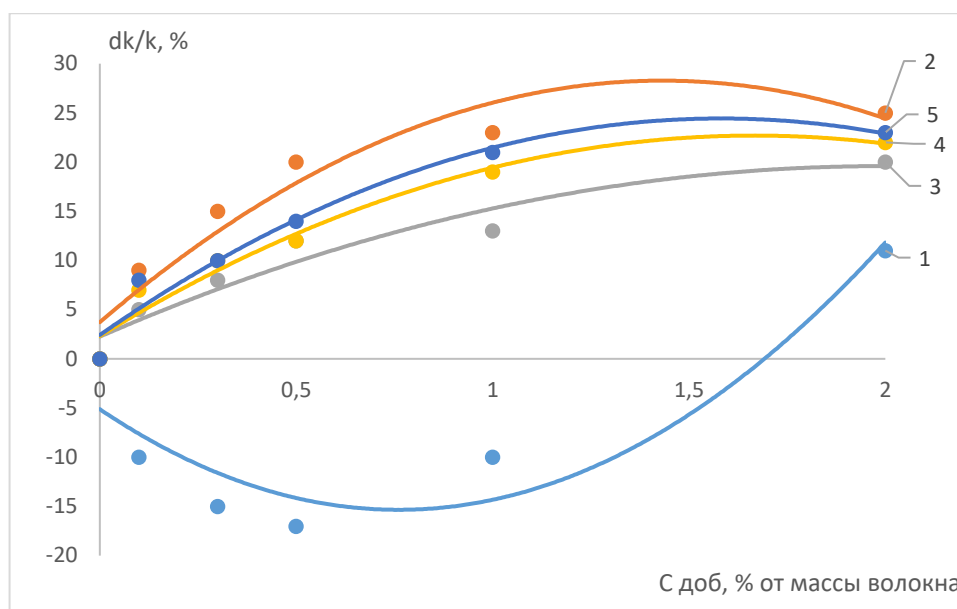


Рисунок 3.10 – Влияние комплексобразующих добавок на крашиваемость хлопкового волокна прямым синим светопрочным

1- ЛК; 2- ЛК+Mn²⁺; 3- ЛК+Fe²⁺; 4- ЛК+Co²⁺; 5- ЛК+Cu²⁺

Для определения закономерностей влияния комплексобразующих систем на целлюлозосодержащие волокнообразующие полимеры использовались «родственные» модели хлопковых волокон – гидратцеллюлозные на примере вискозного волокна. Вискозное волокно по структуре более рыхлое, более гидрофильное, с пониженной степенью кристалличности (70% у хлопка, 30% у вискозного волокна) и полимеризации (с 10000-12000 до 300-600) и, следовательно, более доступное для химических реагентов. Таким образом, вискозное волокно можно использовать для прогноза с определенной точностью поведения макромолекул целлюлозы в различных процессах.

Введение катионов металлов в случае крашения вискозного волокна на примере подкладочной ткани арт. 8301 (ГОСТ 20272-83) способствует бóльшей крашиваемости по сравнению с хлопком. Крашение проводили по стандартной технологии НИИОПиК [252].

Как и предвиделось, эффективность при крашении ткани из вискозного волокна прямым алым составляет порядка 45-100% для всех используемых добавок катионов металлов (0,3-1% от массы волокна), а в случае прямого синего светопрочного – 52-97% (0,3-1% от массы волокна), т.е. на 15-65% для прямого алого и на 22-67% для прямого синего светопрочного углубляется интенсивность окраски.

Введение в красильную ванну ЛК повышает крашиваемость прямого алого на 54-197% (0,1-0,5% от массы волокна), а для прямого синего светопрочного в диапазоне концентраций 0,1-0,3% от массы волокна – на 5-100%. Также, как и при крашении хлопка, индивидуальное действие ЛК более действенное по сравнению со смесями ЛК-катион металла.

Известно, что поликарбоновая кислота может выступать сшивающим агентом между макромолекулами целлюлозы за счет этерификации ОН-групп целлюлозы. Такой процесс обычно катализируется в присутствии различных соединений, например, фосфорсодержащих, в качестве такового рассмотрен наиболее рекомендуемый рядом авторов реагент дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 . С точки зрения колористических параметров получаемой окраски вискозного волокна прямыми красителями отмечено снижение эффективности влияния ЛК на окрашиваемость прямым алым (до 40-83%, 0,1-0,5 % от массы волокна) и некоторую стабилизацию в случае прямого синего светопрочного (38-119%, 0,1-0,3 % от массы волокна).

3.3.2. Исследование модифицирующих актов на состояние целлюлозосодержащего полимера

Ионы металлов могут быть комплексообразователем и связывать в качестве лигандов как краситель, так и волокно. Можно предположить, что помимо образования дополнительных центров сорбции происходит конформационной структуры целлюлозы при взаимодействии с катионами металлов.

Т.к. минимальным координационным числом у исследуемых металлов Mn (II), Fe (II), Co (II) и Cu (II) является 4, а целлюлоза обладает реакционноспособными первичными и вторичными ОН-группами, то таким образом можно обосновать взаимодействие катиона металла с волокном на уровне изменения надмолекулярной структуры целлюлозы. Чтобы обосновать ответ на такую постановку вопроса, поставлена задача изучить изменение прочностных параметров целлюлозы в зависимости от природы используемых комплексообразующих систем.

Как упоминалось выше, в качестве модели использовалось более реакционноспособное вискозное волокно – гидратцеллюлоза. Исследование прочности волокна проводилось с точки зрения физикохимии, и методически работа выполнялась по аналогии определения потери прочности белковых волокон (см. п. 2.3.3): вискозное волокно, чувствительное к действию щелочей, в течение 60 минут обрабатывали в 10%-ном растворе NaOH, затем производили взвешивание остатка и рассчитывали потерю массы в процентах. Такой методологический подход обосновывался на следующем предположении: чем больше образуется межмолекулярных связей между макромолекулами гидратцеллюлозы, тем меньше растворимость вискозного волокна в 10%-ном растворе NaOH. На примере химически более активного вискозного волокна можно получить наглядную картину по сравнению с анализом хлопкового волокна, достаточно инертного к действию разбавленных щелочей.

Введение катионов металлов способствует уменьшению потери массы с 23 до 7% как для прямого алого, так и для прямого синего светопрочного (рисунки 3.11-3.12). Небольшое исключение составляет введение ионов Co^{2+} (рисунок 3.11, кривая 3) в красильную ванну прямого

алого – интервал потери прочности составил 23-17%, но это не превышает деструкции неокрашенного вискозного волокна, которое теряет примерно 21% массы.

Таким образом, можно утверждать, что при введении катионов металлов в структуру волокна происходит его упрочнение, т.е. «сшивка» макромолекул в трехмерную структуру, где катионы металлов выступают в роли «мостиков».

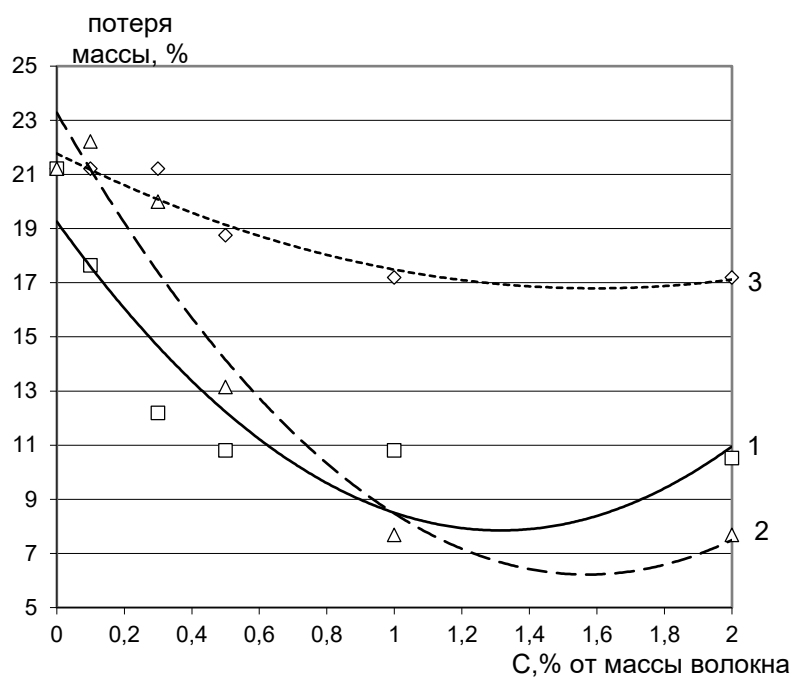


Рисунок 3.11 – Влияние ионов металлов на разрушение гидратцеллюлозы при крашении прямым алым (деструкция неокрашенного вискозного волокна 21,6%)

1- Mn^{2+} ; 2- Fe^{2+} ; 3- Co^{2+}

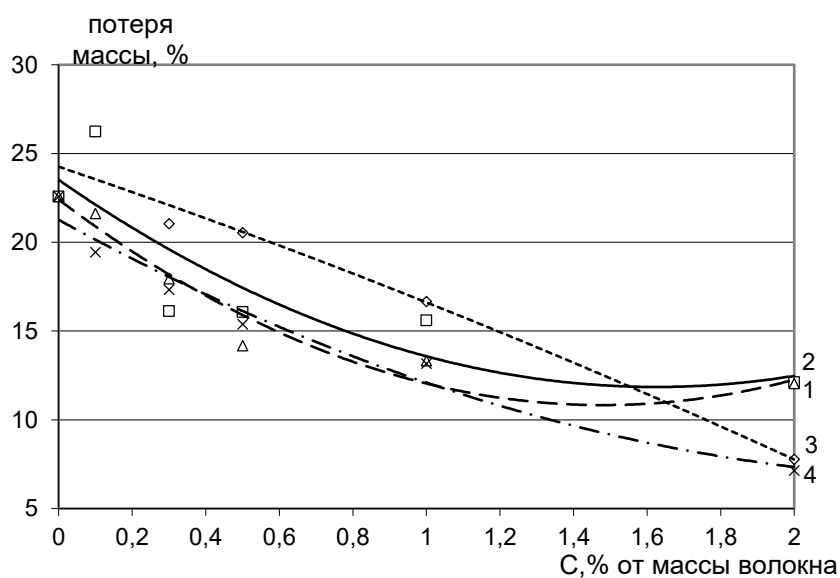


Рисунок 3.12 – Влияние ионов металлов на разрушение гидратцеллюлозы при крашении прямым синим светопрозрачным (деструкция неокрашенного вискозного волокна 21,6%)

1- Mn^{2+} ; 2- Fe^{2+} ; 3- Co^{2+} ; 4- Cu^{2+}

Введение трехосновной органической кислоты ЛК может за счет этерификации может привести к созданию надмолекулярной трехмерной конформационной пространственной структуры. Участие ЛК в совокупности с катализатором сшивки NaH_2PO_4 в процессах крашения прямыми красителями способствует бóльшему снижению потери массы до 5-7% в случае прямого алого (рисунок 3.13) и до 7-13% в случае прямого синего светопрочного (рисунок 3.14) по мере увеличения содержания добавок в красильной ванне. Исключение составила закономерность, описывающая влияние одной ЛК на прочность вязкого волокна при крашении прямым синим светопрочным – происходит снижение потери массы с 30 до 21% (рисунок 3.14, кривая 1). Можно предположить, что ЛК и катионы металлов выполняют достаточно сильную модифицирующую, «сшивающую» роль.

В целом, методика определения устойчивости к деградации волокна под действием разбавленных растворов (10%) едкого натра позволяет доказать наличие сшивающих связей, упрочняющих структуру гидратцеллюлозного волокна: независимо от вида исследуемых модификаторов (катионы металла, ЛК) образуются поперечные связи, упрочняющие структуру целлюлозы в 4-5 раз.

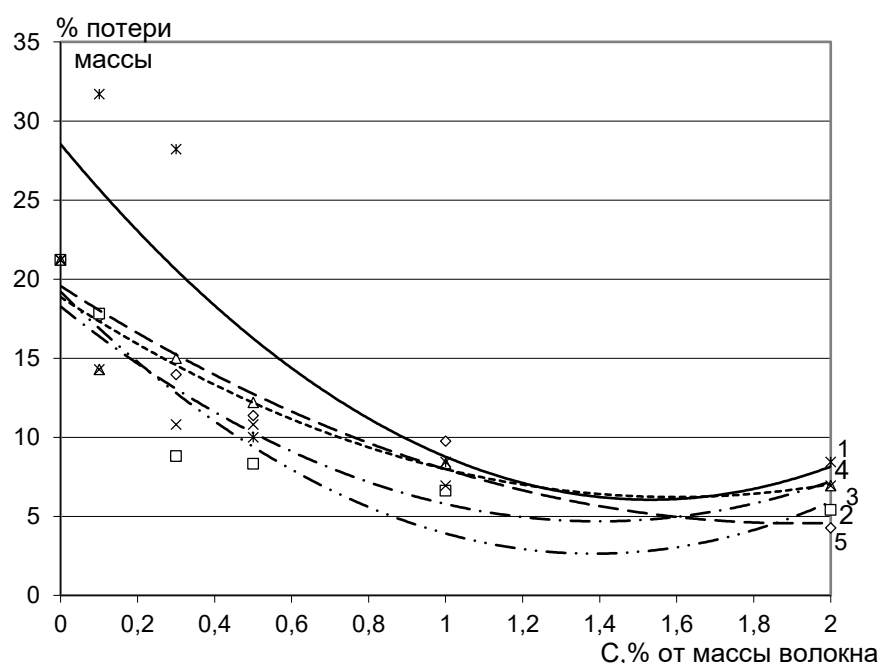


Рисунок 3.13 – Влияние этерификации на разрушение гидратцеллюлозы при крашении прямым алым

1 – ЛК; 2 – ЛК- NaH_2PO_4 ; 3 – ЛК- $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Mn}^{2+}$; 4 – ЛК- $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Fe}^{2+}$;
5 – ЛК- $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Co}^{2+}$

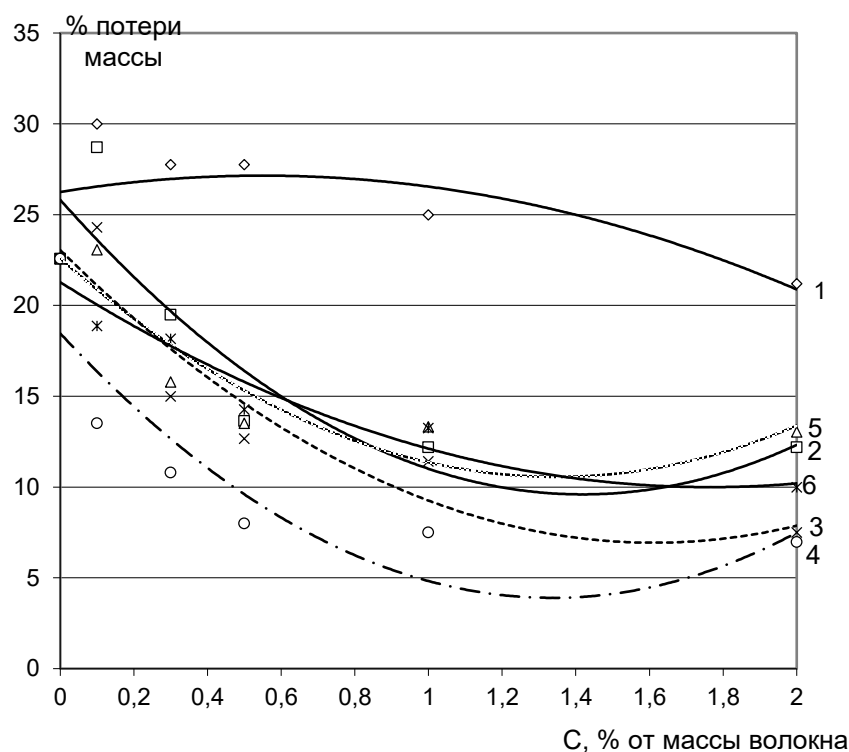


Рисунок 3.14 – Влияние этерификации на разрушение гидратцеллюлозы при крашении прямым синим светопрочным

1 – ЛК; 2 – ЛК-NaH₂PO₄; 3 – ЛК- NaH₂PO₄-Mn²⁺; 4 – ЛК- NaH₂PO₄-Fe²⁺;
5 – ЛК- NaH₂PO₄-Co²⁺; 6 – ЛК- NaH₂PO₄-Cu²⁺

Анализ влияния электронной структуры металлов на исследуемые параметры (накрашиваемость и прочность волокна) показал, что наличие ионов металлов в красильной ванне с увеличением числа электронов способствует увеличению деструкции гидратцеллюлозы, причем при крашении прямым алым случай носит более выраженный характер. Но при введении ЛК и катализатора, с увеличением числа электронов на 3d-орбитали металла наблюдается тенденция упрочнения гидратцеллюлозного волокна. Необходимо отметить, что наличие ионов Fe²⁺, Mn²⁺, Co²⁺ с ЛК может способствовать углублению первоначальной окраски прямыми красителями.

Можно предположить, что природа целлюлозы и строение красителя играет достаточно определяющую роль в образовании сложного полимерного комплекса краситель-металл-поликарбоновая кислота-целлюлоза.

Анализ прочности окраски прямых красителей к стиркам [255] показывает, что используемые добавки комплексообразующих систем позволяют повысить устойчивость получаемой окраски на 1-2 балла: с 3-2 до 4-5 баллов. Выдвинуто предположение, что в ходе мыловки возможно изменение структуры и состава комплекса красителя с вышеуказанными добавками, связанное с перекристаллизацией, таутомерией и прочими явлениями, происходящими с красителем. Упрочнение окраски, по-видимому, происходит в результате образования трехмерной

конформационной надмолекулярной структуры с участием ЛК и ионов металлов выступающих в качестве «мостиков» и удерживающих молекулы красителя.

3.4. Оптимизационный расчет рациональной технологии крашения хлопчатобумажной ткани в присутствии комплексонов и катионов металлов

В целях математического обоснования технологической эффективности использования системы комплексон-металл проведен пятифакторный эксперимент оптимизации технологии крашения хлопчатобумажной бязи прямыми красителями.

Целесообразным представлялось рассмотреть действие мочевины (карбамида), которая проявляет гидротропные свойства, влияющие на состояние красителя и волокна, а также обладает комплексообразующими свойствами. [288].

Прямые красители (по технологии предварительной обработки комплексонами)

В факторном эксперименте рассматривался трилон Б, позволивший обеспечить достаточно высокие показатели окрашиваемости. В целом, рассмотрена модель системы, содержащая координационные центры, в качестве которых выступают металлы, например, катионы Co^{2+} из ряда переходных d-металлов.

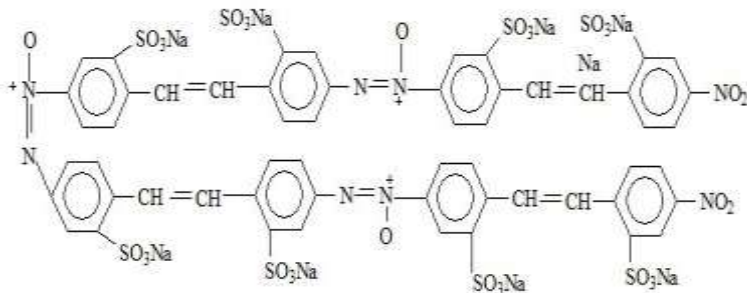
В качестве факторов были рассмотрены те моменты, которые обуславливают процесс крашения:

- продолжительность обработки τ , мин (от 10 до 30 мин с шагом 5 мин);
- температура обработки $T^{\circ}\text{C}$ (от 60 до 100 $^{\circ}\text{C}$ с шагом 10 $^{\circ}\text{C}$);
- содержание электролита в красильной ванне C_{NaCl} , г/л (от 0 до 20 г/л с шагом 5 г/л);
- содержание трилона Б или мочевины $C_{\text{трилона Б}} (C_{\text{мочевина}})$, г/л (от 0 до 2 г/л с шагом 0,5 г/л);
- содержание соли кобальта (II) C_{Co} , г/л (от 0 до 2 г/л с шагом 0,5 г/л).

Технология крашения с использованием комплексонов и катионов металлов заключается в предварительной пропитке ткани раствором комплексона, а затем в крашении одновременно с солями металлов.

Для изучения влияния выше названных факторов взята нелинейная модель 2-го порядка, которая выражает функциональную зависимость между параметром оптимизации и параметром процесса. В качестве параметра оптимизации взят коэффициент Гуревича-Кубелки-Мунка (ГКМ) – k/s который выражает степень окрашиваемости образца. На основании уровней варьирования исследуемых факторов составлена рабочая матрица пятифакторного эксперимента крашения прямым желтым К (таблица 3.3) [289].

Таблица 3.3 – Используемые красители

Наименование	Структурная формула	Молярная масса, г/моль
Прямой желтый К		1755

Для построения математической модели исследуемого процесса применен метод регрессивного анализа экспериментальных данных, который основан на вычислении коэффициента регрессии.

Из уравнений регрессии анализа экспериментальных данных при крашении хлопчатобумажной ткани прямым желтым К установлено, что на параметрическую оптимизацию влияют факторы, обуславливающие влияние содержания комплексонов и катионов Co^{2+} , а также технологические условия (температура, время). Полученные уравнения позволяют провести графический анализ влияния исследуемых факторов на интенсивность окраски ткани прямым жёлтым К. Зависимости интенсивности окраски прямым жёлтым К от исследуемых факторов в присутствии трилона Б, представленного на рисунке 3.15.

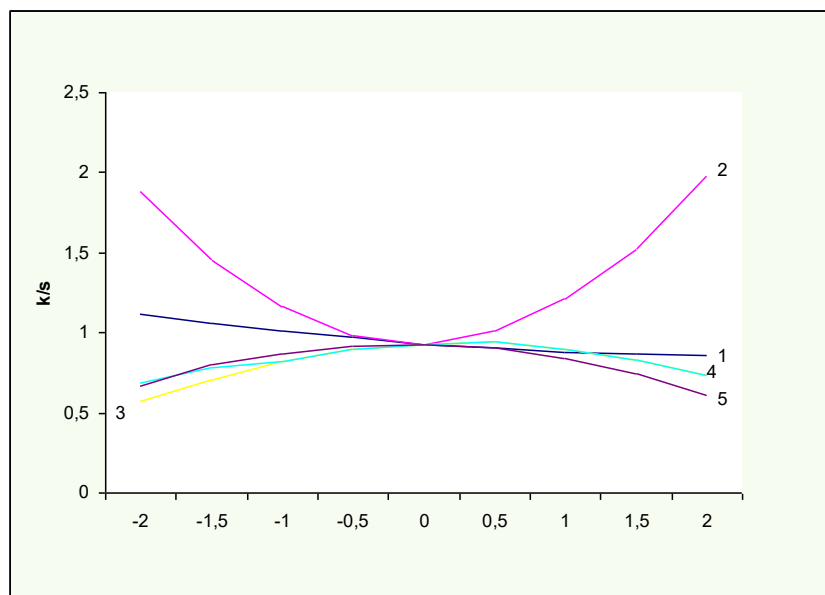


Рисунок 3.15 – Влияние исследуемых факторов на окрашиваемость хлопчатобумажных тканей прямым желтым К в присутствии Трилона Б

1 – $C_{\text{трилон Б}}$; 2 – $C_{\text{Co(II)}}$; 3 – C_{NaCl} ; 4 – $T, ^\circ\text{C}$; 5 – $\tau, \text{мин}$

На изменение окрашиваемости, в первую очередь, влияет содержание ионов Co^{2+} в красильном растворе на уровнях -2 и 2, что приводит к увеличению окрашиваемости в 2 раза (ри-

сунок 3.15, кривая 2). С увеличением концентрации комплексона происходит незначительное снижение интенсивности окраски k/s с 1,12 до 0,86.

Далее, на рисунке 3.16 представлен пример пятифакторного анализа, где вместо комплексона взята мочевины.

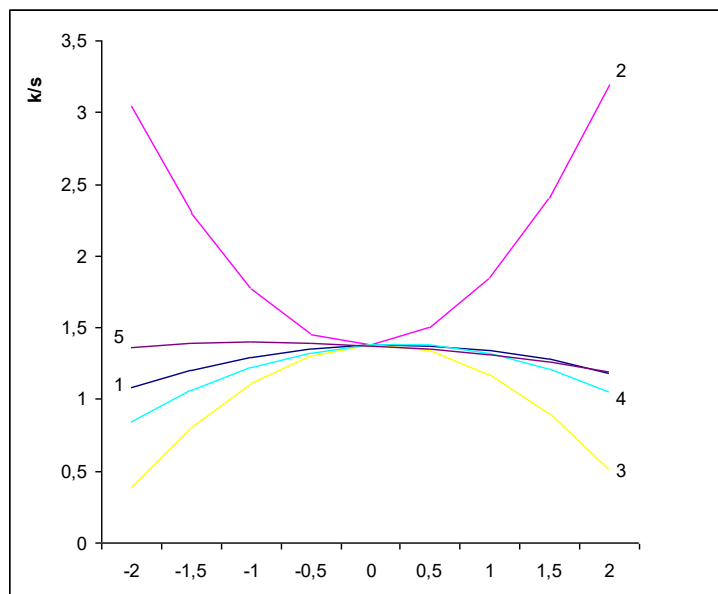


Рисунок 3.16 – Влияние исследуемых факторов на крашиваемость хлопчатобумажных тканей прямым желтым К в присутствии мочевины

1 – $C_{\text{мочевина}}$; 2 – $C_{\text{Co(II)}}$; 3 – C_{NaCl} ; 4 – $T, ^\circ\text{C}$; 5 – $\tau, \text{мин}$

Замена трилона Б на мочевины приводит к тому, что и в этом случае определяющим фактором крашиваемости является также наличие ионов Co^{2+} , действие которых описывает кривая 2, предполагающая более интенсивное повышение крашиваемости до 3,1-3,3.

Таким образом, сравнение рисунков 3.15 и 3.16 позволяет сделать выводы, что существенное влияние оказывают катионы Co^{2+} в обоих случаях двухстадийной технологии крашения, а действие комплексонов сопоставимо: под действием мочевины крашиваемость поднимается до 1,38, а под влиянием трилона Б – до 1,12.

Ситуационный анализ позволил выделить наиболее перспективные рецептуры и технологические режимы крашения в присутствии системы комплексон-металл. В представленной ниже таблице 3.4 выборочно приведены оптимизированные рецептуры, сравниваемые с эталоном, окрашенным по стандартной методике. Следует отметить, что введение в красильную ванну комплексона (мочевины/трилона Б) и катиона Co^{2+} позволяет увеличить крашиваемость в 3-5 раз по сравнению с эталоном.

Таблица 3.4 – Оптимизированные рецептуры крашения, рассчитанные на основе пятифакторного эксперимента

№ образца, рецептура ткани	k/s теоретическое	k/s экспериментальная	$\Delta k/k$, %	Устойчивость к стирке (ГОСТ 9733.4-83)
Эталон $t=80^{\circ}\text{C}$ $\tau=60$ мин. $C_{\text{красителя}}=0,5\%$ от м. в. $C_{\text{NaCl}}=10\%$ от м. в.	—	1,33	—	4/3
$t=80^{\circ}\text{C}$ $\tau=60$ мин. $C_{\text{красителя}}=0,5\%$ от м. в. $C_{\text{NaCl}}=10\%$ от м. в. $C_{\text{Трилона Б}}=1\%$ от м. в. $C_{\text{Ме}}=0,5\%$ от м. в.	1,98	3,85	189,5	4/4
$t=80^{\circ}\text{C}$ $\tau=60$ мин. $C_{\text{красителя}}=0,5\%$ от м. в. $C_{\text{NaCl}}=10\%$ от м. в. $C_{\text{Мочевины}}=1\%$ от м. в. $C_{\text{Ме}}=1\%$ от м. в.	3,20	4,72	254,9	4-5/4
$t=80^{\circ}\text{C}$ $\tau=60$ мин. $C_{\text{красителя}}=0,5\%$ от м. в. $C_{\text{NaCl}}=10\%$ от м. в. $C_{\text{Мочевины}}=1,5\%$ от м. в. $C_{\text{Ме}}=1\%$ от м. в.	3,34	3,75	182,0	4-5/4

Анализ результатов показателей устойчивости к стирке [255] показал, что введение исследуемых добавок позволяет повысить устойчивость окраски на 0,5-1 балл.

Таким образом возможно предложение разработки рациональной технологии крашения хлопчатобумажных тканей прямыми красителями в присутствии катионов Co^{2+} и комплексонов (трилон Б, мочевины).

Активные красители (термофиксационный способ)

В настоящее время синтезируют красители с новыми свойствами с целью упрочнения фиксации на волокне, снижения десорбции, а, следовательно, меньшее количество красителя попадает в окружающую среду. К таким красителям относят би- и полифункциональные активные красители, в которых увеличено содержание активных групп до двух и более. Это также позволяет решить проблему гидролиза красителя, поскольку гидролизированный краситель уже не может образовывать прочные ковалентные связи с волокном. В работе использовались

цемактивы («Цемесс», Австрия): цемактив красный БФ-С (содержит хлорвинил сульфоновую группу) и цемактив ярко-голубой Т-К (содержит винилсульфоновую группу).

Оптимизационные расчеты с применением пятифакторного эксперимента позволяют разработать рецептуру крашения хлопчатобумажной ткани активными бифункциональными красителями в присутствии комплексонов, которые можно рассматривать как многоосновные кислоты: 5-тиосновная ОЭДФ, 4-хосновные ЭДТА и трилон Б (Na-ЭДТА) (таблица 3.1).

Технология крашения активными красителями – цемактивами осуществлялась по стандартной методике термофиксационного способа, т.к. в этих условиях высока вероятность сшивки целлюлозы [261].

Для проведения пятифакторного эксперимента составлена плановая матрица нелинейной модели второго порядка, учитывающая действие варьируемых факторов:

Помимо коэффициента ГKM, для оценки результатов проведенных экспериментов проводили по параметрам, определяющим физико-механическое состояние хлопчатобумажной ткани [257], поскольку одной из проблем эксплуатации изделий из целлюлозного волокна является его неустойчивость к смятию:

1. CUP – суммарный угол раскрытия образца [282];
2. EI , $\text{мкН} \times \text{см}^2$ – жесткость образца методом консоли [290];
3. P , Н – разрывная нагрузка [258].

В соответствии с этим анализировались уравнения регрессии и полученные графики зависимости, которые показали влияние всех исследуемых факторов в различной степени, причем наличие и природа комплексона играет немаловажную роль для достижения повышения параметров крашиваемости, изменения грифа ткани. На основании проведенных пятифакторных экспериментов и рассчитанных уравнений регрессии путем ситуационного анализа выбраны рецептуры, которые могут позволить обеспечить эффективность показателя крашиваемости, малосминаемости и грифа хлопчатобумажной ткани, окрашенной цемактивами в присутствии комплексонов (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Выборочные рецептуры для оптимизации процесса крашения хлопчатобумажной ткани в присутствии комплексонов

№ рецептуры	Рецептура и технологические условия
ОЭДФ	
Цемактив красный БФ-С	
4	$T = 100^\circ\text{C}$ $\tau = 4 \text{ мин}$ $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 10 \text{ г/л}$ $C(\text{мочев.}) = 250 \text{ г/л}$ $C(\text{компл.}) = 20 \text{ г/л}$
7	$T = 100^\circ\text{C}$ $\tau = 8 \text{ мин}$

	$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 20 \text{ г/л}$ $C(\text{мочев.}) = 250 \text{ г/л}$ $C(\text{компл.}) = 5 \text{ г/л}$
Цемактив ярко-голубой Т-К	
12	$T = 140^\circ\text{C}$ $\tau = 2 \text{ мин}$ $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 30 \text{ г/л}$ $C(\text{мочев.}) = 250 \text{ г/л}$ $C(\text{компл.}) = 10 \text{ г/л}$
ЭДТА	
Цемактив красный БФ-С	
20	$T = 140^\circ\text{C}$ $\tau = 2 \text{ мин}$ $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 30 \text{ г/л}$ $C(\text{мочев.}) = 150 \text{ г/л}$ $C(\text{компл.}) = 10 \text{ г/л}$
Цемактив ярко-голубой Т-К	
31	$T = 140^\circ\text{C}$ $\tau = 2 \text{ мин}$ $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 40 \text{ г/л}$ $C(\text{мочев.}) = 50 \text{ г/л}$ $C(\text{компл.}) = 10 \text{ г/л}$
трилон Б	
Цемактив красный БФ-С	
34	$T = 160^\circ\text{C}$ $\tau = 2 \text{ мин}$ $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 50 \text{ г/л}$ $C(\text{мочев.}) = 250 \text{ г/л}$ $C(\text{компл.}) = 20 \text{ г/л}$
40	$T = 100^\circ\text{C}$ $\tau = 6 \text{ мин}$ $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 50 \text{ г/л}$ $C(\text{мочев.}) = 250 \text{ г/л}$ $C(\text{компл.}) = 20 \text{ г/л}$
Цемактив ярко-голубой Т-К	
50	$T = 140^\circ\text{C}$ $\tau = 2 \text{ мин}$ $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 30 \text{ г/л}$ $C(\text{мочев.}) = 150 \text{ г/л}$ $C(\text{компл.}) = 10 \text{ г/л}$

По результатам образцов, окрашенных по рецептурам 1-50, сравнивались расчетные и теоретические данные по окрашиваемости, устойчивости к смятию и грифу (таблица 3.6). Сопоставление исследуемых показателей позволило выделить те результаты, которые эффективны для достижения максимальных параметров.

Таблица 3.6 – Анализ полученных показателей образцов хлопчатобумажной ткани, окрашенных по оптимизированным рецептурам

№ рецеп- туры	K/S		CUP		EI, мкН·см²		Устойчи- вость к стиркам (согласно ГОСТ 9733.4-83)	Разрыв-ная нагрузка, Н (соглас- но ГОСТ 29104.4- 91)*
	оп.	теор.	оп.	теор.	оп.	теор.		
Цемактив красный БФ-С + ОЭДФ								
4	5,62	3,50	119	130	817,02	1574	5/5/5	425
7	4,54		125		949,32		5/5/5	430
Цемактив ярко-голубой Т-К + ОЭДФ								
12	2,66	1,46	124	135	484,64	515,81	5/5/5	320
Цемактив красный БФ-С + ЭДТА								
20	2,44	3,78	122	135	329,25	2030	4/5/5	530
Цемактив ярко-голубой Т-К + ЭДТА								
31	2,22	2,67	120	132	1371,25	2142,8	5/5/5	330
Цемактив красный БФ-С +Трилон Б								
34	4,57	2,07	120	120	817,02	1827,9	4/5/5	420
40	2,88		119		1229,86		5/5/5	350
Цемактив ярко-голубой Т-К + Трилон Б								
50	1,67	1,70	122	136	546,94	1556,4	5/5/5	325

*Согласно ГОСТ 21790-2005 [6] и 29298-2005 [251] разрывная нагрузка хлопчатобумажной бязи составляет 294-490 Н

Таким образом, полученный массив данных позволил объективно оценить влияние используемых комплексонов на ряд исследуемых показателей:

1. по окрашиваемости ОЭДФ обеспечивает бóльшую интенсивность окраски хлопчатобумажной бязи цемактивами;
2. применение всех комплексонов обеспечивает устойчивость к смятию в пределах угла 119-125° раскрытия складки после съема нагрузки;
3. в большинстве случаев, несмотря на прогноз приобретения высокой жесткости, получается достаточно мягкий гриф с жесткостью ткани в пределах 330-900 мкН·см², более жесткий гриф также обеспечивает малосминаемость в указанных пределах, как показано на примере трилона Б по сравнению с другими комплексонами. Повышенная жесткость (№31 и 40) обеспечивается более высоким содержанием комплексона (10-20 г/л) и мочевины;
4. оптимизированные рецептуры с участием комплексонов обеспечивают высокую устойчивость окраски хлопка цемактивами;
5. возможная модификация хлопковой целлюлозы позволяет сохранить прочность хлопкового волокна в пределах разрывной нагрузки 325-350 Н, что не нарушает требования ГОСТ 21790-2005 [6] и 29298-2005 [251].

Таким образом, использование комплексонов эффективно для варьирования различных параметров: крашиваемости, малосминаемости, грифа, прочности окраски и волокна. Очевидно, это связано с особенностью полиосновных соединений образовывать с гидроксильными группами целлюлозы эфирные «мостики», усложняя тем самым линейную структуру до трехмерной. Такое предположение подтверждает наличие мягкого, эластичного и наполненного грифа, обеспечивающего упругую стойкость текстильного материала из природной целлюлозы к сминающей нагрузке.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ПРОЦЕССАХ КРАШЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН ПРЯМЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

4.1 Разработка технологии крашения хлопчатобумажной ткани в присутствии поликарбонových кислот с использованием фосфорсодержащих катализаторов

Как показали исследования в области применения систем поликарбонová кислота – катион металла, в большинстве случаев возрастает окрашиваемость, прочность окраски и волокна и, самое главное, данная система позволяет обеспечить устойчивость к смятию с одновременным изменением грифа.

Такой подход в изменении технологии малосминаемой отделки позволяет решить ряд проблем, связанных в первую очередь с традиционной отделкой N-метилольными препаратами, выделяющую канцерогенный формальдегид. Кремнийорганические соединения также широко применяются, но они обладают высокой стоимостью, мало производятся в нашей стране и возможен ограниченный срок хранения, поскольку такие эмульсии могут коагулировать или самосшиваться. Смесовые ассортименты, когда в пряжу добавляют полиэфирную составляющую или другое химическое волокно, не требуют дополнительной малосминаемой отделки, однако теряют уникальные гигиенические свойства природных волокон.

Многоосновные кислоты, например, из ряда пищевых (лимонная, яблочная, щавелевая и др.), дешевы, доступны, обладают повышенной бактерицидностью, не содержат формальдегид, и это делает их привлекательными для использования в малосминаемой отделке целлюлозосодержащих волокон. Исследования показали эффективность этерификации целлюлозы поликарбонowymi кислотами (ПК), но в ряде случаев при отделке отбеленного ассортимента возможно пожелтение ткани, которое можно избежать при совмещении с процессом крашения.

Однако, в дальнейшем, принято решение отказаться от использования катионов металлов, т.к. комплексная система становится перегруженной, экономически необоснованной, особенно при участии катализаторов этерификации целлюлозы.

Крашение хлопчатобумажной бязи арт 262 проводилось прямым алым и прямым зеленым светопрочным (таблица 2.1). В качестве этерифицирующих агентов взяты трехосновная лимонная (ЛК) и двухосновная щавелевая (ЩК) кислоты (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Используемые поликарбонové кислоты

№	Наименование	Химическая формула	Молярная масса, г/моль	Степень чистоты
1	Щавелевая кислота	HOOC — COOH	90,4	х. ч.

2	Лимонная кислота	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	192,1	х. ч.

Крашение осуществлялось в присутствии катализаторов этерификации целлюлозы, среди которых происходит в присутствии различных агентов, среди которых самое широкое распространение получили фосфорсодержащие соли: Na_3PO_4 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, кроме того, взята борная кислота. Также рассматривали в качестве катализаторов металлосодержащие соли, традиционно используемые в процессе сшивки метилловых препаратов: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$.

Введение катализаторов в красильную ванну прямого алого, содержащую ЩК по периодическому способу позволяет увеличить окрашиваемость, в среднем, до 5-20% (рисунок 4.1). Следует отметить, что наличие фосфорсодержащих соединений (рисунок 4.1а) более эффективно для повышения интенсивности окраски примерно в 2 раза по сравнению с действием металлосодержащих катализаторов (рисунок 4.1б).

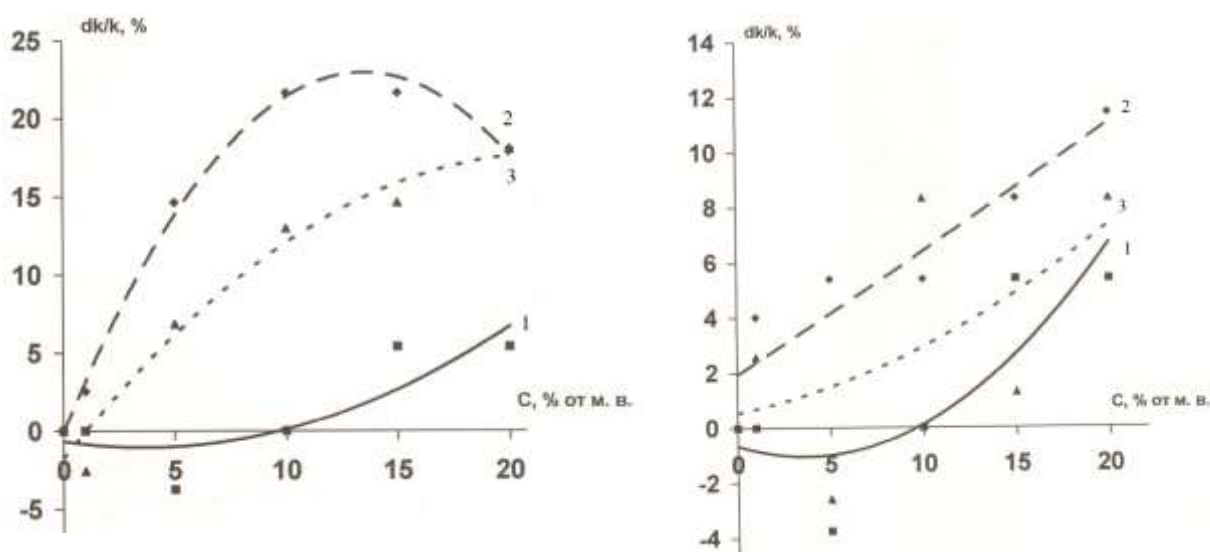


Рисунок 4.1 – Влияние природы катализаторов на окрашиваемость хлопчатобумажной ткани прямым алым в присутствии щавелевой кислоты

а) фосфорсодержащие катализаторы

1 – без катализатора

2 – NaH_2PO_4

3 – $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$

б) металлосодержащие катализаторы

1 – без катализатора

2 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

3 – MgCl_2

Наличие тех же катализаторов, но в присутствии ЛК в красильной ванне прямого алого позволила поднять окрашиваемость до 5-27%, и эффективнее действуют фосфорсодержащие катализаторы, причем повышают окрашиваемость почти в 3 раза по сравнению с солями алюминия и магния.

При крашении прямым зеленым светопрочным введение ЩК (рисунок 4.2) повышает окрашиваемость до 5-15% в присутствии Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 и $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$, а введение металлосодержащих катализаторов снижает окрашиваемость до -12...-30%.

Замена на ЛК позволило лишь в случае фосфорсодержащих катализаторов повысить показатель окрашиваемости хлопчатобумажной ткани прямым зеленым светопрочным до 3-28%.

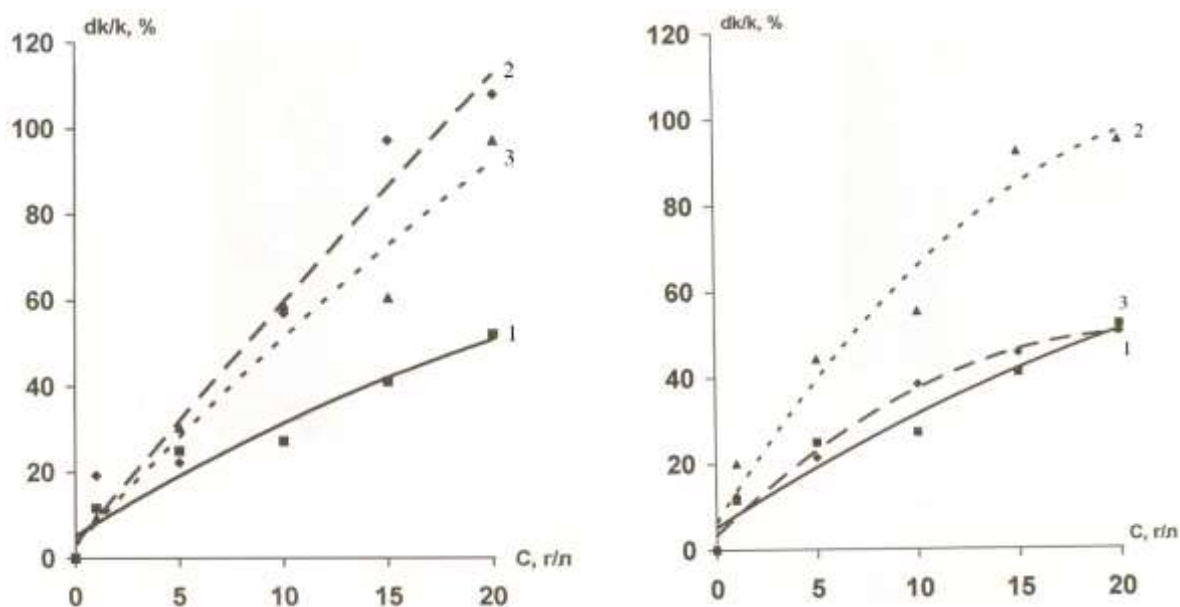


Рисунок 4.2 – Влияние природы катализаторов на окрашиваемость хлопчатобумажной ткани прямым зеленым в присутствии щавелевой кислоты

а) фосфорсодержащие катализаторы

б) металлосодержащие катализаторы

1 – без катализатора

1 – без катализатора

2 – NaH_2PO_4

2 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

3 – $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$

3 – MgCl_2

Представляется перспективным разработка одностадийной технологии, поскольку это позволит также снизить расходы на энергию и водопотребление. Все перечисленные эксперименты проводились по методике периодического способа крашения. Если задаться целью совместить процессы крашения и малосминаемой отделки в современных условиях технического оснащения отделочного производства, то перспективнее разрабатывать непрерывный термофиксационный способ, который может осуществляться на соответствующем оборудовании непрерывного действия. Кроме того, необходимо учитывать, что ассортимент текстильных материалов, выпускаемый с показателем устойчивости к смятию, практически всегда осуществляется по непрерывным технологиям. Таким образом, на имеющемся оборудовании будет целесообразнее и эргономичнее провести модернизацию метода бесформальдегидной малосминаемой отделки, совмещенной с крашением.

Одновременно с вышеизложенным, необходимость термофиксационного способа заключается в том, что согласно литературным источникам реакция этерифицирования гидроксильных групп целлюлозы проходит при температурах выше 100°C. Превышение этого температурного порога возможно лишь в двух случаях – обработка в среде горячего воздуха или крашение в условиях высокого давления в специальных автоклавах. С позиции оборудования, имеющегося на предприятиях первый способ предпочтительнее, кроме того, в автоклавах красят в основном пряжу и нити, которые малосминаемой отделке подвергать нет нужды.

Поэтому предложена следующая схема крашения в присутствии поликарбоновых кислот: плюсование технологическим раствором → отжим → термообработка (130°C, 5 мин) → промывка и сушка. Следует отметить, что такая схема термофиксационного способа предложена и для прямых красителей, что является нетрадиционным подходом.

Анализ зависимостей крашиваемости в условиях непрерывного термофиксационного способа показывает преимущество перед периодическим. Интенсивность окраски в случае прямого алого возрастает до 50-110% при наличии ЩК (рисунок 4.2) и до 40-85% при наличии ЛК. Можно отметить, что присутствие фосфорсодержащих катализаторов также способствует более высокому росту крашиваемости.

4.2 Выбор катализаторов красильной ванны при крашении в присутствии поликарбоновых кислот

Далее проводилось исследование возможности использования в качестве катализаторов неорганические соли (с кислой реакцией), в том числе и традиционно используемые в малосминаемой формальдегидсодержащей отделке, и, т.к. фосфорсодержащие соединения являются небезопасными для окружающей среды, выбор предполагаемых катализаторов рассматривался среди следующих реагентов: NaH_2PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$, pH которых колеблется в районе 3,5-4,8.

В качестве ПК использовали двухосновную щавелевую (ЩК), двухосновную с одной ОН-группой яблочную (ЯК) и трехосновную с одной ОН-группой лимонную (ЛК) (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Используемые поликарбоновые кислоты

№	Наименование	Химическая формула	Молярная масса, г/моль	Степень чистоты
1	Щавелевая кислота	$\text{HOOC} - \text{COOH}$	90,4	х. ч.
2	Яблочная кислота	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HOOC} - \text{CH} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$	134,1	х. ч.

3	Лимонная кислота	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HOOC} - \text{C} - \text{C} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ \text{COOH} \end{array} $	192,1	х. ч.

Т.к. крашение проводилось по термофиксационному способу, то в красильную ванну добавлялись мочевины, плавящаяся при высоких температурах и обеспечивающая жидкую среду крашения. Кроме того, гидротропные свойства мочевины позволяют изменить структуру воды и структуру волокна, благодаря чему активные центры сорбции макромолекул целлюлозы становятся более доступными для молекул красителей и других реагентов.

Предложено повысить температуру крашения, и технологический режим крашения заключался в следующем: пропитка в красильном растворе, содержащем краситель, поликарбонатная кислота: катализатор в соотношении 1:1 и мочевины; далее после сильного отжима (90 – 80%) без промежуточной сушки проводили термофиксацию в течение 3 минут при 180°C.

Практически во всех используемых случаях независимо от природы прямого красителя (прямой алый и прямой зеленый светостойкий (таблица 2.1.)) и добавок прослеживается рост окрашиваемости хлопчатобумажной бязи арт. 262 с максимумом, соответствующим 15-20 г/л содержания добавок в красильной ванне.

Следует отметить, что добавки $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$ успешно применялись только в присутствии ЩК, т.к. в остальных случаях происходило явление коагуляции и агрегации красителя, что отрицательно сказывалось на проводимом процессе.

Исходя из цели получения окраски с высокими колористическими показателями, то предложено использовать в качестве катализатора сернокислую соль аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (таблица 4.3), обеспечивающую стабильное повышение окрашиваемости хлопка прямыми красителями.

Таблица 4.3 – Максимальные значения окрашиваемости (dk/k , %), полученные при участии поликарбонатных кислот с различными катализаторами

Добавки, 15 г/л	ЩК	ЯК	ЛК
Прямой алый			
NaH_2PO_4	48	39	45
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	71	58	58
$\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	53	52	56
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$	63	—*	—*
Прямой зеленый светостойкий			
NaH_2PO_4	150	280	350
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	200	372	357
$\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	112	165	148
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$	138	—*	—*

* - по причине выпадения осадка соль алюминия не добавляли в ванны, содержащие ЯК и ЛК.

Далее проводилась сравнительная оценка влияния системы ПК-катализатор на показатели малосминаемости хлопчатобумажной бязи. Методика измерения *ОСУР* представлена выше, в гл. 3.2.

Также, как и в случае оценки окрашиваемости, выделена область содержания добавок 15 г/л, обеспечивающая максимально возможное достижение стойкости к смятию при крашении прямым алым наблюдается увеличение устойчивости к смятию, но в случае прямого зеленого светопрочного происходит снижение исследуемого параметра относительно эталонного образца (таблица 4.4). Такое расхождение между красителями можно объяснить их строением и физико-химическими свойствами по отношению к системе ПК-катализатор. Наибольшим преимуществом для достижения устойчивости к смятию можно получить в присутствии NaH_2PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, и $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 4.4 – Показания малосминаемости (*ОСУР*, %), полученные при участии поликарбоновых кислот с различными катализаторами

Добавки, 15 г/л	ЩК	ЯК	ЛК
Прямой алый			
NaH_2PO_4	18	14	22
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	13	28	23
$\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	7	23	24
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$	17	_*	_*
Прямой зеленый светопрочный			
NaH_2PO_4	9	0	-12
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	12	-6	-7
$\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	12	12	-11
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$	7	_*	_*

* - по причине выпадения осадка соль алюминия не добавляли в ванны, содержащие ЯК и ЛК.

По изменению показания малосминаемости можно также предположить немаловажность природы красителя при выборе поликарбоновых кислот и катализатора.

Показатели устойчивости к смятию часто связаны с грифом (жесткостью) ткани, поэтому целесообразно исследовать жесткость окрашенных образцов объективным методом консоли (см. гл. 3.3).

Замечено, что при крашении прямым алым наряду с увеличением угла раскрытия складки наблюдается некоторая обратная зависимость с показателями жесткости ткани, т.е. в области малых концентраций (1-5 г/л) происходит увеличение малосминаемого эффекта, а жесткость ниже, чем в случае введения большего количества добавок.

В целом, обнаружена связь показателя жесткости и природы красителя: достаточно эффективно повышается жесткость ткани, окрашенной прямым алым, и менее – прямым зеленым светопрочным, причем при крашении прямым зеленым светопрочным происходит снижение

угла раскрытия складки с одновременным увеличением значения жесткости и окрашиваемости.

Выявлено, что наибольшую жесткость обеспечивают NaH_2PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, и $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (таблица 4.5), при этом необходимо помнить, что завышенная жесткость ткани, как правило, влечет за собой

Таблица 4.5 – Показания жесткости (EI , %), полученные при участии поликарбоновых кислот с различными катализаторами

Добавки, 15 г/л	ЩК	ЯК	ЛК
Прямой алый (5300 – эталон)			
NaH_2PO_4	11	31	19
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	13	15	15
$\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	11	13	25
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$	23	_*	_*
Прямой зеленый светопрочный (6400 – эталон)			
NaH_2PO_4	18	13	4
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-4	14	15
$\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	-2	15	7
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$	11	_*	_*

* - по причине выпадения осадка соль алюминия не добавляли в ванны, содержащие ЯК и ЛК.

В целом, наиболее оптимального технологического эффекта можно достичь при введении любой ПК, при этом важен выбор катализатора, который обеспечивает, помимо возрастания окрашиваемости, и другие технологические показатели: увеличение устойчивости образцов к смыванию с минимальным возрастанием жесткости. Из приведенных катализаторов в данном эксперименте наиболее эффективным можно считать, в первую очередь, соль аммония.

Испытание к стиркам полученной окраски прямых красителей в присутствии системы поликарбоновая кислота – катализатор этерификации (согласно ГОСТ 9733.4-83) показало, при крашении прямым алым устойчивость образцов к стиркам увеличивается на 1-2 балла, особенно это касается изменения первичной окраски. Упрочняющее действие оказывают следующие системы: ЩК – однозамещенный фосфорнокислый натрий / сернокислый аммоний / сернокислый алюминий, ЯК – однозамещенный фосфорнокислый натрий, ЛК – однозамещенный фосфорнокислый натрий.

При крашении прямым зеленым светопрочным устойчивость образцов к стиркам увеличивается на 0,5 – 1 балл при введении систем ЩК – сернокислый аммоний / сернокислый аммоний, ЯК – однозамещенный фосфорнокислый натрий и ЛК – сернокислый аммоний / хлорид магния.

Таким образом, можно отметить следующее:

1. Введение ПК различного строения в процессы крашения прямыми красителями хлопчатобумажной ткани оказывает положительное влияние на ряд показателей: крашиваемость, малосминаемость, жесткость и устойчивость к мокрым обработкам.
2. Определенную роль выполняют катализаторы, которые, обуславливая этерификацию целлюлозы поликарбоновыми кислотами, влияют на вышеперечисленные показатели. Таким образом, варьирование катализаторов позволяет достичь оптимальных результатов. Например, в качестве наиболее эффективного катализатора в данной работе предлагается использование сернокислой соли аммония.

4.3 Математическое обоснование взаимосвязи между малосминаемостью и грифом ткани из целлюлозного волокна в процессе крашения водорастворимыми красителями в присутствии поликарбоновых кислот

С технологической точки зрения необходима гарантия использования совмещенной технологии крашения водорастворимыми красителями и малосминаемой отделки с использованием поликарбоновых кислот с целью обеспечения необходимых показателей грифа, устойчивости к смятию для требуемого ассортимента.

Для решения поставленной задачи предложено использовать методику оптимизации технологии с применением планирования пятифакторного эксперимента [289]. В процессах отделки, в частности крашения, присутствуют множество факторов, изменение каждого из которых может привести к изменению результата в ту или иную сторону.

В качестве модели предложено в крашении хлопчатобумажной бязи арт. 262 использовать прямые красители, обладающих существенным недостатком – неустойчивостью к мокрым обработкам и требующих дополнительного закрепления окраски, как правило, препаратами на основе формальдегидосодержащих предконденсатов термореактивных смол. Таким образом, рассматривались произвольно взятые красители: прямой алый и прямой синий светопрочный (см. таблица 2.1 и 2.11) с целью универсализации рецептуры для прямых красителей.

В качестве ПК также произвольно взяты трёхосновная лимонная (ЛК) и двухосновная щавелевая (ЩК) (см. таблицу 4.2). Для образования поперечной эфирной связи предложен катализатор NaH_2PO_4 , традиционно применяемый в «сшивке» ПК. Поскольку для обеспечения «сшивки» макромолекул целлюлозы необходимы достаточно высокие температуры не ниже 100°C , и наиболее удобной технологией является применение термофиксационного способа, для чего в рецептуру обычно вводят мочевины, выполняющую роль жидкой среды при высоких температурах.

В качестве пяти факторов взяты ключевые моменты процессы крашения:

- продолжительность обработки τ , мин (от 2 до 10 мин с шагом 2 мин);
- температура обработки $T^{\circ}\text{C}$ (от 120 до 200 $^{\circ}\text{C}$ с шагом 20 $^{\circ}\text{C}$);
- содержание в красильной пропиточной ванне ПК $C_{\text{ПК}}$, г/л (от 0 до 10 г/л с шагом 2,5 г/л);
- содержание катализатора $C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}$, г/л (от 0 до 7,5 г/л с шагом 2,5 г/л).
- содержание мочевины $C_{\text{мочевина}}$, г/л (от 0 до 7,5 г/л с шагом 2,5 г/л);

В качестве параметров оптимизации взят ряд показателей:

5. K/S – коэффициент ГKM, позволяющий оценить окрашиваемость образца;
6. CUP – суммарный угол раскрытия образца [282];
7. EI , $\text{мкН}\times\text{см}^2$ – жесткость образца методом консоли [290];

Для построения математической модели исследуемого процесса был применен метод регрессивного анализа экспериментальных данных, который основан на вычислении коэффициентов регрессии. Полученные уравнения позволяют провести графический анализ влияния исследуемых факторов на интенсивность окраски, CUP и жесткость хлопчатобумажной ткани в процессе крашения прямыми красителями.

Влияние ПК на показатель окрашиваемости прямыми красителями показано на рисунках 4.3-4.4.

В случае применения ЦК (рисунок 4.3) видно, что способствует увеличению окрашиваемости минимальное и максимальное содержания катализатора (кривая 2), а также наименьшее время обработки (кривая 5).

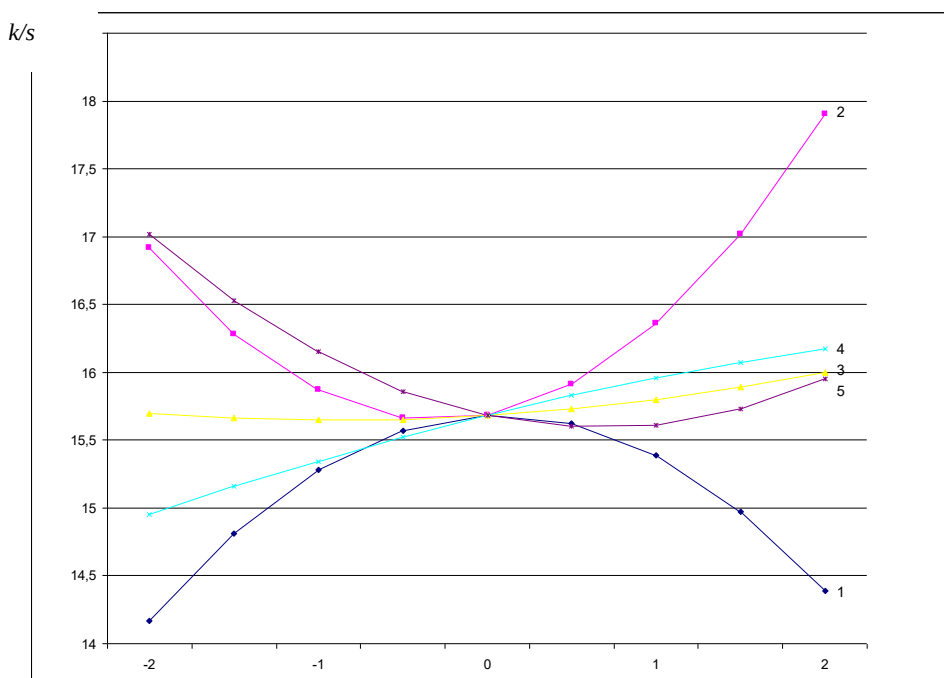


Рисунок 4.3 – Влияние щавелевой кислоты на окрашиваемость хлопчатобумажной ткани прямыми алыми

1 – содержание ЩК; 2 – содержание NaH_2PO_4 ; 3 – содержание мочевины; 4 – температура процесса крашения; 5 – продолжительность процесса крашения

При использовании ЛК (рисунок 4.4) видно, что наиболее существенное влияние оказывает мочевина, положительный эффект достигается при небольшом её содержании в красильной ванне (кривая 3).

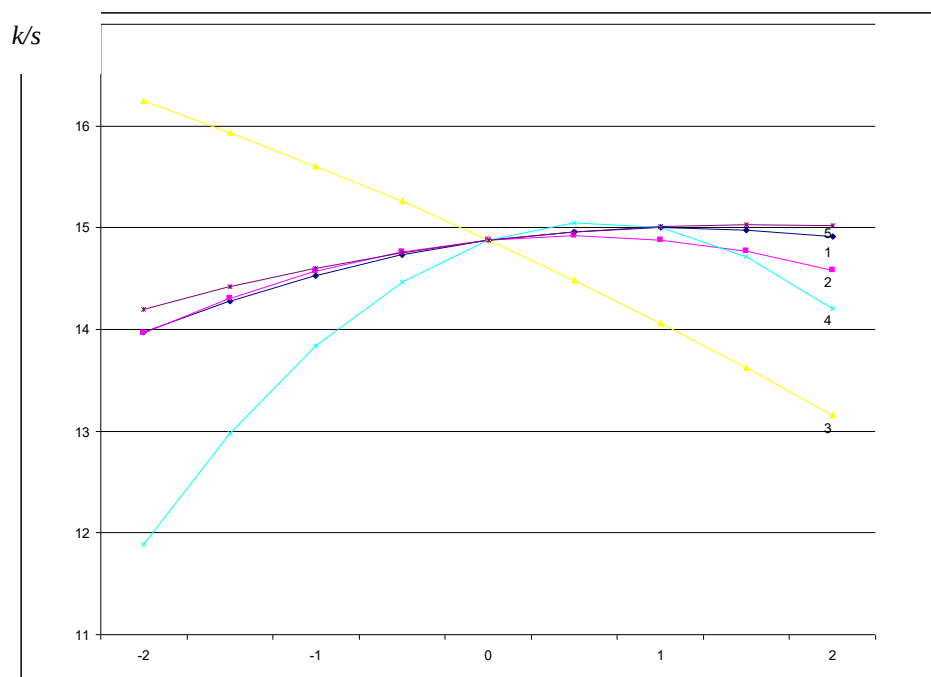


Рисунок 4.4 Влияние лимонной кислоты на крашиваемость хлопчатобумажной ткани прямым алым

1 – содержание ЛК; 2 – содержание NaH_2PO_4 ; 3 – содержание мочевины; 4 – температура процесса крашения; 5 – продолжительность процесса крашения

При крашении прямым синим светопрочным в присутствии ЩК практически все факторы в точке «О» оказывают максимальное влияние, кроме времени обработки, которое должно быть максимальным – 10 мин.

Введение ЛК в красильную ванну прямого синего светопрочного приводит к следующему: наблюдается минимум в звездной точке «0» при использовании ЛК, наибольшую интенсивность окраски (13,5-15) возможно получить при наименьшем содержании мочевины и NaH_2PO_4 , а также, при максимальной продолжительности обработки.

Моделирование ситуации в крашении прямыми красителями в присутствии ПК в отношении устойчивости к смыву представлено на рисунках 4.5-4.6.

При крашении прямым алым в присутствии ЩК повышению к смыву соответствует максимальное содержание мочевины и продолжительность процесса (рисунок 4.5, кривая 3 и 5).

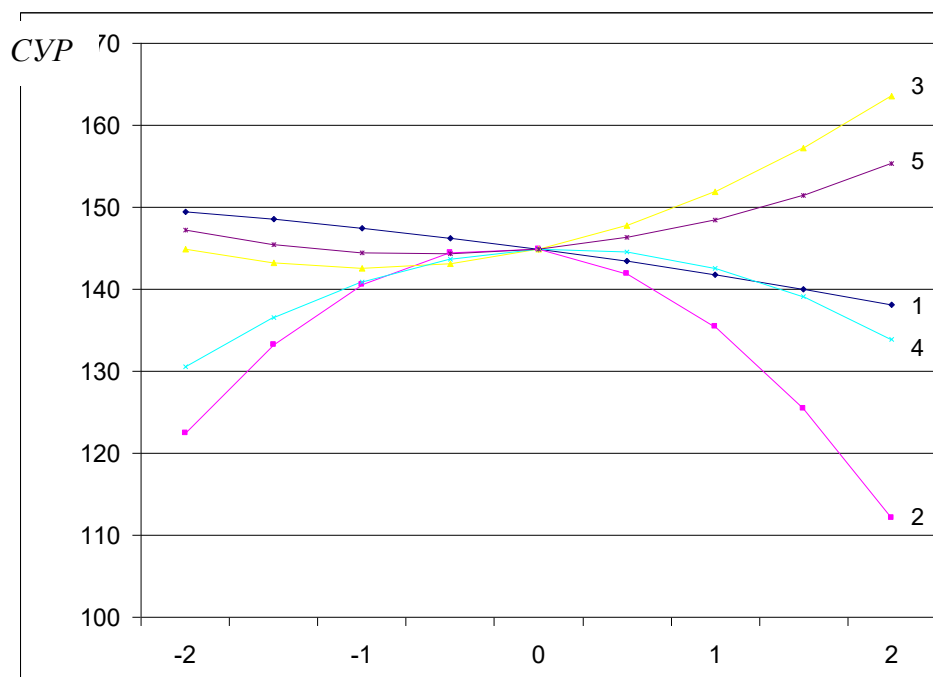


Рисунок 4.5 – Влияние щавелевой кислоты на суммарный угол раскрытия хлопчатобумажной ткани прямым алым

1 – содержание ЩК; 2 – содержание NaH_2PO_4 ; 3 – содержание мочевины; 4 – температура процесса крашения; 5 – продолжительность процесса крашения

Наличие ЛК эффективно для малосминаемости при условии средних показателей содержания самой кислоты, мочевины и времени термообработки (рисунок 4.6, кривые 1, 3 и 5) при минимальном содержании катализатора NaH_2PO_4 (кривая 2) и максимальной температуре обработки (кривая 4).

В процессе крашения прямым синим светопрочным при добавлении ЩК наиболее эффективно работают все факторы в звездной точке «О» – показатель CUP достигает 165-167%. Аналогичная ситуация просматривается при введении ЛК в ванну прямого синего для получения эффекта малосминаемости» – показатель CUP достигает 160%.

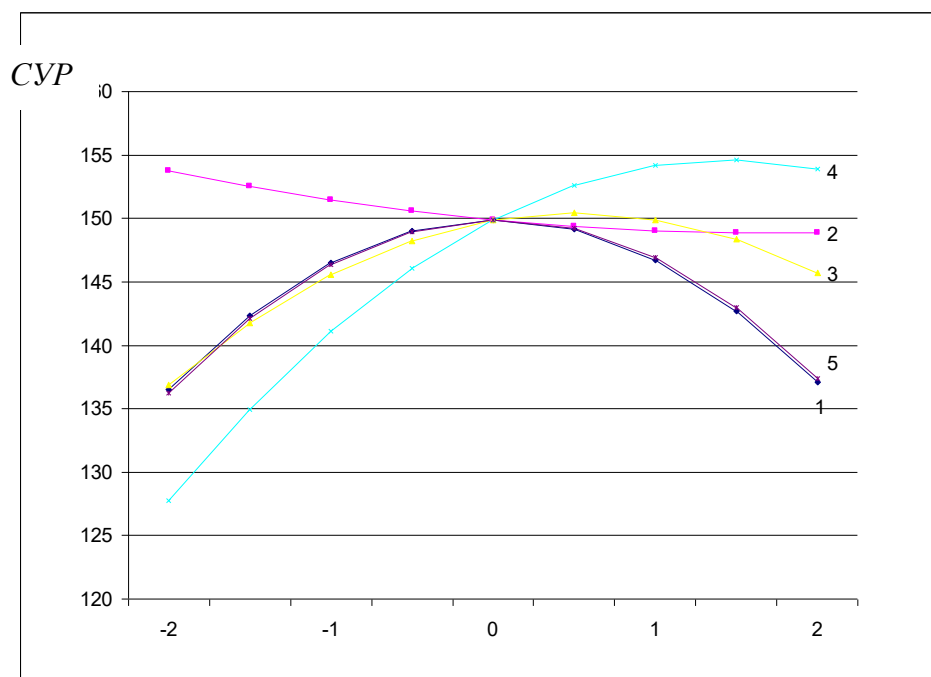


Рисунок 4.6 – Влияние лимонной кислоты на суммарный угол раскрытия хлопчатобумажной ткани прямым алым

1 – содержание ЛК; 2 – содержание NaH_2PO_4 ; 3 – содержание мочевины; 4 – температура процесса крашения; 5 – продолжительность процесса крашения

Повышение устойчивости к смятию сопровождается изменением грифа – ткань становится, как правило, жесткой. Однако рассмотрены и варианты, сопровождающиеся мягким грифом, поскольку в таком случае можно предполагать эластичность и упругость текстильного материала, более быстрого восстановления исходной формы и возможность более приятных тактильных свойств для потребителя.

На рисунках 4.7-4.8 показаны результаты моделирования ситуации крашения прямыми красителями относительно степени жесткости EI ($\text{мкН} \times \text{см}^2$).

При крашении прямым алым в присутствии ЩК (рисунок 4.7) наибольшей жесткости текстильного материала можно достичь при максимальном и минимальном содержании $S_{\text{ЩК}}$, $S_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}$, $S_{\text{мочевины}}$, а также температуры.

При введении ЛК жесткость может возрасти при участии двух факторов: минимальное содержание мочевины и при наибольшей/наименьшей продолжительности обработки (рисунок 4.8).

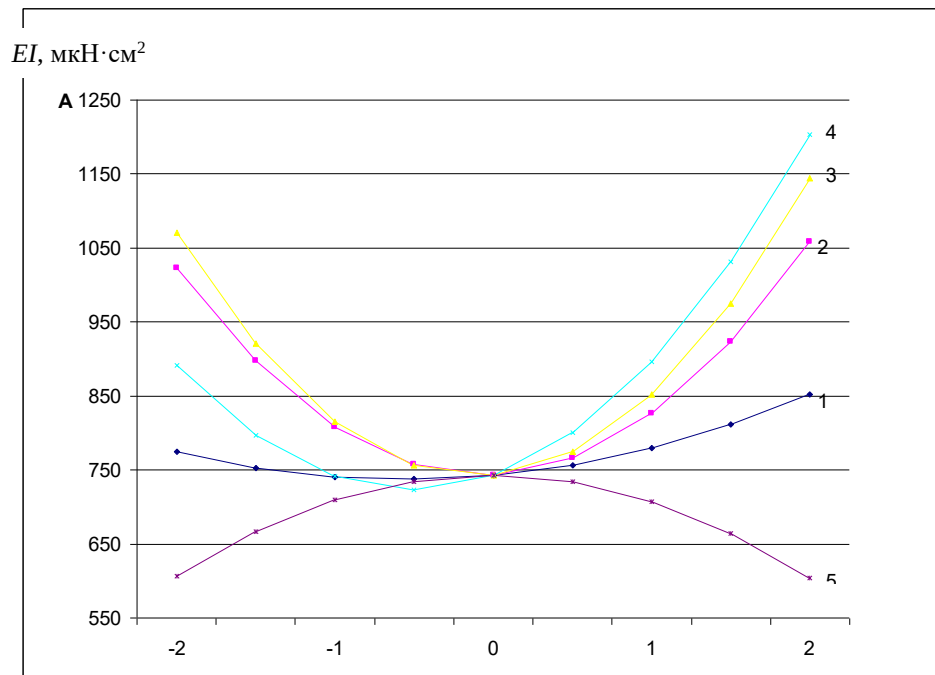


Рисунок 4.7 – Влияние щавелевой кислоты на показатель жесткости хлопчатобумажной ткани
прямым алым

1 – содержание ЩК; 2 – содержание NaH_2PO_4 ; 3 – содержание мочевины; 4 – температура процесса крашения; 5 – продолжительность процесса крашения

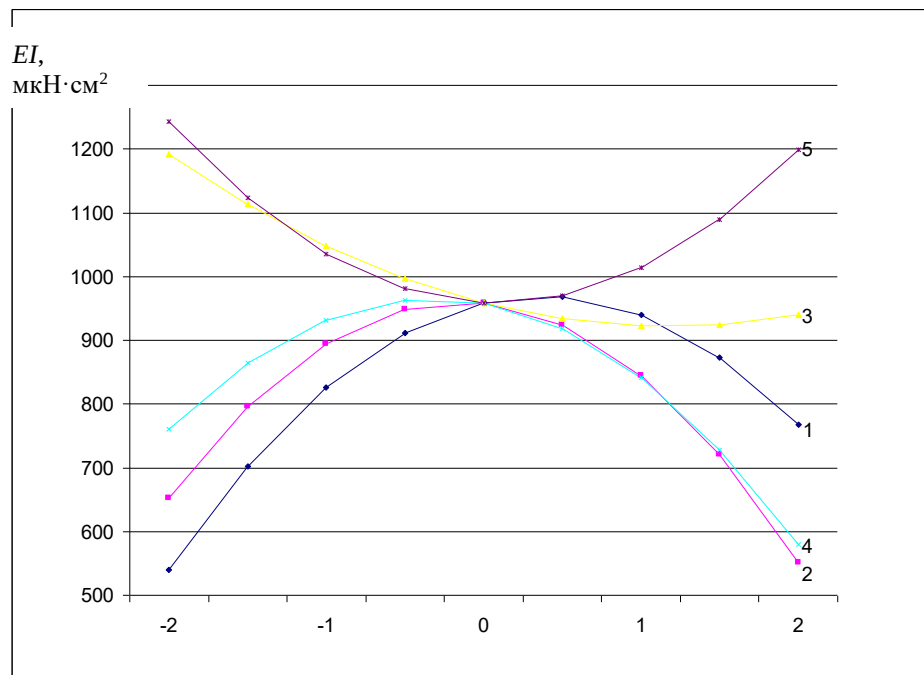


Рисунок 4.8 Влияние лимонной кислоты на показатель жесткости хлопчатобумажной ткани
прямым алым

1 – содержание ЛК; 2 – содержание NaH_2PO_4 ; 3 – содержание мочевины; 4 – температура процесса крашения; 5 – продолжительность процесса крашения

Изменение грифа хлопчатобумажной ткани, окрашенной прямым синим светопрочным при наличии ЩК происходит следующие образом: максимальная жесткость ($1250 \text{ мкН} \cdot \text{см}^2$) до-

стигается в звездной точке «О» в случае $C_{\text{ЦК}}$ и времени термообработки, в звездных точках «-2» и «2» – $C_{\text{мочевина}}$; при возрастании $C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}$. Изменение температуры не оказывает существенного влияния. В присутствии ЛК наблюдается экстремум в виде минимального значения ($630 \text{ мкН}\cdot\text{см}^2$) в случае измерения показателей $C_{\text{ЛК}}$, $C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}$, температуры в звездной точке «О». В звездных точках «-2» и «2» можно достичь повышения показателя жесткости в пределах $830\text{-}1095 \text{ мкН}\cdot\text{см}^2$ при наличии факторов $C_{\text{ЛК}}$, $C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}$, температуры крашения. Повышение $C_{\text{мочевина}}$ пропорционально подъему показателю жесткости, а с ростом времени термообработки гриф ткани становится мягче.

В целях оптимизации процесса крашения хлопчатобумажных тканей прямыми красителями в присутствии ПК разрабатывались технологические режимы на основании пятифакторного эксперимента и сравнивались расчетные данные с реальными, экспериментальными (таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Варианты оптимизированных рецептов крашения

№	Рецептура крашения			$k/s_{\text{теор}}$	$k/s_{\text{эксп}}$	
Прямой алый						
5	ЛК Катализатор Мочевина Температура Время		5г/л 10г/л 10г/л 200°C 2 мин	17,91	19,01	
6	ЩК Катализатор Мочевина Температура Время		5г/л 10г/л 10г/л 180°C 2 мин		19,42	
№	Рецептура крашения			$CUP_{\text{теор}}$	$CUP_{\text{эксп}}$	$k/s_{\text{эксп}}$
7	ЛК Катализатор Мочевина Температура Время		5г/л 0г/л 5г/л 180°C 6 мин	154,17	147	16,01
8	ЛК Катализатор Мочевина Температура Время		5г/л 0г/л 7,5г/л 200°C 6 мин		165	16,92
№	Рецептура крашения		$EI_{\text{теор}}, \text{мкН}\times\text{см}^2$	$EI_{\text{эксп}}, \text{мкН}\times\text{см}^2$	$k/s_{\text{эксп}}$	$CUP_{\text{эксп}}$
13	ЛК Катализатор Мочевина Температура Время	2,5г/л 5г/л 5г/л 160°C 4 мин	540,38	694,47	18,61	174
15	ЛК Катализатор	10г/л 10г/л	1243,74	1261,75	18,24	179

	Мочевина Температура Время	10г/л 200°C 2 мин				
Прямой синий светопрочный						
№	Рецептура крашения		$k/s_{\text{теор}}$		$k/s_{\text{эксп}}$	
16	ЛК Катализатор Мочевина Температура Время	5г/л 5г/л 5г/л 160°C 10 мин	14,84		15,08	
№	Рецептура крашения		$CUP_{\text{теор}}$	$CUP_{\text{эксп}}$	$k/s_{\text{эксп}}$	
17	ЛК Катализатор Мочевина Температура Время	5г/л 5г/л 5г/л 160°C 6 мин	160,45	176	16,73	
№	Рецептура крашения		$EI_{\text{теор}}, \text{мкН} \times \text{см}^2$	$EI_{\text{эксп}}, \text{мкН} \times \text{см}^2$	$k/s_{\text{эксп}}$	$CUP_{\text{эксп}}$
19	ЛК Катализатор Мочевина Температура Время	5г/л 5г/л 2,5г/л 160°C 10 мин	537,32	495,52	10,38	172
21	ЛК Катализатор Мочевина Температура Время	5г/л 10г/л 0г/л 120°C 6 мин	1062,94	1165,56	7,95	164

Из таблицы видно, что наиболее результативным реагентом является ЛК, и можно достичь максимальной крашиваемости с достаточно высоким эффектом малосминаемости (не менее 155°). Что касается показателя жесткости, то можно добиться варьирования грифа с сохранением устойчивости к смятию, однако в большинстве случаев наблюдается мягкий гриф, что подтверждает выдвинутое предположение о поперечной «сшивке» макромолекул целлюлозы эфирными «мостиками», которая дает упруго-эластичную систему, способную восстанавливать форму после снятия нагрузки. Сравнение с действием комплексонов (п. 3.4) показывает преимущество классических многоосновных кислот, поскольку почти в 1,5 раза возрастает малосминаемость хлопчатобумажной ткани, и это может указывать на большее число образующихся поперечных «сшивающих» связей в структуре целлюлозы.

Для оценки степени устойчивости полученных окрасок к условиям эксплуатации, в частности к стиркам согласно ГОСТ 9733.4-83, проведены соответствующие испытания, результаты которых показали повышение устойчивости окраски на 0,5-1,5 балла. Предполагается, что ПК помимо этерификации целлюлозы, вступают с красителем в физико-химическое взаимодействие, образуя объемный 3D-комплекс. Таким образом, очевидно действие стехиомет-

рического фактора – уменьшается объем внутреннего пространства, которое удерживает увеличившийся в размерах краситель.

4.4. Влияние предельных поликарбоновых кислот на технические характеристики хлопчатобумажной ткани в процессе крашения прямыми красителями

Известно, что ПК могут взаимодействовать с ОН-группами целлюлозы с образованием эфирных связей, что приводит к созданию структуры, приближенной к трёхмерной пространственной и тем самым обеспечивающей упругость и стойкость к смятию текстильных материалов. Поэтому поставлена цель расширить спектр исследуемых ПК, в качестве которых представлялось интересным использовать дешёвые, доступные и относительно экологически безопасные кислоты: двухосновные янтарная (ЯнК), яблочная (ЯК), винная (ВК) и виноградная кислота (ВгК) и трёхосновная лимонная кислота (ЛК) (таблицы 4.2 и 4.7).

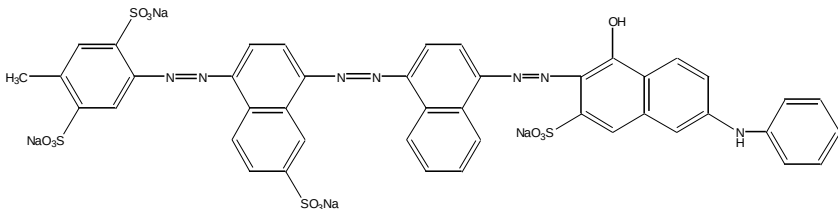
Таблица 4.7 – Используемые поликарбоновые кислоты

№	Наименование	Химическая формула	Молярная масса, г/моль	Степень чистоты
1	Янтарная кислота	$\text{HOOC}-\overset{\text{H}_2}{\underset{\text{H}_2}{\text{C}}}-\overset{\text{H}_2}{\underset{\text{H}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$	118	х. ч.
2	Винная кислота	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	150	х. ч.
3	Виноградная кислота*	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	150	х. ч.

* - рацемическая смесь D-(-) и L-(+) стереоизомерных форм винной кислоты, не проявляет оптической активности, т.е. не вращает плоскость поляризации света в отличие от оптически активного энантиомера

В работе использовали хлопчатобумажную бязь арт. 262, которую окрашивали прямыми красителями из группы светопрочных: прямой голубой светопрочный (таблица 4.8) и прямой зелёный светопрочный (таблица 2.1).

Таблица 4.8 – Используемые красители

Наименование	Структурная формула	Молярная масса, г/моль
Прямой голубой светопрочный		1067

В качестве катализаторов «сшивки» использовались: $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Базируясь на традиционной технологии термофиксационного способа, в кото-

ром мочевины выполняет роль жидкой среды, в рецептуру крашения прямым красителем вводятся не только добавки поликарбоновых кислот, но и мочевины.

Введение ПК в красильную ванну позволяет повысить накрашиваемость хлопчатобумажной бязи прямым голубым светопрочным в интервале 350-455% и прямым зеленым светопрочным в пределах 47-160% при введении добавок в интервале 10-15 г/л, причем максимальная эффективность достигнута при участии NaH_2PO_4 в случае прямого голубого светопрочного и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – в красильной ванне прямого зеленого светопрочного. Следует отметить, что в случае прямого голубого светопрочного наблюдается отсутствие явного преимущества использования катализатора или ПК, т.к. повышения накрашиваемости во всех случаях лежит в области 250-455%.

Для более детального и обоснованного анализа влияния природы кислоты и катализатора на устойчивость к смятию ткани, окрашенной прямыми красителями, использовался срез концентрационных зависимостей (15 г/л) в виде гистограмм (рисунки 4.9 и 4.10).

При крашении хлопка прямым голубым светопрочным (рисунок 4.9) повышение эффекта малосминаемости происходит только в случае систем: ЯК-катализатор (MgCl_2 12% или NaH_2PO_4 22%), а в случае прямого зеленого светопрочного (рисунок 4.10) эффект малосминаемости наблюдается при участии систем ВК- MgCl_2 (23%), ЯК-катализатор (MgCl_2 18% или NaH_2PO_4 13%), ЛК, ВгК и ВК- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (38, 7 и 5% соответственно).

Таким образом, в ряде положительных случаев можно предположить, что в результате этерификации целлюлозы повышается упругость её структуры, а в случаях, отрицательных результатов, по-видимому, происходит изменение жесткости материала, влекущего за собой снижение раскрытия угла складки после снятия нагрузки, в то время как эластичный наполненный гриф сопровождается пониженной жесткостью текстильного материала.

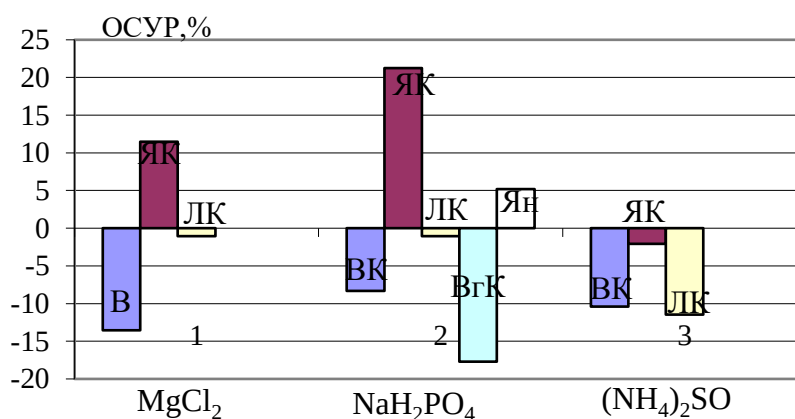


Рисунок 4.9 – Анализ влияния природы катализаторов на устойчивость к смятию хлопчатобумажной ткани, окрашенной прямым голубым светопрочным в присутствии поликарбоновых кислот

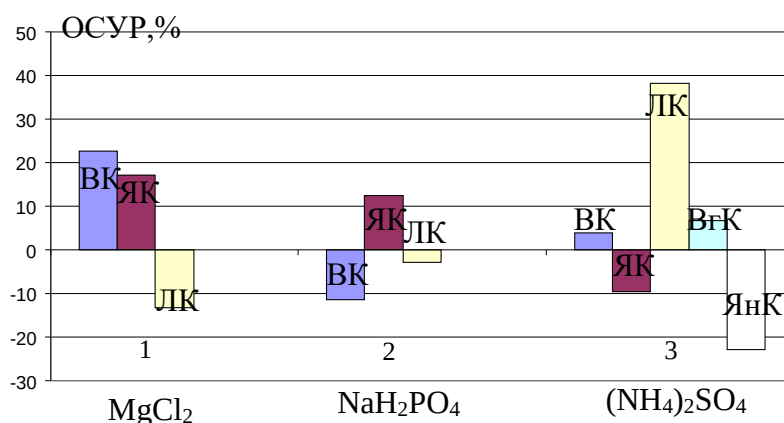


Рисунок 4.10 – Анализ влияния природы катализаторов на устойчивость к смятию хлопчатобумажной ткани, окрашенной прямым зелёным светопрочным в присутствии поликарбоновых кислот

При анализе зависимости показателя жесткости хлопчатобумажной ткани, окрашенной прямыми светопрочными красителями, от содержания добавок в красильной ванне можно отметить, что в большинстве случаев встречаются повышение исследуемого показателя с максимумом содержания добавок 10-15 г/л.

Внесение добавок при крашении хлопка прямым голубым светопрочным способствует значительному повышению жёсткости можно отметить корреляцию между снижением устойчивостью к смятию и повышением жесткости в случаях MgCl₂-ЛК на 25%, NaH₂PO₄-ВгК или ЯнК на 42-91%, (NH₄)₂SO₄-ЛК на 42%.

Такая же корреляция наблюдается и в крашении хлопка прямым зелёным светопрочным при внесении системы MgCl₂-ЛК, что способствует значительному повышению жёсткости до 70%, NaH₂PO₄-ЯК наблюдается увеличение жесткости при использовании на 55%, (NH₄)₂SO₄-ЯнК возможно повышение жесткости на 17%.

В остальных случаях происходит снижение или незначительные колебания жесткости хлопчатобумажной ткани, окрашенной прямыми красителями в присутствии системы ПК-катализатор. Таким образом повышению малосминаемости сопутствует в большинстве случаев мягкий эластичный гриф или, как в случае прямого зеленого светопрочного, повышенная малосминаемость сопровождается достаточно жестким грифом в присутствии ЛК, ЯК и ВгК.

Поскольку происходит образование эфирных «мостиков», обеспечивающие упругие или жесткие деформации макромолекул волокна, то предполагаемая «сшивка» макромолекул целлюлозы под действием ПК, очевидно, должна сопровождаться увеличением молекулярной массы, а, следовательно, и повышением прочности волокна. Чтобы обосновать выдвинутое предположение, проведена оценка степени разрушения модели целлюлозного волокна – гидратцеллюлозного (вискозного), более химически активного к действию как ПК, так и деструк-

тивных процессов. В качестве такого экспрессного метода использована методика частичного растворения вискозного волокна в растворе NaOH (10%). Такой подход уже рассматривался в п. 3.3.1.

Работа проводилась и на ткани из вискозного волокна арт. 8301. Это вызвано тем, что вискозное волокно обладает более рыхлой и, соответственно, доступной структурой для различных химических реагентов. Такая модель целлюлозы позволяет более точно проанализировать полученные результаты, которые можно спрогнозировать для других целлюлозосодержащих волокон.

Методически анализ проводился следующим образом: образцы исследуемых целлюлозных волокон растворяли в 10% растворе NaOH в течение 30 минут, затем высушивали до постоянной массы и на аналитических весах определяли их массу; по разнице между массой до растворения и после определяли процент потери массы. Процент потери массы считается по следующей формуле:

$$dP, \% = \frac{m_{\text{исх}} - m_{\text{кон}}}{m_{\text{исх}}} 100\%$$

На рисунке 4.11 показан пример влияния ПК на изменение интенсивности окраски вискозного волокна прямым зеленым светопрочным.

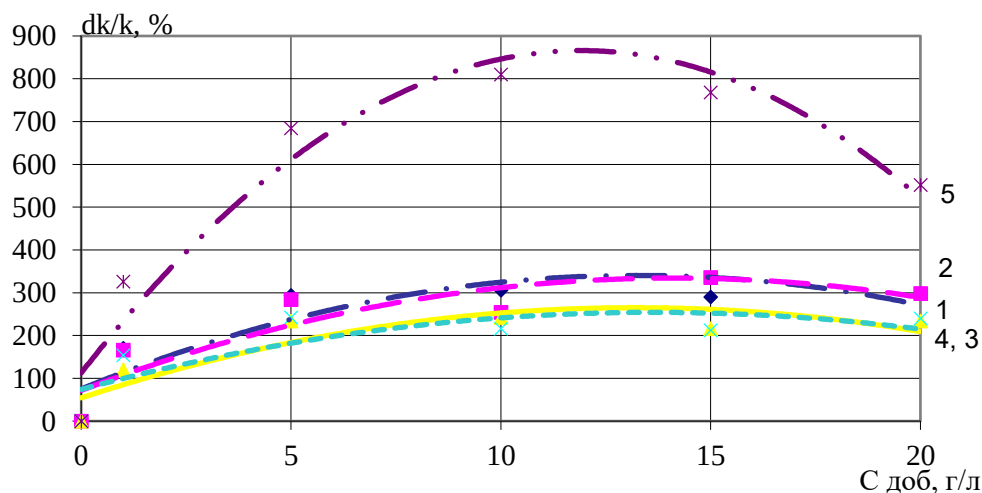


Рисунок 4.11 – Влияние поликарбоновых кислот на окрашиваемость вискозной ткани прямым зелёным светопрочным (катализатор - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

1 – винная кислота; 2 – яблочная кислота; 3 – лимонная кислота;

4 – виноградная кислота; 5 – янтарная кислота.

На вискозном волокне ввиду его особенности строения происходит более сильное повышение окрашиваемости по сравнению с хлопковым волокном, т.е. интенсивность окраски повышается с 47-160% до 200-810%, при этом эффективность ПК различна. Для хлопка получается следующий ряд кислот, повышающий окрашиваемость: $\text{ЯК} < \text{ВК} < \text{ЯнК} \ll \text{ЛК} < \text{ВгК}$, в случае гидратцеллюлозного волокна: $\text{ВгК} \approx \text{ЛК} < \text{ВК} \approx \text{ЯК} \ll \text{ЯнК}$. Таким образом, природа во-

локна, точнее его надмолекулярная структура, доля кристаллических областей (доступность внутренней структуры волокна для реагентов) играет определенную роль в процессах этерификации ПК.

Для анализа потери массы (деструкции) вискозного волокна в качестве испытуемых образцов взяты те, которые охарактеризованы высокими показателями крашиваемости: прямой голубой светопрочный ПК- NaH_2PO_4 (рисунок 4.12); прямой зелёный светопрочный ПК- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (рисунок 4.13).

Установлено, что неокрашенное вискозное волокно после обработки теряет приблизительно 17% от своей массы, а эталонный образец – 24%, в случае крашения прямым голубым светопрочным, при крашении прямым зелёным светопрочным – 21%. Таким образом, можно отметить, что процесс крашения сам по себе является деструктивным для структуры гидрат-целлюлозного волокна.

Видно, что при введении системы ПК-катализатор происходящие разрушительные процессы не превышают показатель прочности более чем на 3-13%, соответствующий эталонному образцу, окрашенному как прямым голубым светопрочным (рисунок 4.12), так и прямым зелёным светопрочным (рисунок 4.13).

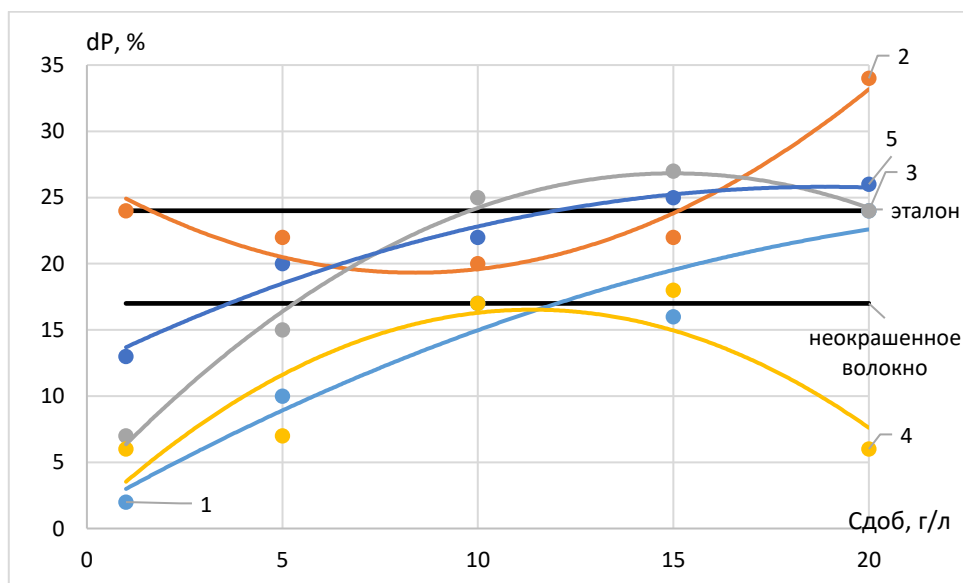


Рисунок 4.12 – Влияние поликарбонатовых кислот на потерю массы вискозной ткани, окрашенной прямым голубым светопрочным (катализатор - NaH_2PO_4)

1 – винная кислота; 2 – яблочная кислота; 3 – лимонная кислота;
4 – виноградная кислота; 5 – янтарная кислота

Причем превышающий показатель приходится главным образом на действие ЯК. Возможно, это связано с условиями этерификации целлюлозы, поскольку практически во всех случаях ЯК обеспечивается малосминаемость с более повышенной относительно остальных

жесткостью – образовавшаяся структура становится более хрупкой именно из-за снижения гибкости макромолекул целлюлозы.

Упрочнение гидратцеллюлозы в ряде случаев на 13-15% относительно окрашенных эталонов, что наиболее выражено в случаях ВК, ЯнК и ЛК, очевидно, подтверждают межмолекулярную «сшивку» путем этерификации целлюлозы (рисунок 4.12-4.13).

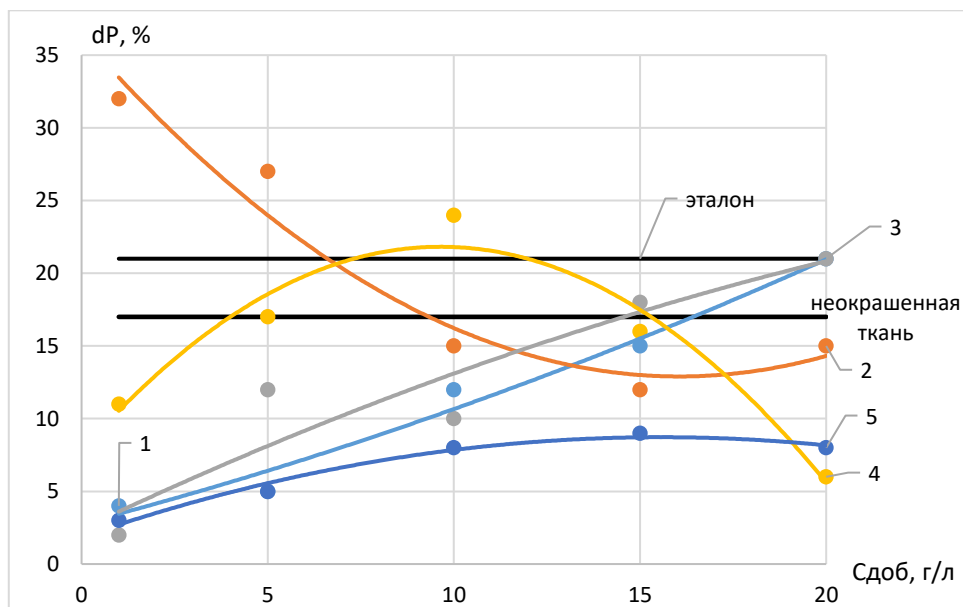


Рисунок 4.13 – Влияние поликарбоновых кислот потерю массы вязкой ткани, окрашенной прямым зелёным светопрочным (катализатор - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)

1 – винная кислота; 2 – яблочная кислота; 3 – лимонная кислота;

4 – виноградная кислота; 5 – янтарная кислота

Для сопоставления результатов окрашенные в присутствии системы ПК-катализатор образцы хлопчатобумажной ткани подверглись воздействию разрывной нагрузки (рисунок 4.14, 4.15). Наблюдается тенденция упрочнения хлопчатобумажной ткани примерно в 1,2-2 раза в случае использования ВК- MgCl_2 . Применение систем ЯК- NaH_2PO_4 и ЛК- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ может обеспечить небольшие колебания (рисунок 4.14) или с повышением содержания в красильной ванне незначительно снизить прочность волокна (рисунок 4.15). можно объяснить преимущество введения катализатора MgCl_2 еще как металлосодержащую соль, поскольку катионы металла способны также как и ПК служить «мостиками», сшивающими, а, следовательно, и упрочняющими надмолекулярную структуру волокна.

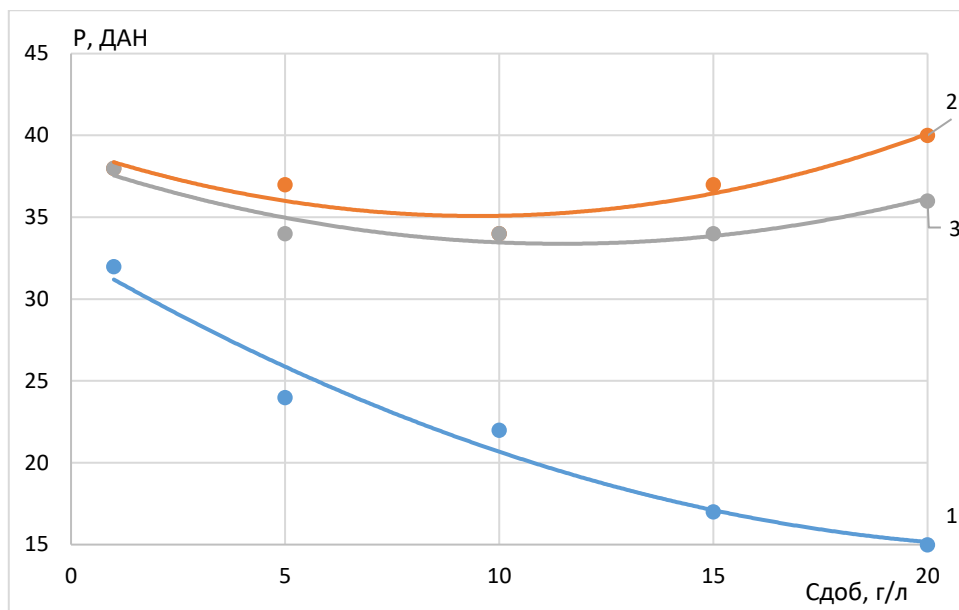


Рисунок 4.14 Влияние систем ПК-катализатор на механическую прочность хлопчатобумажной ткани, окрашенной прямым голубым светопрочным
1 – ВК-MgCl₂; 2 – ЯК-NaH₂PO₄; 3 – ЛК-(NH₄)₂SO₄

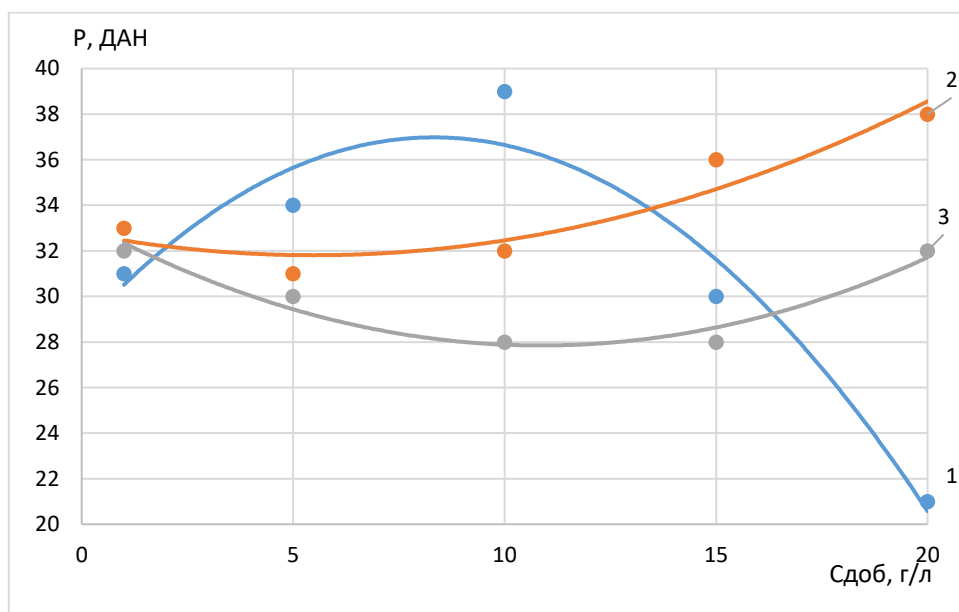


Рисунок 4.15 Влияние систем ПК-катализатор на механическую прочность хлопчатобумажной ткани, окрашенной прямым зелёным светопрочным
1 – ВК-MgCl₂; 2 – ЯК-NaH₂PO₄; 3 – ЛК-(NH₄)₂SO₄

Таким образом, сопоставление результатов потери массы вискозного волокна и данных разрывной нагрузки позволяют подтвердить упрочнение структуры волокна за счет «сшивки» эфирными мостиками макромолекул целлюлозы.

Можно подвести итог по поводу сравнения действия ВК и ее оптических энантиомеров в составе ВгК. Введение этих кислот в красильную ванну прямых красителей приводит к сопоставимым результатам, но ВгК можно выделить как более действующий реагент: примерно

на 50% выше окрашиваемость (в случае прямого зеленого светопрочного), может усилить малосминаемый эффект (рисунок 4.10) или, наоборот, уменьшить (рисунок 4.9), во всех случаях сопровождается повышенной жесткостью ткани и способствует повышению прочности гидратцеллюлозного волокна на 4-12%.

Основным недостатком прямых красителей является их низкая устойчивость к мокрым обработкам то, в результате необходима дополнительная операция закрепления окраски. Для испытания взяты образцы, характеризующиеся высокими колористическими показателями. Проводились два параллельных испытания: к стиркам (ГОСТ 9733.4-83) и к мокрому трению (ГОСТ 9733.27-83).

Следует отметить, что окраска, полученная на вискозном волокне, более устойчива по сравнению с аналогичной окраской хлопчатобумажной ткани. По-видимому, это связано с повышенной химической активностью гидратцеллюлозы, т.е. предполагаемая этерификация вискозного волокна проходит в большей степени, обеспечивая тем самым прочность окраски к внешним воздействиям, в частности, к стиркам и мокрому трению. Образующаяся эфирными связями пространственная межмолекулярная сетка создает стехиометрические препятствия для десорбции красителя с волокна, и как следствие этого повышается устойчивость окраски к мокрым обработкам на 0,5-2 балла.

4.5. Разработка совмещенной технологии крашения льна водорастворимыми красителями и малосминаемой отделки

В настоящее время в мировом производстве и потреблении бытового текстиля приоритет по-прежнему сохраняется за изделиями из натуральных волокон и, в первую очередь, из льна – как волокна, обеспечивающего оптимальный микроклимат для человека и единственного из волокон, обладающего бактерицидными свойствами и произрастающего в России. Присущие льняным изделиям гигиенические и эксплуатационные свойства (высокая гигроскопичность, воздухопроницаемость, низкая электризуемость и высокая устойчивость к свету, трению и многократным изгибам – износостойкость, обеспечивающая повышенный срок службы, незначительная растяжимость, высокая бактерицидность и теплопроводность) обуславливают их преимущества перед изделиями из хлопка. Наряду с перечисленными уникальными качествами ткани из льна имеют красивый шелковистый вид, а изделия из него – гладкую поверхность и приятный блеск.

Ассортимент льняных тканей весьма обширен и весьма привлекателен для широкого круга покупателей: от брезента, парусины, материала для костюма сварщика и пожарных рукавов до тончайшего батиста и кружев – вологодских и брюссельских. Льняное волокно – одно из

самых прочных. Крепость льняной пряжи на разрыв почти в два раза выше хлопковой и в три раза – шерстяной, поэтому изделия из нее отличаются повышенной носкостью и долго не истираются. Такая прочность связана с толщиной стенок элементарных волокон и большой упорядоченностью макромолекул целлюлозы. В быту льняные изделия подвергаются достаточно жесткой эксплуатации без сильной потери своих качеств: помимо стирки, их кипятят, сушат на солнце, гладят горячим утюгом. Льняные ткани относятся к высококачественным экологически чистым тканям, также существует тенденция в моде, связанная с проектированием одежды из льна – «экологическая линия».

Лен для России имеет стратегическое значение, поскольку агрокультура льна позволяет успешно выращивать его на территории РФ. Урожайность льна соизмерима с урожайностью хлопка. Лен не требует большого количества тепла и специальных систем поливного земледелия. Льняная промышленность является национальной отраслью РФ, поскольку лен – единственное натуральное растительное сырье, способное конкурировать и обеспечивать выпуск высококачественной продукции. Он обладает уникальными свойствами и по почвенно-климатическим условиям может выращиваться на больших площадях. Технология получения и переработки льняного волокна сложна и поэтому дорогостояща, и в связи с этим льняные ткани относят к элитным.

Однако лен имеет существенный недостаток – он быстро мнется и плохо восстанавливает первоначальные формы. Эту проблему решают разными путями:

- 1) смесовой ассортимент, в состав которых включают полиэфирные нити, устойчивые к смятию. Такой путь лишает лен его главного достоинства – гигроскопичности;
- 2) применение N-метилольных соединений влечет за собой выделение канцерогенного формальдегида в окружающую среду;
- 3) использование эмульсий на основе кремнийорганических соединений влечет за собой повышение себестоимости готовой продукции.

В процессе обработки льна необходимо соблюдать достаточно мягкие условия, поскольку элементарные волокна льна, содержащие целлюлозу скреплены срединными пластинками, состоящими из пектина и лигнина. Чрезмерное разрушение пектина может привести к ослаблению пластинок, связывающие элементарные волокна, техническое волокно распадается на элементарные волокна, и, как следствие, текстильные материал теряет свои физико-механические преимущества. По этой причине подготовительный процесс к крашению в основном проводится на уровне ровницы или пряжи перед ткачеством, т.к. пряжу легче освободить от примесей. Бережное отношение к льняным тканям проявляется и в процессе отварки и беления, поскольку эти процессы технологически осуществляются при невысоких температурах (87-90°C) в жгуте

без натяжения, включая этапы вылеживания, с целью сохранения целостности технического волокна.

4.5.1 Влияние поликарбоновых кислот на основные технические параметры получаемой окраски льна прямыми красителями

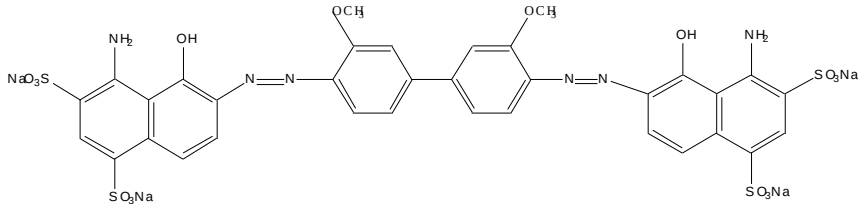
В данной работе поставлена цель придать льну малосминаемые свойства, не изменяя состав ткани, и что особенно важно, препаратами, не содержащими формальдегид, загрязняющий окружающую среду.

Исходя из вышеописанных опытов с хлопчатобумажной тканью, предложено в качестве малосминающих регентов ПК. В качестве катализаторов в большинстве случаев упоминаются фосфорсодержащие соли и кислоты. Ранее определена эффективность $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, но исходя из соображений относительно низкой экологичности фосфорсодержащих солей, предложено использовать соли, традиционно используемые в малосминаемой отделке: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и металлосодержащая соль – $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, которые также показали эффективность в отделке хлопка ПК. В качестве этерифицирующих агентов применяли пищевые многоосновные кислоты: двухосновная щавелевая (ЩК), двухосновная оксикарбоновая яблочная (ЯК) и трехосновная оксикарбоновая лимонная (ЛК) (таблица 4.2).

В работе использован инновационный подход к отделке льна с точки зрения крашения: совмещены два процесса в одну стадию, включая заключительную малосминаемую отделку. Т.к. заранее оговаривается термофиксационный способ, то в слабокислой среде из-за наличия кислот и катализаторов из имеющихся классов красителей целесообразно применять красители, относительно устойчивые к кислой среде, не изменяющие характер взаимодействия с волокном.

В крашении льняной ткани арт. 04252 (ГОСТ 10138-93) выбор прямых красителей был сделан произвольно: из группы светопрочных красителей (прямой зеленый светопрочный (таблица 2.1) и прямой синий светопрочный (таблица 2.11)) и азокрасителей (прямой чисто голубой (таблица 4.9)).

Таблица 4.9 – Используемые красители

Наименование	Структурная формула	Молярная масса, г/моль
Прямой чисто-голубой		903

Практически во всех случаях введение указанных этерифицирующих добавок эффективно для повышения окрашиваемости льна прямым зеленым светопрочным до 15-210%. Из кис-

лот можно выделить ЯК (40-210%) (рисунок 4.16), а из катализаторов – MgCl_2 , который позволяет достичь максимально возможной величины интенсивности окраски в случае ЩК и ЯК (120-210%), а в случае ЛК – NaH_2PO_4 (90%).

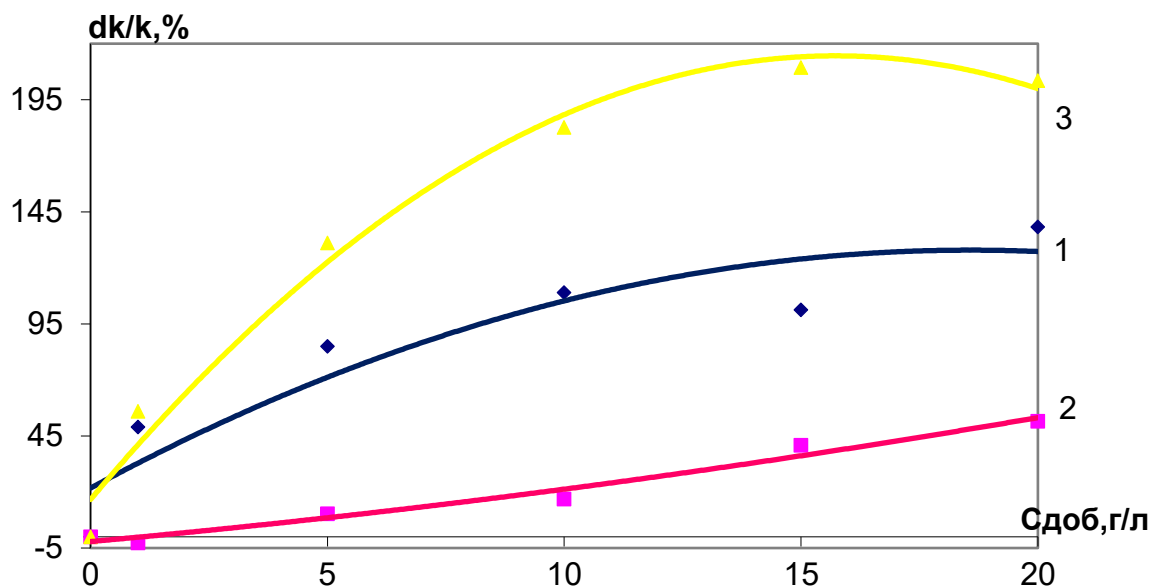


Рисунок 4.16 – Влияние ЯК на крашительную способность льна прямым зеленым светопрочным
1 – NaH_2PO_4 ; 2 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 3 – MgCl_2

При изучении влияния исследуемых добавок на крашительную способность льна прямым синим светопрочным следует отметить, что по мере возрастания основности кислоты растет и ее эффективность на крашительную способность льна. В случае катализаторов отметить какую-либо тенденцию сложно, поскольку с каждой кислотой эффективен «свой» катализатор: ЩК- NaH_2PO_4 (47%), ЯК- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (70%) и ЛК- MgCl_2 .

При крашении льна прямым чисто-голубым наиболее эффективным этерифицирующим агентом можно выделить ЯК, позволяющую повысить крашительную способность до 61-125%, из катализаторов – MgCl_2 (25-130%), действие которого коррелирует только со случаем прямого зеленого светопрочного.

Образование трехмерной пространственной сетки под действием этерифицирующих агентов в структуре целлюлозы должно привести к устойчивости текстильных материалов к смятию. Оценка степени устойчивости льняной ткани к смятию производилась путем соотношения угла раскрытия окрашенного в присутствии ПК образца к окрашенному в стандартных условиях эталону (см. гл. 3.3, ГОСТ 19204-73).

При крашении прямым зеленым светопрочным можно отметить, что по мере роста основности кислот возрастает и устойчивость к смятию с 7 до 19%. Также прослеживается тенденция увеличения показателя малосминаемости по мере повышения содержания этерифицирующих агентов в красильной технологической ванне. С позиции катализатора отмечается эффективность действия хлористого магния в случае ЯК (10-14%) и ЛК (13-20%). При использо-

вании ЩК положительный результат до 7% показателя угла раскрытия складки происходит лишь при наличии сернокислого аммония.

В крашении льняных образцов прямым синим светопрочным, напротив, присутствует тенденция к снижению устойчивости к смятию до -40%. Положительный результат наблюдается при использовании систем ЩК- MgCl_2 (8%) и ЛК- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (6%). Кроме того, увеличение содержания добавок в красильной ванне прямого синего светопрочного в большинстве случаев способствует снижению показателя малосминаемости.

Отсутствие корреляции между прямыми зеленым и синим светопрочными может указывать на определенную роль строения красителя в образовании пространственной надмолекулярной системы целлюлозы с участием ПК.

При крашении льна прямым чисто-голубым (пример действия ЯК показан на рисунок 4.17) результаты испытаний образцов на устойчивость к смятию показали, что введение системы ПК-катализатор способствует подъему малосминаемости до 17-53%, при этом характер кривых схож: резкий скачок при минимальной концентрации добавок (1 г/л), а далее идет выравнивание значений малосминаемости. Потому оптимальной областью введения добавок многоосновных кислот можно считать 1-5 г/л, а эффективными катализаторами – NaH_2PO_4 (49%) и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (43%).

Как и в предыдущих случаях наблюдается отсутствие схожести влияния исследуемых добавок в каждом варианте красителя, т.е. можно предположить определенное влияние строения красителя на конечный результат, в данном случае – малосминаемые свойства.

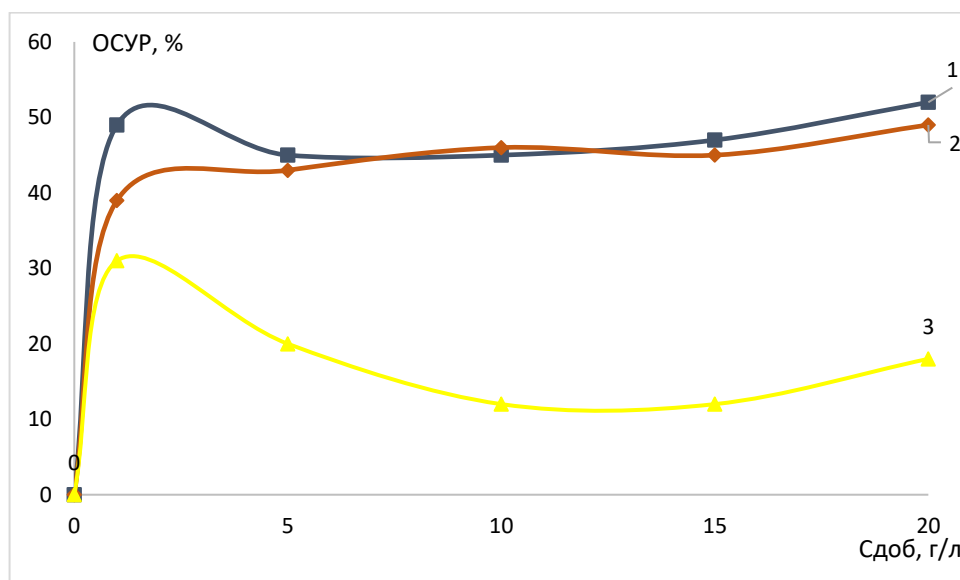


Рисунок 4.17 – Влияние яблочной кислоты на малосминаемые свойства льна, окрашенного прямым чисто-голубым

1 – NaH_2PO_4 ; 2 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 3 – MgCl_2

Обычно свойства малосминаемости связаны с показателями жесткости ткани, которую определяли консольным методом согласно ГОСТ 10550-93 [290].

В первую очередь интерес представляли образцы, которые охарактеризованы относительной устойчивостью к смятию, что происходит в случае крашения прямыми зеленым светопрочным и чисто-голубым.

Определено, что при крашении прямым зеленым светопрочным в случае введения в красильную ванну ЩК прослеживается склонность к уменьшению степени жесткости с 3490 до 1500 $\text{мкН}\cdot\text{см}^2$, но при наличии катализатора хлористого магния сохраняется тенденция к сохранению исходного показателя жесткости в районе 3500 $\text{мкН}\cdot\text{см}^2$. При сравнении с соответствующим показателем сминаемости можно сделать вывод, что снижение устойчивости к смятию также сопровождается и снижением жесткости ткани, что может говорить о повышении эластичности ткани.

При использовании ЯК с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и MgCl_2 существует тенденция сохранения показателей жесткости относительно эталона (в пределах 3410-3680 $\text{мкН}\cdot\text{см}^2$), которая сопровождается одновременным повышением угла раскрытия складки. Небольшое исключение представляет собой участие катализатора NaH_2PO_4 , поскольку в области концентрации добавок 15-20 г/л наблюдается снижение жесткости с одновременным эффектом повышения малосминаемости (1780 $\text{мкН}\cdot\text{см}^2$).

В случае введения ЛК в красильную ванну прямого зеленого светопрочного наблюдается достижение наибольшей жесткости – с 3360 примерно до 7000 $\text{мкН}\cdot\text{см}^2$ с сохранением этого показателя независимо от концентрации добавок при использовании NaH_2PO_4 . В то же время такая закономерность несколько нарушается в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и MgCl_2 – прослеживается повышение с 3360 до 4590 $\text{мкН}\cdot\text{см}^2$ при концентрации добавок 10 г/л.

При крашении прямым чисто-голубым наблюдается достаточно резкий рост показателя жесткости с 3380 до 8000 $\text{мкН}\cdot\text{см}^2$ при введении системы ЯК- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или ЯК- MgCl_2 .

Введение ЩК способствует устойчивости образцов к сминающей нагрузке с одновременным подъемом показателя жесткости до 5550 $\text{мкН}\cdot\text{см}^2$ при использовании катализатора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. В случаях остальных катализаторов происходит увеличение параметра жесткости в интервале 2900-3900 $\text{мкН}\cdot\text{см}^2$. Аналогичная картина происходит и в случае использования ЛК. Можно отметить, что повышение малосминаемости при крашении прямым чисто-голубым сопровождается повышением параметров жесткости, что позволяет предположить более полную «сшивающую» функцию исследуемых добавок в процессе крашения прямым чисто-голубым.

Сравнение вышеперечисленных зависимостей позволяет сделать следующие предположения:

- Можно выдвинуть предположение об участии красителя, точнее, его влиянии в этерификации целлюлозы ПК, поскольку происходит образование достаточно сложной системы, зависящей, в первую очередь, от свойств этих компонентов: краситель-ПК-катализатор-целлюлоза.
- Использование системы ПК-катализатор в большинстве случаев гарантирует повышение крашиваемости льняной целлюлозы прямыми красителями, причем, чем выше основность кислоты, тем насыщеннее окраска.
- С повышением основности кислоты повышается и возможность придания текстильному материалу малосминаемых свойств с одновременным ростом жесткости ткани.
- Малосминаемость льняной ткани чаще сопровождается повышением жесткости, случаи получения мягкого грифа позволяют обеспечить ткани повышенную эластичность и упругость. Следует отметить, что по сравнению с хлопковой целлюлозой льняная целлюлоза под действием ПК чаще приобретает бóльшую жесткость в процессе этерификации. Очевидно, это связано с особенностью строения льняной целлюлозы, обладающей почти трехкратным преимуществом по молекулярной массе и физико-механическим свойствам. Кроме того, можно предположить, что повышение жесткости ткани происходит в результате «сшивки» поперечных сдвигов или надломов поверхностных слоев элементарных льняных волокон, которые образуются в производственных процессах с момента снятия стебля льна. Это вытекает из той особенности льняного волокна, которая связана с бóльшей толщиной наружных стенок, затрудняющих диффузию реагентов, в том числе и ПК, красителей. По-видимому, основная часть ПК задерживается в поверхностных слоях, «сшивая» трещины и заломы и усиливая тем самым жесткость материала.

Введение ПК с различными катализаторами способствуют повышению устойчивости окраски к стиркам [255] на 0,5-1 балл, а к сухому трению [270] – на 1 балл, что соответствует максимальной стойкости окрасок к трению – 5 баллам. Это, по-видимому, связано с тем, что образующаяся пространственная сетка создает относительное стехиометрическое препятствие для достаточно объемных длинных молекул прямых красителей. Также можно подтвердить и взаимодействие между красителем и многоосновной кислотой, что увеличивает размеры молекулы красителя и снижает риск его десорбции из волокна.

4.5.2 Исследование условий модификации целлюлозы под действием поликарбоновых кислот

Если процесс крашения целлюлозы происходит в кислой среде, создаваемой ПК, сопровождается окислительными процессами, то становится правомерным вопрос механической прочности льняного в данном случае волокна. Кроме того, процесс крашения/термофиксации

проходит в условиях высоких температур, что может повредить техническое льняное волокно, разрушая срединные пектиновые пластинки, и тем самым снизить прочность льняной ткани. Достаточной объективной характеристикой механической прочности является оценка разрывной нагрузки волокна [258].

Из таблицы 4.10 видно, что введение ПК с различными катализаторами, способствующими увеличению крашиваемости, повышают разрывную нагрузку в 1,1-1,6 раза, что позволяет подтвердить предположение о «сшивающей» роли исследуемых добавок, т.к. это способствует упрочнению волокна, в том числе и поперечных сдвигов на его поверхностных слоях, несмотря на такие отрицательные факторы как – кислая среда и высокая температура крашения, возможные сопутствующие окислительные процессы, которые модифицируют целлюлозу и, в первую очередь, воздействуют на гидроксильные ОН-группы пиранозного цикла.

Таблица 4.10 – Оценка разрывной нагрузки образцов льна, окрашенных прямыми красителями

Образец	Разрывная нагрузка, Н
Прямой зеленый светопрочный	
Эталон	568
ЩК-MgCl ₂	848
ЯК-MgCl ₂	686
ЛК-NaH ₂ PO ₄	764
Прямой синий светопрочный	
Эталон	544
ЩК-MgCl ₂	862
ЯК-(NH ₄) ₂ SO ₄	592
ЛК-MgCl ₂	760
Прямой чисто-голубой	
Эталон	552
ЯК-MgCl ₂	670
ЛК-MgCl ₂	631

Т.к. этерификация целлюлозы сопровождается модифицированием функциональных групп, то в связи с этим целесообразно исследовать степень окисления волокна методом расчета йодного числа по содержанию альдегидных групп целлюлозы [261].

Из таблицы 4.11 видно, что процесс крашения окисляет льняное волокно, поскольку способствует увеличению содержания альдегидных групп на нем. Причем в зависимости от строения красителя происходит в разной степени окисление: прямой чисто-голубой (903 Да), прямой зеленый светопрочный (1046 Да), прямой синий светопрочный (941 Да). Прямой чисто-голубой по строению схож с прямым синим светопрочным с той разнице, что имеет 2 нафтольных и 2 бензольных циклы с бензидиновой связью, а прямой синий светопрочный – 4 нафтольных цикла. Можно предположить, что стехиометрический фактор влияет и на окислительные процессы целлюлозы.

Таблица 4.11 – Содержания альдегидных групп на окрашенной в присутствии ПК прямыми красителями льняной целлюлозе

Образец	Йодное число, %
Исходный неокрашенный отбеленный лен	0,17
Лен, окрашенный прямым синим светопрочным	0,43
Лен, окрашенный прямым синим светопрочным в присутствии ЛК – MgCl_2	0,45
Лен, окрашенный прямым зеленым светопрочным	0,44
Лен, окрашенный прямым зеленым светопрочным в присутствии ЛК – NaH_2PO_4	0,55
Лен, окрашенный прямым чисто-голубым	0,52
Лен, окрашенный прямым чисто-голубым в присутствии ЛК – MgCl_2	0,55

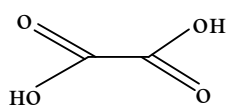
Поскольку крашение сопровождается окислительными процессами, то при введении в красильную ванну системы ПК-катализатор они усиливаются, но за счет образования межмолекулярных «мостиков» льняное волокно не теряет физико-механической прочности.

4.5.3 Влияние поликарбоновых кислот на основные технические параметры получаемой окраски льна активными красителями

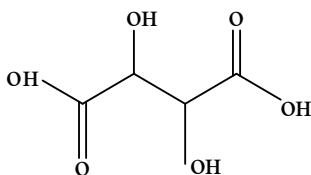
Т.к. применяется термофиксационный способ крашения, то предпочтительным представлялось применение активных красителей, обладающих богатыми и ценными колористическими свойствами, прочной фиксацией окраски за счет образования ковалентных связей с целлюлозным волокном. Поскольку термофиксационный способ крашения осуществляется в слабокислой среде из-за наличия кислот и катализаторов, то из класса активных красителей целесообразно применить те, которые относительно устойчивы к кислой среде. Исходя из такой постановки вопроса, выделена группа винилсульфоновых красителей. Кроме того, в настоящее время синтезируются полифункциональные активные красители, более устойчивые к гидролизу. В связи с этим в работе использовались цемактивы золотисто-желтый ТК, ярко-голубой Т-К, а также бифункциональные и полифункциональные активный красный БФ-С и глубоко-черный НБФ-О фирмы «Семес».

В качестве ПК взяты: двухосновная щавелевая (ЩК), двухосновные оксикарбоновые яблочная (ЯК) и винная (ВК), трехосновная оксикарбоновая лимонная (ЛК) (таблицы 4.2 и 4.7), а в качестве катализаторов «сшивки» использовались: $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$.

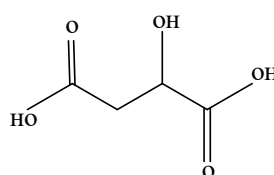
Щавелевая кислота



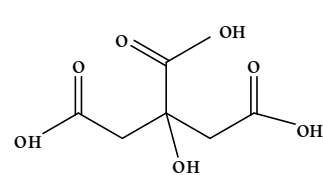
Винная кислота



Яблочная кислота



Лимонная кислота



Наличие добавок многоосновных кислот и катализаторов способствует повышению окрашиваемости активным ярко-голубым до 78-205%, при этом следует отметить, что действие катализаторов возрастает в следующем ряду: Na_2HPO_4 (78-135%) $\approx$ AlCl_3 (94-131%) $<$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (115-205%).

В случае активного золотисто-желтого ТК результативность воздействия исследуемых добавок несколько ниже, и влияние катализаторов выстраивается в следующем ряду: AlCl_3 (-8-25%) $<$ Na_2HPO_4 (17-97%) $<$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (12-91%).

Исходя из эффективности применения сернокислого аммония, целесообразным представлялось провести эксперименты серии «система ПК- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ » в процессе крашения активными полифункциональными красителями, как показано на примере рисунка 4.18.

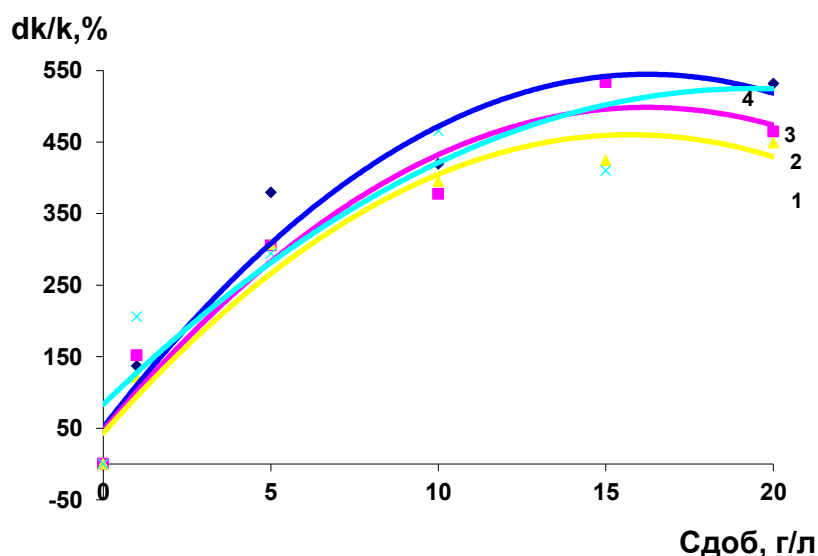


Рисунок 4.18 – Влияние поликарбоновых кислот на степень окрашиваемости льна активным красным БФ-С при использовании катализатора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

1 – ЩК; 2 – ЯК; 3 – ВК; 4 – ЛК

В процессе крашения полифункциональными активными красителями происходит резкое возрастание окрашиваемости до 456-530%, что позволяет предположить образование сложной комплексной системы с участием красителя, обладающего двумя и более активными группировками.

Исходя из ранее выдвинутого предположения, что ПК могут выступать в качестве сшивающих агентов линейных макромолекул целлюлозы с образованием эфирных межмолекулярных «мостиков», можно говорить о модификации целлюлозы, связанной с образованием трехмерной упругой системы, которая сопровождается изменением физико-механических свойств, в первую очередь, по отношению к восстановлению первоначальной формы после снятия нагрузки.

Оценку малосминаемых свойств льна проводили при использовании параметра $OCUP, \%$ – относительного суммарного угла раскрытия складки.

Как и в случае окрашиваемости активным ярко-голубым ТК происходит практически та же тенденция по влиянию систем ПК-катализатор, т.е. прослеживается тот же ряд по возраста-

нию устойчивости окрашенных образцов к смятию: Na_2HPO_4 (10-30%) $\approx$ AlCl_3 (12-30%) < $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (20-35%).

При крашении активным золото-желтым ТК в присутствии систем ПК-катализатор получают образцы, более устойчивые к смятию, при этом влияние катализаторов выстраивается в таком же ряду: Na_2HPO_4 (30-40%) < AlCl_3 (25-60%) $\approx$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (30-60%).

Анализ образцов, окрашенных полифункциональными красителями показывает несколько иные результаты. В случае бифункционального активного красного БФ-С происходит снижение устойчивости к смятию до -15... -42%, а при крашении полифункциональным активным глубоко черным НБФ-О, напротив, наблюдается резкое повышение малосминаемых свойств льняной ткани до 12-87% в зависимости от вида ПК.

Таким образом, при модифицировании природной целлюлозы этерифицирующей системой, содержащей многоосновную кислоту и катализатор сшивки, в этом процессе участвует и краситель в зависимости от его строения и способности взаимодействовать с волокном.

Устойчивость к смятию, как правило, сопровождается изменением грифа, поэтому представляет интерес определить и сопоставить относительные показатели жесткости исследуемых окрашенных льняных образцов:

$$dEI = \frac{EI_{\text{обр}} - EI_{\text{эт}}}{EI_{\text{эт}}} 100\%,$$

где $EI_{\text{обр}}$ – жесткость образца, $\text{мкН} \cdot \text{см}^2$; $EI_{\text{эт}}$ – жесткость эталона, $\text{мкН} \cdot \text{см}^2$ [290].

Определение жесткости льняной ткани, окрашенной активным ярко-голубым ТК в присутствии ПК и катализаторов показывает тенденцию к повышению изучаемого фактора до 10-195%.

В случае образцов, окрашенных активным золотисто-желтым ТК прослеживается аналогичная картина, при этом значения показателя жесткости увеличиваются на 0-220%.

При крашении полифункциональными красителями показатели жесткости также возрастают на 70-220% в случае активного красного БФ-С, что сопровождается снижением малосминаемости, а в случае активного глубоко-черного НБФ-О происходит резкое увеличение жесткости на 150-500% с одновременным ростом малосминаемости. Такое явление можно объяснить участием красителя в комплексообразующих процессах в сложной системе волокно – краситель – ПК – катализатор, причем с учетом стехиометрических факторов. Можно предположить, что наиболее благоприятных результатов достигают красители копланарного линейного строения, которые стехиометрически «ложатся» на линейные макромолекулы целлюлозы. В отличие от вытянутой копланарной линейной молекулы прямого красителя активные красители более объемны, например, в силу наличия триазинового цикла, кроме того имеются функциональные группы, способные образовать ковалентную связь с волокном, а точнее с гидроксильной -ОН группой целлюлозы. По-видимому, происходит конкурентная борьба между красителем и ПК за

гидроксильные группы волокна, что может привести к колебаниям малосминаемости / жесткости.

Если предположить, что модифицирование волокна сопровождается образованием трехмерной упругой системы за счет мостиков из эфирных связей, то такая система может быть не устойчива к разрывным нагрузкам. Кроме того, следует отметить, что целлюлоза плохо устойчива к кислой среде, создаваемой ПК. Поэтому представлял интерес определить сохранность льняной ткани, а точнее срединных пектиновых пластинок в условиях высокой температуры. Поэтому проводилась оценка относительной разрывной нагрузки исследуемых образцов относительно эталона, окрашенного по стандартному термофиксационному способу [261]:

$$dP = \frac{P_{\text{обр}} - P_{\text{эт}}}{P_{\text{эт}}} 100\%,$$

где $P_{\text{обр}}$ – разрывная нагрузка образца, ДАН; $P_{\text{эт}}$ – разрывная нагрузка эталона, ДАН.

В качестве исследуемых образцов взяты те примеры, которые имели максимальную крашиваемость, максимальную несминаемость, и варьировались по грифу, т.е. имеют наименьшую и наибольшую жесткость (рисунки 4.19-4.22).

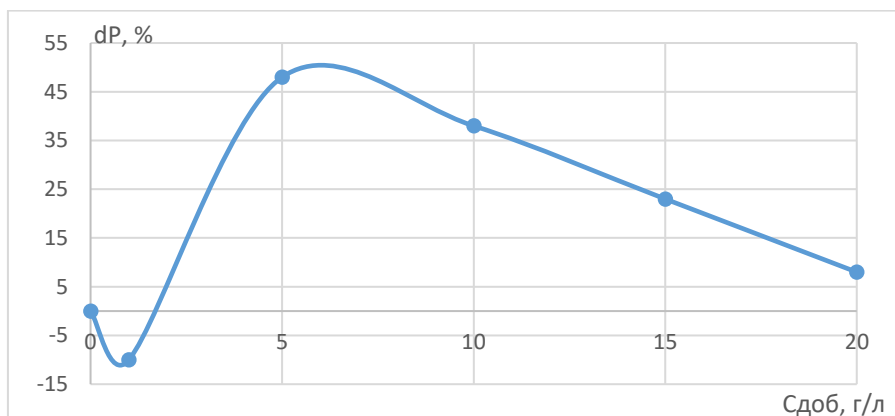


Рисунок 4.19 – Влияние на механическую разрывную прочность льняной ткани, окрашенной активным ярко-голубым в присутствии винной кислоты и катализатора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (по максимальной крашиваемости)

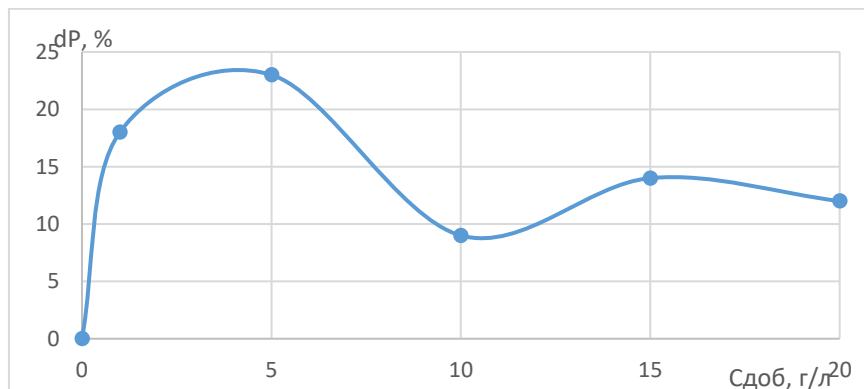


Рисунок 4.20 – Влияние на механическую разрывную прочность льняной ткани, окрашенной активным красным БФ в присутствии лимонной кислоты и катализатора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (по максимальным крашиваемости и жесткости)

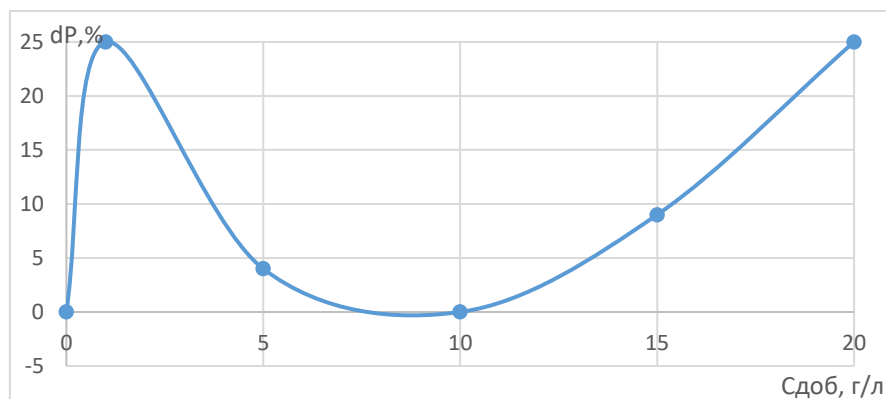


Рисунок 4.21 – Влияние на механическую разрывную прочность льняной ткани, окрашенной активным глубоко-черным НБФ в присутствии яблочной кислоты и катализатора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (по максимальной несминаемости)

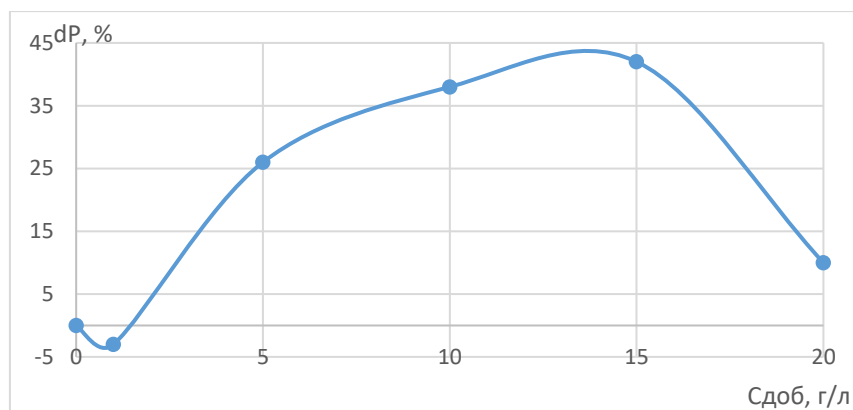


Рисунок 4.22 – Влияние на механическую разрывную прочность льняной ткани, окрашенной активным ярко-голубым в присутствии щавелевой кислоты и катализатора AlCl_3 (по минимальной жесткости)

В вышеприведенных зависимостях можно выделить две группы экстремумов: минимум (рисунки 4.19 и 4.22) или резкий скачок (рисунки 4.20 и 4.21) в области концентрации 1-5 г/л; максимум в области концентраций 5-15 г/л (рисунки 4.19, 4.20 и 4.22). Максимумы могут указывать, что в определенных условиях содержания исследуемой системы многоосновная кислота-катализатор происходит упрочнение целлюлозы на 12-48%, т.е. возрастает усилие, прилагаемое для механического разрушения окрашенного льняного волокна. Исключение составил случай с активным глубоко-черным НБФ в присутствии ЯК- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (рисунок 4.21), что, по-видимому, связано с конкуренцией активного красителя и ПК за активные центры сорбции волокна.

Чтобы оценить полученные результаты совмещенной технологии крашения и малосминаемой отделки в присутствии ПК, определить степень прочности окраски, использовался ме-

тод оценки устойчивости окрашенных образцов к стиркам [255]. Поскольку активные красители благодаря ковалентным связям с волокном образуют прочные окраски, то можно отметить, что введение исследуемых добавок не снижает получаемую прочность окраски. Предполагаемое образование сетчатой структуры с участием этерифицирующих агентов, создающей стерические трудности для десорбции красителя позволяет сохранить прочность фиксации как активного красителя, так и снижает десорбцию гидролизованного красителя с волокна.

4.5.4. Исследование природы поликарбоновых кислот и катализаторов

Для универсализации технологических режимов совмещенного крашения и малосминаемой отделки проведен анализ, систематизирующий исследования влияния природы ПК и катализатора на различные параметры окрашенной льняной ткани.

Присутствие ПК создает среду $\text{pH} < 7$, и в связи с этим представлялось интересным рассмотреть концентрационные зависимости содержания ПК и катализатора на pH красильного раствора (рисунок 4.23-4.26).

Видно, что в зависимости от вида катализатора изменяется диапазон pH (таблица 4.12).

Таблица 4.12 – Диапазон pH поликарбоновых кислот

Диапазон концентрации добавок, г/л	Диапазон pH		
	Na_2HPO_4	AlCl_3	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
1-5	2,3-5,3	2,8-3,3	2,6-4,1
15-20	2,7-4,3	1,6-3,8	2,9-4,3

Следует отметить, что самая кислая среда создается при наличии катализатора AlCl_3 (рисунок 4.24), а присутствие Na_2HPO_4 , напротив, позволяет обеспечить более нейтральные условия, но с увеличением содержания добавок в красильном растворе происходит снижение pH с 5,3 до 3,5 (рисунок 4.23). наличие сернокислого аммония не оказывает существенного влияния на pH растворов ПК (рисунок 4.24). Также можно отметить, что во всех случаях самой кислой реакцией обладает ЩК, причем влияние катализаторов незначительно (рисунок 4.23-4.25).

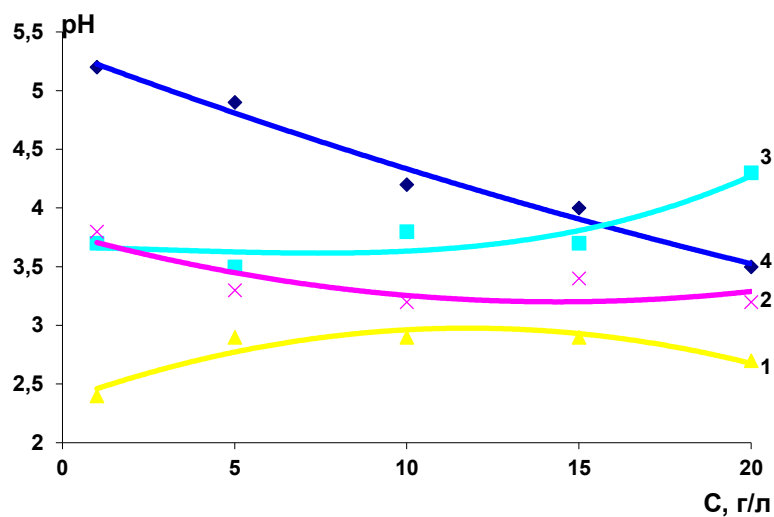


Рисунок 4.23 – Концентрационное влияние системы поликарбоновая кислота – Na_2HPO_4 на pH красильных растворов

1 – ЩК; 2 – ЯК; 3 – ВК; 4 – ЛК

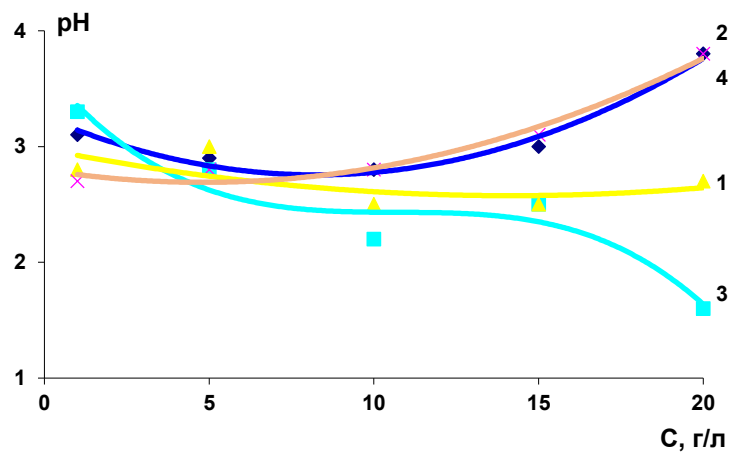
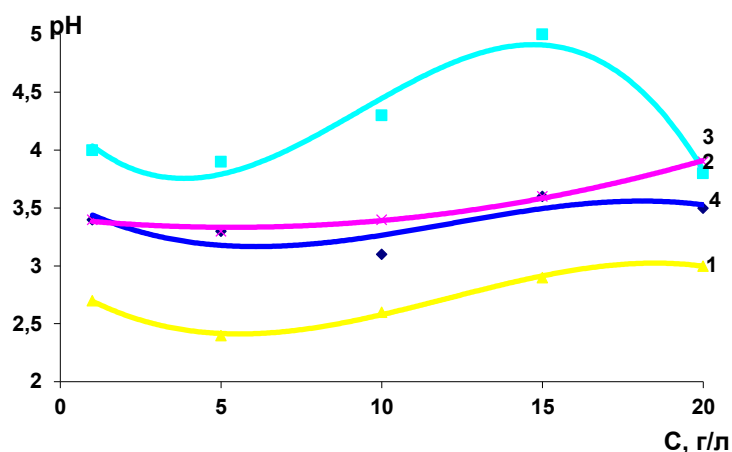


Рисунок 4.24 – Концентрационное влияние системы поликарбоновая кислота – AlCl_3 на pH красильных растворов

1 – ЩК; 2 – ЯК; 3 – ВК; 4 – ЛК



1 – ЩК; 2 – ЯК; 3 – ВК; 4 – ЛК

Рисунок 4.25 – Концентрационное влияние системы поликарбонная кислота – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на pH красильных растворов

Соответственно выведен итог pH кислот в ряду ЩК – ЯК – ВК – ЛК, построенный по мере увеличения основности (числа карбоксильных и гидроксильных групп), как показано на рисунке 4.25.

Из рисунка 4.26 можно вывести следующий ряд возрастания pH: ЩК < ЯК $\approx$ ЛК < ВК.

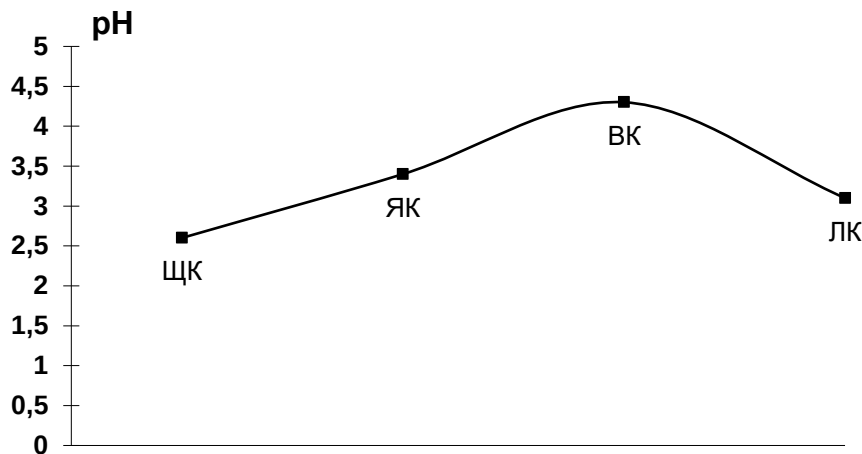


Рисунок 4.26 – Распределение pH красильного раствора в зависимости от основности поликарбонных кислот (10 г/л) при использовании катализатора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

В целом, можно отметить, что несмотря на достаточно кислую среду красильного раствора, содержащего ПК и катализатор помимо красителя и ТВВ, физико-механические параметры ткани имеют достаточно высокие показатели малосминаемости, сопровождающимися мягким (для хлопка) или жестким (для льна) грифом, и механической прочностью волокна, благодаря этерификации целлюлозы с образованием межмолекулярных связей-«мостиков».

4.6. Исследование совместного влияния смеси поликарбоновых кислот в процессах модифицирования целлюлозного волокна

4.6.1. Влияние бинарной смеси поликарбоновых кислот на основные технические параметры получаемой окраски льна прямыми красителями

Проведенные ранее эксперименты показали эффективность действия многоосновных кислот на ряд параметров: крашиваемость, малосминаемость, гриф и прочность целлюлозного волокна и получаемой окраски. Иными словами, этерификацию целлюлозы можно использовать в процессах технологии совмещенного крашения с малосминаемой отделкой, что особенно актуально в процессах отделки льняного ассортимента, неустойчивого к смятию.

В литературе известно, что в малосминаемой отделке смеси ПК могут оказывать более эффективное действие. По этой причине поставлена задача изучения влияния различных соотношений кислот и катализаторов в процессах модифицирования льняного волокна.

В качестве ПК взяты: двухосновная щавелевая (ЩК), двухосновные оксикарбоновые яблочная (ЯК) и винная (ВК), трехосновная оксикарбоновая лимонная (ЛК) (таблицы 4.2 и 4.7). Катализаторами на данном этапе служат соли $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$.

Рассматривалось влияние соотношения кислота – катализатор в следующем порядке: 1:5, 1:3, 1:1, 3:1 и 5:1 на свойства льняной ткани 04252 (ГОСТ 10138-93) в процессах крашения прямым голубым светопрочным (таблица 4.8) и прямым алым (таблица 2.1).

Практически во всех случаях введение указанных добавок в определенных соотношениях эффективно для повышения крашиваемости льна прямым голубым светопрочным, как показано на примере системы ЩК-катализатор (рисунок 4.27).

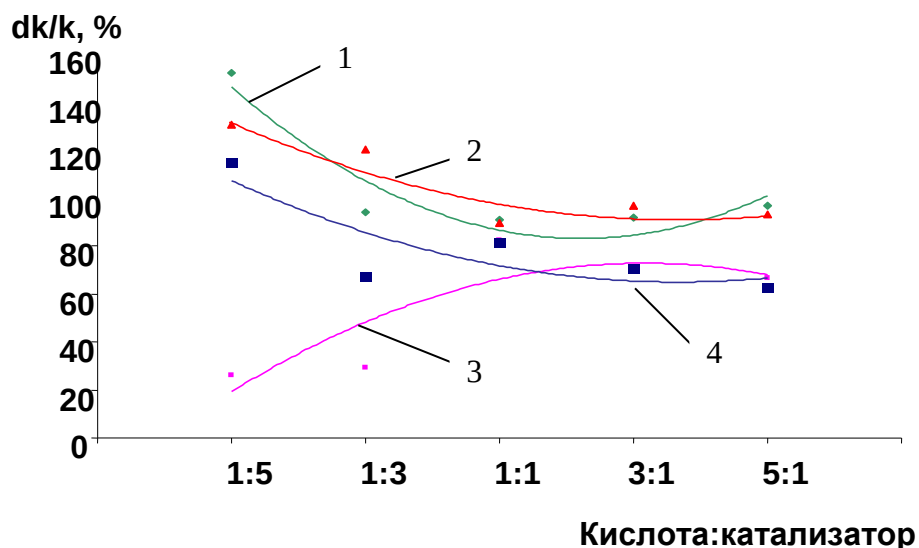


Рисунок 4.27 – Влияние щавелевой кислоты на крашиваемость льняного волокна прямым голубым светопрочным

1 – NaH_2PO_4 ; 2 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 3 – AlCl_3 ; 4 – MgCl_2

Если сравнивать полученные зависимости всех перечисленных кислот, то можно представить критические тенденции в виде таблицы 4.13.

Таблица 4.13 – Влияние системы ПК-катализатор на экстремумы крашиваемости льняной ткани прямыми красителями

ПК-катализатор	Соотношение компонентов	dk/k _{max} , %	Соотношение компонентов	dk/k _{min} , %	Соотношение компонентов	dk/k _{max} , % бинарной смеси кислот
Прямой голубой светопрочный						
ЩК-NaH ₂ PO ₄	1:5	158	5:1	112	ЩК-ЯК-(NH ₄) ₂ SO ₄ (1:1:1)	104
ЩК-AlCl ₃	1:5	77	5:1	20		
ЯК-(NH ₄) ₂ SO ₄	1:3	132	5:1	100	ЯК-ЛК-(NH ₄) ₂ SO ₄ (3:1:1)	141
ЯК-AlCl ₃	1:5; 5:1	38	1:1	5		
ВК-(NH ₄) ₂ SO ₄	1:5	120	1:1	70	ВК-ЯК-(NH ₄) ₂ SO ₄ (1:3:1)	123
ВК-AlCl ₃	5:1; 3:1	18	1:1	7		
ЛК-NaH ₂ PO ₄	1:5	160	1:1	98	-	-
ЛК-AlCl ₃	3:1; 5:1	67	1:3	20		
Прямой алый						
ЩК-NaH ₂ PO ₄	1:1	52	5:1	28	ЩК-ЯК-(NH ₄) ₂ SO ₄ (1:1:1)	64
ЩК-MgCl ₂	1:3	10	1:5	-17		
ЯК-NaH ₂ PO ₄	5:1	50	1:1	39	ВК-ЛК-(NH ₄) ₂ SO ₄ (1:1:1)	36
ЯК-(NH ₄) ₂ SO ₄	5:1	18	1:5	-27		
ЛК-(NH ₄) ₂ SO ₄	1:5	50	1:1	31	ВК-ЯК-(NH ₄) ₂ SO ₄ (3:1:1)	57
ЛК-MgCl ₂	5:1	34	1:5	-38		

Наибольшего повышения крашиваемости прямым голубым можно добиться в присутствии ЩК- NaH_2PO_4 и ЛК- NaH_2PO_4 , т.к. показатель крашиваемости возрастает до 160 и 158%

соответственно, содержание катализатора при этом в 5 раз больше, чем ПК. В случае ЯК- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и ВК- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ максимальный результат достигается до 132 и 120% соответственно при соотношении катализаторов к ПК 1 к 3 или 5. Наименьшие показатели крашиваемости получаются в присутствии AlCl_3 . В то же время можно отметить, что по мере возрастания основности кислоты снижается крашиваемость со 158% до 77%, в то же время трехосновная ЛК достигает практически тех же результатов, что и ЩК – 158%, что очень четко прослеживается для случаев соотношения кислоты с катализатором 1:5. Если увеличивать содержание ПК относительно катализатора по мере возрастания основности кислоты размывается выделенная ранее четкость снижения крашиваемости.

При крашении льна прямым алым исключены наименее эффективные по действию на повышение колористических параметров хлорид алюминия и винная кислота. Однако, эффективность влияния исследуемых добавок на повышение интенсивности окраски прямым алым меньше, чем в случае прямого голубого светопрочного, т.к. крашиваемость возрастает в пределах 50-52%.

Следующим шагом являлось изучение влияния системы, содержащей две ПК и катализатор в указанном соотношении: кислота₁ : кислота₂ : катализатор = 5:1:1, 3:1:1, 1:1:1, 1:3:1, 1:5:1.

На рисунке 4.28 представлен пример результатов влияния систем ПК на крашиваемость льна прямым голубым светопрочным. Наиболее эффективным катализатором можно отметить сернокислый аммоний, позволяющий повысить крашиваемость льна прямым голубым светопрочным на 20-40% больше по сравнению с действием NaH_2PO_4 (50-80%).

Сравнение с действием отдельной кислоты с катализатором показывает, что усложнение системы не является эффективным путем повышения крашиваемости льна прямым голубым светопрочным.

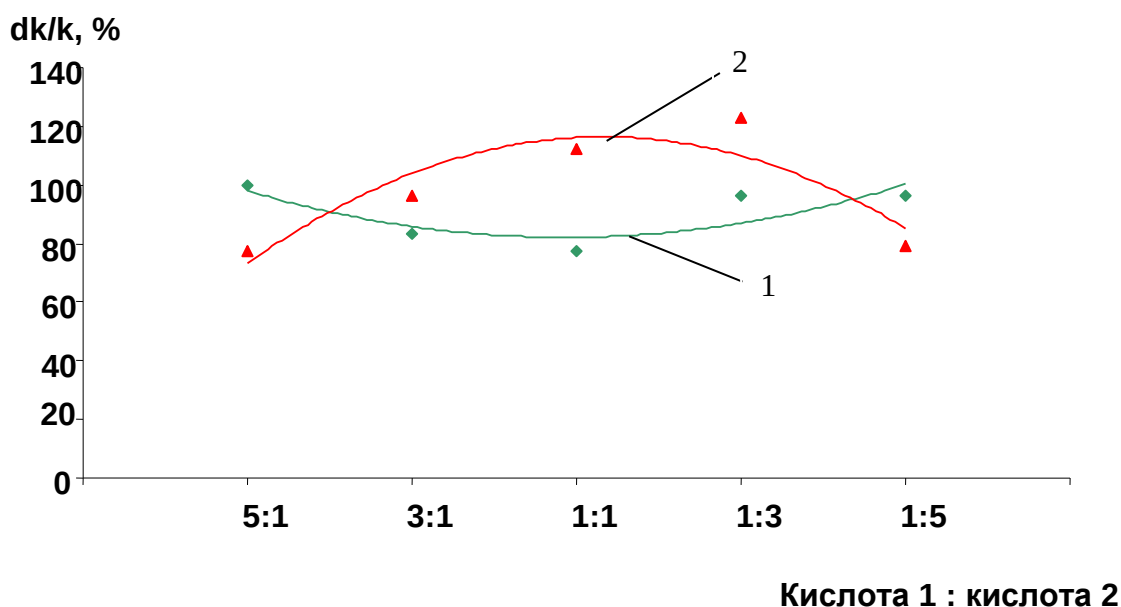


Рисунок 4.28 – Влияние системы винная – яблочная кислоты на окрашиваемость льняного волокна прямым голубым светопрочным

1 – NaH₂PO₄; 2 – (NH₄)₂SO₄

Также рассмотрено влияние бинарных систем, содержащих две кислоты и катализатор, на колористические показатели льняной ткани, окрашенной прямым алым. Следует отметить, что использование бинарных смесей ПК способствует увеличению интенсивности окраски прямым алым с 50-52% до 57-64% (таблица 4.13).

В целом, что касается соотношений ПК-катализатор, за некоторым исключением, можно отметить, что увеличение интенсивности получаемой окраски можно достичь при соблюдении пропорций 1:5 или 1:3.

Ввиду того, что возможно образование поперечных эфирных мостиков между макромолекулами целлюлозы с участием ПК, которое приводит к созданию структуры, приближенной к трёхмерной сшитой, относительно устойчивой к смятию. Результаты малосминаемости оценивались с помощью относительного суммарного угла раскрытия (ОСУР) льняных образцов, окрашенных прямыми красителями [282].

При крашении прямым голубым светопрочным можно отметить эффективность использования ПК для увеличения малосминаемых свойств льняной ткани, поскольку устойчивость к смятию возрастает до 80-130% в зависимости от вида катализатора (таблица 4.14). Для каждого вида кислоты работает «свой» катализатор: ЩК / ВК - NaH₂PO₄, ЯК / ЛК - AlCl₃. Ряд влияния кислот на показатель ОСУР возрастает в следующем ряду: ЩК ≤ ЯК < ЛК < ВК.

Таблица 4.14 – Влияние системы ПК-катализатор на экстремумы малосминаемости льняной ткани, окрашенной прямыми красителями

ПК-катализатор	Соотношение компонентов	ОСУР _{max} , %	Соотношение компонентов	ОСУР _{min} , %	Соотношение компонентов	ОСУР _{max} , % бинарной смеси кислот
Прямой голубой светопрочный						
ЩК-NaH ₂ PO ₄	3:1	98	1:3	58	ЩК-ЯК-(NH ₄) ₂ SO ₄ (1:1:1)	138
ЩК-(NH ₄) ₂ SO ₄	3:1	78	1:5	36		
ЯК-AlCl ₃	5:1	106	1:3	80	ЯК-ЛК-NaH ₂ PO ₄ (1:1:1)	102
ЯК-NaH ₂ PO ₄	5:1	80	1:5	53		
БК-NaH ₂ PO ₄	1:3	129	3:1	96	ЯК-ЛК-(NH ₄) ₂ SO ₄ (1:5:1)	102
БК-MgCl ₂	1:1	100	5:1	67		
ЛК-AlCl ₃	5:1	107	1:5	52	БК-ЯК-(NH ₄) ₂ SO ₄ (1:1:1)	130
ЛК-NaH ₂ PO ₄	5:1	81	1:5	58	БК-ЛК-(NH ₄) ₂ SO ₄ (3:1:1)	142
Прямой алый						
ЩК-NaH ₂ PO ₄	1:3	17	5:1	-2	ЩК-ЯК-(NH ₄) ₂ SO ₄ (3:1:1)	32
ЩК-(NH ₄) ₂ SO ₄	1:5	-2	1:1	-12		
ЯК-NaH ₂ PO ₄	1:3	33	1:5	23	ЯК-ЛК-NaH ₂ PO ₄ (3:1:1)	28
ЯК-(NH ₄) ₂ SO ₄	5:1	2	1:5	-12	БК-ЯК-(NH ₄) ₂ SO ₄ (3:1:1)	7
ЛК-(NH ₄) ₂ SO ₄	3:1	23	5:1	-5	БК-ЛК-NaH ₂ PO ₄ (3:1:1)	42
ЛК-MgCl ₂	1:1	13	5:1	-10		

Если сравнивать с действием одной ПК, то можно обозначить увеличение малосминаемых свойств льна с 80-130% на 102-142%. При этом наиболее эффективным можно считать катализатор (NH₄)₂SO₄. «Рабочий» интервал в большинстве случаев охватывает соотношения кислот в системах 3:1, 1:1 и 1:3.

Малосминаемость льняных образцов, окрашенных прямым алым, ниже по сравнению со случаями прямого голубого светопрочного. Результативность повышения устойчивости к смятию возрастает следующим образом: ЯК-NaH₂PO₄ (33%) < ЛК-NaH₂PO₄ или (NH₄)₂SO₄ (15-23%) < ЩК-NaH₂PO₄ или MgCl₂ (17%). Таким образом, можно предполагать, что краситель вносит существенный вклад в создание трехмерного пространства. Предполагается конкуренция за активные центры сорбции целлюлозы – гидроксильные -ОН группы, которые взаимодействуют с красителем с формированием набора связей, главным образом водородной, и с ПК с образованием эфирной связи.

Создание нового 3D-пространства в структуре целлюлозы оказывает влияние на эластичность межмолекулярных связей, поскольку снижение угла раскрытия складки может быть

связано и с повышением жесткости ткани. При этом повышению крашиваемости не всегда сопровождается эффектом устойчивости к смятию.

При крашении прямым алым максимальный эффект малосминаемости льна достигнут при использовании системы ВК-ЛК- NaH_2PO_4 , который соответствует 25-42%. Рабочим интервалом бинарной смеси ПК для прямого алого в большинстве случаев составляет 3:1:1.

Получаемые отрицательные значения малосминаемых свойств можно объяснить двумя причинами, которые, очевидно, влияют в совокупности: предполагаемое повышение жесткости, т.е. отсутствие эластичного наполненного грифа льняной ткани может повлечь за собой снижение устойчивости к смятию.

Можно рекомендовать для увеличения малосминаемых свойств льняной ткани предпочтительнее использовать двойные смеси ПК в процессах крашения прямыми красителями.

Поскольку показателям малосминаемости сопутствует жесткость текстильного материала, то далее рассматривалось исследование этого параметра льняных образцов методом консоли [290]. Допускается, что, эластичный наполненный гриф материала может увеличивать восстановление угла раскрытия складки после снятия нагрузки благодаря упругим качествам, а жесткий гриф, напротив, влечет за собой повышение сминаемости ткани. Результаты измерений показаны в таблице 4.15, в которой результаты одновременно сопоставляли с предыдущими зависимостями, описывающими малосминаемые свойства.

С повышением малосминаемых свойств происходит некоторое снижение жесткости льняной ткани. Можно отметить, что такая взаимосвязь существует в зависимости от вида катализатора и красителя. Например, в случае прямого голубого светопрочного: введение систем ЯК- AlCl_3 или ВК- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ снижает жесткость грифа ткани. Таким образом, в данный момент можно предположить образование достаточно эластичного наполненного грифа льняных образцов, окрашенных прямым голубым светопрочным.

В случае прямого алого в отличие от образцов, окрашенных прямым голубым светопрочным, прослеживается коррелированная прямая зависимость, т.е. повышенная устойчивость к смятию сопровождается достаточно жестким грифом ткани.

Таблица 4.15 – Влияние системы ПК-катализатор на жесткость льняной ткани, окрашенной прямыми красителями

ПК-катализатор	Соотношение компонентов	ΔEI %	Соотношение компонентов	ΔEI , %	Соотношение компонентов	ΔEI , % бинарной смеси кислот
Прямой голубой светопрочный						
ЩК- NaH_2PO_4	3:1	21	1:3	8	ЩК-ЯК- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (1:1:1)	90
ЩК- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3:1	4	1:5	57		
ЯК- AlCl_3	5:1	143	1:3	37	ЯК-ЛК- NaH_2PO_4 (1:1:1)	79
ЯК- NaH_2PO_4	5:1	-8	1:5	29		

БК-NaH ₂ PO ₄	1:3	2	3:1	28	ЯК-ЛК- (NH ₄) ₂ SO ₄ (1:5:1)	74
БК-MgCl ₂	1:1	42	5:1	52		
ЛК-AlCl ₃	5:1	-55	1:5	-2	БК-ЯК- (NH ₄) ₂ SO ₄ (1:1:1)	78
ЛК-NaH ₂ PO ₄	5:1	6	1:5	31	БК-ЛК- (NH ₄) ₂ SO ₄ (3:1:1)	90
Прямой алый						
ЩК-NaH ₂ PO ₄	1:3	73	5:1	56	ЩК-ЯК- (NH ₄) ₂ SO ₄ (3:1:1)	70
ЩК-(NH ₄) ₂ SO ₄	1:5	38	1:1	40		
ЯК-NaH ₂ PO ₄	1:3	40	1:5	12	ЯК-ЛК- NaH ₂ PO ₄ (3:1:1)	38
ЯК-(NH ₄) ₂ SO ₄	5:1	56	1:5	15	БК-ЯК- (NH ₄) ₂ SO ₄ (3:1:1)	34
ЛК-(NH ₄) ₂ SO ₄	3:1	61	5:1	41	БК-ЛК NaH ₂ PO ₄ (3:1:1)	23
ЛК-MgCl ₂	1:1	62	5:1	41		

Введение смеси многоосновных кислот в ванну прямого голубого светопрочного, в целом, показывает корреляцию между малосминаемостью и жесткостью. На примере прямого алого эта корреляция также сохраняется, несмотря на менее высокие показатели.

Увеличение основности ПК приводит и к повышению механической прочности льняного волокна. Однозначного эффекта с точки зрения введения двойных смесей ПК для достижения высокой разрывной нагрузки льняной ткани обозначить нельзя (таблица 4.16).

Таблица 4.16 – Влияние ПК на механическую прочность льняной ткани, окрашенной прямыми красителями

Компоненты	Соотношения компонентов				
	Разрывная нагрузка, Н				
	5:1	3:1	1:1	1:3	1:5
Прямой голубой светопрочный					
Окрашенный эталон (без добавок)	555				
ЩК - NaH ₂ PO ₄	540	695	650	690	360
ЛК - NaH ₂ PO ₄	685	595	920	570	635
ЩК - ЯК - (NH ₄) ₂ SO ₄	560	900	600	600	525
БК - ЛК - (NH ₄) ₂ SO ₄	495	405	565	755	665
Прямой алый					
Окрашенный эталон (без добавок)	720				
ЯК - NaH ₂ PO ₄	605	565	720	590	680
ЩК - ЯК - (NH ₄) ₂ SO ₄	780	770	565	770	720
БК - ЛК - NaH ₂ PO ₄	670	580	805	740	790

Можно выделить, что строение красителя с физико-химической точки зрения различно: очевидно, что более компактные по строению молекулы красителя на примере прямого алого уже не создают благоприятные условия этерификации целлюлозы ПК, т.к. в этом случае разрывные характеристики эталона, окрашенного прямым алым выше.

В целом, что касается льняного волокна бинарные смеси в совокупности не повреждают механическую прочность, поэтому можно предположить сохранность срединных пластинок, скрепляющих элементарные льняные волокна и отвечающих за сохранность текстильного материала.

Анализ испытаний устойчивости окраски к стиркам [255] показал, что происходит упрочнение окраски на 0,5-1 балл, что позволяет подтвердить образование 3D-пространства, стехиометрически удерживающего возможные комплексы красителя с ПК, кроме того существует высокая вероятность участия волокна в создании сложной комплексной системы, включая краситель.

Таким образом, исследование возможности использования бинарных смесей ПК в процессах крашения льняной ткани прямыми красителями показало:

- Двойные смеси ПК способствуют повышению, в первую очередь, устойчивость к смятию и изменению грифа, по остальным показателям сопоставимы с индивидуальным воздействием ПК.
- Введение трёхосновной лимонной кислоты позволяет обеспечить повышенный эффект жесткости и малосминаемости льна в паре с другой кислотой.
- В процессах крашения в присутствии ПК определённую роль играет строение красителя, которое оказывает влияние на исследуемые параметры, например, более длинные молекулы прямого голубого светопрочного соответственно более эффективны для достижения высоких показателей крашиваемости и малосминаемости по сравнению с компактными молекулами прямого алого. Таким образом, можно предположить стехиометрическую «совместимость» волокна и красителя.
- В результате предполагаемой модификации льняной целлюлозы введение системы ПК-катализатор позволяет повысить механическую прочность льняного волокна, а также обеспечить относительную устойчивость получаемой окраски прямых красителей к стиркам.
- По эффективности среди катализаторов можно рекомендовать фосфор- или аммонийсодержащую соли, например, NaH_2PO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

4.6.2. Спектральный анализ красильных растворов, содержащих используемые в крашении добавки

Использование системы краситель – ПК – катализатор – мочевина в процессах крашения влечёт за собой изменение колористических параметров. В связи с этим изучены спектры поглощения модельных красильных ванн, имеющих температуры: 20°C и 60°C, при которой осуществлялась пропитка ткани (таблица 4.17).

Таблица 4.17 – Результаты спектрального анализа красильных растворов, содержащих прямой голубой светопрочный

Показатель Компоненты	Соотношения*									
	20°C					60°C				
	5:1	3:1	1:1	1:3	1:5	5:1	3:1	1:1	1:3	1:5
прямой голубой светопрочный	0,48 (297)					0,42 (294)				
прямой голубой светопрочный - моче- вина	0,60 (296)					0,58 (297)				
прямой голубой светопрочный - ЛК	0,54 (283)	0,54 (296)	0,58 (296)			0,47 (297)	0,44 (296)	0,53 (297)		
прямой голубой светопрочный - AlCl_3	0,27 (350)			0,25 (358)	0,17 (356)	0,28 (354)			0,30 (358)	0,19 (352)
прямой голубой светопрочный - ЛК - AlCl_3	0,31 (333)	0,24 (333)	0,26 (346)	0,25 (335)	0,21 (335)	0,28 (346)	0,31 (332)	0,26 (333)	0,27 (345)	0,23 (339)
прямой голубой светопрочный - ЛК - AlCl_3 - мочеви́на	0,23 (358)	0,21 (333)	0,18 (352)	0,22 (352)	0,18 (354)	0,25 (352)	0,30 (332)	0,23 (345)	0,26 (345)	0,21 (320)
прямой голубой светопрочный - NaH_2PO_4	0,57 (295)			0,60 (296)	0,57 (297)	0,53 (296)			0,59 (297)	0,68 (302)
прямой голубой светопрочный - ЛК - NaH_2PO_4	0,55 (283)	0,73 (296)	0,78 (295)	0,61 (296)	0,56 (297)	0,49 (297)	0,63 (296)	0,76 (296)	0,56 (297)	0,64 (302)
прямой голубой светопрочный - ЛК - NaH_2PO_4 - мочеви́на	0,77 (283)	0,60 (296)	0,67 (295)	0,61 (296)	0,53 (297)	0,64 (297)	0,52 (296)	0,66 (296)	0,57 (297)	0,57 (302)

*значения показателей даны в следующем порядке: интенсивность пропускания I при λ_{max} (максимальное значение спектра поглощения при данной длине волны, нм)

Наблюдается не только изменение интенсивности поглощения, но и смещение экстремума (максимума) спектральных кривых, большей частью в длинноволновую область излучения (таблица 4.17), при наличии компонентов красильной ванны в различных сочетаниях. В связи с этим можно предположить достаточно сложное взаимодействие между перечисленными компонентами.

Подъем температуры в основном снижает интенсивность окраски прямого голубого светопрочного, при этом действие температуры на спектральные изменения ослабляется в случае усложнения состава красильной ванны.

Мочевина в индивидуальном порядке внесения к красителю повышает его интенсивность окраски без изменений спектральных характеристик по волновым параметрам. В составе ванн, отличающихся по роду катализаторов (краситель-ЛК-катализатор-мочевина) $AlCl_3$ или NaH_2PO_4 можно отметить приоритет действия катализаторов: введение фосфорсодержащего реагента усиливает интенсивность окраски, не изменяя его оттенка, а соль $Al(III)$, напротив, ослабляет интенсивность поглощения с одновременным bathochromic сдвигом примерно на 40-50 нм.

Введение ЛК по мере уменьшения содержания с 5 до 1 доли способствует увеличению интенсивности окраски. В зависимости от вида катализатора происходят аналогичные изменения, что и в вышеописанном случае. Таким образом, катализатор играет значительную роль в процессах взаимодействия между красителем ПК и мочевиной.

Сравнение спектров растворов с окрашенными образцами коррелирует с экспериментальными данными, т.к. в случае $AlCl_3$ окрашиваемость льна прямым голубым светопрочным падает и цвет приобретает красноватый оттенок, а при использовании NaH_2PO_4 происходит повышение окрашиваемости с сохранением оттенка цвета.

4.7 Влияние двухосновных кислот на параметры окраски и состояние льняного волокна

Для совмещения двух процессов – крашения и заключительной малосминаемой бесформальдегидной отделки льна использовали органические двухосновные поликарбоновые кислоты (ДПК).

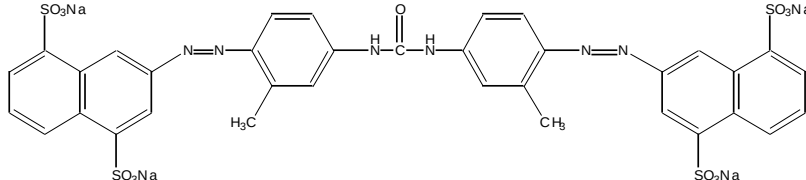
Использовались двухосновные кислоты: янтарная (ЯнК) и адипиновая (АдК), кроме того, для сравнения конечных характеристик взята непредельная двухосновная малеиновая кислота (МаК) (таблица 4.18). Эти кислоты и их производные традиционно используют в синтезе различных полимеров, в том числе волокнообразующих – полиамида (адипиновая кислота), полиэфира (малеиновый ангидрид).

Таблица 4.18 – Используемые поликарбоновые кислоты

№	Наименование	Химическая формула	Молярная масса, г/моль	Степень чистоты
1	Янтарная кислота	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	118	х. ч.
2	Малеиновая кислота	$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	116	х. ч.
3	Адипиновая кислота	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	146	х. ч.

Крашение льняной ткани арт. 04252 осуществлялось прямыми красителями (прямой синий светопрочный – таблица 2.11, прямой желтый К светопрочный – таблица 4.19). Такой выбор обоснован тем, что представлял интерес изучить влияние ПК на прочность получаемой окраски этих красителей, неустойчивых, в первую очередь, к стиркам.

Таблица 4.19 – Используемые красители

Наименование	Структурная формула	Молярная масса, г/моль
Прямой желтый К светопрочный		833

Для того, чтобы произошла реакция межмолекулярной этерификации ПК, необходима температура не менее 110-120°C, наличие минеральной соли с кислой реакцией в качестве катализатора «сшивки» и показавших в предыдущих экспериментах положительный эффект (NaH_2PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и MgCl_2). Необходимо осуществлять процесс крашения по нетрадиционной для прямых красителей методике – термофиксационному способу, который, как показали предыдущие эксперименты, не является опасным для разрушения срединных пластинок технического льняного волокна.

На рисунке 4.29 показаны примеры влияния систем ДПК-катализатор на окрашиваемость льна прямым синим светопрочным.

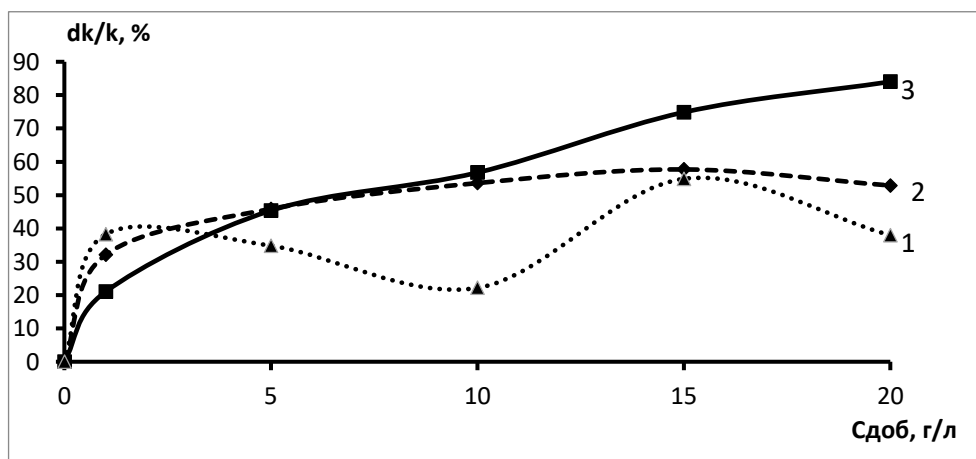


Рисунок 4.29 – Влияние ЯнК на окрашиваемость льна прямым синим светопрочным

1 – NaH_2PO_4 ; 2 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 3 – MgCl_2

Видно, что введение добавок системы ДПК-катализатор эффективно для повышения крашиваемости льна прямым синим светопрочным на 30-82% (рисунок 4.29), до 20-180% увеличивается крашиваемость льна прямым желтым К светопрочным. Есть и достаточно резкое снижение интенсивности окраски до -42% в случае прямого желтого светопрочного при наличии в красильной ванне катализатора MgCl_2 .

Анализ влияния природы катализаторов показал, что действие систем ДПК-катализатор различно на крашиваемость прямыми красителями – более стабильное и эффективное повышение показателя крашиваемости происходит в случае катализаторов NaH_2PO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, выделяя следующий ряд их эффективности: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{NaH}_2\text{PO}_4 > \text{MgCl}_2$.

Строение красителя, как упоминалось ранее, играет определенную роль. Наличие группы NH-CO-NH в структуре прямого желтого К светопрочного, влияет на компланарность молекулы, которая становится неплоской, разворачивая относительно друг друга ароматические кольца (нафтольные и бензольные производные). Очевидно, стехиометрическая объемность молекулы красителя с точки зрения взаимодействия с этерифицирующей системой ДПК-катализатор определяет эффективность крашиваемости, поскольку возрастает вероятность образования сложных комплексов, более насыщенных по цвету.

Анализ влияния ДПК предполагает, что, решающими факторами все же выступают строение красителя и природа катализатора, которые действуют на поведение комплекса относительно света в связи с нарушением копланарного строения прямого красителя под действием ПК.

Известно, что смесь кислот может несколько изменить конечный результат, поэтому проведен эксперимент, позволяющий определить влияние смеси двухосновных кислот в соотношении 1:1 на колористические характеры получаемой окраски. В качестве катализаторов взяты наиболее эффективные NaH_2PO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Наблюдается постепенный рост крашиваемости, как показано в случае прямого желтого К светопрочного (рисунок 4.30). В большинстве случаев небольшой максимум в диапазоне концентраций добавок 10-15 г/л. Сравнение действия катализаторов показало, что существенное повышение крашиваемости происходит в случае системы смесь ДПК- NaH_2PO_4 , в остальных вариантах смешения показатели сопоставимы. Следует отметить, что объемные молекулы прямого желтого К светопрочного также гарантируют стабильное повышение крашиваемости по указанным выше причинам.

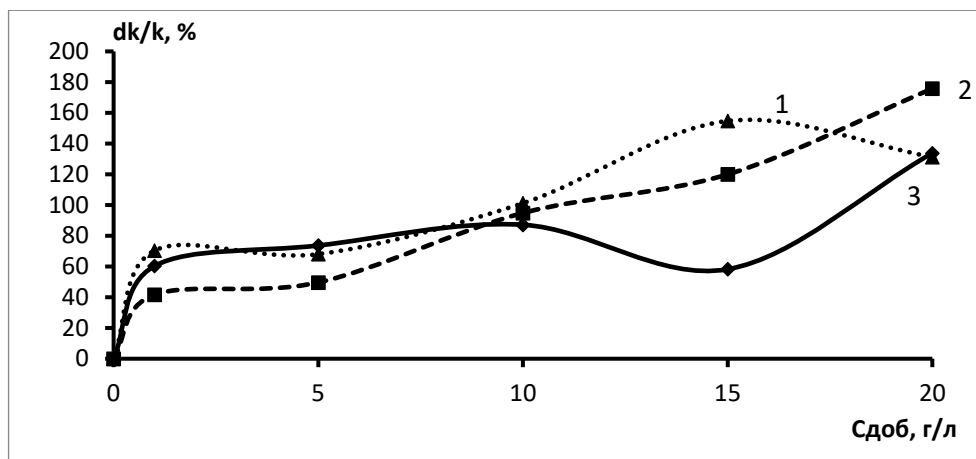


Рисунок 4.30 – Влияние системы смесь ДПК- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на окрашиваемость льна прямым желтым К светопрочным

1 – ЯнК-АдК; 2 – МаК-АдК; 3 – ЯнК-МаК

Малосминаемые свойства льняной ткани оценивались по относительной характеристике, которая позволяет оценить способность ткани восстановить форму после снятия нагрузки относительно эталона *ОСУР* (см. гл. 4.5.3, ГОСТ 19204-73).

Можно отметить, что во всех случаях введения в красильную ванну системы ДПК-катализатор происходит повышение устойчивости к смятию льняной ткани на 12-57% в области добавок 10-15 г/л, как, например, показано на рисунке 4.31.

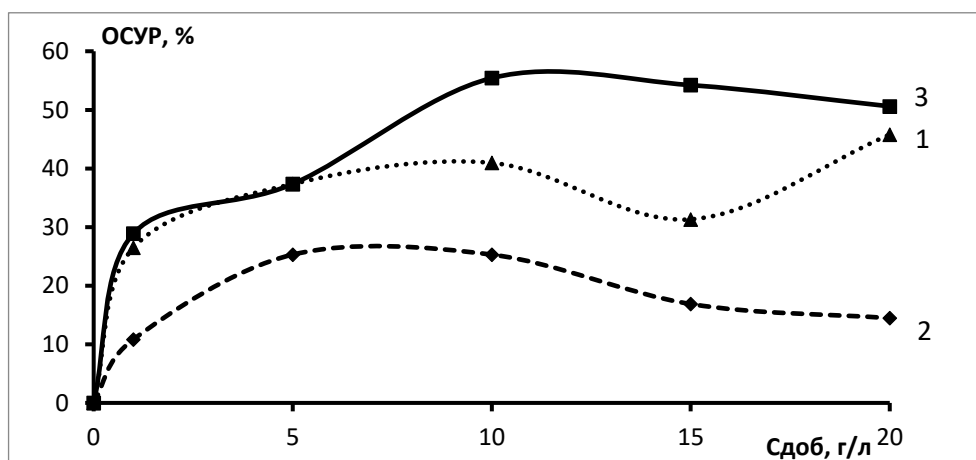


Рисунок 4.31 – Влияние малеиновой кислоты на малосминаемые свойства льна, окрашенного прямым желтым К светопрочным

1 – NaH_2PO_4 ; 2 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 3 – MgCl_2

С точки зрения влияния природы ДПК на устойчивость льняной ткани к смятию, окрашенной прямыми красителями четких определяющих факторов не наблюдается, следует лишь отметить, что ЯнК обладает преимуществом перед остальными ДПК, поскольку независимо от вида катализатора и красителя обеспечивает достаточно высокую малосминаемость до 20-47%.

При рассмотрении влияния природы катализатора нельзя выявить однозначную картину, однако наиболее эффективно на малосминаемые свойства до 55% влияет MgCl_2 , особенно в

случае прямого желтого К светопрочного, в то время как в присутствии этого катализатора резко снижается крашываемость.

В случае влияния бинарных смесей ДПК с катализаторами можно увеличить в отдельных случаях показатель малосминаемости: наиболее эффективны системы ЯнК-АдК- NaH_2PO_4 5 г/л до 60%; ЯнК-МаК- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 20 г/л до 30%; МаК-АдК- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 10г/л до 40%.

По сравнению с действием одной кислоты бинарная смесь менее эффективна, даже в случае прямого желтого К светопрочного имеются отрицательные результаты.

Таким образом, повышенная крашываемость не всегда сопровождается высокими показателями малосминаемости. И в этом случае можно предположить, что ПК взаимодействуют не только с волокном, но и с красителем, образуя достаточно сложные комплексные системы, отличные в стереоизомерном плане от исходной формы красителя и изменяющие его интенсивность окраски.

Как следствие, повышение малосминаемости текстильного материала влечет за собой изменение грифа, точнее, повышение жесткости El , мкН/см^2 методом консоли оценивалась относительно эталонного образца ([290], см. гл. 4.5.3).

Экспериментальные измерения показали, что введение системы ДПК-катализатор способствует увеличению жесткости на 5-107% в зависимости от содержания добавок в красильной ванне.

Можно отметить, что в случае применения катализатора MgCl_2 достаточно повышенная малосминаемость сопровождается повышенной жесткостью (27-45%) по сравнению с другими добавками. Также повышенную жесткость обеспечивает и введение АдК (45-80%, рисунок 4.32), а использование непредельной МаК, напротив, придает минимальный жесткий эффект (8-9%).

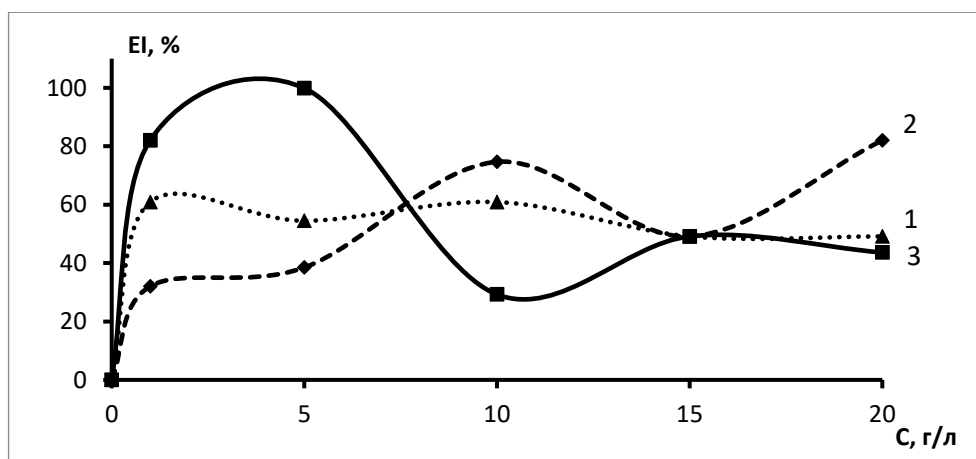


Рисунок 4.32 – Влияние адипиновой кислоты на жесткость льняной ткани, окрашенной прямым синим светопрочным

1 – NaH_2PO_4 ; 2 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 3 – MgCl_2

Приобретаемые в процессе крашения прямыми красителями льняной тканью устойчивость к смятию и повышенный гриф позволяют подтвердить предположение о «сшивке» целлюлозы эфирными «мостиками» в поверхностных слоях элементарного льняного волокна.

При определении параметров жесткости льна, обработанного бинарной смесью ДПК, обнаружено, что в области малых концентраций добавок 1-5 г/л происходит резкое возрастание грифа на 63-120%. Это позволяет объяснить пониженную малосминаемость данных образцов. В целом, использование двойных смесей ДПК не оказывает существенного подъема жесткости льняной ткани по сравнению с отдельным действием ДПК

Льняные ткани подвергаются в процессе крашения в присутствии ПК по термофиксационному способу ряду агрессивных факторов, которые могут снизить прочность волокна: кислая среда, высокая температура обработки, кроме того, повышенная жесткость текстильного материала может повлечь за собой его хрупкость и разрушение срединных пластинок льняного волокна. Поэтому проведено исследование окрашенных льняных тканей в присутствии исследуемых добавок с позиции механической прочности, т.е. разрывной нагрузки. Как и в предыдущих случаях рассматривалась относительная характеристика dP , % ([258], см. гл 4.5.3).

Исследование концентрационного влияния системы ДПК-катализатор на физико-механическую прочность льняной ткани, окрашенной прямыми красителями показало, что в случае образцов, окрашенных прямым синим светопрочным в присутствии ДПК, происходит увеличение разрывной нагрузки в 2-4 раза, при этом независимо от природы кислоты характер кривых схож: резкий подъем показателя прочности волокна относительно содержания ДПК-катализатор 1 г/л с дальнейшими колебаниями в районе достигнутого значения прочности (рисунок 4.33).

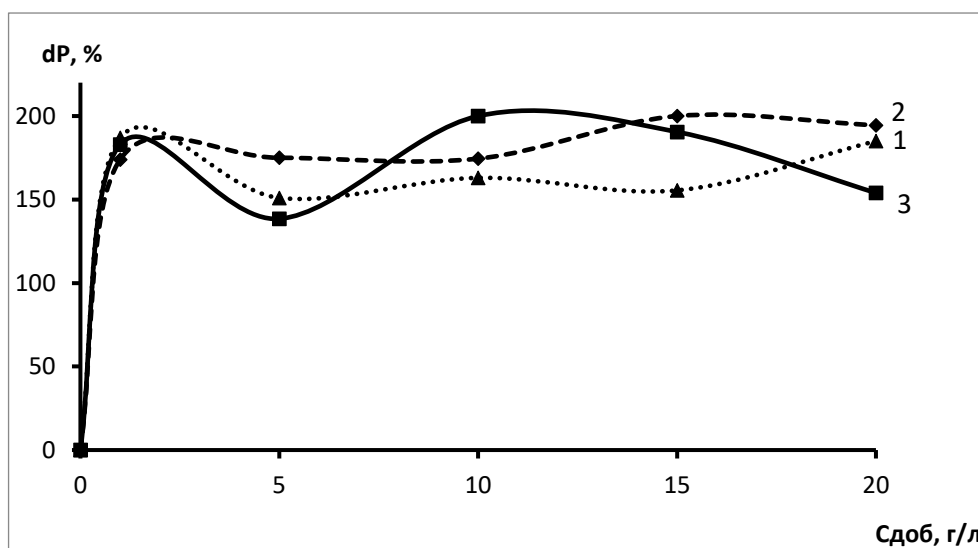


Рисунок 4.33 – Влияние адипиновой кислоты на разрывную нагрузку льняной ткани, окрашенной прямым синим светопрочным
1 – NaH₂PO₄; 2 – (NH₄)₂SO₄; 3 – MgCl₂

Анализ влияния системы ДПК-катализатор на разрывную прочность льна выявил, что максимальную прочность волокна обеспечивает, в первую очередь наличие $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в красильной ванне. Эффективность действия можно ДПК расположить в следующий ряд: АдК > МаК > ЯнК.

Если сравнивать действие системы, состоящей из двух кислот с действием одной кислоты, то следует заметить, что прочность льняного волокна к разрывной нагрузке растет в среднем на 10-15%.

Увеличение механической прочности льняного волокна позволяет обоснованно подтвердить выдвинутую гипотезу о «сшивке» ДПК линейных макромолекул целлюлозы. Получаемая трехмерная надмолекулярная структура придает волокну дополнительную упругость, которая обеспечивает относительную устойчивость к смятию, сопровождаясь повышением механической прочности волокна. Кроме того, многократное возрастание прочности подтверждает упрочнение заломов на поверхности льняного волокна, образованных в процессах переработки льна в пряжу и ткань.

Испытание образцов льняной ткани, окрашенной прямыми красителями в присутствии системы ДПК-катализатор, к мокрым обработкам, в частности, к стиркам (ГОСТ 9733.4-83), показало в ряде случаев повышение прочности окраски на 2 балла. Это позволяет подтвердить ранее выдвинутое предположение, что происходят следующие процессы, предотвращающие частичную десорбцию красителя с волокна:

- Образующаяся пространственная сетка в результате «сшивки» целлюлозы стехиометрически затрудняет высвобождение достаточно объемных молекул прямого красителя и его увеличившихся комплексов с ДПК из надмолекулярной структуры волокна. Особенно активен такой процесс в толще поверхностных слоев льняного волокна.
- Предполагается образование дополнительных комплексов, в которых участвуют активные центры сорбции целлюлозного волокна, в результате чего можно представить следующую комплексную систему волокно – ДПК – краситель. Кроме того, существует вероятность конкуренции за активный центр волокна между ПК и красителем, в результате чего в большинстве случаев растет малосминаемость волокна за счет более равномерного распределения молекул ПК в структуре целлюлозы.
- Участие смеси ДПК в процессах совмещенного крашения и малосминаемой отделки позволяет в ряде случаев повышать исследуемые показатели крашиваемости, малосминаемости, жесткости и прочности, но получаемые результаты незначительно превышают действие отдельных ДПК, поэтому эффект синергизма недостаточен, и рекомендуется использовать индивидуальные ДПК.

- Наиболее эффективными катализаторами можно считать NaH_2PO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, стабильно обеспечивающие повышение технических параметров льняной ткани (накрашиваемости, малосминаемости, жесткости и прочности).

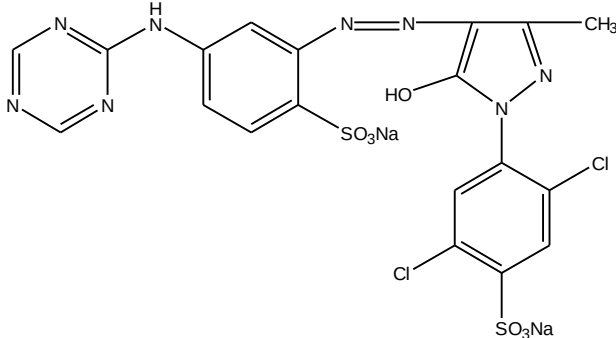
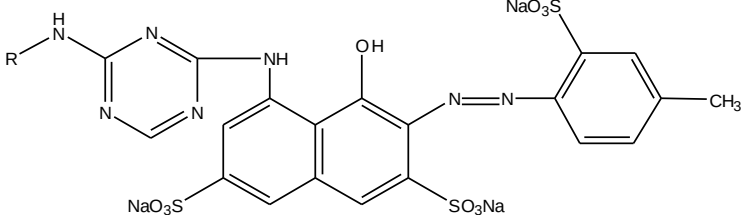
4.8 Исследование условий процесса крашения льна активными красителями в присутствии непредельных комплексообразующих соединений

Проведенные экспериментальные данные связаны с использованием насыщенных поликарбоновых кислот (ПК), которые могут «сшивать» эфирными связями макромолекулы целлюлозы в определенных условиях. В литературе практически отсутствуют данные об использовании непредельных ПК (НПК), обладающих достаточно высокой реакционной способностью взаимодействия с волокном и к полимеризации. В связи с этим представлялось целесообразным исследовать применение ряда НПК в совмещенном процессе крашения целлюлозосодержащих текстильных материалов водорастворимыми красителями.

Лен, как и все целлюлозные волокна, можно окрашивать разнообразными классами красителей. Преимущество активных красителей заключается в богатой гамме цвета и способности образовывать прочные окраски на волокне за счет ковалентной связи с ОН-группами целлюлозы.

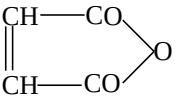
Выбор красителей сделан произвольно: активный ярко-желтый 53X и активный ярко-красный 6С (таблица 4.20).

Таблица 4.20 – Используемые красители

Наименование	Структурная формула	Молярная масса
Активный ярко-желтый 53X		657
Активный ярко-красный 6С		675

Выбор НПК основывался на относительной дешевизне и доступности, а также различии в строении структурных формул кислот (таблица 4.21).

Таблица 4.21 – Используемые поликарбоновые кислоты

№	Наименование	Химическая формула	Молярная масса	Степень чистоты
1	Малеиновая кислота (МаК)	$\text{HOOC}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{COOH}$	116	х. ч.
2	Малеиновый ангидрид (МаА)		98	х. ч.
3	Акриловая кислота (АкК)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	62	х. ч.

NaH_2PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ используются в качестве катализаторов сшивки целлюлозы ПК, т.к. в ранее проведенных экспериментах, включая литературные данные, содними из эффективных признаны фосфорсодержащие катализаторы. Однако, с точки зрения экологии они не являются благополучными и фосфор достаточно опасен для окружающей среды. Как альтернатива успешно зарекомендовали себя $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и MgCl_2 .

В случае активного ярко-желтого 53X можно повысить окрашиваемость льна арт. 04252 в присутствии системы НПК-катализатор до 20-160%. Если рассматривать влияние кислот в отдельности, то наиболее эффективным в системе МаК-катализатор можно считать $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (117%) при концентрации добавок 10 г/л. В случае АкК (160%) эффективным является NaH_2PO_4 (15 г/л). При использовании maleinového ангидрида прослеживается тенденция к увеличению окрашиваемости в интервале добавок 10-20 г/л (37-50%).

При крашении активным ярко-красным 6С наблюдается более четкая картина концентрационного влияния системы НПК-катализатор: параболические зависимости максимально соответствующему интервалу 10-15 г/л при котором достигается повышение окрашиваемости до 40-110%. Эффективными можно считать системы МаК- NaH_2PO_4 (10 г/л, 68%), МаА- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (10-15 г/л, 105%) и АаК- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (20 г/л, 78%)

На рисунках 4.34 и 4.35 показан анализ влияния природы НПК с точки зрения строения на окрашиваемость. Для прослеживания более четкой картины использовались данные по предельной янтарной кислоте (ЯнК, таблица 4.18) структурная формула, которой схожа с МаА, на основании соответствующих ранее проделанных экспериментов. Видно, что по мере увеличения молекулы происходит снижение окрашиваемости активного ярко-желтого 53X и увеличение интенсивности окраски активного ярко-красного 6С. Можно выдвинуть предположение, что происходит образование системы или точнее комплекса НПК-катализатор-краситель-волокно, которое в зависимости от соотношения компонентов этой системы и строения красителя изменяет интенсивность окраски.

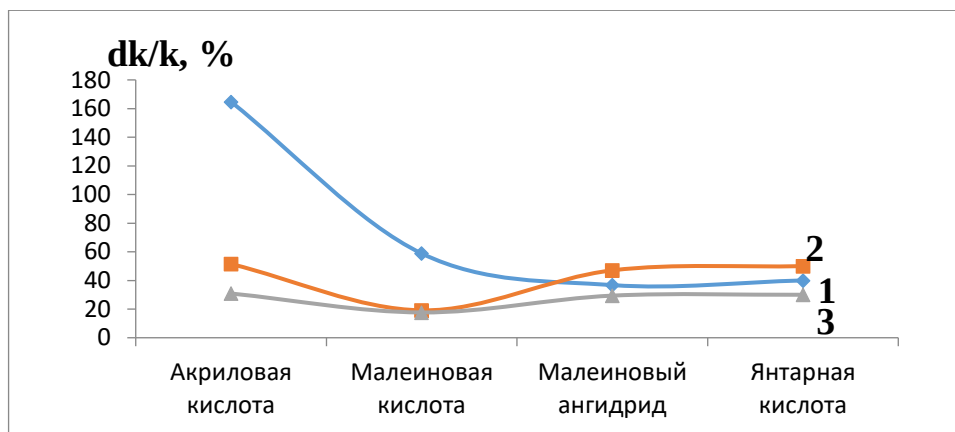


Рисунок 4.34 – Влияние ПК на крашиваемость льна активным ярко-желтым 53X

1 – NaH_2PO_4 ; 2 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 3 – $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

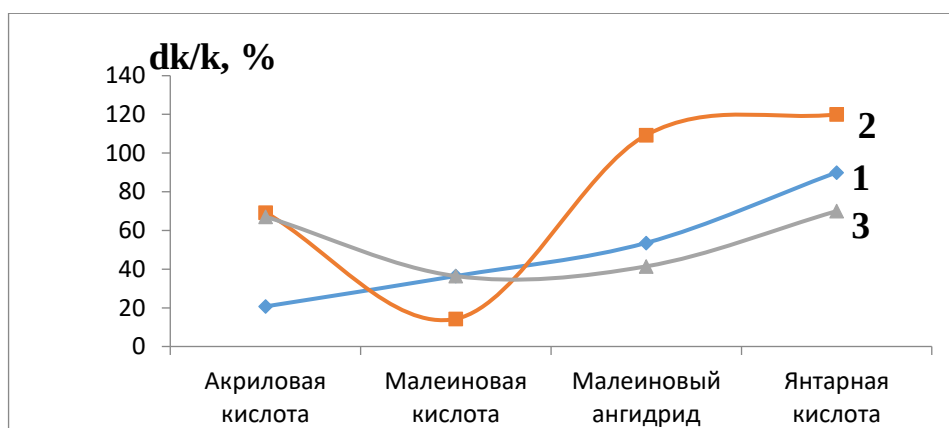


Рисунок 4.35 – Влияние ПК на крашиваемость льна активным ярко-красным 6С

1 – NaH_2PO_4 ; 2 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 3 – $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

В процессе крашения визуально обнаружено увеличение чистоты окраски, соответственно инструментальное изменение чистоты показано на некоторых примерах (рисунок 4.36). Чистота цвета определялась как относительная характеристика:

$$\frac{dC}{C} = \frac{C_{\text{обр}} - C_{\text{эт}}}{C_{\text{эт}}} 100,$$

где $C_{\text{обр}}$ – чистота цвета образца; $C_{\text{эт}}$ – чистота цвета эталона.

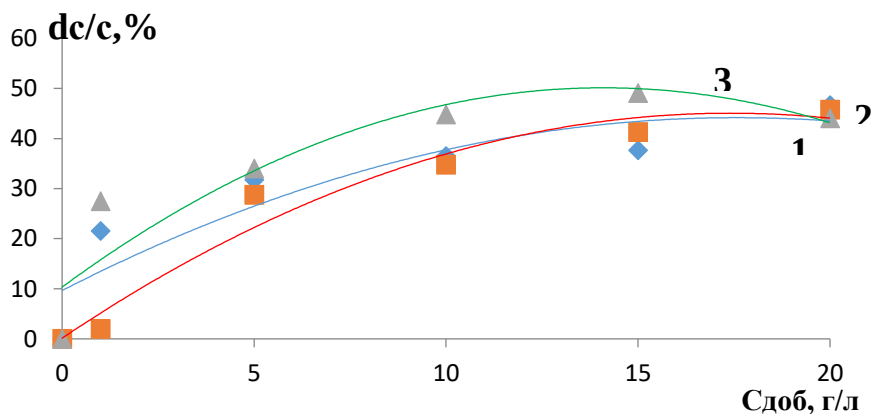


Рисунок 4.36 – Влияние акриловой кислоты на чистоту льна активным ярко-красным 6С

1 – NaH_2PO_4 ; 2 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 3 – $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Независимо от природы красителя можно отметить возрастающий монотонный или экстремальный характер всех кривых с максимумом относительно концентрации добавок 10-15 г/л. В целом, чистота получаемых окрасок возрастает на 30-65 %.

Как упоминалось ранее, ПК способствуют сшивки целлюлозы в результате чего может возрастать малосминаемость текстильного материала.

Малосминаемые свойства льняной ткани оценивались по относительной характеристике *ОСУР*, которая позволяет оценить способность ткани восстановить форму после снятия нагрузки относительно эталона (см. гл. 4.5.3, [282]).

В случае активного ярко-желтого 53Х при введении МаК и МаА прослеживается схожий характер кривых – наблюдается максимум, приходящийся на интервал концентраций добавок 10-15 г/л, где происходит увеличение малосминаемости до 25%, при этом наиболее эффективно внесение добавок МаА- NaH_2PO_4 (15 г/л, 20%) или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (20 г/л, 22%) и МаК- NaH_2PO_4 (15 г/л, 23%). Введение системы АкК-катализатор (15 г/л) способствует повышению устойчивости к смятию до 50%.

При крашении активным ярко-красным 6С также происходит увеличение малосминаемых свойств текстильного материала. В случае МаК увеличивается малосминаемость на 30% (5-20 г/л NaH_2PO_4). Введение МаА эффективно с MgCl_2 (3-5 г/л), позволяющее увеличить показатель малосминаемости на 20%. АкК – наиболее эффективна (рисунок 4.37): малосминаемость увеличивается на 35% с использованием $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (5 или 20 г/л).

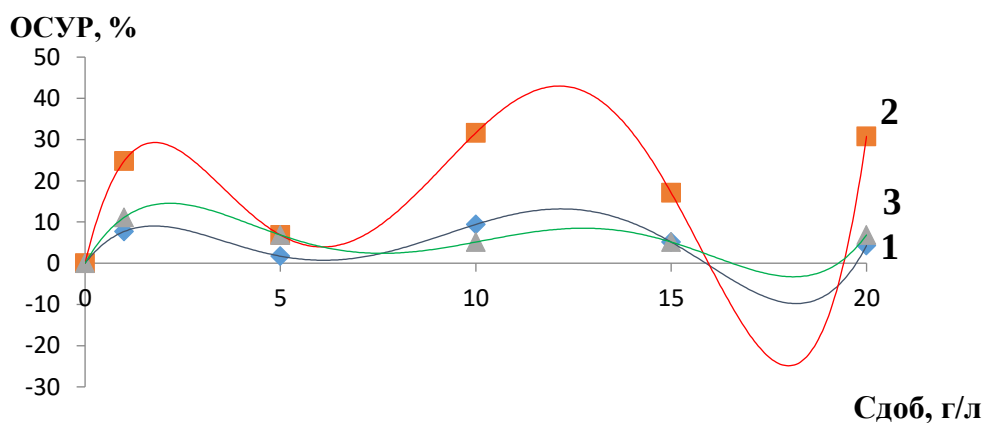


Рисунок 4.37 – Влияние акриловой кислоты на малосминаемые свойства льна активным ярко-красным 6С

1 – NaH_2PO_4 ; 2 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 3 – $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$

На рисунках 4.38 и 4.39 показан анализ НПК на устойчивость к смятию льняной ткани. С увеличением основности и массы кислоты наблюдается тенденция к снижению устойчивости к смятию ткани, что, возможно, связано с жесткостью текстильного материала вследствие полимеризации непредельных соединений (жесткость El , мкН/см^2 методом консоли оценивалась от-

носительно эталонного образца ([290], см. гл. 4.5.3)), т.к. повышенная жесткость и отсутствие эластичности влечет за собой снижение устойчивости к смятию.

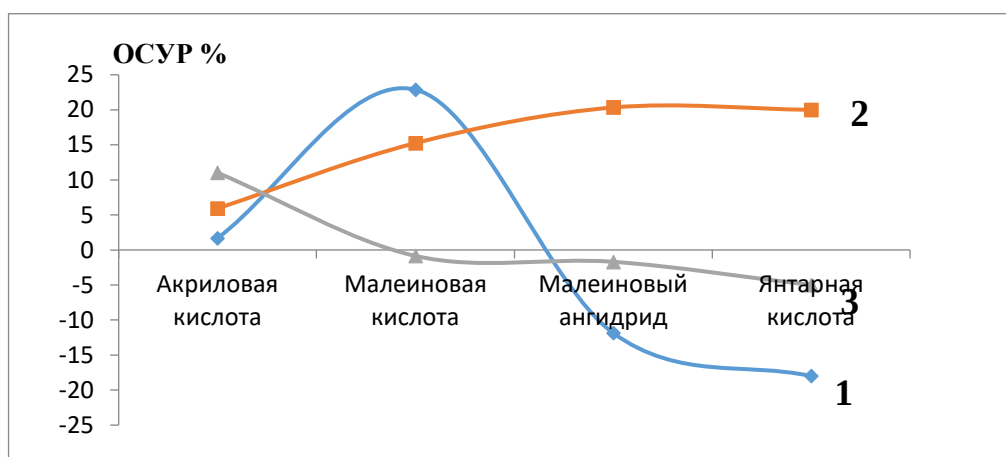


Рисунок 4.38 – Влияние поликарбоновых кислот на малосминаемость льна окрашенного активным ярко-желтым 53X

1 – NaH₂PO₄; 2 – (NH₄)₂SO₄, 3 – MgCl₂·6H₂O

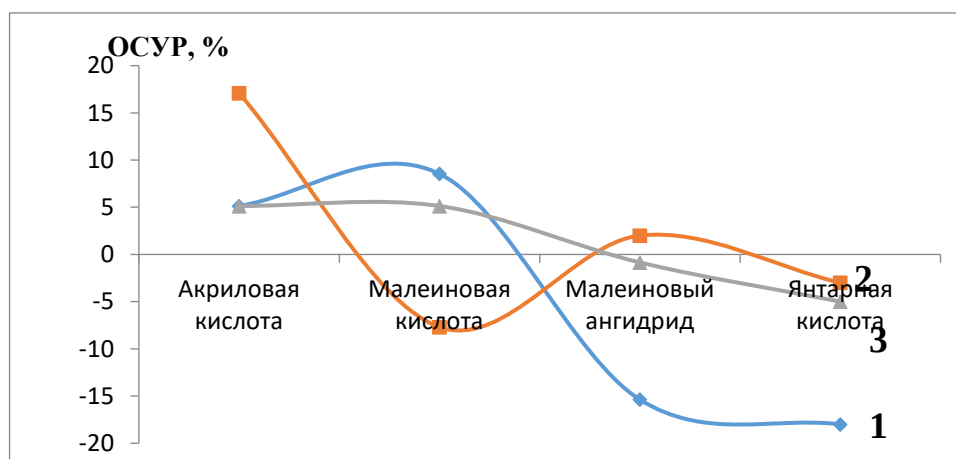


Рисунок 4.39 – Влияние поликарбоновых кислот на малосминаемость льна окрашенного активным ярко-красным 6С.

1 – NaH₂PO₄; 2 – (NH₄)₂SO₄, 3 – MgCl₂·6H₂O

В случае активного ярко-красного 6С также обеспечивается повышенная жесткость в присутствии МаК- NaH₂PO₄ (3-10 г/л, 75%) или MgCl₂, (5 г/л, 50%); МаА-(NH₄)₂SO₄ (3-5 г/л, 62%); АкК- NaH₂PO₄ (10 г/л, 58%) или (NH₄)₂SO₄ (15 г/л, 70%) или MgCl₂, (рисунок 4.40, 15-20 г/л, 42%).

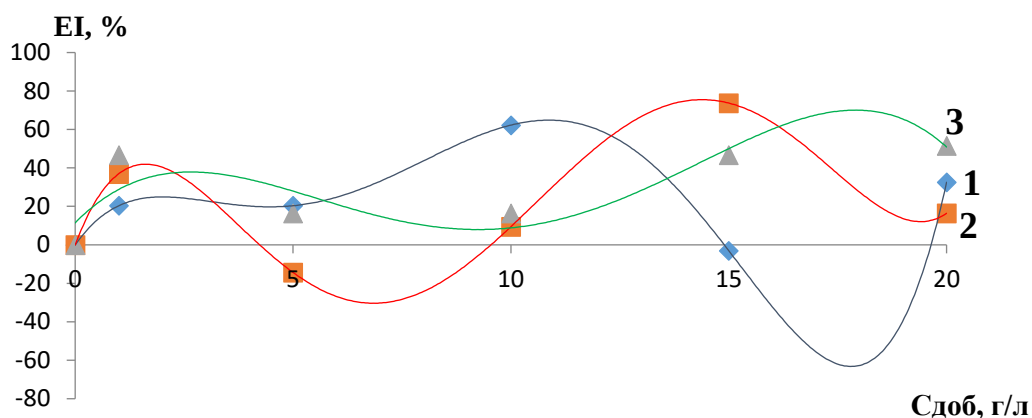


Рисунок 4.40 – Влияние акриловой кислоты на жесткость льна активным ярко-красным 6С

1 – NaH₂PO₄; 2 – (NH₄)₂SO₄, 3 – MgCl₂·6H₂O

Введение добавок позволяет повысить жесткость льна на 20-35%. При крашении активным ярко-желтым 53X значительному повышению грифа способствует введение системы МаК-NaH₂PO₄ (5-20 г/л, 90-100%) или MgCl₂ (15 г/л, 90%); АкК-(NH₄)₂SO₄ (3-5 г/л, 65-70%); МаА-(NH₄)₂SO₄ (, 3 г/л, 58%).

Таким образом, введение НПК в красильную ванну активных красителей способствует повышению жесткости льняной ткани, в среднем, на 50%, которая и способствует более низким показателям малосминаемости по сравнению с действием насыщенных ПК.

Снижение значения жесткости можно сопоставить с малосминаемостью, что позволяет выдвинуть следующие предположения, из анализа влияния природы НПК на показатель жесткости (рисунок 4.41-4.42).

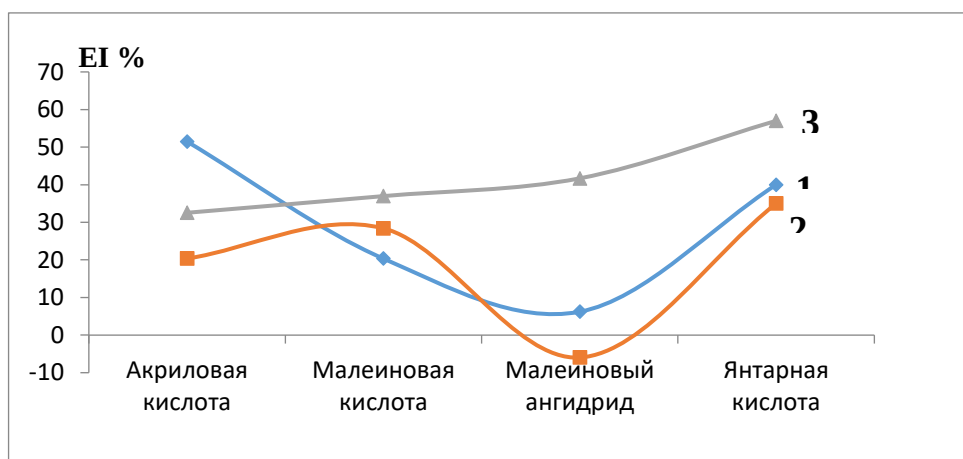
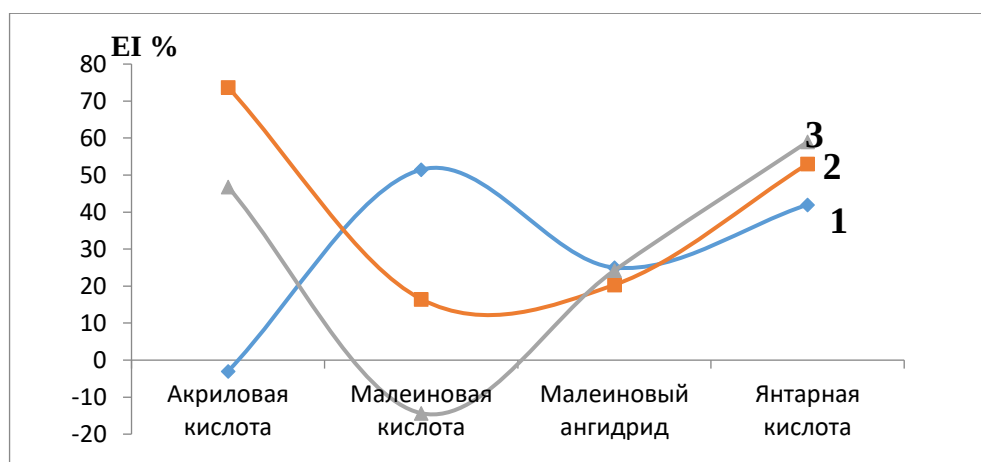


Рисунок 4.41 – Влияние поликарбоновых кислот на жесткость льна активным ярко-желтым 53X

1 – NaH₂PO₄; 2 – (NH₄)₂SO₄, 3 – MgCl₂·6H₂O



1 – NaH_2PO_4 ; 2 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 3 – $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Рисунок 4.42 – Влияние поликарбоновых кислот на жесткость льна активным ярко-красным 6С.

Независимо от вида красителя по мере увеличения молекулярной массы и основности кислоты происходит увеличение жесткости материала, что, например, негативно сказывается на малосминаемости в случае активного ярко-красного 6С.

Поскольку с повышением показателя малосминаемости и жесткости может происходить снижение прочности текстильного материала, в связи с этим целесообразно проследить влияние НПК на показатели механической прочности льна – разрывную нагрузку, которую оценивали с помощью разрывной машины с маятниковым силоизмерителем (РТ-250). Рассматривалась относительная характеристика dP , % (ГОСТ 29104.4-91, см. гл 4.5.3)

Концентрационное влияние НПК и катализатора на разрывную нагрузку показывает, в целом, тенденцию снижения прочности (рисунки 4.43-4.44). Прочность льняной ткани незначительно возрастает в случае крашения активным ярко-красным 6С: МаК- NaH_2PO_4 (3-5 г/л, 15%), МаА- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (15 г/л, 10%), АкК- NaH_2PO_4 на 10-15%.

Если для полноты картины дополнить показания механической прочности ткани по предельной ЯнК, то наблюдается скачок повышения прочности на 5-12%. Можно отметить, что по сравнению с насыщенными ПК НПК оказывают деструктивное действие на целлюлозу льна, т.е. возможный процесс полимеризации НПК разрыхляет внутреннюю структуру волокна и тем самым не позволяет получить стабильную и прочную 3D-пространственную структуру, которая может образовываться в результате этерификации целлюлозы насыщенными ПК.

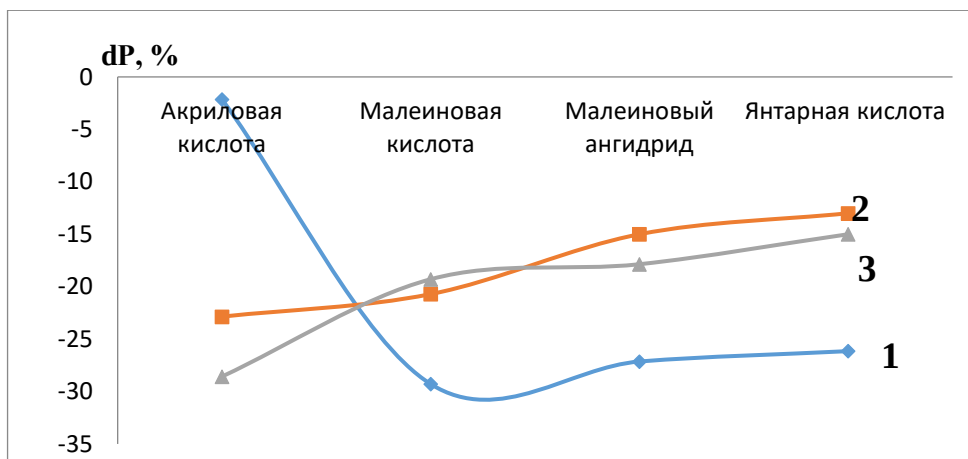


Рисунок 4.43 – Влияние поликарбоновых кислот на разрывную нагрузку льняной ткани окрашенную активным ярко-желтым 53X

1 – NaH₂PO₄; 2 – (NH₄)₂SO₄, 3 – MgCl₂·6H₂O

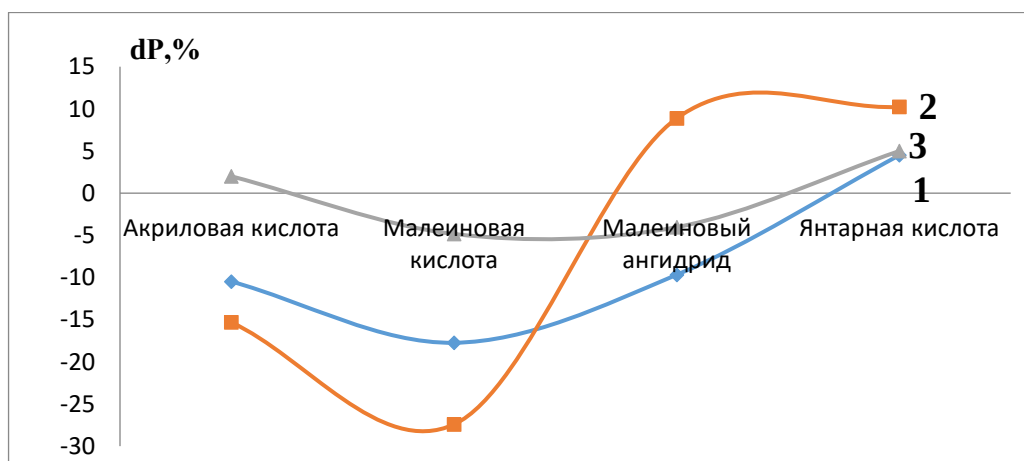


Рисунок 4.44 – Влияние поликарбоновых кислот на разрывную нагрузку льняной ткани окрашенной активным ярко-красным 6С

1 – NaH₂PO₄; 2 – (NH₄)₂SO₄, 3 – MgCl₂·6H₂O

Анализ устойчивости окраски к мокрым обработкам (согласно ГОСТ 9733.4-83) показал, что введение исследуемых добавок в целом сохраняет прочностные эталонные свойства окраски активными красителями, т.е. мало влияют на образование ковалентной связи между красителем и волокном.

4.9. Исследование физико-химических процессов в крашении целлюлозных волокон в присутствии полидентатных соединений

Основной проблемой заключительной отделки в области придания устойчивости к смятию является создание бесформальдегидной технологии, это связано с ужесточением экологического контроля. Применение препаратов на основе N-метилольных соединений становится проблематичным. В настоящее время является актуальным поиск технологии, использующей

другие реагенты, обеспечивающие не только повышенную устойчивость к смятию, но и снижающие нагрузку на экологию окружающей среды. Кроме того, разработка энергоёмкой технологии, например, совмещение в одну стадию процессов крашения и малосминаемой отделки, позволяет снизить затраты на расход тепла, энергии, воды.

В связи с вышеизложенным поставлена задача обосновать механизм физико-химического действия комплексообразующих препаратов на основе ПК, обеспечивающих малосминаемость и повышенные колористических характеристик, на состояние целлюлозного волокна с позиции следующих факторов: возможность модифицирования макромолекулы целлюлозы, изучение влияния строения красителя и ПК на малосминаемость, гриф, прочность текстильного материала и получаемой окраски, сорбционные свойства волокна.

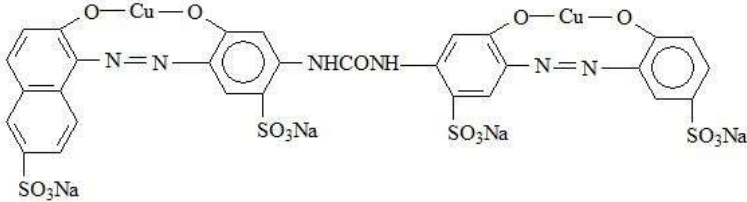
4.9.1 Влияние комплексообразующих препаратов на технические свойства окраски и хлопчатобумажной ткани

Экспериментально установлено, что ПК способствуют повышению устойчивости к смятию целлюлозных текстильных материалов, а также увеличению окрашиваемости водорастворимыми красителями. Предполагается, что малосминаемый эффект достигается за счет образования эфирных мостиков между карбоксильной группой кислоты и гидроксильной группой целлюлозы, что приводит к созданию трехмерной сшитой структуры, обеспечивающей наполненность и эластичность грифа целлюлозного волокна.

Выбранные красители из класса прямых имеют в своем составе 2 и 3 азогруппы: прямой жёлтый К (3 азогруппы), прямой ярко-оранжевый и прямой красно-фиолетовый светопрочный 2КМ (по 2 азогруппы) (таблица 4.22)

Таблица 4.22 – Используемые красители

Наименование	Структурная формула	Молярная масса, г/моль
Прямой жёлтый К		1755
Прямой ярко-оранжевый		757

Прямой красно-фиолетовый светопрочный 2КМ		1068

Выбранные ПК ранжировались по основности: 2-хосновная щавелевая (ЩК), 2-хосновная дигидроксильная виноградная (ВгК), трехосновная гидроксильная лимонная (ЛК) и 4-хосновная этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА) кислоты (таблица 4.23).

Таблица 4.23 – Используемые ПК

№	Наименование	Химическая формула	Молярная масса	Степень чистоты
1	Щавелевая кислота	HOOC—COOH	90,4	х. ч.
2	Виноградная кислота	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	150	х. ч.
3	Лимонная кислота	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	192,1	х. ч.
4	Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \quad \text{HOOC} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{COOH} \quad \text{HOOC} \end{array}$	292,2	х. ч.

В качестве катализатора этерификации взята серноокислая соль аммония, показавшая оптимальные результаты в предыдущих сериях экспериментов.

Введение ПК в красильную ванну способствует увеличению окрашиваемости хлопчатобумажной бязи арт. 262 в области всех используемых концентраций. Характер зависимостей возрастающий, иногда с максимумом в области концентраций добавок 10-15 г/л (таблица 4.24).

Таблица 4.24 – Значения максимальной окрашиваемости ($\Delta k/k$, %), полученной при введении ПК

Краситель	ЩК	ВгК	ЛК	ЭДТА
Прямой желтый К	405	372	427	403
Прямой красно-фиолетовый светопрочный 2КМ	63	78	76	40
Прямой ярко-оранжевый	132	118	112	159

Далее проводился анализ по природе ПК (величине основности) и красителей (по молекулярной массе – 757 Да прямой ярко-оранжевый, 1068 Да прямой красно-фиолетовый светопрочный 2КМ, 1755 Да прямой желтый К), который показан на гистограммах (рисунки 4.45 и

4.46). Если рассматривать с позиции строения красителей, то пролеживается тенденция к увеличению окрашиваемости по мере возрастания молекулярной массы красителя. С точки зрения строения ПК – наблюдаются колебания вокруг определенного для каждого красителя значения, т.е. число функциональных групп ПК не является определяющим фактором для увеличения окрашиваемости. Поэтому можно сделать вывод, что введение ПК однозначно повышает окрашиваемость получаемой окраски прямым красителем.

Следует отметить, что в случае прямого красно-фиолетового 2КМ достигнуты относительно меньшие результаты окрашиваемости, что, по-видимому, связано с пониженной химической активностью красителя, у которого гидроксильные группы в *o,o'*-положении заняты медью.

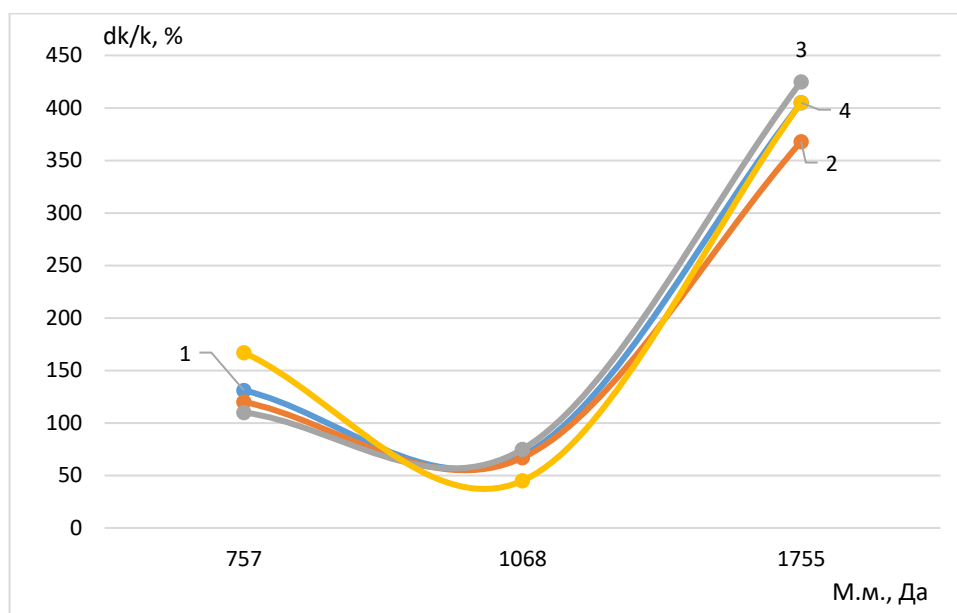


Рисунок 4.45 - Влияние молекулярной массы красителей на интенсивность окраски хлопчатобумажной ткани

1 – ЩК; 2 – ВгК; 3 – ЛК; 4 – ЭДТА

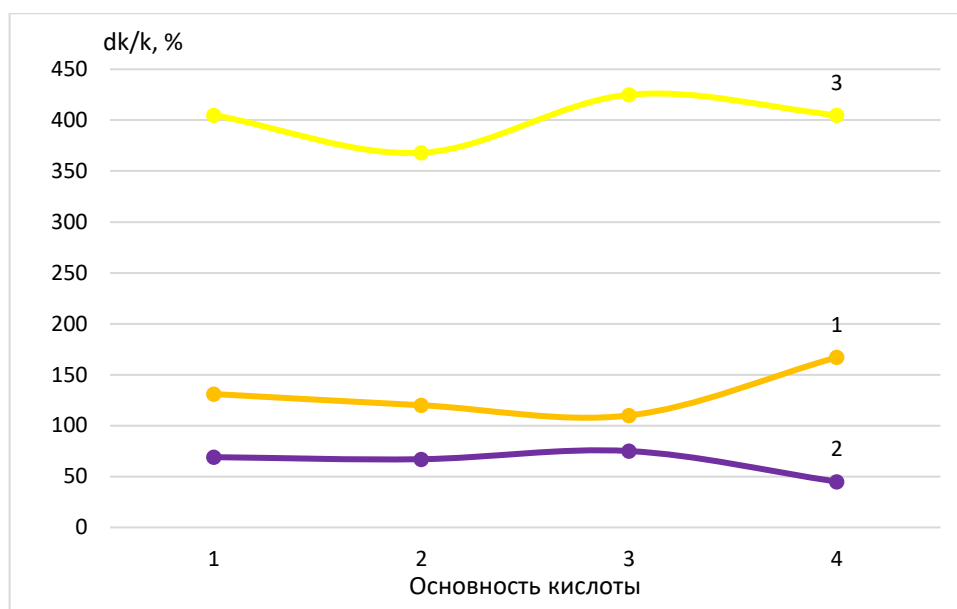


Рисунок 4.46 – Влияние основности поликарбоновых кислот на интенсивность окраски хлопчатобумажной ткани

1 – прямой ярко-оранжевый; 2 – прямой красно-фиолетовый светопрочный 2КМ; 3 – прямой желтый К

Малосминаемые свойства ткани оценивались по относительному суммарному углу раскрытия складки ($OCVP$, %, см. гл. 4.5.3), рассчитанному из соотношения суммарных углов раскрытия складки образцов и соответствующего эталона, окрашенного без добавления ПК.

Как и в случае окрашиваемости в большинстве случаев прослеживается увеличение устойчивости к смятию с максимумом, соответствующему интервалу концентраций 10-15 г/л (таблица 4.25).

Таблица 4.25 – Значения максимальной малосминаемости ($OCVP$, %), полученной при введении ПК

Краситель	ЩК	ВгК	ЛК	ЭДТА
Прямой желтый К	46	85	81	5
Прямой красно-фиолетовый светопрочный 2КМ	28	6	13	2
Прямой ярко-оранжевый	45	31	32	36

Анализ влияния строения красителей и кислот (рисунки 4.47 и 4.48) показал следующее: с увеличением молекулярной массы красителя происходит расхождение закономерности изменения устойчивости к смятию. Что касается строения ПК, то напрашивается вывод: гарантированную малосминаемость могут дать кислоты с 2-мя и 4-мя карбоксильными группами, т.е. ЩК и ЭДТА.

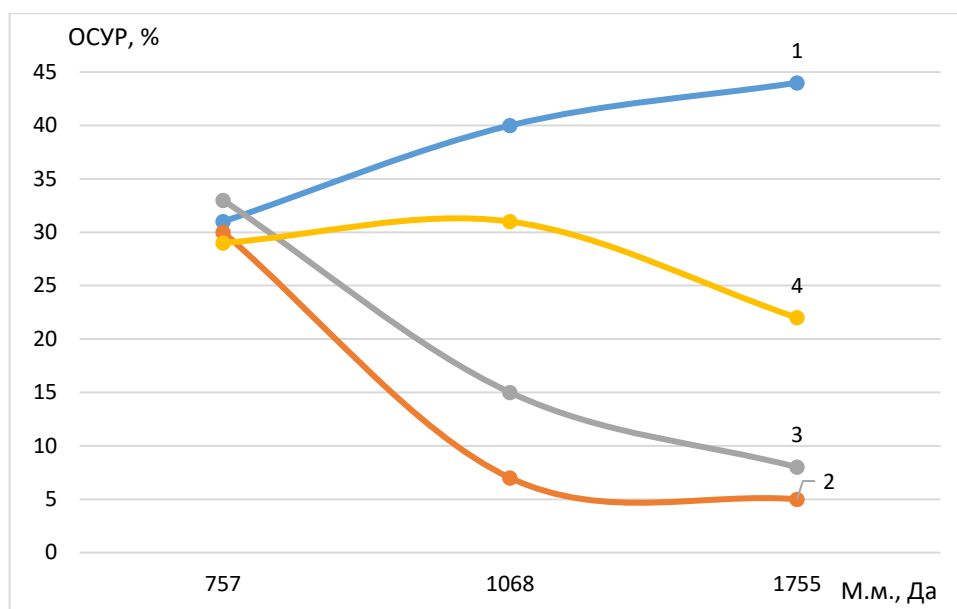


Рисунок 4.47 – Влияние молекулярной массы красителей угол раскрытия складки хлопчатобумажной ткани

1 – ЩК; 2 – ВгК; 3 – ЛК; 4 - ЭДТА

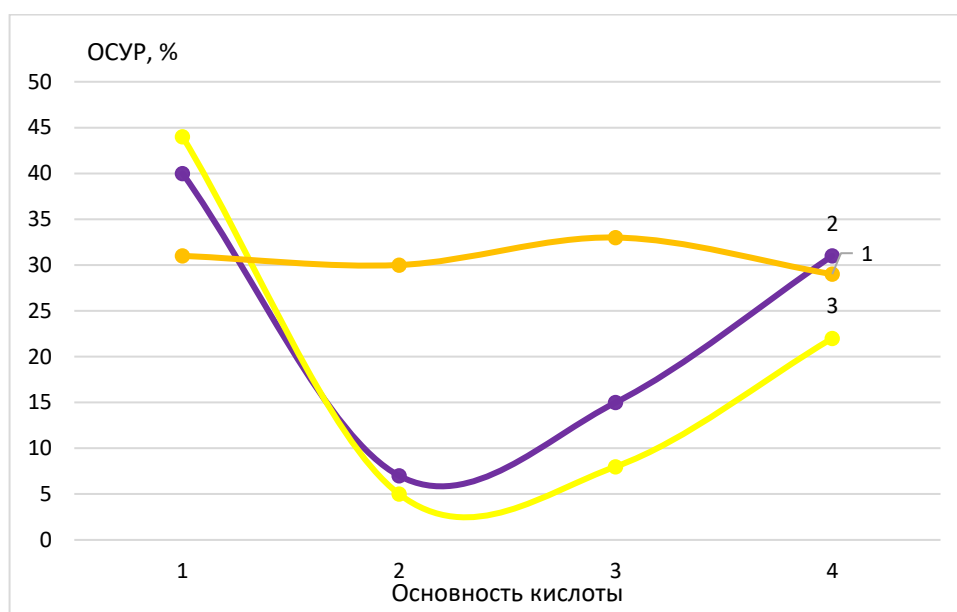


Рисунок 4.48 – Влияние основности кислот красителя на угол раскрытия складки хлопчатобумажной ткани

1 – прямой ярко-оранжевый; 2 – прямой красно-фиолетовый светопроочный 2КМ; 3 – прямой желтый К

Т.к. малосминаемая отделка обычно изменяет гриф ткани, то необходимо оценить этот показатель у всех окрашенных образцов (см. гл. 4.5.3).

Наблюдается тенденция умягчения хлопчатобумажной бязи и достижение максимальной жесткости происходит в области концентраций 10-15 г/л (таблица 4.26).

Таблица 4.26 – Значения максимальной жесткости (dE , %), полученной при введении ПК

Краситель	ЩК	ВгК	ЛК	ЭДТА
Прямой желтый К	17	6	-24	-6
Прямой красно-фиолетовый светопрочный 2КМ	55	63	58	52
Прямой ярко-оранжевый	-26	34	62	-28

Чтобы выявить закономерности, также определялась степень влияния природы красителя и строения ПК на показатель жесткости ткани (рисунки 4.49 и 4.50). Максимальную жесткость дает использование красителя со средним показателем молекулярной массы – прямого красно-фиолетового 2КМ. Что касается строения кислоты, по-видимому, можно предположить, что не последнюю роль играет строение красителя (молекулярная масса, наличие функциональных групп, металла в структуре красителя и пр.), поскольку образующийся комплекс краситель-ПК-волокно изменяет физико-механические свойства самого волокна и тем самым обуславливает его гриф. Вероятно, присутствие металла в структуре прямого красно-фиолетового светопрочного 2КМ способствует созданию дополнительных межмолекулярных связей, что влечет за собой повышение жесткости ткани. Общее снижение жесткости с одновременным увеличением малосминаемости, очевидно, сопровождается приданием ткани мягкого, определенно наполненного и эластичного грифа.

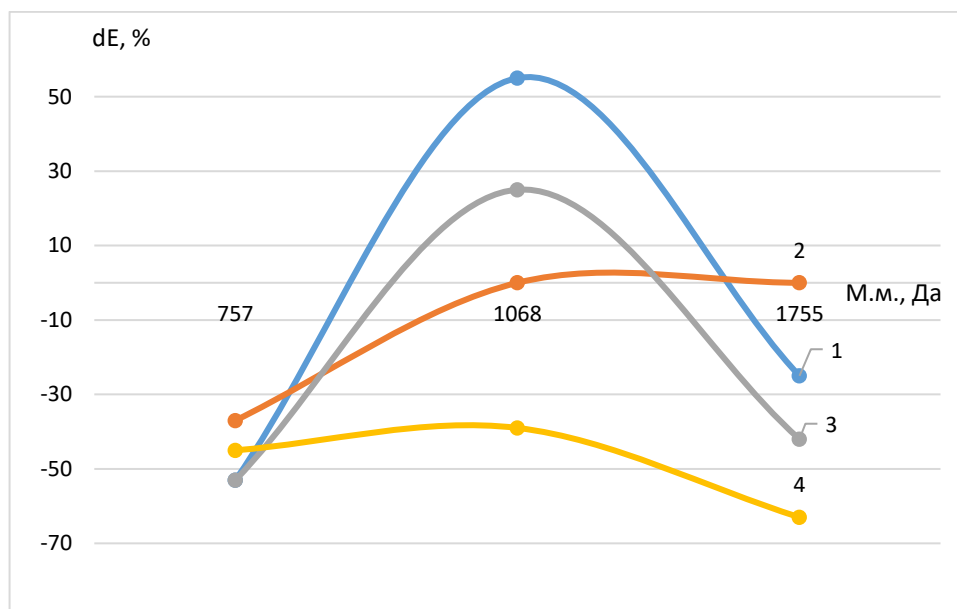


Рисунок 4.49 – Влияние молекулярной массы красителей на жесткость хлопчатобумажной ткани

1 – ЩК; 2 – ВгК; 3 – ЛК; 4 – ЭДТА

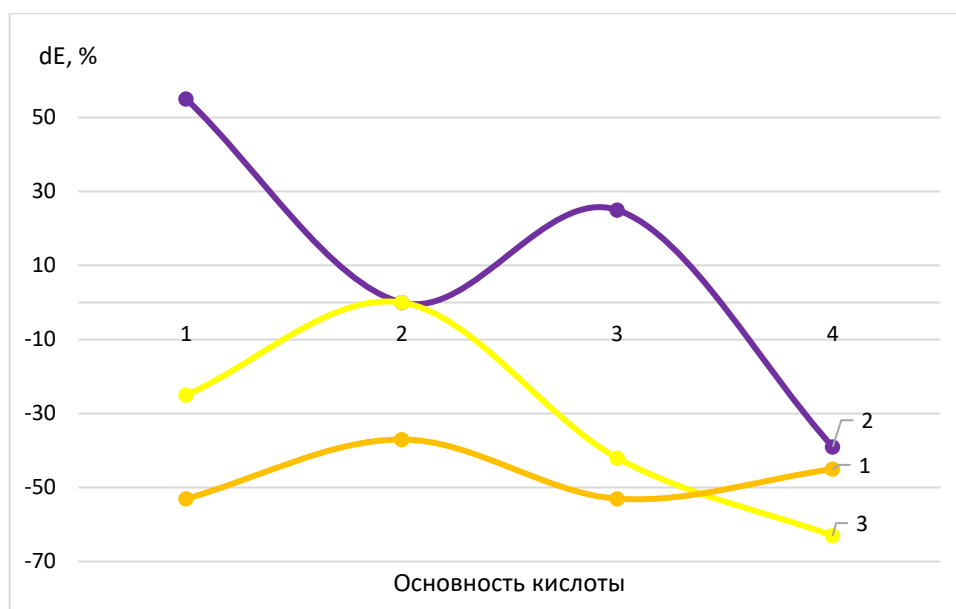


Рисунок 4.50 – Влияние основности кислот на жесткость хлопчатобумажной ткани

1 – прямой ярко-оранжевый; 2 – прямой красно-фиолетовый светопрочный 2КМ; 3 – прямой желтый К

Изменение грифа хлопчатобумажных тканей вследствие приобретения малосминаемости сопровождается, как правило, изменением механической прочности. В соответствии с этим поставлена задача определить влияние ПК на механическую прочность образцов хлопчатобумажной ткани, окрашенной прямыми красителями, которую оценивали по относительной разрывной нагрузке (см. гл. 4.5.3).

Анализ полученных данных показал, что происходит упрочнение целлюлозного волокна в области малых концентраций ПК до 10 г/л, далее наблюдается тенденция к снижению устойчивости к разрывной нагрузке (таблица 4.27), т.е. прослеживается корреляция между возрастанием жесткости и снижением прочности волокна.

Таблица 4.27 – Показатели максимальной механической прочности (dP , %), полученной при введении ПК

Краситель	ЩК	ВгК	ЛК	ЭДТА
Прямой желтый К	-3	10	3	16
Прямой красно-фиолетовый светопрочный 2КМ	-18	-2	10	14
Прямой ярко-оранжевый	-12	1	-8	4

В целом, введение ПК способствует увеличению окрашиваемости на 50-430%, увеличению малосминаемости хлопчатобумажной ткани на 10-40% с одновременным изменением грифа в сторону эластичности и наполненности. При определенном содержании добавок также можно достичь увеличения прочности ткани на 10-14%, при этом необходимо учитывать при-

роду красителя и ПК. Оптимальным можно считать краситель с достаточно большой молекулярной массой не менее 1500 Да с двумя азогруппами на примере прямого жёлтого К.

Проведенные испытания полученной окраски к стирке (ГОСТ 9733.4-83) показали, что ведение ПК в красильную ванну в большинстве случаев сопровождается повышением устойчивости к стирке на 1-2 балла.

4.9.2. Определение степени модификации хлопковой целлюлозы под воздействием поликарбоновых кислот

Основное предположение действия поликарбоновых кислот на состояние целлюлозного волокна связано с тем, что волокна этерифицируются в присутствии ПК при участии катализатора с кислой реакцией. Известно, что целлюлоза подвергается модификации и в ходе предыдущих операций (подготовки), в результате которых происходит окисление целлюлозы и появляются такие функциональные группы как карбоксильные и альдегидные.

Методом расчета йодного числа [261] определялась и сравнивалась степень модифицирования волокна на примере содержания функциональных групп целлюлозы исходных отбеленных хлопчатобумажных образцов и окрашенных прямыми красителями (таблица 4.28).

Таблица 4.28 – Содержание функциональных групп на хлопчатобумажной бязи

Хлопчатобумажная ткань	Содержание альдегидных групп, %	Содержание карбоксильных групп, %
Отбеленная	1,24	0,89
Окрашенная ярко-оранжевым	1,12	2,10
Окрашенная красно-фиолетовым светопрочным 2КМ	1,47	1,97
Окрашенная прямым желтым К	1,022	2,35

Анализ показал, что в процессе крашения происходит модификация целлюлозы, связанная с увеличением числа в незначительной степени альдегидных групп, а карбоксильных групп уже в 2,2-2,6 раза по сравнению с подготовленной отбеленной тканью.

Введение и увеличение содержания ПК в красильной ванне снижает количество альдегидных групп по сравнению с эталонами на 15-60%, также можно проследить и при анализе влияния природы красителя – с увеличением его молекулярной массы происходит снижение числа альдегидных групп на волокне.

Введение ПК в красильную ванну способствует увеличению числа карбоксильных групп примерно на 95-200% относительно окрашенных эталонов. В случае прямого желтого К и прямого ярко-оранжевого содержание карбоксильных групп увеличивается по всей области иссле-

двум концентрациям. При крашении прямым красно-фиолетовым светопрочным 2КМ максимальные показатели наблюдаются при концентрации ПК 5-15 г/л.

Анализ обобщенных свойств показал, что максимального содержания карбоксильных групп на волокне можно достичь при крашении красителем с молекулярной массой 750-800 Да (рисунок 4.51) ПК с 3-4-мя карбоновыми группами (рисунок 4.52).

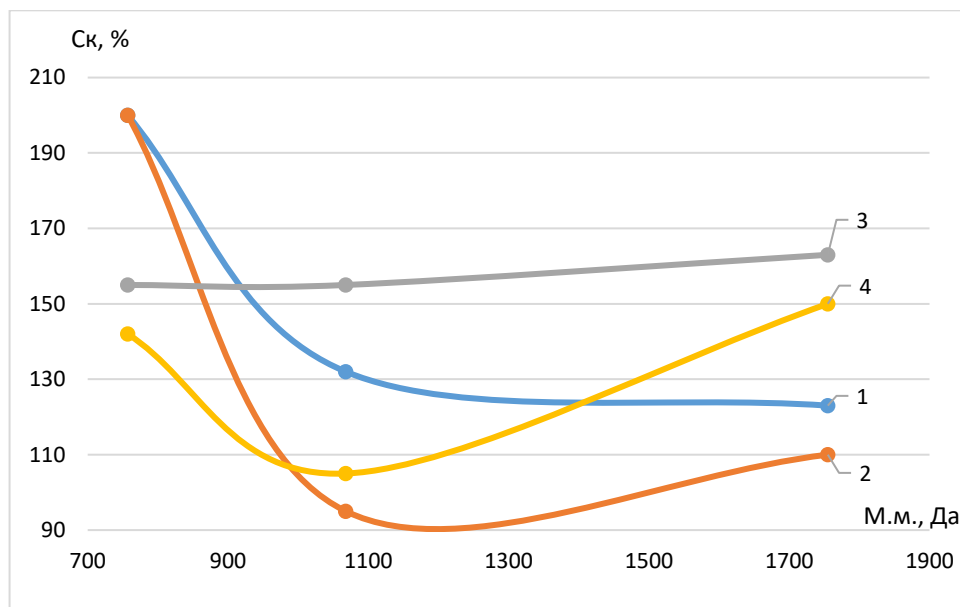


Рисунок 4.51 – Влияние молекулярной массы красителей на содержание карбоксильных групп хлопковой целлюлозы

1 – ЩК; 2 – ВгК; 3 – ЛК; 4 – ЭДТА

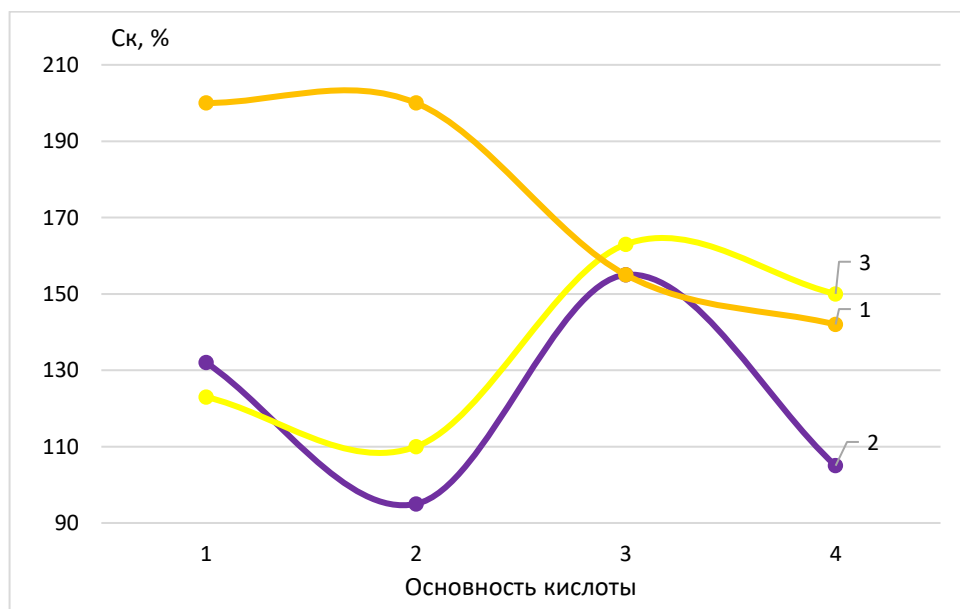


Рисунок 4.52 – Влияние основности кислот на содержание карбоксильных групп хлопковой целлюлозы

1 – прямой ярко-оранжевый; 2 – прямой красно-фиолетовый светопрочный 2КМ; 3 – прямой желтый К

Снижение числа альдегидных и повышение наличия карбоксильных групп на хлопковой целлюлозе подтверждает наличие ПК, связывающих гидроксильные -ОН группы, кроме того, появление «свободных» карбоксильных групп свидетельствует, что не все эти группы участвуют в этерификации целлюлозы и могут выступать в качестве дополнительных центров сорбции.

Таким образом, ПК в разной степени модифицируют целлюлозное волокно, что в результате влечет за собой изменение ряда показателей: окрашиваемость, малосминаемость, грифа, механическая прочность.

Строение прямых красителей выполняет определенную роль, например, можно выдвигать предположение, что увеличение молекулярной массы красителя способствует увеличению окрашиваемости вследствие потери красителем копланарности в результате взаимодействия с ПК. Преимущество длинных цепочек красителей позволяют лучше «лечь» на линейную макромолекулу целлюлозы и не препятствовать «сшивке», что стимулирует получение эффекта малосминаемости.

Относительно основности кислоты можно предположить, что для увеличения малосминаемого эффекта необходимо минимальное (2) или максимальное (4) число карбоксильных групп, причем достаточно короткие эфирные мостики могут обеспечивать повышенную жесткость, а длинные – мягкий и эластичный гриф с возможным сохранением механической прочности целлюлозного волокна.

На основе вышеизложенного можно предложить рекомендации по рецептуре совмещенной технологии крашения и малосминаемой отделки, обеспечивающей увеличение исследуемых показателей (окрашиваемости, малосминаемости, прочности волокна):

- Краситель с достаточно высокой молекулярной массой не менее 1500 Да.
- ПК с 2-3 карбоксильными и 0-2 гидроксильными группами.
- В качестве катализатора «сшивки» оптимальной является кислая соль, например, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
- Для создания жидкой среды при температуре более 120°C в красильную ванну вводится мочевины.

4.10. Экологическое обоснование применения поликарбоновых кислот в крашении и заключительной отделке текстильных материалов

Одними из главных требований к любому производству и готовым изделиям – это экологичность процесса и санитарная безопасность изделий для потребителей. В отделочном производстве имеется ряд требований к сточным водам/выбросам в виде ПДК, ХПК и пр. с позиции применяемых химических реагентов и текстильных остаточных загрязнений (пыль, волокна, нити и т.п.) в виде санитарных норм. С точки зрения готовых текстильных изделий ситуа-

ция достаточно сложная, поскольку выпускается разнообразный ассортимент, начиная с текстиля, контактирующего с кожей, и заканчивая техническим текстилем специального назначения. Следует отметить, что в данном случае единых стандартных установок нет, есть частные варианты допустимого содержания того или иного вещества на текстильном материале. Для того, чтобы определить гигиеничность, возможность использования готового изделия в какой-либо области проводится, как правило, экспертная оценка, результатом которой является сертификат о качестве.

В настоящее время широкое применение получил так называемый стандарт Экотекс-100, устанавливающий предельные допустимые концентрации и методы определения вредных веществ в текстильной продукции [291-292].

Следует отметить, что Экотекс-100 – не закон, но является профессиональным перечнем требований, из которых отбираются значимые нормы. Поскольку товары, для которых доказано соответствие требованиям данного стандарта, имеют право на официальную этикетку «Текстиль, которому можно доверять: проверено на содержание вредных веществ в соответствии со стандартом Экотекс-100».

Наиболее проблемным и часто проверяемым показателем является содержание формальдегида на ткани или трикотаже. Предельно допустимые нормы содержания формальдегида на текстильном материале регламентируются как национальными, так и международными стандартами. Но наиболее употребим международный стандарт Экотекс-100.

В действовавших до 1995 года в России ГОСТах предусматривалось нулевое содержание формальдегида (для детского ассортимента) на текстильных материалах. Сейчас в России действует новый стандарт Р 50729-95 РФ "Материалы текстильные. Предельно допустимые концентрации свободного формальдегида, дата введения 1996-01-01" [293].

Российская методика определения количества свободного формальдегида описывается в ГОСТе 25617-83 и в точности соответствует японской норме LAW 112, наиболее употребляемой по международному соглашению.

Ввиду применения ПК в качестве малосминающих агентов необходимо определить важный показатель является рН текстильного материала, которое должно соответствовать интервалу $\text{pH} = 5 \dots 7$. [294-296].

В целом, в настоящее время кроме определения рН среды отсутствует стандарт, устанавливающий допустимое количественное содержание кислот на тканях. Согласно стандарту Экотекс-100 рН текстильных материалов детского ассортимента и прямого контакта с кожей должно находиться в пределах 4,0-7,5, в остальных случаях – 4,0-9,0 единиц рН. Материалы, подлежащие мокрой обработке, могут иметь $\text{pH} = 4,0 - 10,5$.

В крашении хлопчатобумажных тканей прямыми красителями основной проблемой является неустойчивость окраски к внешним воздействиям, например, к стирке. Кроме того, помимо дополнительного упрочнения окраски хлопчатобумажный ассортимент хлопчатобумажных тканей, как правило, требует малосминаемой отделки. Применение ПК в совмещенной технологии крашения и малосминаемой отделки целлюлозосодержащих текстильных материалов предполагает внедрение бесформальдегидной технологии. Однако необходимо предусматривать в первую очередь pH ткани, в том числе и содержание кислоты на тканях.

Для проведения анализа содержания кислоты на ткани использовалась хлопчатобумажная бязь арт. 262, которую окрашивали прямым ярко-оранжевым (таблица 4.22).

В качестве ПК представлялось интересным использовать дешёвые, доступные и экологически безопасные пищевые кислоты: двухосновная щавелевая кислота (ЩК, 2-й класс опасности), трёхосновная лимонная кислота (ЛК, 3-й класс опасности) и четырехосновная ЭДТА (4-й класс опасности) (таблица 4.23) в присутствии катализатора с кислой реакцией $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (3-й класс опасности).

Анализ интенсивности полученной окраски (по коэффициенту ГKM – k/s) показал, что в процессе крашения прямым ярко-оранжевым можно достичь достаточно высокого эффекта окрашиваемости до 110-170%. Оценка малосминаемого эффекта ($OCVP$ – относительный суммарный угол раскрытия складки) показала, что под действием ПК происходит увеличение малосминаемости на 35% с одновременным смягчением грифа на -50%. Определено, что введение в красильную ванну ПК позволило повысить устойчивость окраски на 1-2 балл, т.е. до 4-5 баллов, что является немаловажным фактором для прямых красителей, склонных к десорбции в процессах мокрых обработок.

Далее проводилось титриметрическое исследование количественного определения содержания кислоты в остаточной красильной ванне, в промывных ваннах и на ткани, окрашенной прямым ярко-оранжевым (таблица 4.29).

Таблица 4.29 – Определение содержания кислоты в процессах крашения прямым ярко-оранжевым

Вид ПК	Содержание кислоты	Содержание ПК в исходной красильной ванне, г/л					Эталон
		1	3	5	10	20	
ЭДТА	На ткани, г/г	0,000352	0,000360	0,000380	0,000398	0,000412	0,000353
	В остаточной ванне, %	8,63	8,78	8,91	9,15	9,40	0,86
	В промывочной ванне, %	8,41					1,15
ЛК	На ткани, г/г	0,000267	0,000275	0,000287	0,000298	0,000313	0,000353
	В остаточной ванне, %	8,16	8,26	8,33	8,45	8,54	0,86

	В промывочной ванне, %	8,10					1,15
ЩК	На ткани, г/г	0,000294	0,000294	0,000298	0,000311	0,000574	0,000353
	В остаточной ванне, %	8,42	8,42	9,40	9,80	10,15	0,86
	В промывочной ванне, %	8,25					1,15

Таким образом, эксперимент показал следующее:

- При возрастании содержания ПК в красильной ванне постепенно увеличивается и ее содержание на ткани (рисунок 4.53). При количественном определении ПК в остаточной красильной ванне наблюдается резкий скачок относительно содержания в красильной ванне 1 г/л с дальнейшим выравниванием (рисунок 4.54);
- Исходя из соотношения кислот, остающихся в остаточной красильной ванне и в промывной воде, можно предположить, что в реакции «сшивки» целлюлозы участвует примерно 0,003% независимо от содержания в исходной красильной ванне. Если исходить из теории адсорбции по донорно-акцепторному механизму [117, 297], то ОН-группы целлюлозы участвуют в диссоциации молекул воды с образованием ионов и радикалов H^+ , $H^\bullet$, OH^- , $OH^\bullet$. Как следствие этого имеется определенное количество активных центров сорбции на волокне, которое занимается молекулами красителей и других реагентов по указанному механизму и процесс адсорбции красителя притормаживается. Таким образом, у целлюлозного волокна существует определенная сорбционная емкость по отношению к красителю и сопутствующим реагентам, поэтому, в данном случае, нецелесообразно увеличивать содержание ПК больше 3-5 г/л.

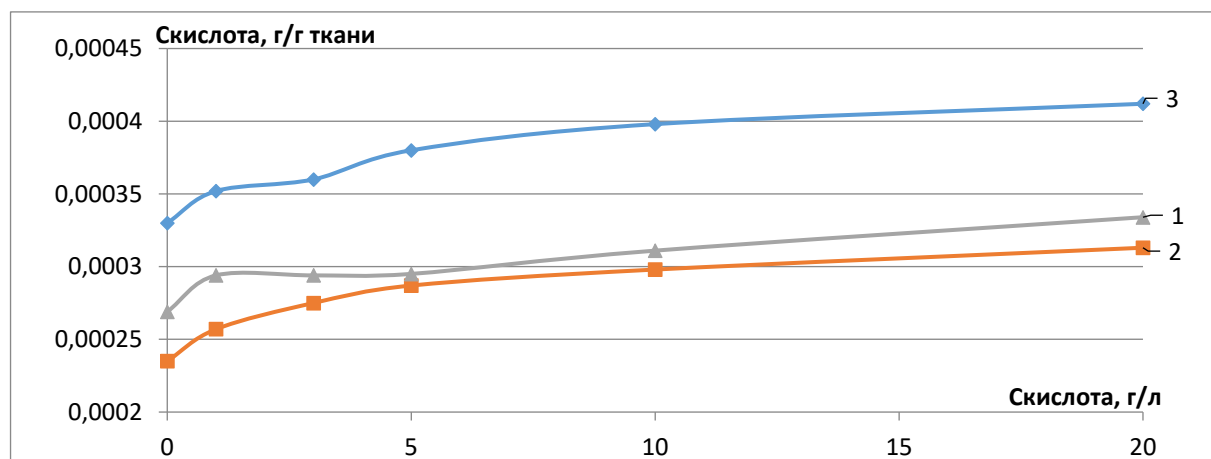


Рисунок 4.53 – Определение концентрационного содержания поликарбоновых кислот на ткани при крашении прямым ярко-оранжевым
1 – ЩК; 2 – ЛК; 3 – ЭДТА

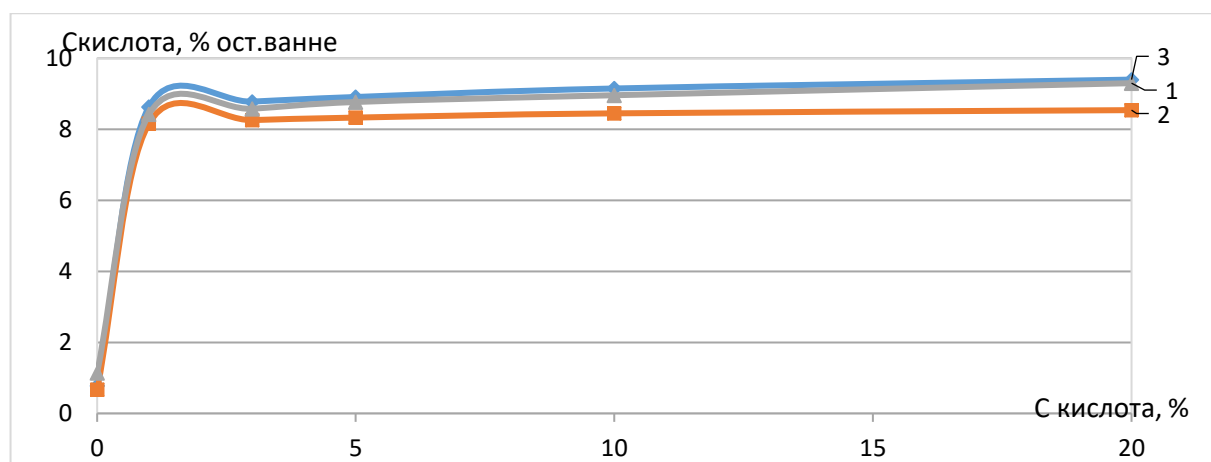


Рисунок 4.54 – Определение концентрационного содержания поликарбоновых кислот в остаточной красильной ванне прямого ярко-оранжевого
1 – ЩК; 2 – ЛК; 3 – ЭДТА

Органические кислоты, нормируются по аниону, независимо от того, в какой форме представлена данная кислота в перечне (в виде кислоты, ее аниона или ее соли) согласно «Гигиеническим нормативам содержания вредных веществ в питьевой воде» [298].

Исходя из выборочных примеров содержания в питьевой воде различных кислот (таблица 4.30), можно предположить, что попадание ПК в стоки не превышает санитарные нормы содержания, и тем самым предлагаемая технология является экологически безопасной, поскольку не содержит формальдегидсодержащей препаратов.

Таблица 4.30 – Гигиенические нормативы содержания в питьевой воде кислот

Наименование вещества	Синоним	Величина норматива ПДК, мг/л	Показатель вредности*	Класс опасности
Этилацетат	Кислота уксусная, этиловый эфир; этиловый эфир уксусной кислоты	0,2	с.-т	2
Кислота малеиновая	Кислота цис-бутендионовая	1,0	Орг. зап.	4
Кислота адипиновая, соль	Кислота гександиовая, соль; кислота 1,4-бутандикарбоновая, соль	1,0	с.-т	3
Кислота акриловая	Кислота пропан-2-ен-карбоновая	0,5	с.-т	2

*- с.-т. - санитарно-токсикологический;

- орг. - органолептический с расшифровкой характера изменения органолептических свойств воды (зап. - изменяет запах воды).

В пятой колонке указан класс опасности вещества:

1 класс - чрезвычайно опасные;

2 класс - высокоопасные;

3 класс - опасные;

4 класс - умеренно опасные.

Таким образом, с учетом гигиенических требований к содержанию кислоты на готовом текстильном изделии и в воде можно рекомендовать разработанную технологию совмещенного крашения целлюлозосодержащих текстильных материалов водорастворимыми красителями с заключительной малосминаемой отделкой с участием ПК. Следует отметить, что согласно стандарту Экотекс-100 с учетом рН-реакцией готового изделия применение поликарбоновых кислот позволяет обеспечивать выпуск ассортимента и для I класса – «Изделия для детей: текстиль, основные продукты и аксессуары, которые используются в производстве изделий для младенцев и маленьких детей до 2 лет, за исключением кожаной одежды».

5. ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В КРАШЕНИИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИРОДНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

5.1. Исследование влияния комплексообразующих систем в крашении льна природными красителями

Природные красители – это окрашенные органические соединения, получаемые посредством переработки природного сырья (растений и животных), а также микробиологическим способом (бактерии и грибы) [299].

Природные красители по сравнению с химическими обладают рядом преимуществ:

- их можно получать из дешёвого и доступного растительного сырья, т.е. из растений, которые растут повсеместно и которые не надо специально выращивать, а также отходов пищевой, фармацевтической промышленности, что способствует их удешевлению.
- они не требуют при крашении сложного технологического оборудования [202, 242, 243, 245].
- экологичность природных красителей, т.е. способность к биоразложению, высокая совместимость с окружающей средой, более низкая токсичность и аллергические реакции [219, 245].
- в отличие от синтетических красителей, представляющих собой однородные вещества, дающие строго определённый узкий спектр, растительные красители состоят из целого набора красящих веществ, дающих разнообразные цвета и оттенки в зависимости от вида протравы и среды крашения. Это, в основном, соединения желтых, коричневых, черных и красных цветов разных оттенков, очень мало синих и фиолетовых, чисто зеленые, как правило, отсутствуют. [246].

До 2-ой половины XIX века природные красители – единственные вещества для крашения текстильных и парфюмерных изделий, кожи, бумаги, пищевых продуктов и др. следует отметить, что природными красителями окрашивают в первую очередь текстильные материалы из натуральных волокон – лен, хлопок, шелк и шерсть. С развитием промышленности органического синтеза, особенно анилинокрасочной промышленности, природные красители не выдержали конкуренции с красителями синтетическими и в основном утратили былое практическое значение. В небольших количествах природные красители используют в реставрационных работах. Их применяют также в пищевой и парфюмерной промышленности, при исследованиях методами оптической и электронной микроскопии в цитологии и гистохимии, в аналитической химии. Многие природные красители обладают значительной физиологической и антибиотической активностью, вследствие чего их часто используют как лекарственные средства. Некото-

рые природные красители – регуляторы роста растений, а также сигнальные вещества, привлекающие насекомых-опылителей и отпугивающие вредителей. Природные красители широко распространены в природе и крайне многообразны. Часто в различных природных источниках встречаются одни и те же или близкие по строению природные красители, поэтому наиболее целесообразно классифицировать их по типам химических соединений.

Природными красителями обычно красят текстильные изделия из натуральных волокон – натуральный шелк, лен, хлопок и шерсть. Однако природные красители обладают пониженным сродством к любому волокну, и как следствие этого получаемая окраска быстро смывается, стирается, выгорает, т.е. не имеет высоких показателей в процессе эксплуатации. Чтобы такой нежелательный эффект устранить, еще в древности использовали протравы – металлосо-державшие комплексообразующие соединения, как правило комплексные соли, например, различные квасцы.

В настоящее время спрос на изделия из натуральных волокон, окрашенных природными красителями, возрастает, однако этот рост ограничивается дороговизной технологических процессов и сырья. Сдерживающим фактором также является то, что природные красители имеют ограниченную цветовую гамму приглушенных оттенков: желтые, красные, коричневые и черные цвета. Основной проблемой использования природных красителей является подбор протравы, не всегда экологически безопасной, как, например, соли хрома – канцерогенные и токсичные.

В данном разделе основной задачей поставлен выбор достаточно дешевого и доступного сырья для экстрагирования красителя, а также выбор металлосо-державших солей, позволяющих закрепить полученную окраску с обеспечением экологической безопасности сточных вод. В качестве таких солей предложен ряд соединений d-металлов, находящихся в четвертом периоде периодической таблицы Д.И. Менделеева: VOSO_4 , MnSO_4 , FeSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , ZnCl_2 ; соль p-металла – AlCl_3 и $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$; кроме того, поскольку зачастую вода для крашения бывает жесткой, т.е. содержит ионы s-металлов: Ca^{+2} и Mg^{+2} , были взяты хлориды этих металлов.

Выбор источника природных красителей был сделан из соображения доступности сырья на территории РФ и прочности получаемой окраски: дуб *Quercus L.* (кора), ель *Picea* (хвоя и кора), арония *Aronia* (плоды и листья), боярышник *Crataegus* (плоды), вишня *Prunus subg. Cerasus* (листья), хрен *Armoracia* (листья) и шалфей *Salvia* (побеги). Наиболее глубокие и прочные окраски получены при крашении экстрактами: дуба, ели, аронии, вишни и шалфея. С точки зрения доступности из перечисленных растений выбраны дуб и шалфей.

Следующим шагом являлась разработка технологии крашения, т.е. выбор оптимальной концентрации природного красителя в виде экстракта, а также концентрационное содержание

протравного агента. Кроме того, известно, что порядок введения протравного агента различается: одновременно, до и после крашения. Визуально определено, что наиболее глубокие оттенки получаются при последующей обработке солями металлов.

В качестве субстрата использовалась 100% льняная ткань арт. 04252.

Выбор концентрации экстракта обоснован следующими соображениями: из литературы известно, что традиционно красят экстрактами концентрацией 100 г/л, что позволяет получить весьма глубокие цвета. Чтобы проследить влияние протравного агента, концентрацию экстракта снизили до диапазона 10-60 г/л. На примере экстракта коры дуба с помощью коэффициента ГKM (k/s) определили, что происходит повышение окрашиваемости примерно с 30-40 до 60 г/л примерно в 1,9 раза и составила $k/s=7,4$. Поэтому оптимальной концентрацией выбрана наибольшая из используемых – 60г/л.

Далее, на примере экстракта коры дуба исследовались концентрационные выкраски в присутствии растворов различных солей металлов (0,5-10 г/л) с целью определения влияния природы металлов на окрашиваемость и оптимальной концентрации, позволяющей получить максимально возможную интенсивность окраски.

Повышение концентрации солей d-металлов оказывает положительное влияние на изменение окрашиваемости: при введении ионов Fe^{+2} , VO^{+2} и Cu^{+2} в области больших концентраций наблюдается подъем выхода цвета k/s с 4,0 до 6-8. В остальных случаях использования d-металлов (Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2}) резкой тенденции изменения цвета не наблюдается, т.е. происходят незначительные колебания изменения цвета экстракта коры дуба в районе 1,1-2,3.

Введение катионов s- и p-металлов (Mg^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3} , $KAl(SO_4)_2$) в красильную ванну не оказывает существенного влияния на изменения цвета окраски экстрактом дуба, т.к. значения коэффициента ГKM колеблются в интервале 0,98-1,8, и в конечном итоге, по степени интенсивности окраски они уступают катионам d-металлов. Катионы s- и p-металлов можно рекомендовать в качестве металлосодержащего агента для закрепления природного красителя на волокне, не влияющего на цвет окраски. Для получения более насыщенных цветов – соли ванадия, железа и меди в пределах концентрации от 5 до 10 г/л.

В связи с этим при крашении льняной ткани экстрактом шалфея уже взяты соли «эффективных» металлов, дающих более глубокие по цвету окраски в случае экстракта коры дуба – соли железа и меди. Как и в случае использования экстракта коры дуба введение этих солей металлов позволяет повысить интенсивность окраски с 2,8 до 5.

Для анализа влияния природы металла на окрашиваемость льняной ткани на примере коры дуба, взято число электронов на 3d-орбитали электронной оболочки атомов исследуемых металлов. На рисунке 5.1 показаны кривые содержания солей металлов в красильной ванне. Видно, что увеличение числа электронов на 3d-орбитали атома обладает колебательным харак-

тером, при этом максимальный экстремум синусоиды приходится на металлы с числом электронов на 3d-орбитали равным 3, 6 и 10 (V, Fe, Cu соответственно).

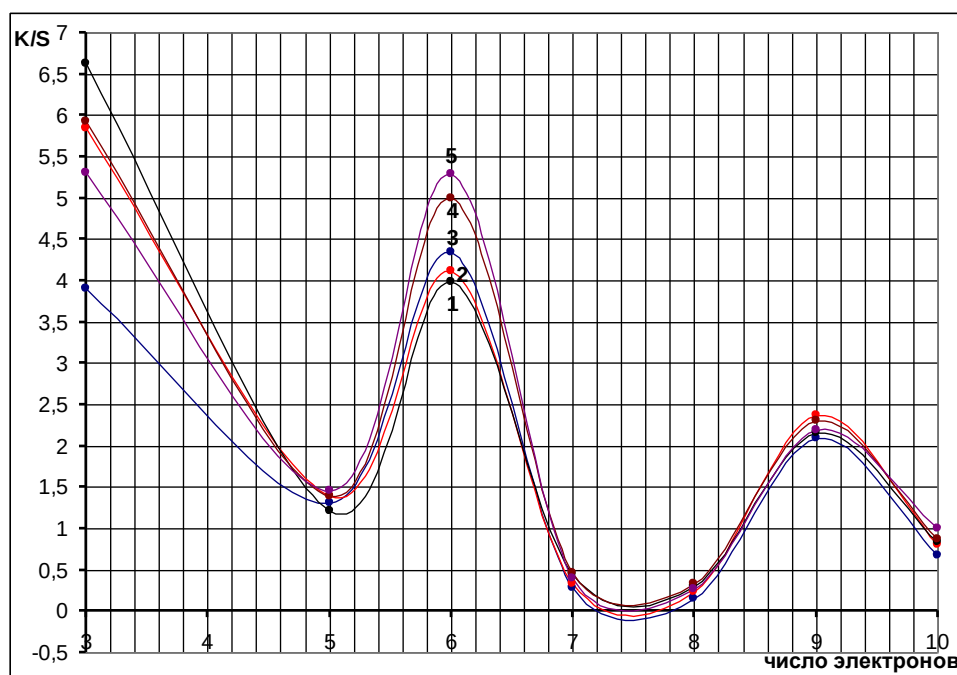


Рисунок 5.1 – Влияние количества электронов на 3d-орбитали атома металла на окрашиваемость льна экстрактом дуба

Содержание протравы в ванне: 1 – 0,5 г/л, 2 – 2 г/л, 3 – 5 г/л, 4 – 7 г/л, 5 – 10 г/л

*На 3d-орбитали: V (3 электрона); Mn (5 электрона); Fe (6 электронов); Co (7 электронов); Ni (8 электронов); – Cu (1s10d; 10 электронов, но т.к. с Zn у них одинаковое число – 10 d-электронов, то взято условно 9 электронов); Zn (2s10d; 10 электронов)

Доля текстильных материалов, окрашенных синтетическими красителями несравнимо больше доли текстильных изделий, покрашенных природными красителями в силу разнообразной цветовой гаммы. Кроме того, в реставрации текстиля часто требуется тонировка исторических тканей, и приходится использовать в том числе и синтетические красители [300].

Представлялось целесообразным рассмотреть влияние системы «экстракт природного красителя – протрава – синтетический краситель» на примере прямых красителей, обладающих низкой устойчивостью к мокрым обработкам. В качестве подходящей гаммы цветов среди синтетических красителей рассматривались те же оттенки, что характерны для природных красителей, в данном случае – зеленые, желтые и коричневые. По этой причине в произвольном порядке выбран прямой зеленый светопрочный, спектральная характеристика которого представлена на рисунке 5.2, также для сравнения с этим спектром на этом рисунке представлены спектры отражения экстракта дуба и шалфея.

Прямой зеленый
светопрочный

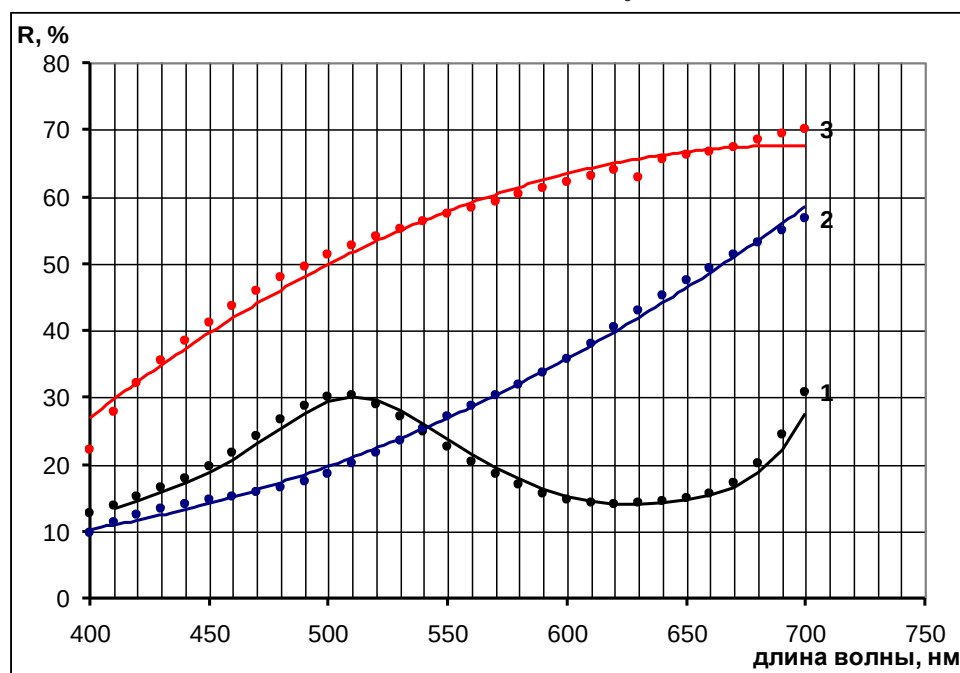
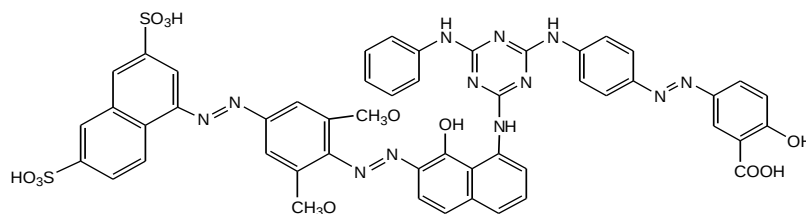


Рисунок 5.2 – Спектры отражения синтетического и природного красителей

1 – прямой зеленый светопрочный (0,5% от массы волокна), 2 – экстракт коры дуба (60г/л), 3 – экстракт шалфей (60г/л)

Крашение прямым зеленым светопрочным, а далее с экстрактом природного красителя в соотношении 1:1 проводилось по стандартной одностадийной технологии периодического характера [252].

Видно, что спектр отражения образцов, окрашенных прямым зеленым светопрочным обладает двумя характерными экстремумами – максимумом (510 нм) и минимумом (620 нм) (рисунок 5.2, кривая 1). В то время как спектры природных красителей коры дуба и шалфея обладают размытым характером с одновременным возрастанием интенсивности значения отражения в сторону длинноволновой области (кривые 2 и 3 соответственно), т.е. присутствует достаточно большая доля ахроматического цвета, иначе говоря – окраски природными красителями обладают пониженной чистотой цвета.

В качестве металлосодержащих добавок взяты в первую очередь те катионы металлов, которые визуально сохраняют оттенок цвета, а, следовательно, не изменяют резко спектральные характеристики природных красителей, как было показано ранее: использованы соли алюминия и марганца. Спектры отражения образцов, окрашенными прямым зеленым светопрочным и экстрактом коры дуба в присутствии $AlCl_3$ и $MnSO_4$ показаны на рисунках 5.3 и 5.4.

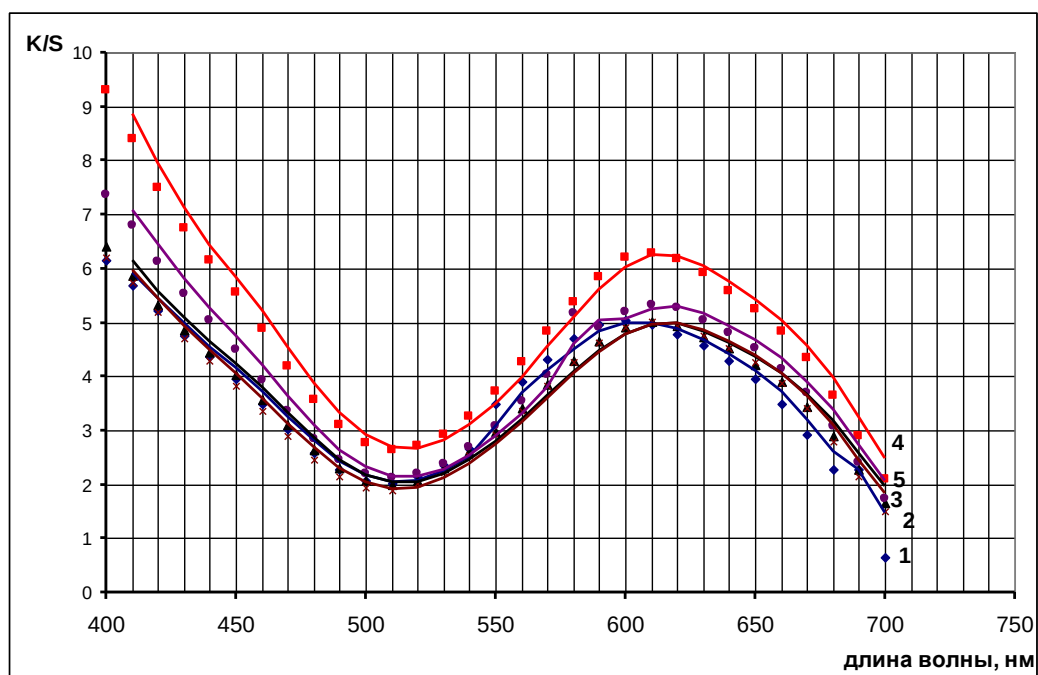


Рисунок 5.3 – Влияние Al^{+3} на окрашиваемость образца, окрашенным экстрактом дуба и прямым зеленым светопрочным

Концентрация агентов: 1 – 0,5г/л, 2 – 2г/л, 3 – 5г/л, 4 – 7г/л, 5 – 10г/л

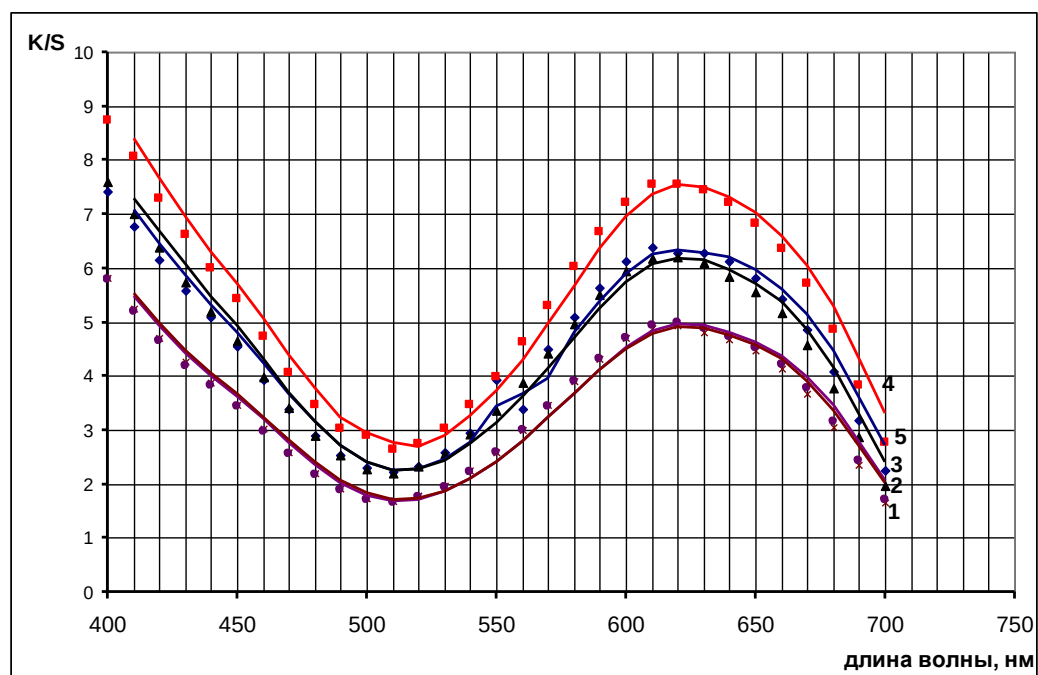


Рисунок 5.4 – Влияние Mn^{+2} на окрашиваемость образца, окрашенным экстрактом дуба и прямым зеленым светопрочным

Концентрация агентов: 1 – 0,5г/л, 2 – 2г/л, 3 – 5г/л, 4 – 7г/л, 5 – 10г/л

Совмещение природного и синтетического красителя в равных соотношениях практически не оказывает влияния на основные показатели спектра отражения окраски прямым зеленым светопрочным, так экстремумы сохраняются (510 и 620 нм). Также с увеличением концентрации протравы происходит углубление цвета, при этом наиболее существенное увеличение ин-

тенсивности окраски происходит в присутствии солей металлов в количестве 7 г/л (кривая 4 на рисунках 5.3 и 5.4).

Аналогичные спектральные зависимости, полученные при использовании другого экстракта – шалфея также показали, что увеличение содержания потравы в красильной ванне способствует повышению окрашиваемости прямого зеленого светопрочного в присутствии экстракта шалфея, который не изменяет спектральные характеристики синтетического красителя и сохраняет его экстремумы. Максимальная окрашиваемость достигнута в случае AlCl_3 (10 г/л, 6,9), в случае MnSO_4 (10 г/л, 8,2). Сохранение экстремумов в смеси природный краситель - синтетический краситель может говорить об их совместимости.

На рисунке 5.5 показаны концентрационные зависимости влияния протравы на изменение интенсивности окраски льна прямым зеленым светопрочным в присутствии природных экстрактов.

Наблюдается во всех исследуемых случаях рост окрашиваемости примерно в 1,2-1,5 раза, кроме случая экстракт дуба – Al^{+3} , показатель ГKM которого колеблется около значений 2,0-2,5 на протяжении всей концентрационной шкалы (рисунок 5.5, кривая 1).

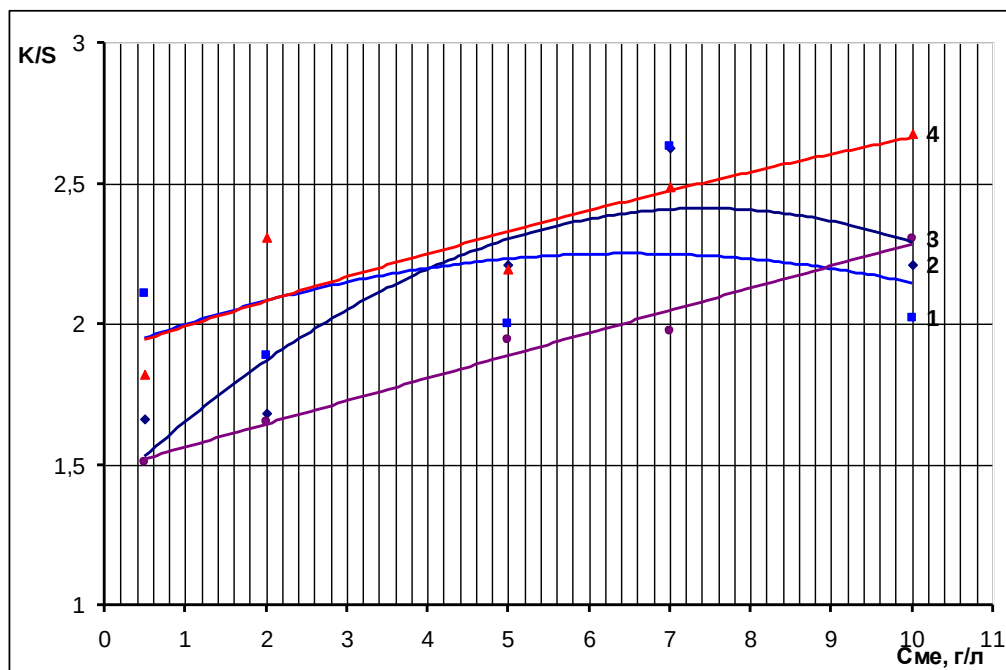


Рисунок 5.5 – Влияние концентрации протрав на интенсивность окраски льна прямым зеленым светопрочным в присутствии экстрактов природных красителей и солей металлов
1 – экстракт дуба – Al^{+3} , 2 - экстракт дуба – Mn^{+2} , 3 - экстракт шалфея – Al^{+3} , 4 - экстракт шалфея – Mn^{+2}

Далее на основе спектров построены трендовые зависимости окрашиваемости от модульного соотношения синтетического и природного красителей – 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 (выбо-

рочные примеры представлены на рисунках 5.6 и 5.7). Видно, что с возрастанием содержания прямого зеленого светопрочного происходит монотонное увеличение интенсивности окраски.

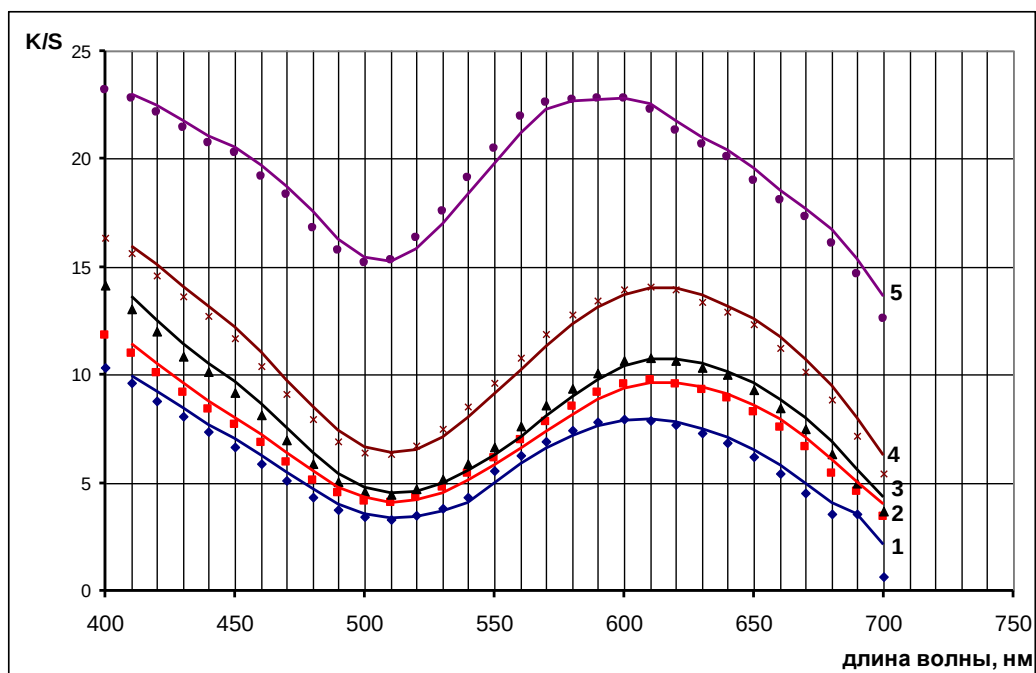


Рисунок 5.6 – Влияние соотношения «экстракт коры дуба – прямой зеленый светопрочный» в присутствии Al^{+3} на изменение цвета образца
1 – 3:1; 2 – 2:1; 3 – 1:1; 4 – 1:2; 5 – 1:3

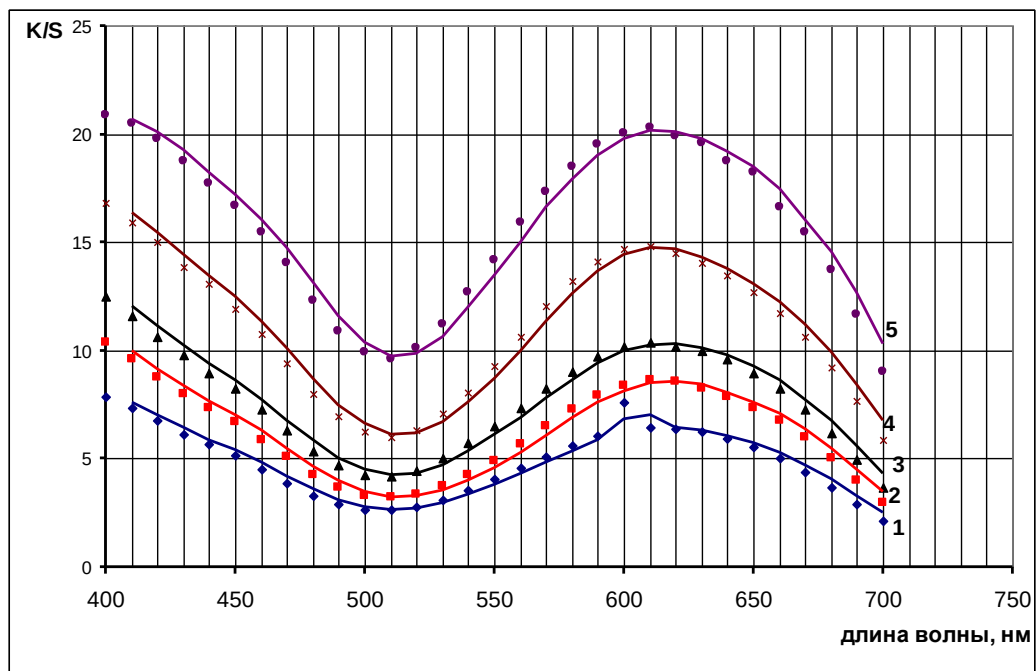


Рисунок 5.7 – Влияние соотношения «экстракт коры дуба – прямой зеленый светопрочный» в присутствии Mn^{+2} на изменение цвета образца
1 – 3:1; 2 – 2:1; 3 – 1:1; 4 – 1:2; 5 – 1:3

Оценка устойчивости окраски льна, полученной в результате крашения экстрактами природных красителей в присутствии различных солей металлов и прямого зеленого свето-

прочного к стирке и к мокрому трению проводилась согласно ГОСТам 9733.4-83 и 9733.27-83 [255, 270]. Присутствие в красильной ванне катионов различных металлов приводит к упрочнению окраски до 5 баллов окраски, получаемой природными красителями и до 4 баллов в случае крашения смеси природных красителей с прямым зеленым светопрочным. Следует отметить, что в отношении прочностных параметров природа металла не имеет существенного значения, т.к., по-видимому, все они способствуют образованию достаточно прочных связей красителей с волокном, например, координационных. Также ранее выдвинутое предположение связано с тем, что катионы металла «сшивают» макромолекулы целлюлозы, образуя 3D-пространственную структуру, которая тоже стехиометрически удерживает молекулы красителя.

5.2. Разработка беспротравной технологии крашения льна природными красителями

Правильный выбор любого красителя связан с решением сразу нескольких проблем, первая из которых – соотношение качества и цены красителя. Под качеством следует понимать совокупность цветовых и прочностных характеристик. Немаловажной проблемой является и экологичность процесса крашения, поскольку синтетические красители являются достаточно токсичными соединениями, и природные красители, напротив, безопасны для окружающей природы и человека при контакте одежды, окрашенной природными красителями, с кожей.

Как упоминалось ранее, традиционная технология крашения природными красителями включает в себя обработку металлосодержащими солями для закрепления красителя на волокне, т.к. природные красители не обладают сродством к волокну и, следовательно, не дают прочных окрасок к внешним эксплуатационным условиям. В качестве таких солей часто используются хромовые, которые резко ухудшает экологическую обстановку окружающей среды. По этой причине представляется актуальным разработать относительно экологичную технологию с использованием соединений, повышающих сродство природного красителя к волокну.

Известно, что введение катионов металлов в красильную ванну может способствовать образованию различных комплексов с красителем и с волокном, что влияет на прочностные параметры полученной окраски. Так же ионы металлов влияют на химические свойства волокон и определяют жесткость воды.

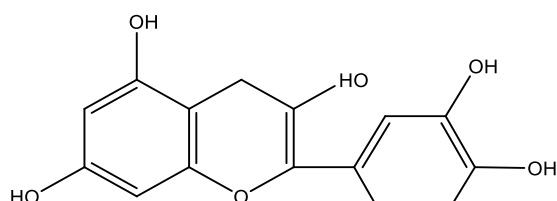
В данной работе взяты квасцы на основе Al (III) – алюмокалиевые $KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$, построению являющиеся сложной комплексной солью, а также $CuSO_4 \times 5H_2O$ и $ZnCl_2 \times 4H_2O$.

Кроме того, рассматривая структуру фрагментов природных красителей, можно отметить большое содержание в них мета- и орто-бензохиноновых остатков или карбонильных групп. По этой причине взят ряд восстановителей, предположительно оказывающих воздействие на эти группы, т.е. проведение технологии крашения по методике, аналогичной кубовым.

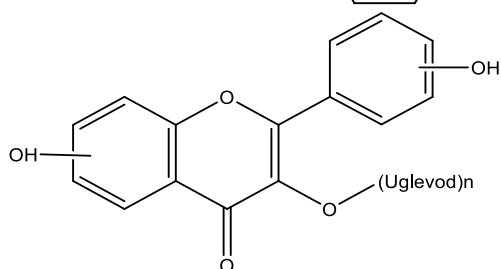
Предполагалось, что происходит восстановление части природных красителей аналогично кубовым красителям, которое переводит их в растворимое состояние, которое обеспечивает повышение диффузионных возможностей красителей. Далее проводится окисление или перевод в исходное состояние природного красителя в состояние пигмента, размеры которого уже не позволяют десорбироваться из льняного волокна.

Красители, имеющие карбонильные группы и исследуемые в настоящей работе – гиперицин зверобоя продырявленного *Herba Hyperici* (трава и цветы), димер катехолина коры дуба *Quercus*, карбинольная форма берберина ягод барбариса *Berberis*. Куркума *Curcuma* (корневища и стебли), составляющая основу окрашенного сбора пряностей карри (корневища куркумы), обладает ярким и насыщенным цветом. Для сравнения взяты куркума и карри с целью универсализации разрабатываемого способа крашения природными красителями в присутствии восстановителей.

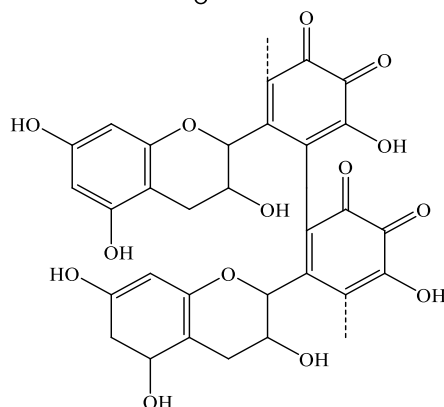
**Кора дуба,
Лук репчатый*** (шелуха)
кверцетин



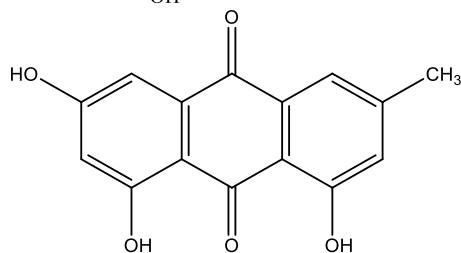
Кора дуба
флавоноиды



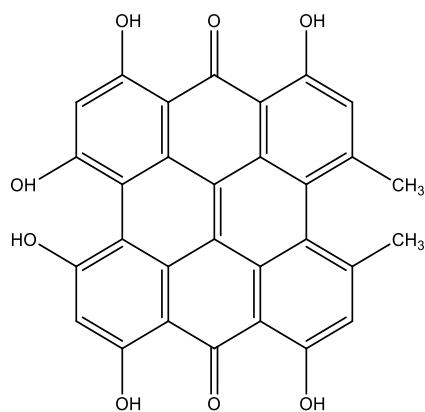
Кора дуба
димер катехолина



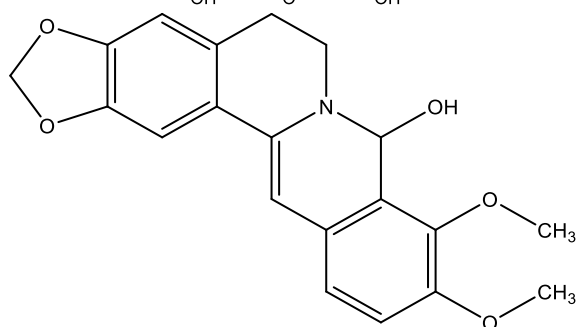
**Кора крушины*,
Щавель
конский*** (трава)
Эмодин



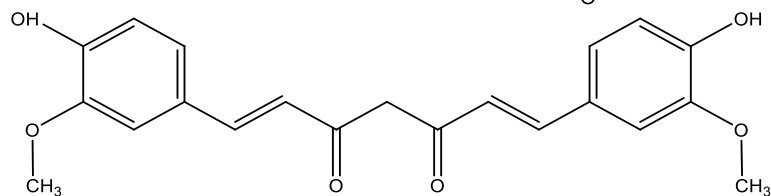
Зверобой
продырявленный
 (трава и цветы)
 кверцетин (см. дуб)
 гиперин



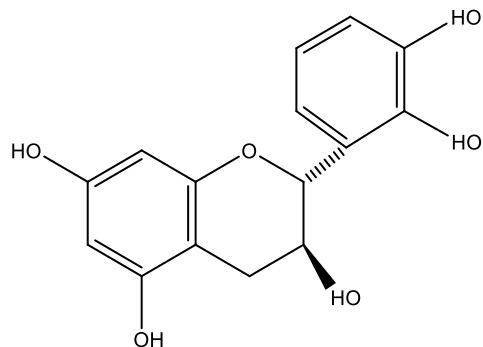
Ягоды барбариса
 берберин
 (карбинольная форма)



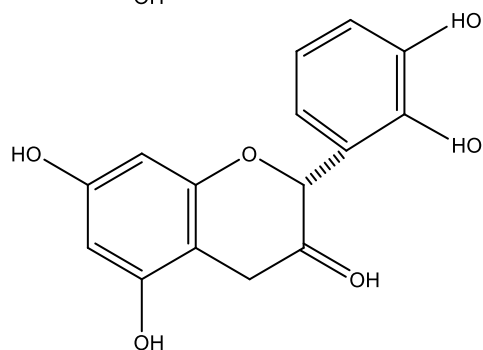
Куркума
 куркумин



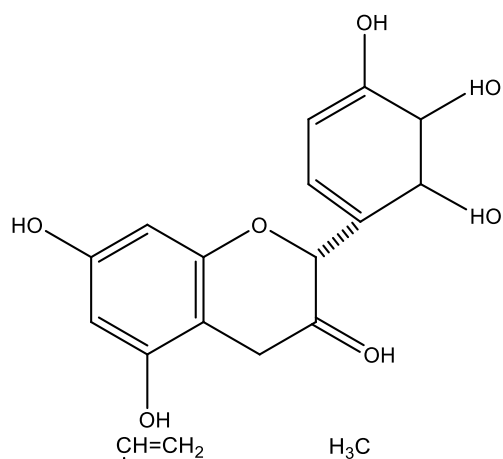
Чай*
 К-катехин



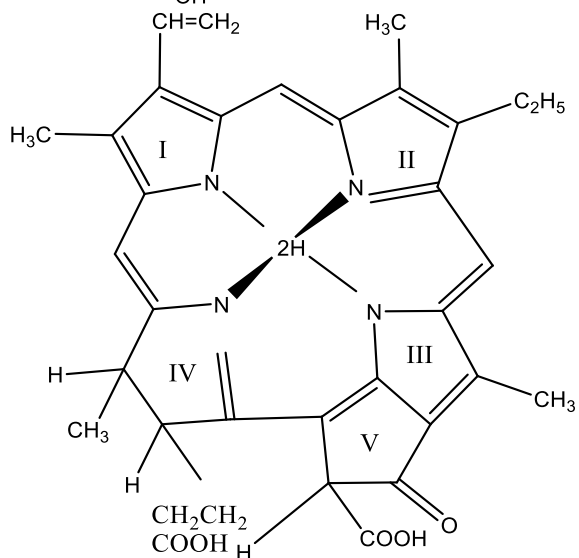
Чай*
 ЭК-эпикатехин



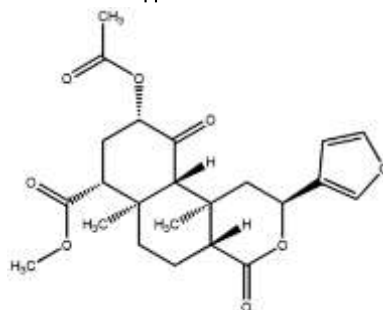
Чай*
ГК-галлокатехин



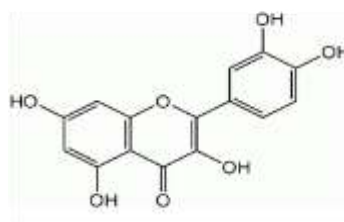
Крапива*
хлорофилл



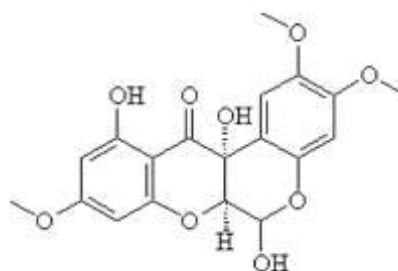
Шалфей**



Китайская
роза**
(гибискус)



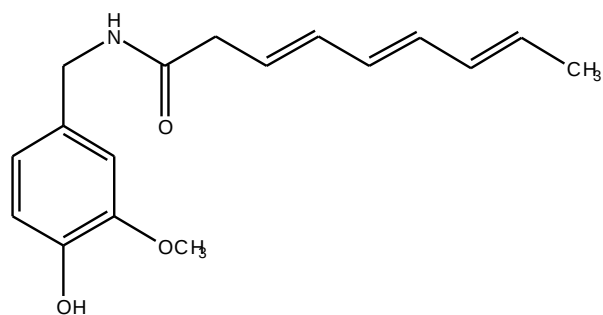
Клитория**
(Синий чай)



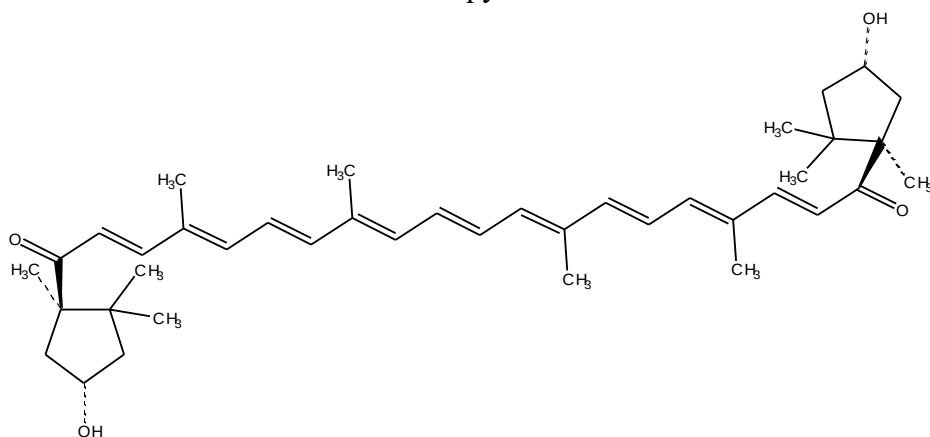
Чили**
красное красящее ве-

Капсантин:

щество, состоящее из смеси каротиноидов – капсантина, капсорубина, лютеина (ксантофилл), криптоксантина, цитроксантина, хлорофилла

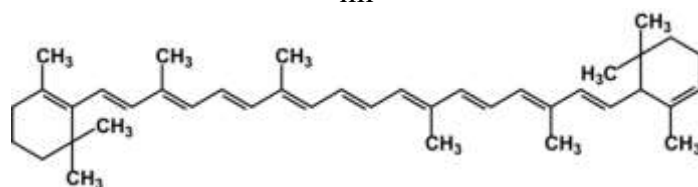


Капсорубин:

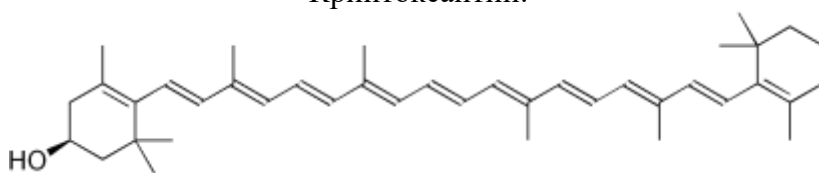


Люте-

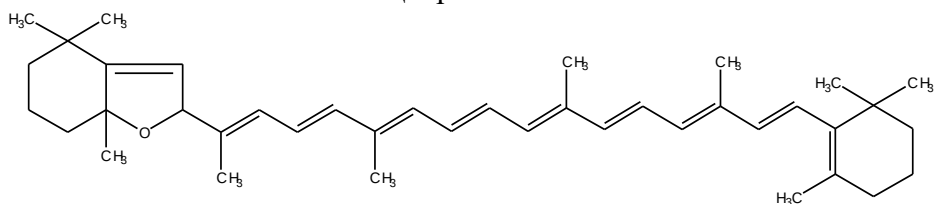
ИН



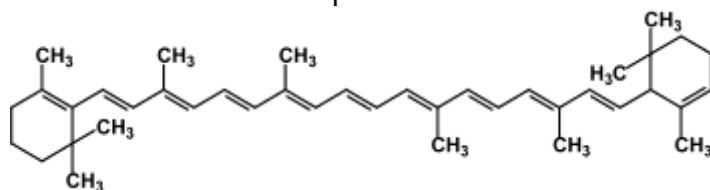
Криптоксантин:

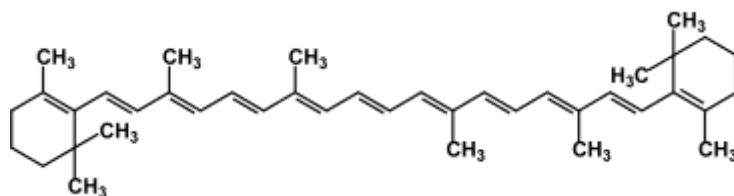


Цитроксантин:

 α -

каротин:

 β -каротин



Лютеин или ксантофилл (желтый пигмент) – гидроксированные каротиноиды

Ель**

В экстракте из коры ели красно-коричневое красящее вещество растворимо в воде, от кислоты желтеет, а от щелочи приобретает фиолетовый цвет

**Вахта
трехлистная****

Красящее вещество, включающее в себя хлорофилл, каротин

* - использовались для приготовления экстрактов природных красителей, которые рассматривались в нижеследующей гл. 5.3

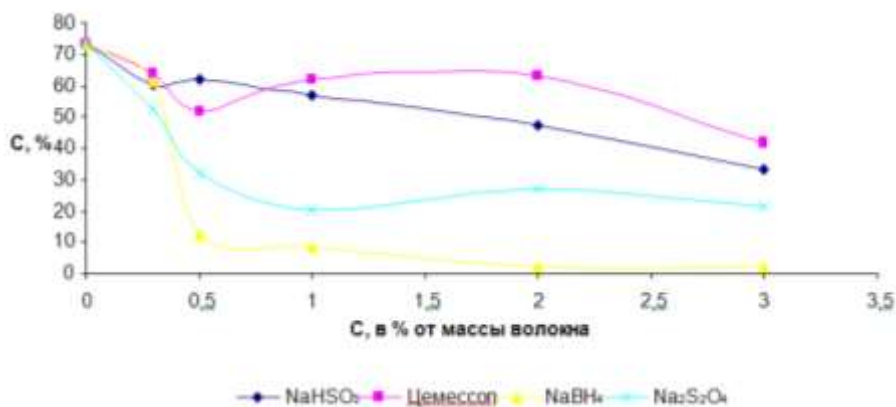
** - использовались для приготовления экстрактов природных красителей, которые рассматривались в нижеследующей гл. 5.4

Выбор восстановителей сделан произвольно, опираясь на то, что большинство из них применяется в крашении кубовыми красителями: гидросульфит натрия NaHSO_3 , боргидрид натрия NaBH_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и Цемессол ВС-1 (Производство ф. Цемесс (Австрия), термостабильный восстановитель (аналог гидросульфита) без запаха для использования в текстильных процессах, особенно для обработок после крашения и печати полиэфирных волокон, окрашенных дисперсными красителями, для перекрасов и очистки оборудования; используется в кубовом крашении и при крашении другими красителями с применением восстановительного процесса; снижает применение гидросульфита, предотвращает сброс его в сточные воды).

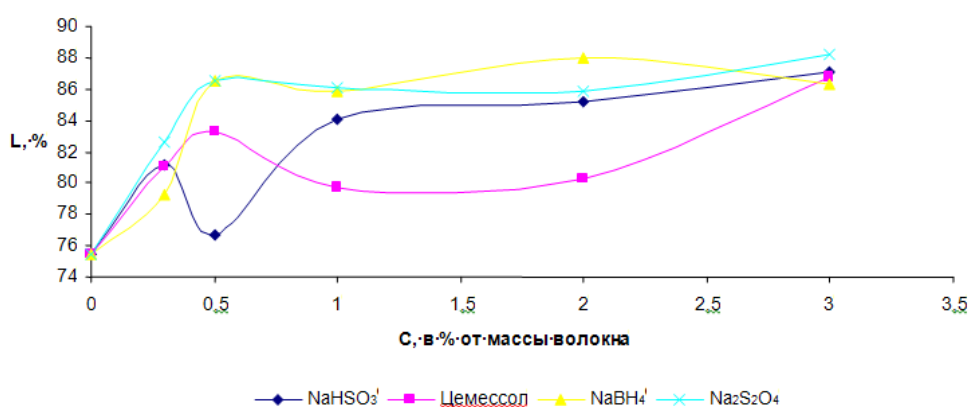
Процесс крашения льняной ткани арт. 04252 осуществлялся по технологии, предложенной в гл. 5.1, т.е. экстрагировались природные красители при содержании сырья в красильной ванне 60 г/л.

Степень окрашиваемости оценивалась по двум характеристикам: чистоте C , % и светлоте L , % цвета [261]. Это связано с тем, что оценку колористических параметров окрасок, полученных природными красителями, объективно весьма сложно провести, поскольку коэффициент ГKM указывает скорее на количество красителя на волокне и не раскрывает изменение цвета в силу действия различных агентов (соли металлов, восстановители) и других факторов. Оптимальными результатами можно считать снижение светлоты с одновременным повышением чистоты, т.е. возрастает насыщенность и интенсивность цвета получаемой окраски природными красителями.

Из рисунка 5.8 видно, что с увеличением содержания восстановителей происходит уменьшение значения чистоты цвета с одновременным ростом светлоты получаемой окраски экстрактом куркумы, при этом наиболее сильное влияние оказывает боргидрид натрия.



а)



б)

Рисунок 5.8 – Влияние природы восстановителей на насыщенность (а) и светлоту (б) окраски льна экстрактом куркумы

В процессе крашения льна карри по мере увеличения содержания добавок чистота получаемого цвета падает независимо от вида восстановителя с 54 до 4-23%, при этом наблюдается тенденция к относительному сохранению светлоты (81%) в случае использования цемессола.

При крашении экстрактом ягод барбариса введение восстановителей приводит к незначительному снижению насыщенности окраски с 5,5 до 3% с одновременным повышением светлоты с 73 до 77-84%.

При крашении льна экстрактом зверобоя прослеживается несколько иная тенденция: при снижении чистоты окраски с 25 до 2% происходит стремление к сохранению светлоты 75-77% кроме случая с боргидридом натрия (67%).

В случае крашения экстрактом коры дуба с участием восстановителей происходит вполне предсказуемая ситуация – снижение чистоты окраски (с 16% до 4-12%) с повышением ее светлоты (с 76% до 78-83%).

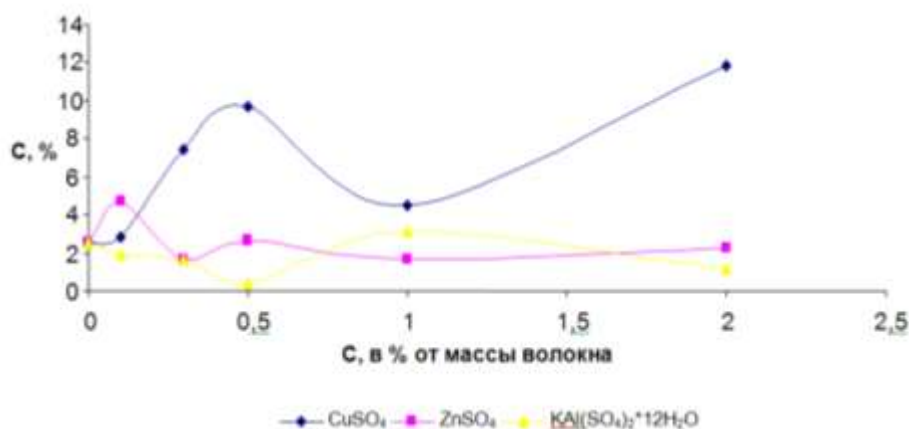
Традиционно обработку солями металлов можно осуществлять предварительно, одновременно или в конце крашения завершающим этапом.

Представлялось целесообразным использовать два способа – предварительная и одновременная обработка в связи с выдвинутым предположением, что предварительное введение катионов металлов способствует образованию дополнительных центров сорбции для молекул окрашенных частиц. Преимущество одновременной обработки заключается в выгодной экономичности и эргономичности процесса проведения технологии крашения.

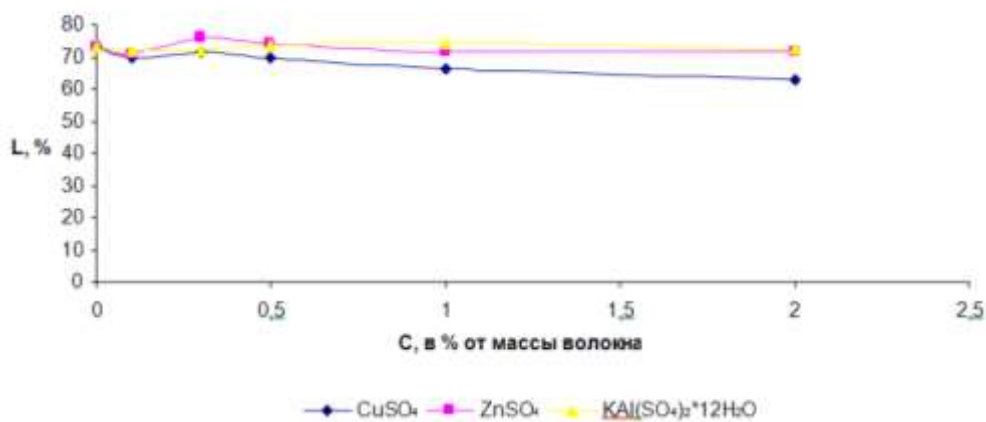
Однако экспериментальное сравнение технологий с точки зрения колористических характеристик показало, что использование предварительной обработки нецелесообразно.

При относительном сохранении насыщенности цвета (50-54%) на всей протяженности концентрации лишь в области малых концентраций протравных добавок до 0,5% от массы волокна удастся повысить интенсивность окраски экстрактом карри (с 81 до 76%).

В случае крашения льна экстрактом ягод барбариса сохраняется светлота получаемой окраски независимо от природы протравных агентов (рисунок 5.9б), но введение медьсодержащей соли позволяет значительно, почти в 2,5-3 раза повысить насыщенность цвета (рисунок 5.9а).



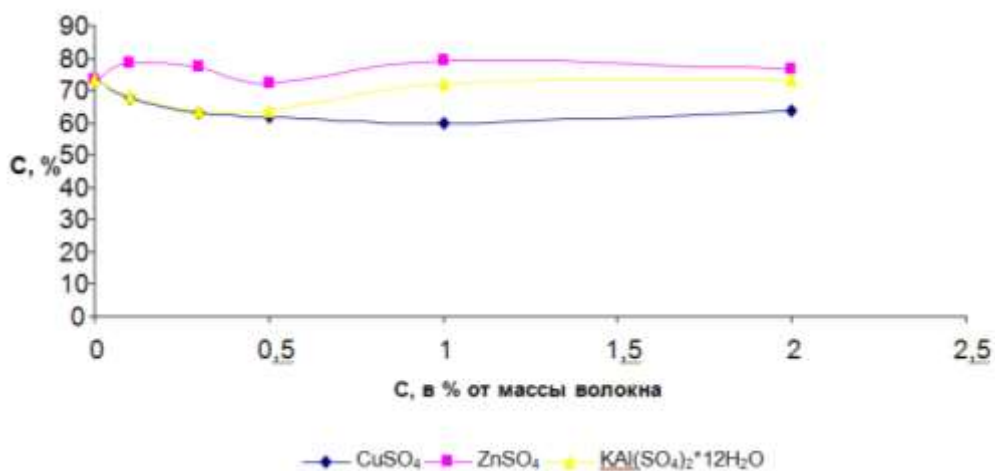
а)



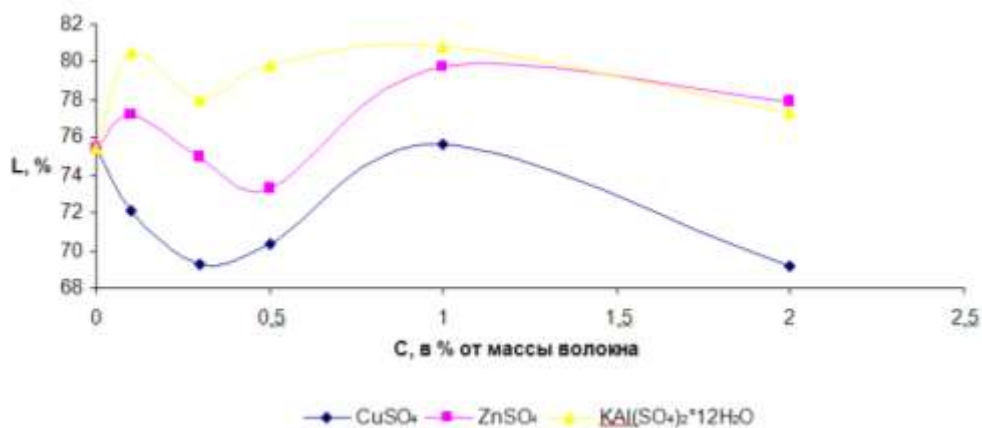
б)

Рисунок 5.9 – Влияние природы протрав на насыщенность (а) и светлоту (б) окраски льна экстрактом ягод барбариса

Сернокислая медь также позволяет повысить колористические показатели в случае крашения льна экстрактом куркумы (рисунок 5.10).



а)



б)

Рисунок 5.10 Влияние природы протрав на насыщенность (а) и светлоту (б) окраски льна экстрактом куркумы

Аналогичная ситуация происходит в процессе крашения льна экстрактом зверобоя ($C=24-35\%$; L уменьшается с 78 до 72%).

Резкого влияния на цветовые характеристики получаемой окраски льна экстрактом коры дуба металлосодержащие соли в указанном концентрационном интервале не оказали ($C=13-17\%$; $L=66-79\%$).

Таким образом, сравнение полученных окрасок по одновременной технологии обработки солями металлов и восстановителями в процессе крашения природными красителями позволяет отметить следующую эффективность действия агентов:

- среди восстановителей наиболее ярко выделяются боргидрид натрия и цемессол;
- среди металлосодержащих реагентов — соли меди и цинка.

Если сравнить итоги крашения, как в присутствии восстановителей, так и в присутствии металлосодержащих солей, то можно отметить, что наиболее «чувствительной» областью применения всех исследуемых добавок – 0,1-1% от массы волокна.

Таким образом, введение восстановителей способствует изменению колористических параметров (чистота и светлота цвета) в процессе крашения природными красителями и, в отличие от металлов, восстановители позволяют максимально сохранить исходный цвет природного красителя на готовых текстильных изделиях.

Как упоминалось выше, оценить окрашиваемость (коэффициента ГKM, k/s) природными красителями в присутствии исследуемых добавок весьма затруднительно, и это связано с тем явлением, что эталоны (окрашенные красителями в отсутствие протрав) после стандартной промывки практически теряли свой цвет. Однако в случае с металлосодержащими солями сделана попытка оценить интенсивность окраски по сравнению с эталонами, которые сушили без тщательной промывки с целью сохранения интенсивного исходного цвета сырья.

Видно, что введение добавки $ZnSO_4$ стабильно способствует окрашиваемости льна ко-рой дуба до 28% при содержании соли цинка (II) 0,5-1% от массы волокна (рисунок 5.11). В области малых концентраций 0,1-0,3% от массы волокна на 10-13% повышается окрашиваемость карри, куркумой и зверобоем, а в области больших концентраций 1-2% от массы волокна – ягодами барбариса на 8%.

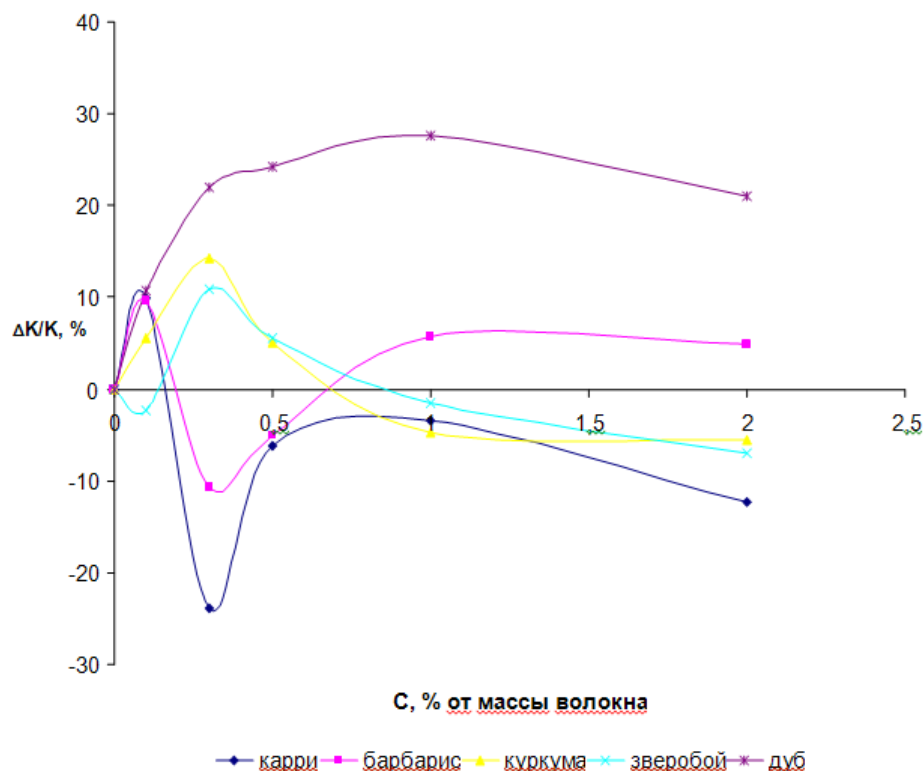


Рисунок 5.11 – Влияние $ZnSO_4$ на окрашиваемость льна природными красителями

Введение добавки CuSO_4 (рисунок 5.12) способствует окрашиваемости льна корой дуба до 48% а ягодами барбариса до 28%, на 18-20% повышается окрашиваемость карри и зверобоем в области концентраций 0,1-0,5 % от массы волокна.

Использование алюмокалиевых квасцов в небольших количествах (0,1-0,3% от массы волокна) положительно лишь для случая крашения экстрактом дуба – окрашиваемость повышается до 20%.

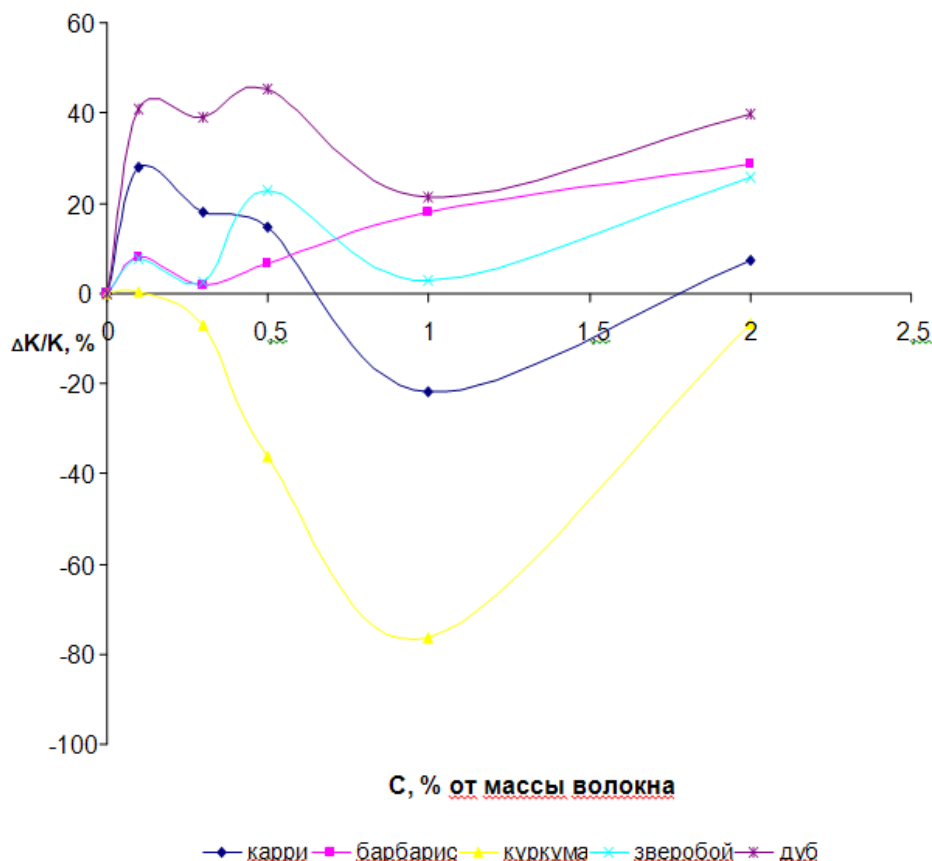


Рисунок 5.12 – Влияние CuSO_4 на окрашиваемость льна природными красителями

При использовании металлосодержащих солей, в целом, показано, что их введение способствует изменению колористических параметров в процессе крашения природными красителями. Наиболее эффективными следует признать соли меди и цинка, позволяющие увеличить интенсивность окраски и сохранить санитарно-гигиеническую безопасность текстильных изделий для потребителя.

5.2.1. Изучение окислительно-восстановительного потенциала в процессе крашения природными красителями

При крашении кубовыми красителями подбор восстановителей осуществляется по показателю лейкопотенциала красителя и восстановителя. Основное условие – это преимущество

лейкопотенциала восстановителя перед лейкопотенциалом красителя при определенном рН и температуре процесса крашения.

В данной работе подбор температуры и рН как таковой на настоящем этапе разработки технологии крашения природными не осуществлялся, поскольку температура крашения составляла 100°C для эффективного экстрагирования окрашенных частей природных красителей; рН считается условно нейтральным, поскольку из традиционной рецептуры изъята кальцинированная сода – это связано с ее негативным влиянием на эффективность крашения природными красителями.

Исходя из условия, что показатель рН практически не изменяется и во всех случаях его можно считать условно постоянным, то измерение окислительно-восстановительного потенциала (*ОВП*) осуществлялась на рН-метре «рН-340» при наличии стеклянного электрода и в качестве сравнительного – хлорсеребряный электрод. В таких условиях полученные абсолютные значения *ОВП* могут не совпасть с реальными значениями, но в целом, возможно получение относительных результатов, показывающих возможность влияния восстановителей.

Для приближения к точным данным построение диаграмм осуществлялась следующим образом: экспериментальная точка является разницей *ОВП*: $ОВП_{\text{восстановителя}} - ОВП_{\text{красителя}} = \Delta ОВП$, при этом если значение $\Delta ОВП > 0$, то можно предположить эффективность действия восстановителя на краситель, если $\Delta ОВП < 0$, то восстановитель, напротив, неэффективен.

Для оценки действия восстановителей на природные красители взяты две шкалы: изменение по температуре, в пределах 40-100°C, и по продолжительности действия при указанной температуре (°C) в пределах 1-60 мин. Для оценки температурных зависимостей выборочно взяты две концентрации восстановителей 0,3 и 0,5 % от массы волокна.

Из рисунка 5.13 видно, что практически все восстановители положительно действуют на барбарис, при этом наиболее эффективны дитионит, гидросульфит и цемессол, а наиболее эффективными температурами восстановления можно считать 50, 60 и 100°C.

Наиболее эффективным временем обработки можно считать 20 мин для максимально возможного восстановления экстракта ягод барбариса (рисунок 5.14).

В случае куркумы эффективность действия восстановителей несколько иная: можно считать рабочими температурами 40 и 50°C в случае использования исследуемых восстановителей, кроме боргидрида натрия и дитионита натрия (0,3% от массы волокна). Анализ продолжительности обработки показывает, что красить куркумой в присутствии восстановителей эффективнее при 15-20 мин с участием цемессола и дитионита натрия (0,3% от массы волокна).

Исследование влияния температуры на *ОВП* зверобоя и восстановителей показал, что наиболее эффективно действие всех восстановителей кроме боргидрида натрия при 50°C. В то

же время продолжительность действия восстановителей в большинстве случаев эффективно в течение 20-30 мин.

Увеличение абсолютного значения *ОВП* для экстракта коры дуба в присутствии восстановителей происходит в области 40°C, при 60°C для дитионита и гидросульфита по 0,3% от массы волокна и при 80-100°C для цемессола 0,5%, дитионита 0,3 и 0,5% и гидросульфита 0,5% от массы волокна; боргидрид натрия – не проявил себя эффективно качестве восстановителя. Для восстановления экстракта коры дуба в течение 20 мин проявили результативно цемессол 0,3% от массы волокна и дитионит натрия 0,3% от массы волокна.

Анализ влияния продолжительности обработки на *ОВП* карри позволяет предположить преимущество цемессола 0,3% и дитионита 0,3% от массы волокна. Можно предложить 20 мин для крашения экстрактом коры дуба с гидросульфитом натрия 0,3% от массы волокна, цемессолом 0,3% от массы волокна и дитионитом натрия 0,3% от массы волокна.

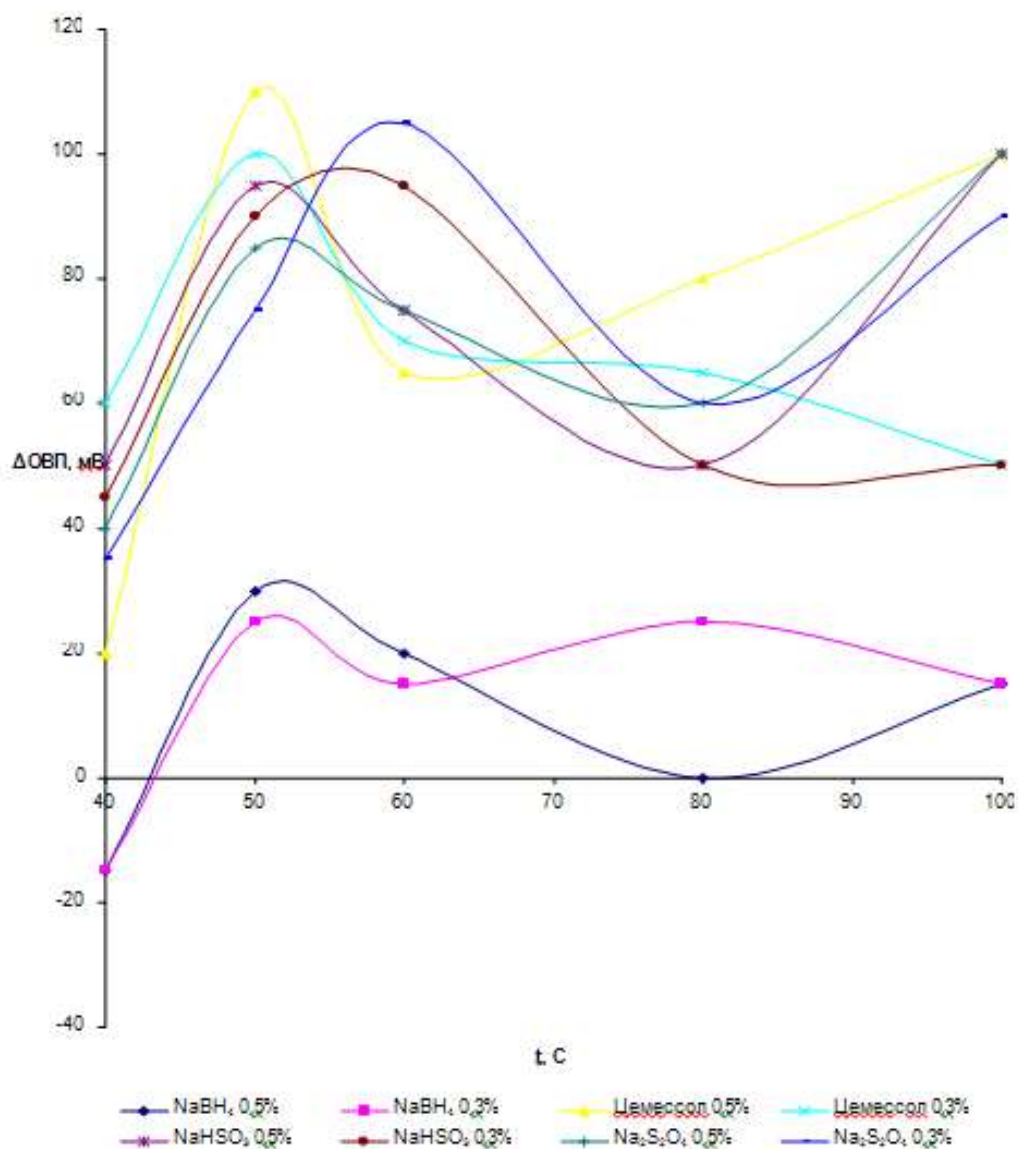


Рисунок 5.13 – Влияние температуры на ОВП при крашении льна экстрактом ягод барбариса

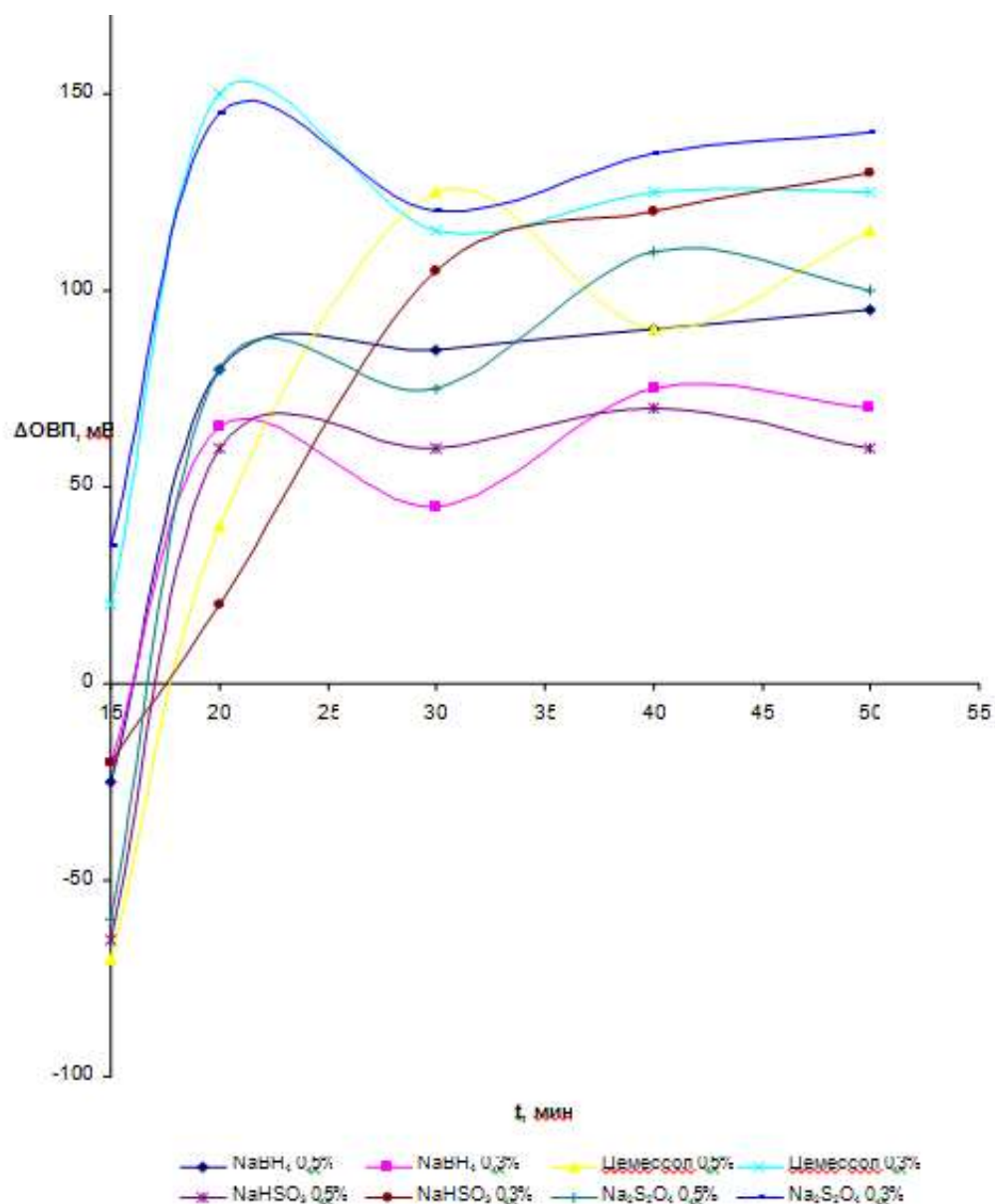


Рисунок 5.14 – Влияние времени обработки на ОВП при крашении льна экстрактом ягод барбариса

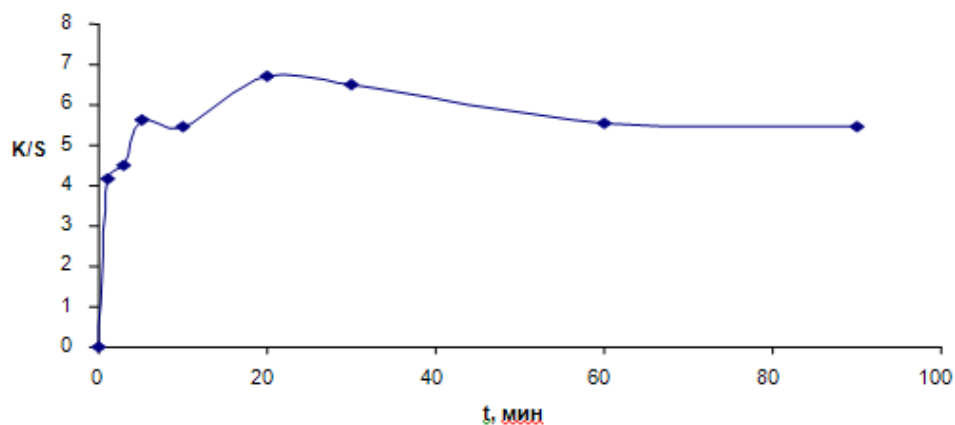
Произведенный анализ влияния температуры, продолжительности действия и концентрации добавок восстановителей на окислительно-восстановительный потенциал красителей и исследуемых восстановителей позволил сделать прогноз оптимальной технологии использования крашения природными красителями в присутствии восстановителей. В целом, предложены рекомендации по применению беспротравной технологии при температуре 40-60°C 20-30 мин с использованием таких восстановителей как цемессол, гидросульфит натрия и дитионит натрия.

5.2.2. Исследование диффузионно-сорбционных параметров процесса крашения природными красителями

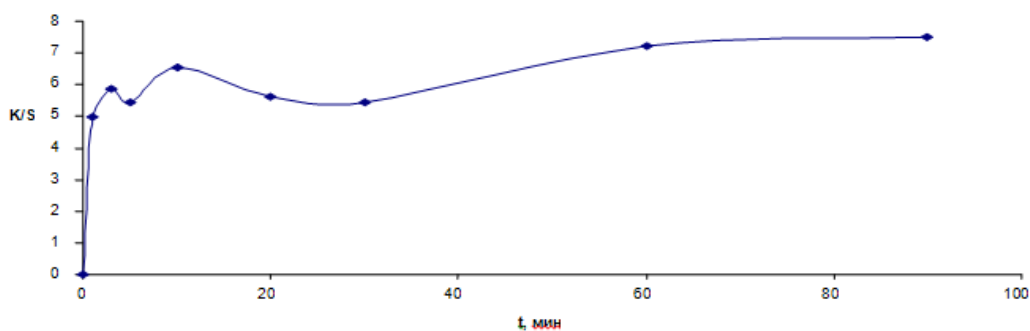
Основными диффузионно-сорбционными параметрами считаются скорость диффузии, выражаемая через коэффициент диффузии и сродство красителя к волокну (см. гл. 2.6.8).

Работу разбили на два этапа: сначала определялись кинетические параметры, затем – величина сродства, выраженная через мгновенное сродство.

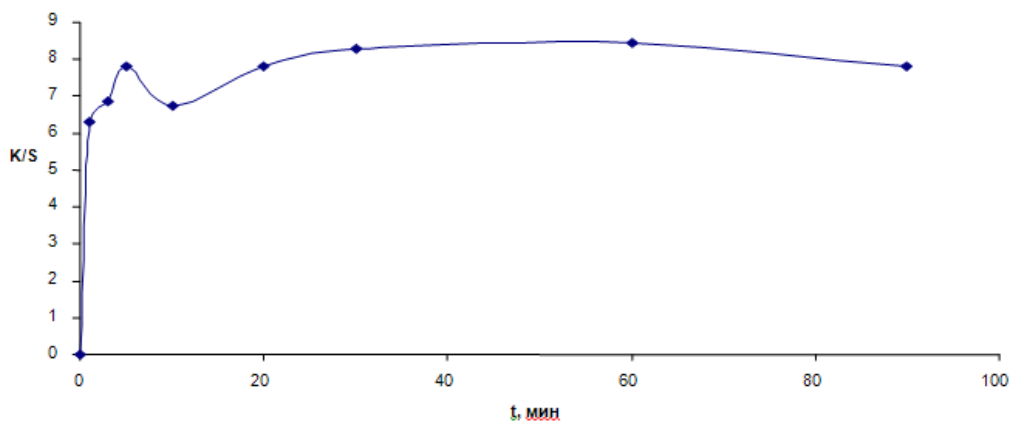
На рисунке 5.15 показаны примеры кинетических зависимостей влияния добавок на процесс крашения льна куркумой.



а) NaHSO_3 0,5% от массы волокна



б) NaBH_4 0,3% от массы волокна



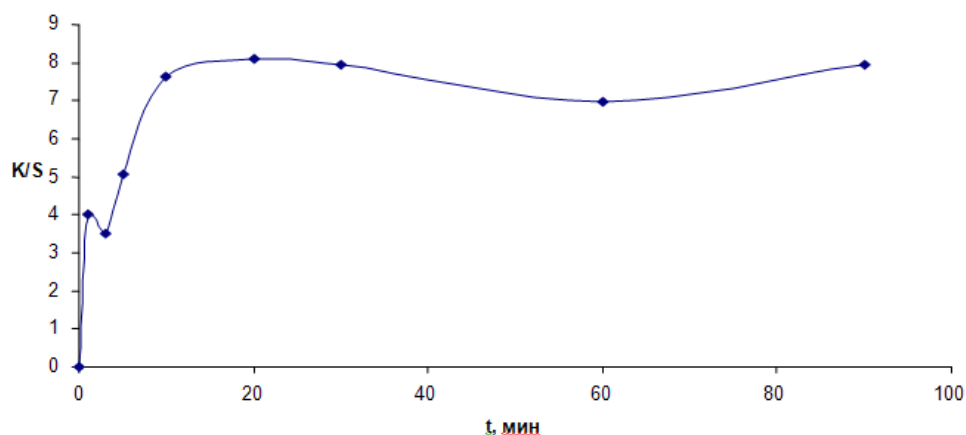
в) ZnSO_4 0,5% от массы волокнаг) CuSO_4 0,3% от массы волокна

Рисунок 5.15 Кинетика крашения льна экстрактом куркумы в присутствии различных протрав

Анализ кинетических зависимостей (рисунок 5.15) показывает, что процесс крашения природными красителями в присутствии агентов различной природы можно считать условно равновесным, т.к. после 40 мин крашения прослеживается достижение насыщения красителем льняного волокна.

Из таблицы 5.1 видно, что наиболее быстрая диффузия происходит в случае использования сернокислого цинка, наиболее медленная – при наличии боргидрида натрия. Следует учитывать, что быстрая кинетика не способствует ровноте получаемой окраски.

Распределение средства можно выразить в ряду по мере уменьшения: $\text{CuSO}_4 > \text{ZnSO}_4 > \text{NaBH}_4 > \text{NaHSO}_3$. Сопоставление ряда средства с диффузионными показателями ($\text{ZnSO}_4 < \text{CuSO}_4 < \text{NaHSO}_3 < \text{NaBH}_4$) позволяет сделать вывод, что наибольшим средством куркума обладает в присутствии сульфатов цинка и меди, которые же и ускоряет диффузию куркумы в льняное волокно, и тем самым возрастает риск неровноты окраски.

Таблица 5.1 – Влияние добавок на диффузионно-сорбционные параметры процесса крашения льна куркумой

№	Агент	$t_{1/2}$, сек	$D \times 10^{-10}$, $\text{см}^2/\text{сек}$	$-\left(\frac{\partial \mu_f}{\partial x}\right)_{x=0} \times 10^5$ кДж/моль·см
1	NaHSO_3	30	3,36	15,48
2	NaBH_4	18	5,56	12,08
3	ZnSO_4	6	0,1	8,88
4	CuSO_4	60	1,67	7,02

5.2.3. Исследование прочности льняного волокна и его окраски, полученной в условиях беспротравной технологии

В связи с тем, что крашение проводится в достаточно агрессивной среде (высокие температуры и пр.), и это может являться деструктивным по отношению к целлюлозному волокну, т.е. сопровождается потерей механической прочности текстильного материала. Поэтому проведено исследование прочности льняного волокна с позиции разрывной нагрузки образцов [258].

Потеря прочности определялась как относительная величина:

$$P = \frac{P_{\text{бел}} - P_{\text{окр}}}{P_{\text{бел}}} 100\%,$$

где $P_{\text{бел}}$ -разрывная нагрузка белой (неокрашенной) льняной ткани, $P_{\text{окр}}$ -разрывная нагрузка окрашенной ткани

Видно, что крашение природными красителями способствует механическому упрочнению льняного волокна, введение дитионита натрия этот показатель ещё больше повышает, причем в значительной степени в случае коры крушины, ягод барбариса и шелухи лука (таблица 5.2). Можно предположить, что происходит модификация волокна в условиях системы краситель-восстановитель, создающая дополнительные межмолекулярные связи и упрочняющее волокно в целом.

Таблица 5.2 – Разрывные характеристики льняной ткани, окрашенной природными красителями с дитионитом натрия

№	Краситель - дитионит натрия, % от массы волокна	P, %
1	Кора дуба -0	52,9
	Кора дуба - 2	58,8
2	*Кора крушины - 0	45,9
	Кора крушины - 0,1	82,4
3	*Конский щавель - 0	61,2
	Конский щавель - 1	67,1
4	*Шелуха лука - 0	24,7
	Шелуха лука - 2	58,8
5	Ягоды барбариса - 0	9,4
	Ягоды барбариса - 0,1	58,8
6	*Зеленый чай - 0	48,2
	Зеленый чай - 0,1	50,6
7	Куркума - 0	31,8
	Куркума - 2	32,4

* - использовались экстракты природных красителей, которые рассматривались в нижеследующей гл. 5.3

Немаловажно оценить устойчивость полученных окрасок к стиркам [255] и сухому трению [270], так как предполагается, что ионы металлов, входящих в состав соли, квасцов могут представлять собой дополнительные центры сорбции волокна или «мостики» между волокном

и красителем, а также влияют на кинетические и термодинамические показатели процесса крашения.

Анализ прочностных показателей окраски показывает упрочнение окраски в ряде случаев, независимо от вида соли и восстановителей с 2/3/3 (3/3/4) на 1-2 балла к стиркам и с 3/3 (3/4) на 2 балла к сухому трению, что подтверждает эффективность использования в крашении природными красителями металлосодержащих солей и восстановителей.

5.3. Разработка технологии крашения натурального шелка природными красителями

Основным недостатком природных красителей является их достаточно низкое сродство к волокну, что приводит к низким показателям эксплуатационных характеристик получаемой окраски. Традиционно окраску природными красителями закрепляли с помощью так называемых протрав – солей металлов. Самым распространённым являлись соли хрома, но они токсичны и канцерогенны.

В работе предлагается использование из наиболее безопасных солей медьсодержащих, например, CuSO_4 , обладающей биоцидными свойствами, высокими координирующими показателями в образовании достаточно сложных комплексов, и как показали ранее проведенные опыты – эффективно для повышения колористических характеристик.

Предполагается, что катион металла представляет собой дополнительный активный центр сорбции, образуя «мостик» между волокном и молекулой красителя. Металл, точнее катион Cu^{2+} , с координационным числом не менее 4, может образовывать как с волокном, так и с красителем от 1 до 4 связей различного характера в различной комбинации.

Далее проводились исследования влияния катионов Cu^{2+} на окрашиваемость крепдешина арт. 11020 природными красителями, в качестве которого использовали следующее сырьё: кора дуба *Quercus*, шелуха лука репчатого *Allium cépa*, кора крушины *Frangula*, трава щавеля конского *Rúmex confértus*, трава и цветы зверобоя продырявленного *Herba Hyperici*, ягоды барбариса *Bérberis*, корневища и стебли куркумы *Cúrcuma*, ферментированные листья чая *Caméllia sinénsis*, трава крапивы *Urtica*.

В случае крашения шёлковых образцов экстрактами из коры дуба с сернокислой медью, цвета становятся темнее (с 73 до 70%) и незначительно насыщеннее (с 17,3 до 19,5%), сохраняют цветовой тон.

Экстракт коры крушины с протравой в процессе крашения шелка приводит к более темному (с 65 до 59%) и менее насыщенному (с 57,5 до 53%) цвету с красноватым оттенком.

Использование экстрактов конского щавеля с медьсодержащей солью приводит к получению цвета примерно одной светлоты (72-75%) и менее насыщенного (с 15 до 5%), а по цветовому тону образцы становятся сначала желтоватыми, а затем красноватыми.

Экстракт шелухи лука с протравой, делает образцы по цвету темнее на 2,5% и насыщеннее на 3,25% с усиливающимся желтоватым оттенком (рисунок 5.16).

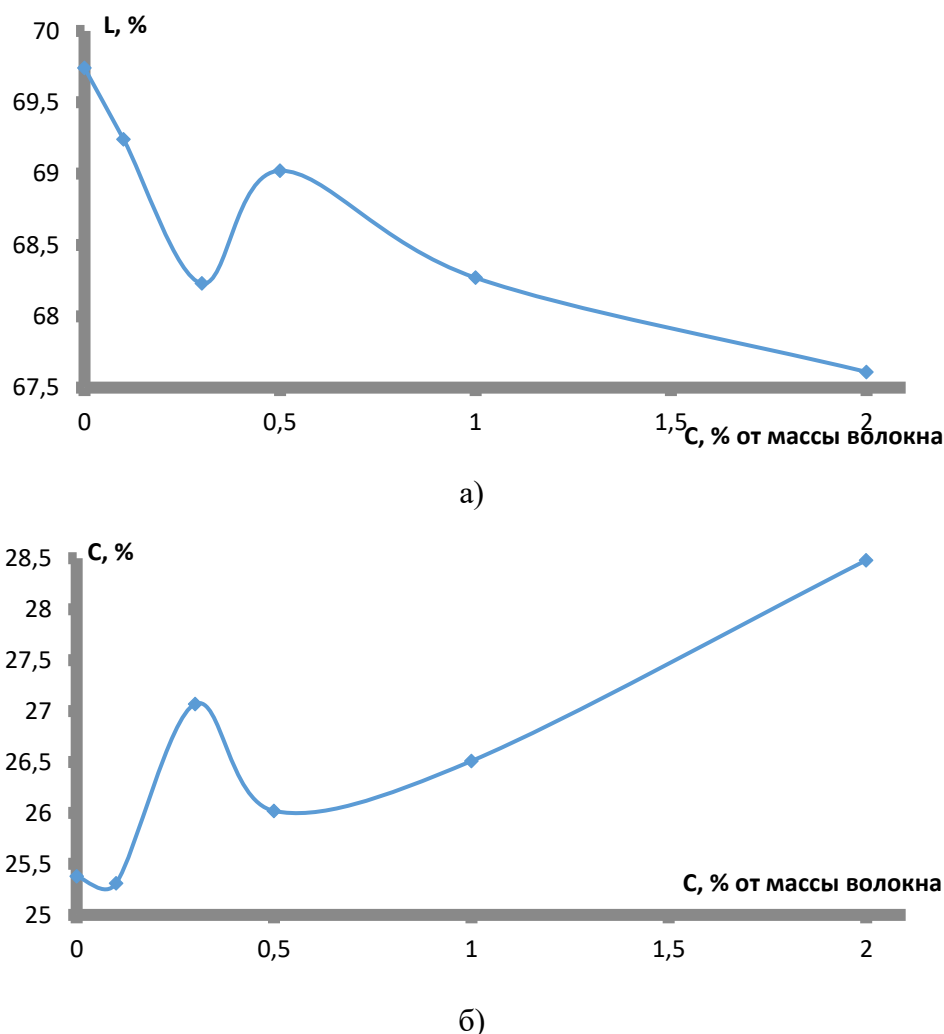
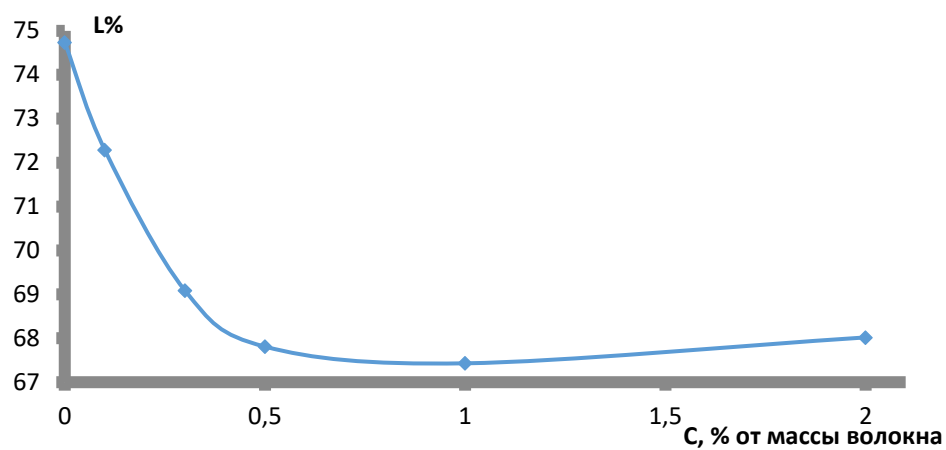


Рисунок 5.16 Зависимость колористических параметров цвета шёлковой ткани от CuSO_4 при крашении экстрактом шелухи лука

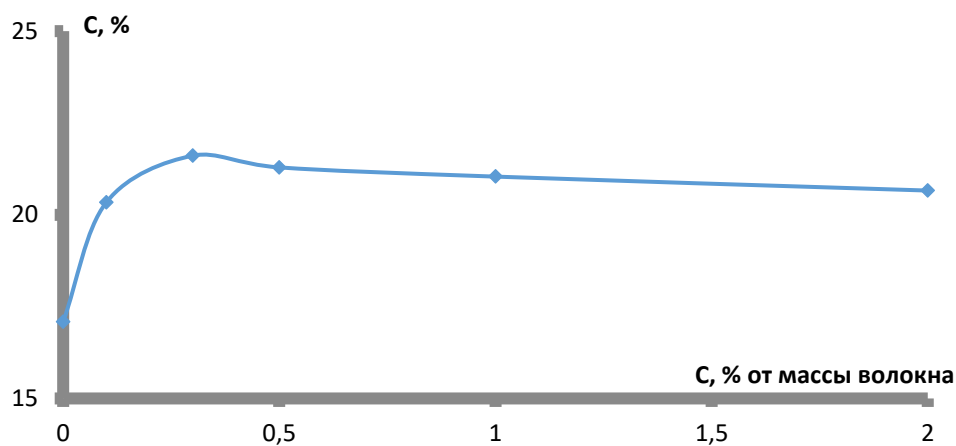
Такое же незначительное изменение наблюдается и в случае крашения шёлка экстрактами ягод барбариса с протравой: L снижается с 70 до 66%, C поднимается с 11 до 14% с появляющейся желтизной.

Участие сернокислой меди в крашении экстрактом зелёного чая приводит к получению более темного цвета (L снижается с 75 до 67%), а по насыщенности наблюдается сохранение стабильности (рисунок 5.17), при этом появляется желтоватый оттенок.

В случае крашения шёлковых образцов экстрактом куркумы с участием CuSO_4 получаются цвета незначительно темнее (с 87% до 82%) и более насыщеннее (с 40% до 80%) с желтоватым оттенком.



а)



б)

Рисунок 5.17 Зависимость колористических параметров цвета шёлковой ткани от CuSO_4 при крашении экстрактом зелёного чая

Ниже приведена сводная таблица 5.3 изменения оттенка получаемого цвета шелковых образцов в зависимости от концентрации протравного агента CuSO_4 .

Таблица 5.3 – Влияние медьсодержащей соли на цветовой тон крепдешина, окрашенного природными красителями

Сырье	C_{CuSO_4} , %от массы волокна					
	0	0,1	0,3	0,5	1	2
Натуральный шелк						
Кора дуба	-	К	-	Ж	Ж	Ж
Кора крушины	-	К	К	К	К	К
Конский щавель	-	Ж	Ж	Ж	Ж	К
Шелуха репчатого лука	-	К	Ж	Ж	Ж	Ж
Ягоды барбариса	-	Ж	Ж	Ж	Ж	Ж
Зеленый чай	-	Ж	К	К	Ж	Ж
Куркума	-	З	Ж	Ж	Ж	Ж

* К-краснее, Ж-желтое, З-зеленое, С-синее

Далее сделан сводный анализ влияния медьсодержащей соли на исследуемые колористические параметры – светлоту и насыщенность цвета с помощью нижеизложенных гистограмм (рисунок 5.18).

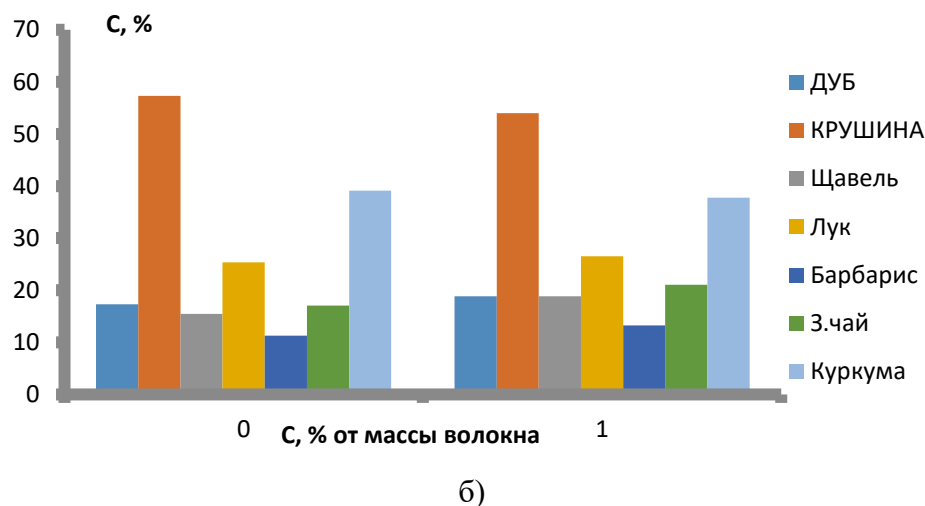
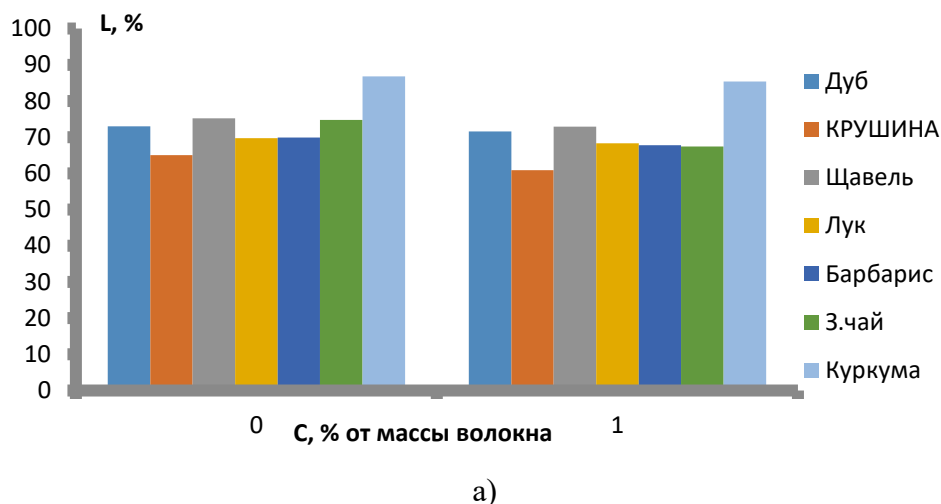


Рисунок 5.18 – Зависимость колористических параметров цвета шёлковой ткани, окрашенной природными красителями от концентрации CuSO_4 (0 и 1% от массы волокна)

Введение катионов Cu^{2+} не особенно резко изменяет колористические показатели, следует отметить, в случае барбариса получаются цвета с пониженной чистотой, т.е. с большой ахроматической долей. Если отталкиваться от принципа «понижение светлоты с одновременным повышением чистоты», то под такой девиз попадают шелуха лука и зеленый чай.

Из используемых природных красителей для получения достаточно «чистых» цветов можно рекомендовать куркуму и крушину для крашения шелка.

Следует отметить, что крашение экстрактом крапивы не является эффективным, т.е. зеленый, самый распространенный цвет растительного мира, образующийся за счет основного пигмента – хлорофилла, являющегося магниевым комплексом различных тетрапирролов порфиринового строения и стехиометрически объемного по строению. Таким образом, напрашивается вывод, что возможность использования таких растительных пигментов является трудной

задачей, т.к. размеры пор и капилляров волокна значительно уступают хлорофиллу, а введение протравных агентов не является гарантией образования новых дополнительных связей типа координационных, напротив, их участие в комплексообразовании с пигментом еще больше увеличивает молекулу красителя, что делает геометрию красителя несовместимой с геометрией волокна. Кроме того, можно предположить, что красители с копланарным строением, подобно линейному строению целлюлозы или фиброина легко стехиометрически «вписываются» с помощью дополнительных сорбционных центров в виде катионов металлов или в растворимой форме в рамках редокс-систем. К таким красителям можно отнести ряд каратиноидов, флаваноидов, антрахиноидов и др.

В целом, предполагается, что в протравах катион металла представляет собой дополнительный активный центр сорбции, образуя «мостик» между волокном и молекулой красителя. Металл, точнее Cu^{2+} , с координационным числом, равным 4, может образовывать как с волокном, так и с красителем от 1 до 4 связей различного характера в разнообразной комбинации.

Разработка беспротравной технологии крашения природными красителями шелковых тканей

Применение металлосодержащих протрав позволяет достичь достаточно оптимальных колористических показателей, но их применение ограничивается следующими недостатками:

- изменение цвета, особенно это прослеживается в случае окрашенных катионов металлов (хрома, кобальта, меди и т.д.);
- металлосодержащие соли являются в большинстве достаточно токсичными веществами, вызывающими различные негативные воздействия на организм человека и на окружающую среду, именно поэтому необходимо жёстко осуществлять экологический контроль сточных вод.

Как упоминалось в гл. 5.2 ряд природных красителей в своей структуре имеют карбонильную группу, которая по подобию кубовым красителям может восстанавливаться, и это позволяет красителю перейти в растворимую форму лейкосоединения. В связи с этим представляет интерес рассмотрение возможности использования восстановителей в технологии крашения природными красителями, имеющих карбонильную группу.

Следует оговорить, что предложенная рецептура крашения, которая разработана для натурального шёлка в случае кубовых красителей. Особенность такой рецептуры связана с низким содержанием щелочного агента, в качестве которого выступают кальцинированная сода и олеиновое мыло, что связано с деструктивным действием щёлочи на натуральный шёлк, т.е. применялась технология введения восстановителя согласно рецептуре крашения/печати кубовыми красителями [300-304]. Предполагается, что пигмент природного красителя по аналогии может под действием восстановителя восстанавливаться в лейкокислоту, форма которой обладает более высоким сродством к волокну по сравнению с исходной формой красителя – пиг-

мента. Следует отметить, что крашение шелка кубовыми красителями предполагает получить окраски светлых тонов, поэтому и в случае природных красителей можно прогнозировать получение окрасок с невысокой яркостью и возможной тонировкой текстильного материала.

Первым этапом явилась разработка прогнозирования возможности восстановления красителя при участии следующих восстановителей:

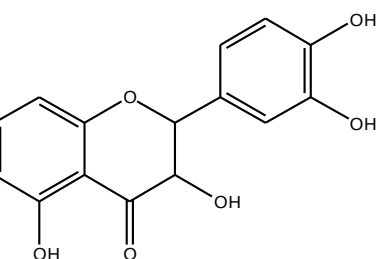
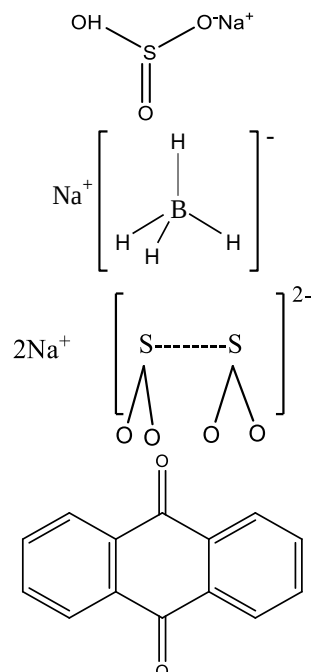
Гидросульфит натрия
 NaHSO_3

Боргидрид натрия
(тетрагидридоборат натрия)
 NaBH_4

Дитионит натрия
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

Антрахинон
 $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$

Дигидрокверцетин $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_7$



Для этого проведены измерения *ОВП* восстановителей и их смесей с красителями. Восстановители по возрастанию *ОВП* располагаются в следующий ряд: дитионит натрия > антрахинон > гидросульфит натрия > дигидрокверцетин > боргидрид натрия (рисунок 5.19).

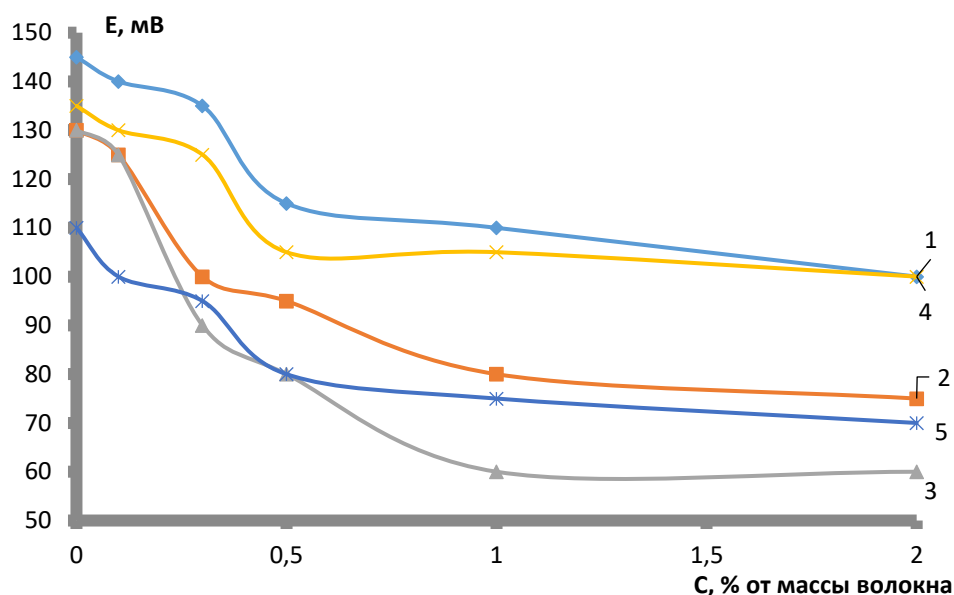


Рисунок 5.19 – Зависимость *ОВП* восстановителей от их концентрации

1 – дитионит натрия; 2 – гидросульфит натрия; 3 – боргидрид натрия; 4 – антрахинон; 5 – дигидроокверцетин

Предполагается, что при условии $ОВП_{\text{в-ль}} > ОВП_{\text{кр-ль}}$ будет происходить более полное восстановление красителей, и по этому принципу отбирались восстановители.

Из рисунка 5.20 видно, что максимальной восстанавливающей способностью при крашении корой дуба обладает гидросульфит натрия, в меньшей степени – дитионит натрия (0,5-1% от м.в.), в области малых концентраций (0,1-0,5 % от м.в.) – боргидрид натрия.

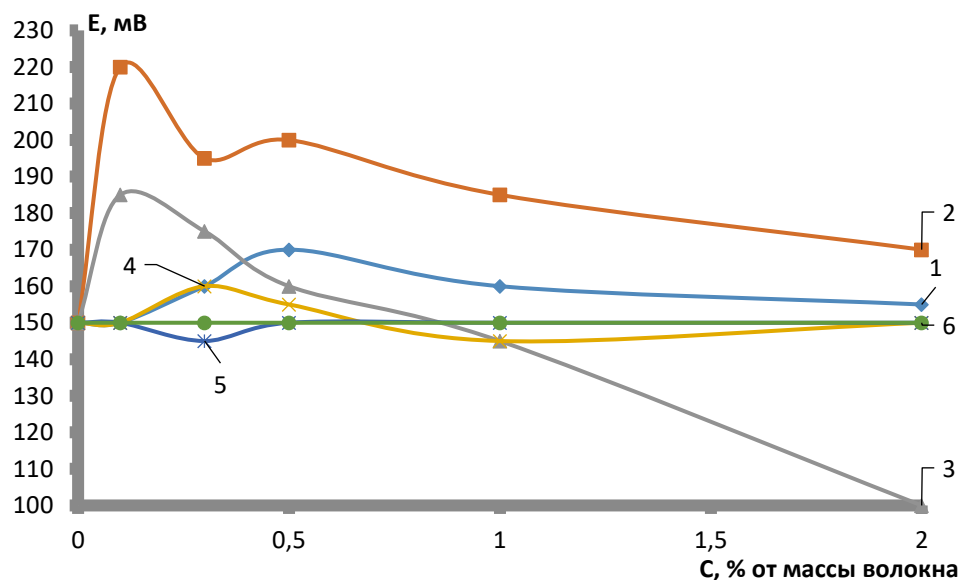


Рисунок 5.20 – Влияние восстановителя на *ОВП* экстракта коры дуба

1 – дитионит натрия; 2 – гидросульфит натрия; 3 – боргидрид натрия; 4 – антрахинон; 5 – дигидроокверцетин; 6 – экстракт коры дуба

Эффективно могут восстанавливать экстракт крушины в области небольших концентраций 0,1-1% от м.в. – боргидрид натрия > антрахинон > гидросульфит натрия $\approx$ дигидрокверцетин $\approx$ дитионит натрия (рисунок 5.21).

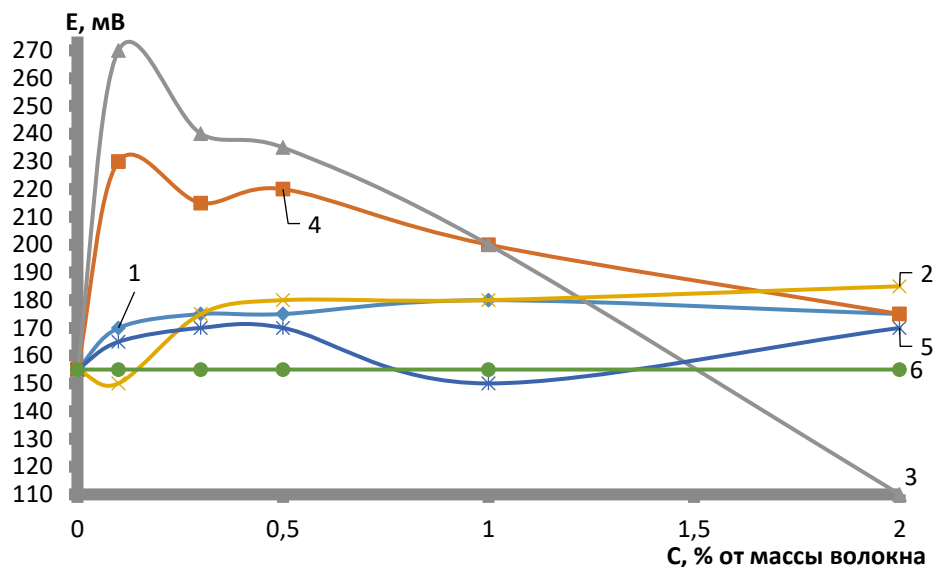


Рисунок 5.21 – Влияние восстановителя на *ОВП* экстракта коры крушины

1 – дитионит натрия; 2 – гидросульфит натрия; 3 - боргидрид натрия; 4 - антрахинон; 5 – дигидрокверцетин; 6 – экстракт коры крушины

Восстановить пигменты экстракта конского щавеля можно только при участии дигидрокверцетина.

Введение дитионита натрия, вероятно, позволит перевести пигменты экстракта шелухи лука в растворимое состояние.

Восстановление экстракта ягод барбариса может произойти в присутствии дитионита натрия и гидросульфита натрия в области концентраций 0,3-1% от м.в.

В случае экстракта зеленого чая можно отметить все используемые восстановители, но максимальной восстанавливающей способностью обладает гидросульфит натрия (рисунок 5.22).

В случае куркумы существует невысокая вероятность восстановления дитионитом натрия в области 0,1-0,3% от массы волокна.

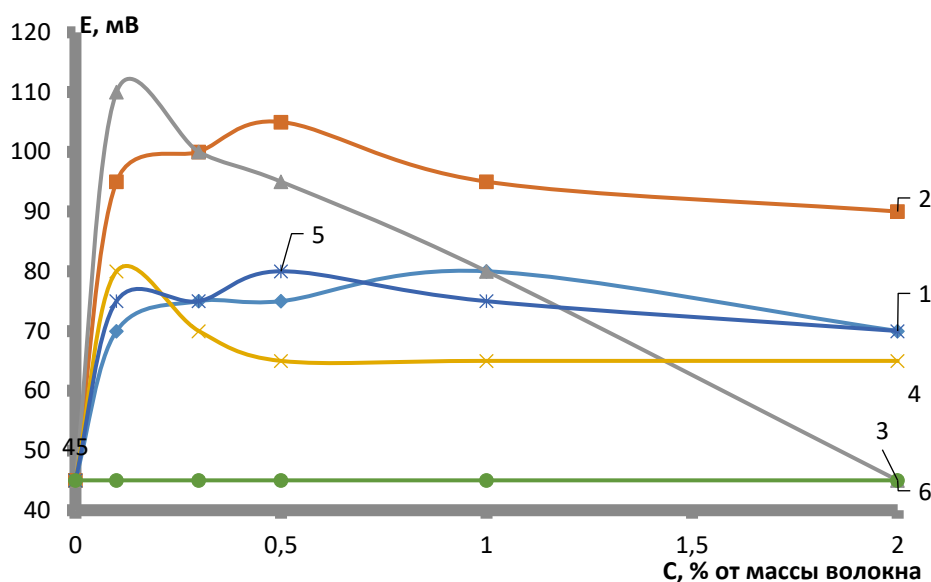


Рисунок 5.22 – Влияние восстановителя на *ОВП* экстракта зелёного чая

1 – дителинит натрия; 2 – гидросульфит натрия; 3 – боргидрид натрия; 4 – антрахинон; 5 – дигидрокверцетин; 6 – экстракт зеленого чая

Можно сделать вывод (таблица 5.4), что крашение шёлковых тканей природными красителями с восстановителями, согласно сделанным выводам по *ОВП*, позволяет получить окраски по светлоте сопоставимыми с использованием металлосодержащих солей, но с более низкой чистотой цвета. Можно сказать, что восстановители приближают результаты выкрасок к естественным, исходным цветам пигментов природных красителей, что вполне соответствует прогнозируемым ожиданиям относительно технологии крашения шелка кубовыми красителями.

Таблица 5.4 – Колористические характеристики шелковых образцов, окрашенных по беспротравной технологии (с применением восстановителей)

Экстракт	Восстановитель	L^*	C^*	h^*
Куркума	Дителинит натрия 2%	82,89	15,16	33,72
Лук	Дителинит натрия 2%	76,45	24,95	74,36
Щавель конский	Дигидрокверцетин 2%	81,68	14,18	80,17
Крушина	Гидросульфит натрия 2%	59,51	49,58	68,87
Крушина	Боргидрид натрия 2%	64,88	54,88	76,85
Дуб	Гидросульфит натрия 2%	82,24	7,03	28,77
Дуб	Боргидрид натрия 2%	82,88	7,12	44,04

Таким образом, с точки зрения оценки колористических параметров, таких как L^* , C^* и h^* можно сказать, что насыщенность и цветовой тон шёлковых тканей, окрашенных с восстано-

вителями, несколько ниже, чем у образцов, окрашенных с медьсодержащей протравой (таблица 5.5).

Таблица 5.5 – Сравнение колористических характеристик шелковых образцов, окрашенных природными красителями с протравами и природными красителями с восстановителями

Сырье	Cu^{2+}			Восстановитель			
	L^*	C^*	h^*	Реагент	L^*	C^*	h^*
Кора дуба	70,2	19,62	67,17	Гидросульфит натрия	82,24	7,03	28,77
Кора крушины	65,02	57,34	82,80	Гидросульфит натрия	59,51	49,58	68,87
Конский щавель	72,04	19,79	78,65	Дигидрокверцетин	81,68	14,18	80,17
Шелуха лука	67,61	28,48	60,26	Дитионит натрия	76,45	24,95	74,36
Куркума	85,01	46,61	103,37	Дитионит натрия	82,89	15,16	33,72

В таблице 5.6 представлены результаты испытаний прочности окраски исследуемыми красителями к условиям стирки.

Таблица 5.6 – Определение устойчивости окраски к стиркам (ГОСТ 9733.4-83)

Текстильный материал	Краситель	Система	Устойчивость, баллы
Натуральный шелк	Куркума	Cu^{2+}	3/5/5
	Барбарис		5/5/5
	Лук		5/5/5
	Дуб		5/5/5
	Черный чай		5/5/5
	Зеленый чай		5/5/5
	Зверобой		5/5/4
	Конский щавель		5/5/5
	Крушина		5/5/4
	Дуб	Боргидрид натрия	5/5/5
	Конский щавель	Дигидрокверцетин	5/5/5
	Куркума	Дитионит натрия	5/5/5

Видно, что введение Cu^{2+} и восстановителей в целом способствует упрочнению получаемой окраски в большинстве случаев крашения натурального шелка.

5.4. Исследование влияния протравных агентов на физико-химических процессы крашения льна природными красителями

Как упоминалось выше, природные красители имеют ряд преимуществ перед синтетическими: экологичность, возобновляемые природные источники сырья для получения красителей, возможность использования в качестве источников сырья отходов косметической и фармацевтической промышленности, простота технологии получения природных красителей растительного происхождения и аппаратурного оформления, широкая цветовая гамма.

Однако, перспективы использования красителей, выделенных из природного сырья, имеют целый ряд ограничений: окрашивают преимущественно волокна природного происхож-

дения, для закрепления красителя на волокне необходимо использовать, как правило, соли тяжелых металлов, отсутствие информации о природе и биологическом действии веществ, сопутствующих выделяемым красителям, низкая воспроизводимость цвета, невысокие выходы экстрагируемых окрашенных соединений. Одним из способов повышения эффективности использования природных красителей является модифицированный способ получения красителей из растений с использованием современных методов агротехники (селекция, скрещивание) и генной инженерии. Наиболее перспективным направлением в получении природных красителей является микробиологический способ производства красителей и полупродуктов на основе бактериальных, клеточных культур и грибов с использованием генной и белковой инженерии.

Повышение урожайности и содержание красящего вещества в растениях, достигнутое в агротехнике, позволяет предположить в будущем успехи в этой области. Отсюда вытекает, что внедрение природных красителей в текстильные технологии представляет собой интенсивно развивающееся и прогрессирующее научно-техническое направление. В свое время синтетические красители возникли и вытеснили природные потому, что назрел переход от кустарного способа производства текстильной продукции к индустриальному. Синтетические красители способствовали этому качественному скачку, были его составной частью. Сейчас в обществе снова возник практический интерес к природным красителям, но на другой основе, а именно, как стремление по возможности оградить себя и окружающую среду от вредных техногенных факторов. Вместе с тем, технические эффекты, достигаемые за счет использования природных красителей, а также сами технологии их применения оцениваются с позиций и по меркам индустриально развитых производств. Именно вне соответствия уровней технической и технологической оснащенности производств по выпуску и применению синтетических и природных красителей кроются существующие противоречия.

Наиболее вероятным итогом приведения этих уровней в соответствие будет формирование и закрепление за природными красителями собственной ниши. Сейчас это производство элитной, безопасной для человека текстильной продукции по щадящим в отношении окружающей среды технологиям. Вполне возможно, что в ходе прогресса данного научно-технического направления позиции природных красителей в текстильной промышленности расширятся.

В настоящий момент представляется актуальным применение природных красителей в крашении текстильных материалов, которое обуславливает преимущество получения так называемого экологичного текстиля, который приобретает повышенные уникальные гигиенические показатели. Такой ассортимент текстильных изделий позволяет расширить возможности эксплуатации текстильных изделий в области детского, гипоаллергенного и медицинского назначения.

«Трудными местами» можно считать использование металлосодержащих протрав, т.к. многие катионы металлов являются токсичными и канцерогенными, например, традиционно применяемый хром (III, VI) в силу того, что большинство природных красителей не имеет сродства к волокну, в то время как катион металла создает дополнительный центр сорбции на волокне для молекулы красителя за счет высокого значения координационного числа, иначе говоря, образуется комплекс волокно-металл-краситель. Такой комплекс, как правило может резко изменять свою окраску, например, с желто-коричного до черного (кора дуба). Изменение окраски не всегда желательно, т.к. можно потерять возможность колорирования в уникальный исходный природный цвет. Такая постановка вопроса обуславливает две основные цели данной работы: систематизация возможности изменения окраски в зависимости от вида и природы металла. Вторая задача заключается в поиске и внедрении технологии, использующую относительно безопасную протраву с точки зрения экологии и сохранности исходного цвета. В качестве протравы использовались как редокс-системы (дегидрохверцетин, гидросульфит натрия и антрахинон), так и металлосодержащие – соли Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} и Mn^{2+} .

Рассматривалась возможность использования сырья не только из тех растений, который произрастают в условиях средней полосы (дуб *Quercus*, барбарис *Berberis*, крушина *Frangula*, шалфей *Salvia*, зверобой продырявленный *Hypericum perforatum*, ель *Picea*, вахта трехлистная *Menyanthes*), но и в более жарком климате, например, Юго-Восточной Азии. Самое ценное в любом текстиле – это цвет, а в случае природных красителей – возможность сохранения, придания текстилю именно того цвета, того богатства цветовой гаммы, которая создана самой природой – и самая разнообразная находится именно в тропиках: куркума *Curcuma*, гибискус *Hibiscus*, клитория *Clitoria*, чили *Capsicum frutescens*.

5.4.1. Определение термодинамических параметров процесса крашения природными красителями

Известно, что большинство природных красителей практически не обладают сродством к волокну. Введение различных протрав позволяет изменить поведение природного красителя. В качестве модели льняной целлюлозы служит целлофановая пленка, которая закрашивалась природными красителями в тех же условиях, что и льняная ткань арт.04252. Далее проводился спектральный анализ в видимой части окрашенной пленки на автоматическом регистрирующем двухлучевом спектрофотометре SPECORD UV VIS (Германия) и проводилось сравнение спектров водных растворов. В качестве примера взяты экстракты шалфея, дуба, гибискуса и крушины.

На рисунках 5.23 – 5.26 представлены VIS-спектры поглощения водных растворов и целлофановой пленки окрашенных экстрактами шалфея, дуба, крушины и гибискуса и их смесями с агентами различной природы.

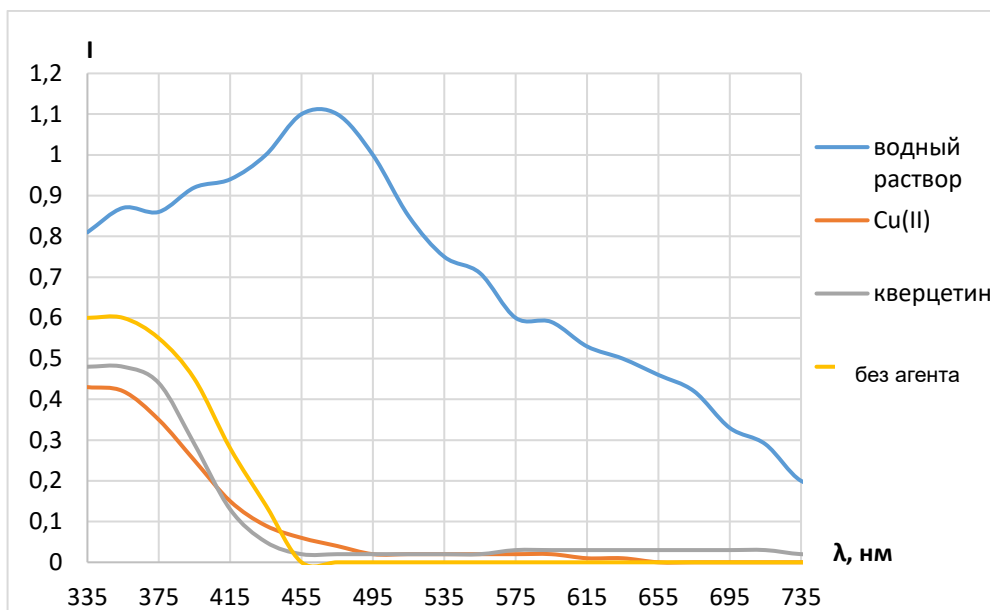


Рисунок 5.23 – VIS- спектр поглощения водных растворов и целлофановой пленки, окрашенной шалфеем

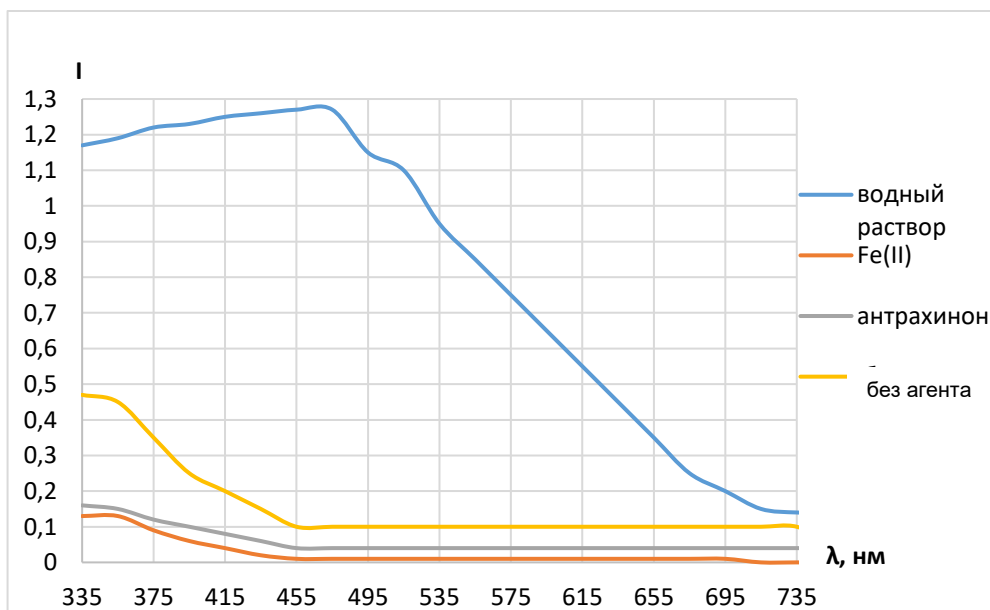


Рисунок 5.24 – VIS- спектр поглощения водных растворов и целлофановой пленки, окрашенной дубом.

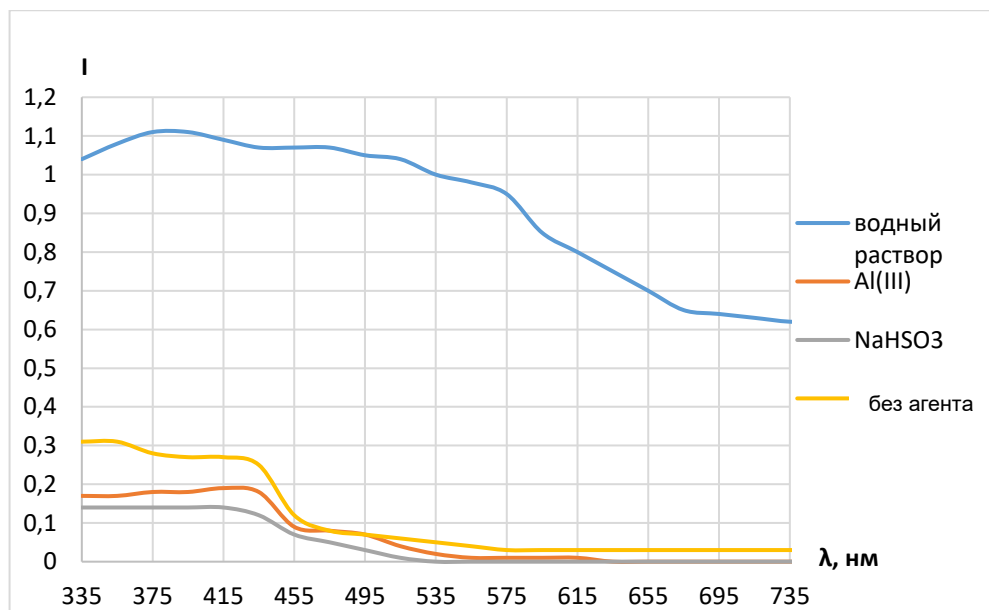


Рисунок 5.25 – VIS- спектр поглощения водных растворов и целлофановой пленки, окрашенной куркумой.

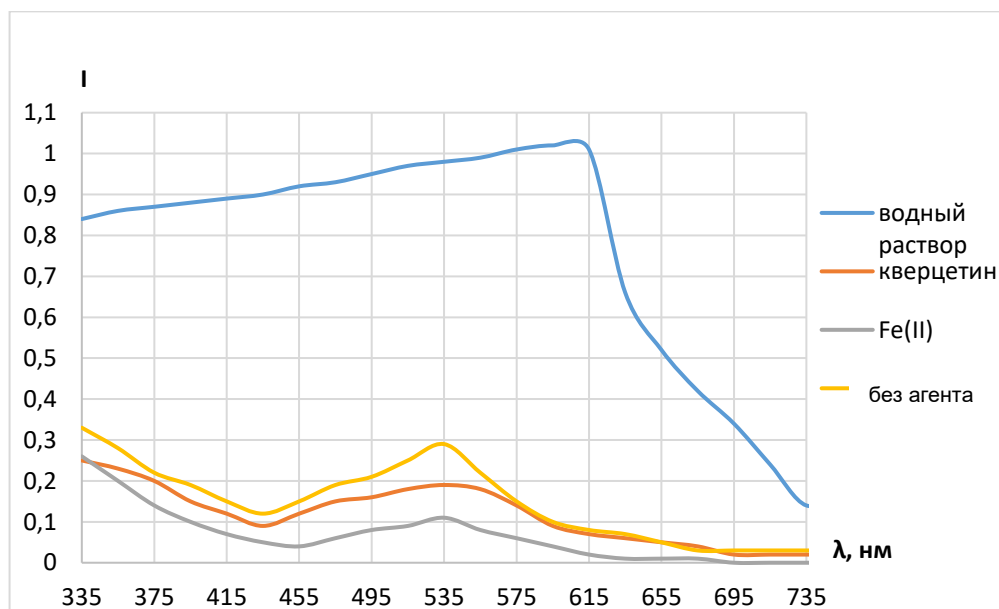


Рисунок 5.26 – VIS- спектр поглощения водных растворов и целлофановой пленки, окрашенной гибискусом.

Можно отметить общую тенденцию того, что максимум поглощения водного раствора экстракта значительно сдвигается в коротковолновую область при переходе красителя на целлюлозу. Возможно, это связано с некоторым взаимодействием между красителем и целлюлозой.

Введение таких агентов, как металлосодержащих, так и окислительно-восстановительного характера может лишь незначительно изменять образовавшийся характер спектра. На основании спектров проведено расчетное определение величины сродства красителя к волокну и энергия связи по следующей формуле [122]:

$$-\Delta\mu^0 = N_A \Delta E = N_A h c \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 \lambda_2} = 12,12 \frac{\Delta\lambda}{\lambda_1 \lambda_2} \cdot 10^{-5},$$

где N_A – постоянная Авогадро ($6,024 \cdot 10^{23}$); ΔE – разность энергии между величинами энергии частиц в растворе и на окрашенном материале (пленке); h – постоянная Планка ($6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж·сек); c – скорость света ($3 \cdot 10^8$ м/сек); λ – длина волны, характеризующая максимум поглощения.

Кроме того, рассчитывалась энергия связи относительно окрашенной пленки без протравных добавок – эталона [305]:

$$E = \frac{1}{k} \frac{\Delta\nu}{\nu_0},$$

где k – эмпирическая константа, $\Delta\nu$ – волновое число (см^{-1}), представляющее разницу между волновыми числами эталона ν_0 и образца $\nu_{\text{обр}}$.

Из таблицы 5.7 видно, что значительное увеличение сродства происходит в случае крашения корой крушины (100-500 кДж/моль), затем уменьшается в случаях дуба (40-130 кДж/моль) и гибискуса (20-40 кДж/моль). При крашении шалфеем расчет показателя величины сродства затруднен, так как отсутствует волновой сдвиг в максимуме поглощения окрашенных пленок.

Таблица 5.7 – Термодинамические параметры крашения целлофановой пленки природными красителями

№	Краситель	Протрава	$-\mu^0$, кДж/моль	λ_{max} , нм	Е _{св} , кДж/моль	
					р-п*	п-п*
1	Гибискус	-	-	531	29,4	-
2		Fe ²⁺	21	536	24,7	5,3
3		Кверцетин	42	541	25,9	3,9
4	Дуб	-	-	335	72,5	-
5		Fe ²⁺	137	346	65,7	9,1
6		Антрахинон	43	337	70,7	2,5
7	Шалфей	-	-	342	60,9	-
8		Cu ²⁺	-	342	60,9	0
9		Кверцетин	-	342	60,9	0
10	Крушина	-	-	350	25	-
11		Al ³⁺	542	415	15,8	38,7
12		NaHSO ₃	115	362	18,6	6,9

* - «р-п» и «п-п» – сравнение спектров поглощения окрашенных раствора и пленки в присутствии протравных агентов соответственно относительно пленки, окрашенной без указанных агентов

Расчет энергии связи показал, что при переходе красителя из раствора на целлюлозу происходит взаимодействие между красителем и целлюлозой энергией порядка 25-60,9 кДж/моль. При добавлении протравных агентов, особенно металлосодержащих, значительный рост энергии наблюдается в случае крушины в присутствии Al³⁺ (38,7 кДж/моль), далее дуб в присутствии Fe²⁺ (9,1 кДж/моль) и гибискус в присутствии Fe²⁺ (5,3 кДж/моль).

Таким образом, с помощью спектрального анализа водных растворов экстрактов природных красителей и окрашенных ими пленок показано предположительное взаимодействие между волокнообразующим полимером набором красителей, усиливающееся в присутствии протрав, в первую очередь, металлосодержащих.

5.4.2. Влияние металлосодержащих протравных агентов на выход цвета при крашении природными красителями

Оценку цвета результирующей окраски природными красителями производить весьма затруднительно. Это связано с тем, что конечная окраска часто не совпадает с исходной под действием различных факторов (температура, компоненты красильной ванны, pH среды и пр.). Кроме того, природные красители – это набор пигментов, эфиров и алкалоидов, зачастую трудно делимые и в зависимости от условий крашения влияющие друг на друга. В конечном счете, это может приводить к изменению цвета в зависимости от хотя бы изменения одного из перечисленных факторов на хотя бы один из компонентов красящих веществ.

В качестве протравных агентов выбраны металлосодержащие соли Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} и Mn^{2+} . Выбор таких агентов сделан, исходя из их относительной безопасности для окружающей среды, т.к. традиционно используемые хромсодержащие протравы экологически опасны – они вызывают мутацию живых организмов.

Выбор природных красителей обусловлен широтой цветовой гаммы (цветы гибискуса – красный цвет; цветы и листья клитории – синий цвет; кора дуба и ель – коричневый цвет; чили – оранжевый цвет; плоды барбариса – розовый цвет; кора крушины, листья шалфея, куркума – желтый цвет; трава зверобоя и вахта трехлистная – зеленый цвет).

В данной работе в качестве объективного параметра оценки цвета предложено использовать насыщенность (чистота цвета C , %). Этот параметр позволит определить количественное содержание доли ахроматического составляющего в хроматическом цвете, т.е. является объективным показателем выхода цвета на окрашенных образцах льняной ткани природными красителями.

При крашении куркумой видно, что введение Cu^{2+} способствует увеличению чистоты, повышение цвета с 80 до 92%. Al^{3+} и Mn^{2+} практически не влияет на изменение цветовых параметров, а ионы Fe^{2+} снижают чистоту цвета с 70 до 52% (рисунок 5.27).

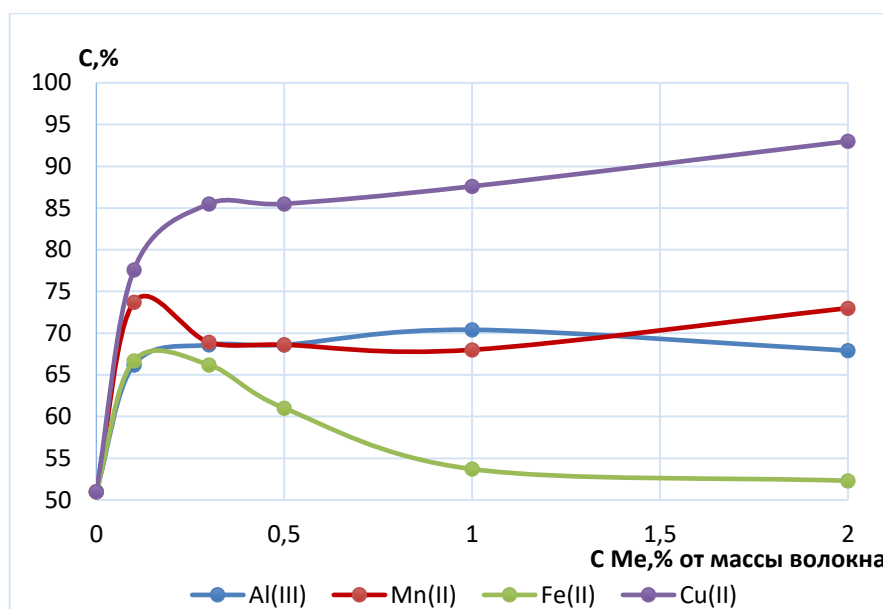


Рисунок 5.27 - Влияние металлосодержащих протрав на насыщенность цвета окраски льна куркумой

Значительное повышение чистоты цвета наблюдается при использовании катионов Cu^{2+} с 12 до 55% в крашении экстрактом зверобоя. Остальные виды используемых протрав не изменяют чистоту исходного цвета (12%).

Введение катионов Al^{3+} и Mn^{2+} способствуют повышению насыщенности окраски экстрактом коры крушины до 67-72%, в то время как введение ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} варьируют диапазон чистоты в 52-58%.

Ионы Fe^{2+} значительно понижают чистоту цвета окраски корой дуба с 23 до 9%. Катионы Al^{3+} практически не изменяют насыщенность окраски, а введение Mn^{2+} и Cu^{2+} несколько повышают насыщенность цвета с 20 до 29%.

При крашении льна экстрактом чили введение ионов Al^{3+} повышают чистоту цвета с 11 до 17%. Остальные виды протрав повышают насыщенность окраски с 9 до 13%.

Значительному повышению чистоты цвета окраски льна с 10 до 73% экстрактом шалфея способствует только введение катионов Cu^{2+} . Остальные виды используемых протрав практически не изменяют насыщенность окраски (примерно 10%).

При крашении экстрактом гибискуса введение катионов Mn^{2+} способствуют повышению чистоты цвета с 31 до 41%, в то время как остальные виды протрав держат насыщенность цвета в диапазоне 30-35%.

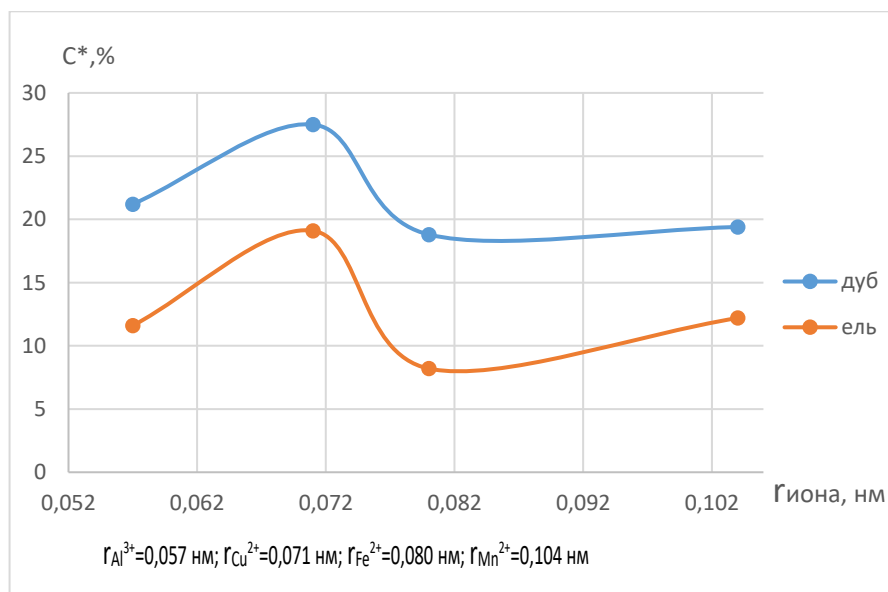
Использование в качестве красителя «синего чая», т.е. экстракта клитории показало, что введение катионов Cu^{2+} резко снижает насыщенность окраски с 21 до 8%. Остальные виды протрав практически не изменяют чистоту цвета и держат ее в диапазоне 17-22%.

Повышение чистоты цвета наблюдается при использовании лишь ионов Cu^{2+} с 4 до 18% в крашении экстрактом вахты трехлистной. Введение остальных протрав не превышает чистоты цвета, равной 8%.

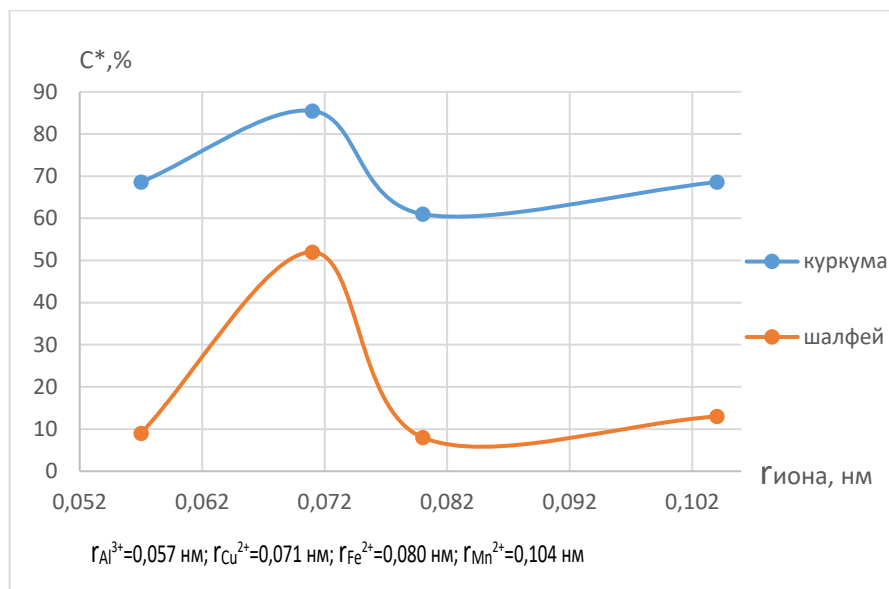
Использование катионов Cu^{2+} в крашении льна экстрактом ели значительно увеличивает насыщенность окраски с 14 до 26%. Введение ионов Fe^{2+} способствует небольшому снижению чистоты цвета с 12 до 7%, а ионы Mn^{2+} и Al^{3+} практически не влияют на изменение насыщенности окраски (6-10%).

Введение катионов Cu^{2+} немного повышают насыщенность окраски льна ягодами барбариса с 9 до 12%, остальные катионы способствуют увеличению чистоты цвета с 9 до 11%.

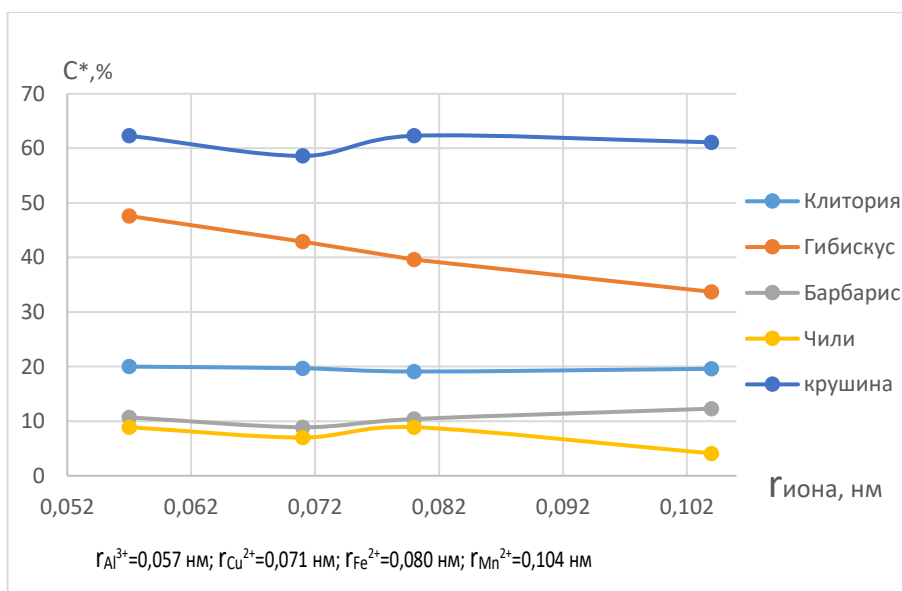
В целях выявления закономерности влияния природы металлов на процессы крашения льна природными красителями представлены зависимости насыщенности цвета от радиуса катионов металлов ($r_{\text{Al}^{3+}}=0,057$ нм, $r_{\text{Cu}^{2+}}=0,071$ нм, $r_{\text{Fe}^{2+}}=0,080$ нм, $r_{\text{Mn}^{2+}}=0,104$ нм). Графические зависимости предварительно сгруппированы по цветовым гаммам выкрасок (а) коричневые; б) желтые; в) «цветные» и г) зеленые (рисунок 5.28 (а-г)):



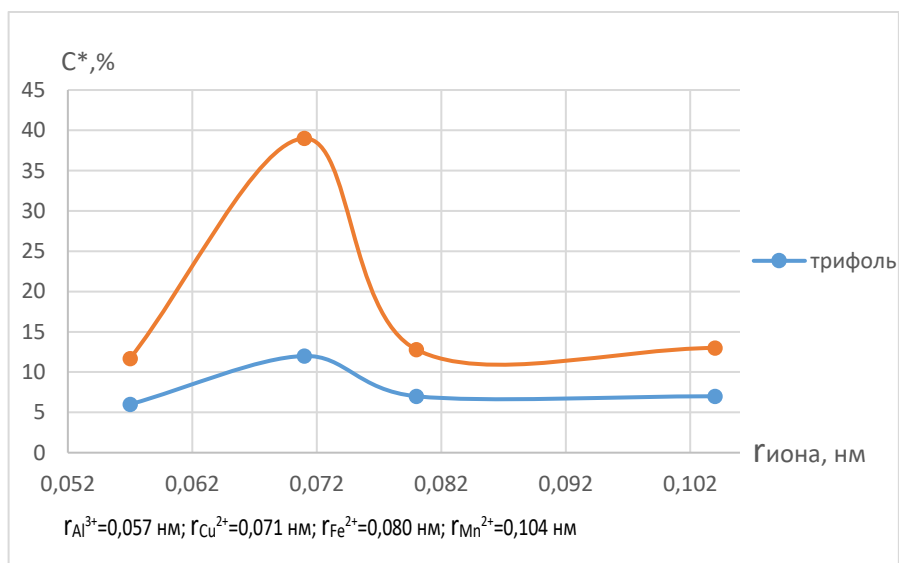
а) коричневые – дуб и ель



б) желтые – куркума и шалфей



в) «цветные» – клитория (синий), гибискус, барбарис, чили (розово-красное), крушина (желтая)



г) зеленые – зверобой и вахта трехлистная

Рисунок 5.28 – Анализ взаимосвязи цвета природного красителя и природы металла

Наблюдается максимум чистоты цвета при введении в красильную ванну катионов Cu^{2+} в процессах крашения коричневыми, желтыми и зелеными красителями (рисунок 5.28 (а, б и г)).

Увеличение радиуса катионов металла в случае «цветных» красителей (рисунок 5.28в) дает практически прямолинейные зависимости с небольшой тенденцией снижения насыщенности в случае чили и гибискуса. В остальных случаях заметного изменения насыщенности цвета не наблюдается.

Таким образом, введение медьсодержащей протравы оказывает наиболее сильное воздействие на окрашенные природные вещества, но существует необходимость предварительного изучения поведения природного красителя.

5.4.3. Влияние редокс-систем на чистоту цвета окраски льна природными красителями

Предполагается, что ряд природных красителей, имеющих карбонильные группы и, соответственно, могут восстанавливаться как кубовые, переходить в растворимое состояние, что может облегчить диффузию и фиксацию красителя на волокне. В этих целях используют ряд восстановителей: дигидрохверцетин, гидросульфит натрия и антрахинон.

Использование окислительно-восстановительных добавок в процессе крашения экстрактом ели приводит к снижению насыщенности окраски с 14 до 5,9%, особенно это заметно по снижению чистоты цвета в случае антрахинона.

Введение дигидрохверцетина, антрахинона и гидросульфита натрия способствует повышению чистоты цвета в процессе крашения экстрактом вахты трехлистной с 4 до 10% (рисунок 5.29).

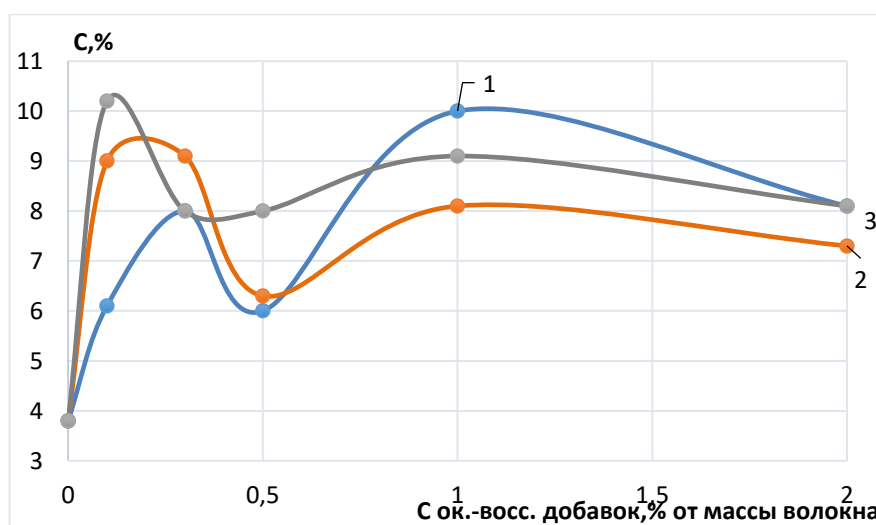


Рисунок 5.29 – Влияние окислительно-восстановительных добавок на насыщенность цвета окраски льна вахтой трехлистной

1 – дигидрокверцетин; 2 – NaHSO_3 ; 3 – антрахинон

В случае чили применение всех используемых окислительно-восстановительных добавок резко понижает насыщенность окраски с 18 до 7%.

Введение редокс-систем в красильную ванну экстракта шалфея способствует увеличению чистоты цвета с 7 до 16% в области малых концентраций 0,1-0,5% от массы волокна. Далее, в случае антрахинона и гидросульфита натрия происходит снижение насыщенности окраски снова до 7%.

Участие окислительно-восстановительных добавок в красильной ванне экстракта коры дуба в целом снижают чистоту цвета окраски с 19,2 до 7%.

При крашении льна экстрактом куркумы видно, что эффективной областью редокс-добавок является 0,1-0,5% от массы волокна, при которой происходит подъем чистоты цвета с 51 до 73%. Снижение показателя до 43% происходит при использовании антрахинона, до 58% при участии гидросульфита натрия и наиболее результативным является дигидрокверцетин, который «держит» чистоту цвета в диапазоне 65-68% на протяжении всей концентрации.

В случае крашения льна экстрактом ягод барбариса можно считать рабочей областью применения редокс-добавок 0,3-1% от массы волокна, в диапазоне которой чистота цвета достигает 10-15%.

При крашении экстрактом коры крушины можно отметить, что введение всех используемых окислительно-восстановительных добавок способствуют повышению насыщенности окраски с 57 до 80% (рисунок 5.30).

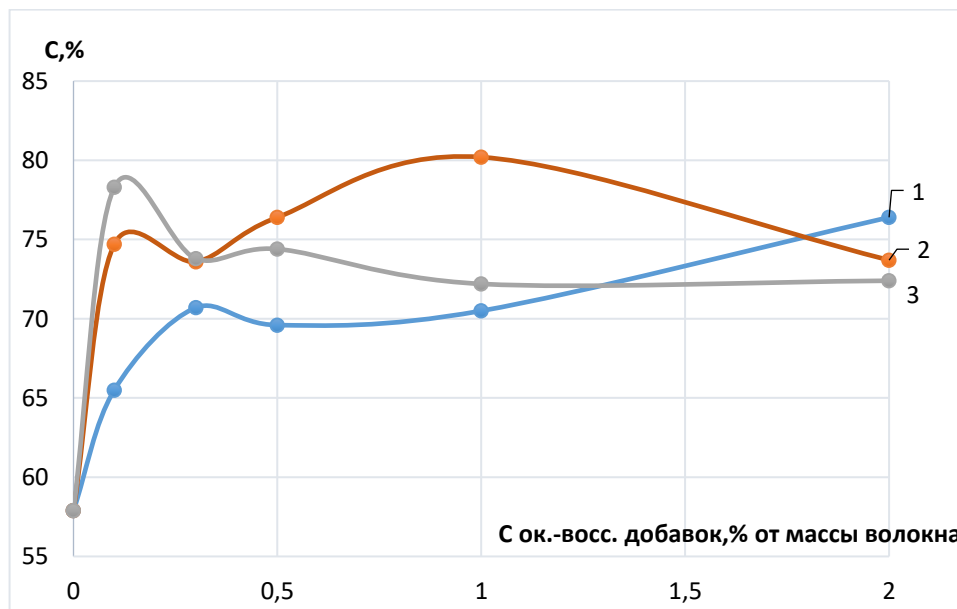


Рисунок 5.30 – Влияние окислительно-восстановительных добавок на насыщенность цвета окраски льна крушиной

1 – дигидрокверцетин; 2 – NaHSO_3 ; 3 – антрахинон

В случае зверобоя введение антрахинона способствует увеличению чистоты цвета с 5 до 42% при его содержании в ванне 1% от массы волокна. Антрахинон и гидросульфит натрия практически не влияют на изменение насыщенности окраски и «держат» чистоту цвета в пределах 10-11%.

Введение в красильный раствор экстракта гибискуса дигидрокверцетина позволяет незначительно повысить чистоту цвета с 42 до 49%, в остальных случаях насыщенность окраски снижается до 34%.

Крашение льна «синим чаем» с участием редокс-агентов приводит к повышению чистоты с 18 до 27-31% в случае антрахинона и дигидрокверцетина. Гидросульфит натрия практически не влияет на изменение насыщенности окраски (15-17%).

Исходя из сводных данных по влиянию протравных агентов (таблица 5.8) можно отметить эффективность среди металлосодержащих соль Cu (II) . Очевидно, это связано с достаточно активной комплексообразующей способностью меди, имеющей координационное число 4 и более. Что касается редокс-потенциала, который рассматривался в гл. 5.2 и 5.3 и зависящий от *ОВП* красящего вещества, то можно отметить «гарантированную» эффективность в случае дигидрокверцетина, который в большинстве случаев обеспечивает повышение чистоты цвета. Возможно, это связано с происхождением и строением дигидрокверцетина: он относится к флавонолам и широко распространен в природе, в связи с «родственностью» и подобием вступает в реакции с хиноновыми соединениями, которые присутствуют в природных красителях.

Таблица 5.8 – Сводные данные по применению протравных агентов в крашении льна природными красителями по показателю чистоты цвета получаемой окраски (максимальный показатель C , %)

Группа гаммы цветов	Краситель	эталон	Металлосодержащий агент				Редокс-агент		
			Al^{3+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Дигидрокверцетин	Антрахинон	NaHSO_3
коричневые	Кора дуба	19	24	30	22	29	21	13	9
	Кора ели	14	12	26	10	13	13	15	9
желтые	Куркума	51	70	93	61	74	68	73	69
	Шалфей	7	10	62	10	10	15	11	16
«цветные»	Цветы клитории	18	25	25	22	20	27	30	21
	Цветы гибискуса	43	53	47	57	41	49	40	47
	Ягоды барбариса	9	12	12	11	13	14	13	16
	Чили	18	16	19	13	11	9	8	8
	Крушина	57	71	67	66	66	76	78	80
зеленые	Зверобой	14	12	55	12	12	14	60	14
	Вахта трехлистная	4	5	18	8	8	10	10	9

В целом, при исследовании влияния редокс-систем на колористические характеристики окраски льна природными красителями следует отметить оптимальное содержание редокс-систем в красильной ванне, составляющее 0,1-1% от массы волокна.

5.4.4. Влияние протравных добавок на устойчивость окраски к условиям эксплуатации

Как говорилось ранее, введение протрав в красильную ванну природного красителя необходимо для увеличения сродства красителя к волокну и, следовательно, повышения прочности получения окраски к условиям эксплуатации, в частности, к стиркам [255].

Оценка устойчивости окраски к мокрым обработкам позволяет установить, что введение металлосодержащих солей/редокс-системы способствует повышению устойчивости получаемой окраски до 5 баллов. Но имеются частные случаи:

- Окраски, полученные на основе гибискуса, при стирке резко теряют свой цветовой тон (из розового становятся серыми, а в случае меди зеленеют), при этом все используемые добавки упрочняют окраску на 5 баллов, т.е. окраски не линяют.
- Окраски, полученные при крашении экстрактом цветов клитории, после стирки тоже теряют первоначальный синий цвет, становятся серыми, а эталон желтеет. При этом у образцов, обработанных протравными агентами, полностью отсутствует десорбция красителя с волокна во внешнюю среду.
- Образцы, окрашенные куркумой, после стирки становятся более насыщенными в случае металлосодержащих протрав (приобретают красноватый оттенок) и сохраняют цвет при использовании редокс-добавок, но устойчивости окраски достигает лишь 3-4 баллов.
- При крашении крушиной металлосодержащие добавки и редокс-добавки могут усиливать устойчивость окраски до 4-5 баллов с небольшим покраснением оттенка и снижать переход красителя на смежные образцы на 0,5-1 балл.
- Введение металлосодержащих протрав в красильную ванну экстракта коры дуба позволяет обеспечить пятибалльную устойчивость окраски и тем самым повысить на 0,5-1 балл устойчивость окраски по сравнению с результатами использования редокс-систем.

Таким образом, введение металлосодержащих/редокс-агентов может существенно повысить устойчивость окраски к стиркам. Однако, цвет полученный гибискусом и клиторией в мыльно-щелочной среде разрушается, т.е. пигмент, по-видимому недостаточно устойчив к указанным условиям.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Установлено, что оптимальное введение катионов металлов при крашении водорастворимыми красителями природных волокон в оптимальных условиях приводит к повышению колористических показателей, прочности окраски к эксплуатационным условиям. Обосновано использование различных металлов, позволяющих исключить уровень опасности традиционных протравных технологий, использующих токсичный хром. Показана взаимосвязь между электронным строением металлосодержащих комплексов красителей с колористическими и прочностными показателями получаемых окрасок, на основании чего разработана технология крашения в присутствии катионов металлов.
2. На основании экспериментальных физико-химических исследований на базе спектральных, ААС, ДТА и ТГА, рентгеноструктурного анализа и микроскопии установлено образование сложных комплексов между красителем, катионом металла и волокном, оказывающих влияние на скорость диффузии и сродство красителя к волокну. Теоретически обосновано образование комплекса типа «сэндвич»: катион металла как активный центр сорбции волокна с одной стороны связан с красителем, а с другой – химическими связями с волокном, т.е. катион металла выполняет роль «мостика» между линейными макромолекулами волокнообразующего полимера (целлюлоза, фиброин), что приводит к упрочнению целлюлозного и шелкового волокна и повышению его степени кристалличности.
3. Экспериментально установлено, что введение катионов s-, p-, d- и f-металлов в процесс крашения приводит не только к упрочнению шерстяного волокна, но и к существенному (в разы) повышению яркости получаемой окраски в отличие от традиционной технологии использования хромовых солей. Это связано с тем, что образуемые комплексы с металлами и волокном влияют на конформацию полимера, теряют компланарность, что в свою очередь влияет на оптические свойства получаемой окраски, которая взаимодействует с падающим светом, что доказано компьютерным моделированием. Методами микроскопии (атомно-силовая, световая и электронная) показано, что образующиеся комплексы имеют наноразмеры (примерно $1500 \times 40 \times 250$ нм) и в виде кристаллов удерживаются на волокне. Введение металла «тушит» разрушающее действие света, стабилизирует состояние красителя и повышает светостойкость окраски на 1-1,5 балла.
4. Выявлено «сшивающее» влияние ионов металлов на реологические свойства печатной краски, при этом они не разрушают структурированность загустителя, т.к. сохраняются тиксотропные способности печатной краски с возрастающими колористическими показателями и с одновременным сохранением оптимальных параметров печати.
5. Экспериментально показано, что введенные в красильную ванну комплексоны, как и катионы металлов, могут связывать молекулы красителя и целлюлозное волокно в оптически

более яркие и прочные к внешним воздействиям по сравнению с исходным красителем 3D-комплексы некопланарного строения, что улучшает колористические характеристики окрашенных тканей. Увеличивающиеся размеры комплексов позволяют стехиометрически удерживать молекулу красителя и тем самым обеспечить прочность окраски в условиях эксплуатации. Кроме того, доказано приобретение ткани повышенной стойкости к сминанию и изменению тактильных свойств, т.е. происходит многофункциональное воздействие в процессе отделки целлюлозных текстильных материалов.

6. Экспериментально показано, что введение в красильную ванну поликарбоновых кислот (ПК) в оптимальных концентрациях обеспечивают совмещенную одностадийную технологию крашения и несминаемой отделки, исключая токсичный формальдегид, одновременно с улучшением колористических показателей готовых изделий из природных волокон в присутствии разработанных катализаторов, с участием которых происходит образование эфирных межмолекулярных «мостиков» между соседними макромолекулами волокна с одновременным его упрочнением в отличие от значительных потерей в традиционной малосминаемой отделке N-метилольными соединениями.
7. Предложена термофиксационная технология совмещенного крашения с малосминаемой отделкой с участием ПК, которая обеспечивает придание хлопковой и льняной целлюлозе малосминаемость с сохранением свойств волокна: гигроскопичности, гигиеничности, воздухопроницаемости и пр. Доказано, что эластичный мягкий гриф способствует повышенной устойчивости к смятию с сохранением мягкости ткани. Обоснована зависимость тактильных свойств ткани от строения целлюлозосодержащего волокна, точнее от наружных слоев элементарного волокна: более тонкие стенки хлопка обеспечивают мягкий эластичный гриф, а более толстые стенки льна – повышенную жесткость и прочность за счет целостности срединных пластинок и сшивки наружных стенок.
8. Впервые теоретически и экспериментально установлены закономерности влияния размеров красителя на показатели окрашиваемости и малосминаемости, полученной в присутствии ПК. При этом размеры молекула копланарного и линейного по строению красителя должна обладать возможно бóльшим количеством азогрупп и набором функциональных групп для образования с ПК комплексов, более ярких по цвету, что связано приобретением некопланарного строения.
9. Экспериментально обоснована взаимосвязь между исследуемыми показателями готового текстильного материала: с увеличением размеров молекулы и наличия групп -ОН и -СООН ПК повышается окрашиваемость и уменьшается эффективность влияния на малосминаемость и наоборот. Малосминаемости способствуют ПК с более коротким строением молекулы, т.е. должны образовываться достаточно короткие межмолекулярные сложноэфирные

«мостики». Установлено, что непредельные ПК (НПК) способствуют, как и предельные, повышению крашиваемости, малосминаемости и наполненному грифу, но при этом снижают прочность целлюлозного волокна.

10. Современными физико-химическими методами доказано, что под действием ПК и других участников процесса крашения происходит модификация целлюлозы, сопровождающаяся уменьшением альдегидных групп и повышением карбоксильных групп что, по-видимому, связано с наличием свободных функциональных групп ПК. Наличие этих свободных - COOH групп может являться дополнительными центрами сложноэфирных связей и сорбции для красителей. Также установлено, что независимо от содержания в красильной ванне в процессе модификации целлюлозы участвует до 30% от содержания в красильной ванне ПК
11. Разработана эффективная технология крашения текстильных материалов природными красителями с введением катионов металлов с координационным числом не менее 2, которые способствуют упрочнению окраски за счет создания дополнительных центров сорбции и выступают в качестве «мостиков» между волокном и красителем, обеспечивающих экологичность процесса и готовой продукции. Показана совместимость природных красителей с синтетическими с получением высоких колористических и прочностных параметров, что необходимо для процессов тонировки текстильных материалов, например, в рамках реставрации тканей.
12. Разработана беспротравная технология крашения природными красителями льна и натурального шелка в присутствии различных редокс-систем, обеспечивающая получение достаточно ярких окрасок с сохранением естественного цветового тона. Показано, что предлагаемая технология крашения природными красителями может гарантированно обеспечить прочную окраску видами природных красителей с вытянутыми компланарным строением (каротиноиды, антрахиноиды, флаваноиды и т.п.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гриншпан, Д.Д. Неводные растворители целлюлозы / Д.Д. Гриншпан. – Минск: Университетское, 1991. – 275 с.
2. Роговин, З.А. Химия целлюлозы / З.А. Роговин. – М.: Химия, 1972. – 520 с.
3. Роговин, З.А. Химические превращения и модификация целлюлозы / З.А. Роговин, Л.С. Гальбрайт. – М.: Химия, 1979. – 205 с.
4. Кричевский, Г.Е. Химическая технология текстильных материалов / Г.Е. Кричевский, М.В. Корчагин, А.В. Сенахов. – М.: Легпромбытиздат, 1985. – 640 с.
5. Кричевский, Г.Е. Химическая технология текстильных материалов / Г.Е. Кричевский. – М.: РосЗИТЛП, 2001. – 3 т. – 436 с.
6. ГОСТ 21790-2005 Ткани хлопчатобумажные и смешанные одежные. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2006
7. Сафонов, В.В. Химическая технология отделочного производства / В.В. Сафонов. – М.: РИО МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2002. – 280 с.
8. Мельников, Б.Н. Физико-химические основы процессов отделочного производства / Б.Н. Мельников, Т.Д. Захарова, М.Н. Кириллова. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. – 280 с.
9. Никифоров, А.Л. Влияние энергии высоких частот в процессах малосминаемой отделки хлопчатобумажных тканей / А. Л. Никифоров, О. Г. Циркина, Г. Н. Грушина, Т. Н. Кузнецова // Изв. вузов Технология текстильной промышленности. – 1995. – №1. – с. 57-59
10. Никифоров, А.Л. Использование высокочастотного нагрева для интенсификации процессов малосминаемой отделки хлопчатобумажных тканей / А.Л. Никифоров, Е.В. Шубина, Б.Н. Мельников // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности – 2001. – №6. – с.41-43
11. Вашурина, И.Ю. Совмещение процессов крашения и малосминаемой отделки тканей / И.Ю. Вашурина, Ю.А. Калинин // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1990. – №6. – с.64-67
12. Шубина, Е.В. Новая технология малосминаемой отделки текстильных материалов / Е.В. Шубина, А.Л. Никифоров, Б.Н. Мельников // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2003. – №4. – с.73-76
13. Переволоцкая, В.К. Отделка льносодержащих тканей с помощью современного экологически безопасного препарата «Флир» / В.К. Переволоцкая, В.А. Афанасьева, Т.В. Мочалова // Российский химический журнал. – 2002. – №2. – с. 43-46
14. Шубина, Е.В. Взаимосвязь диэлектрических характеристик и качественных показателей текстильных материалов при малосминаемой отделке в поле токов высокой частоты / Е.В.

- Шубина, А.Л. Никифоров, О.Г. Циркина // Изв.вузов. Технология текстильной промышленности. – 2003. – №2. – с.55-57
15. Циркина, О.Г. Токи высокой частоты в малосминаемой отделке / О.Г. Циркина // Изв.вузов. Технология текстильной промышленности – 1990. – №1. – с.30-32
 16. Frich, J.G. An Imidazolidinon – Glyoxan Reaktan for Cellulose / J.G. Frich, R.J. Harper //Textile Research J. – 1983. – V.53. – N 11. – p.660-664
 17. Welch, C.M. Formaldehyde – Free Durable Finishing of Cotton / C.M. Welch //Textile Chemist and Colorist. – 1984. – V.16. – N 12. – p.39-44
 18. Леонова, Н.А. Новые отделочные композиции для малосминаемой отделки льносодержащих тканей / Н.А. Леонова, Б.Н. Мельников, О. К. Смирнова // Изв.вузов. Технология текстильной промышленности. – 2000. – №1. – с. 61-63
 19. Леонова, Н.А. Разработка технологии применения форленов для малосминаемой отделки льносодержащих материалов / Н.А. Леонова, Б.Н. Мельников, В.И. Шкробышева, Т.Ю. Никифорова // Изв.вузов. Технология текстильной промышленности. – 2000. – №2 – с. 56-60
 20. Леонова, Н.А. Ресурсосберегающая технология низкоформальдегидной несминаемой отделки хлопчатобумажных тканей /Н.А. Леонова, Ф.Ю. Телегин, Л.К. Комарова // Межвузовский сборник научных трудов: Охрана окружающей среды и ресурсосбережение. – СПб., 1995. – с.19-24
 21. Мельников, Б.Н. Прогресс текстильной химии / Мельников Б.Н., Блиничева И.Б., Виноградова Г.И., Лебедева В.И. - М.: Легпробытиздат, 1988 – 23 с.
 22. Пискунова, Т.И. Форлены / Пискунова, Т.И. и др. // Текстильная промышленность. – 1991. – №2. – с.48-49
 23. Наумов, М.Е. Исследование возможности применения винилогосилоксанов для малосминаемой бесформальдегидной отделки тканей из целлюлозных волокон / М.Е. Наумов, Н.В. Журавлева, О.В. Школьник, В.М. Копылов // Межвузовский сборник научных трудов молодых исследователей: Актуальные проблемы развития текстильной промышленности материалов. – М.: 2001 – с. 105-107
 24. Журавлева, Н.В. Малосминаемая бесформальдегидная отделка тканей из целлюлозных волокон / Н.В. Журавлева, Т.А. Калимова, Т.Д. Балашова, О.В. Школьник, В.М. Копылов // Изв.вузов. Технология текстильной промышленности. – 1997. – №1. – с.58-61
 25. Балашова, Т.Д. Применение кремнийорганических соединений для придания малосминаемости тканям из целлюлозных волокон / Балашова Т.Д., Журавлева Н.В., Калимова Т.А., Калимов Д.А. // Актуальные проблемы технологии отделки текстильных материалов: сборник научных трудов. – М.: Издательство МГТУ, 2001. – с. 15-18

26. Одинцова, О.И. Технология заключительной отделки целлюлозосодержащих тканей с использованием фортекса / О.И. Одинцова, О.В. Козлова, О.К. Смирнова, Л.К. Комарова // Тезисы докладов: Всероссийской научно-технической конференции «Современные технологии текстильной промышленности» (Текстиль - 97) (25 - 26 ноября 1997 года). – М.: РИО МГТУ, 1997.
27. Шибанова, С. Ю. Льняные ткани нового поколения: мягкость, комфорт, практичность / С. Ю. Шибанова, А.В. Чешкова, А.В. Кузьмин // Текстильная промышленность. – 2002. – №8. – с. 29-30
28. Kamel, M.M. Simultaneous Dyeing and Finishing of Cotton Fabrics / M.M. Kamel, E.A. Kharadly, S. Shakra, B.M. Youssef // American Dyestuff Reporter. – 1990. – March. – p.62-64
29. Трифонов, А.И. Бесформальдегидная заключительная отделка сорочечных хлопчатобумажных тканей / А.И. Трифонов, Г.И. Виноградова, Б.Н. Мельников // Изв.вузов. Технология текстильной промышленности. – 1991. – №4. – с. 54-57
30. Трифонов, А.И. Бесформальдегидная заключительная отделка / А.И. Трифонов, Г.И. Виноградова, Б.Н. Мельников // Изв.вузов. Технология текстильной промышленности. – 1987. – №2. – с. 59-62
31. Трифонов, А.И. Бесформальдегидные аппреты на основе глиоксаля для заключительной отделки тканей из целлюлозных волокон / А.И. Трифонов и др. // Изв.вузов. Технология текстильной промышленности. – 1993. – №5. – с. 125-128
32. Vail, S.L. Reaction Mechanisms of Glyoxal-Based Durable-Press Resins with Cotton / S.L. Vail, W.C. Arney // Textile Research J. – 1971. -v. 41. – p.336-344
33. Трифонов, А.И. Применение глиоксаль-гликольных аддуктов в качестве бесформальдегидных предконденсатов для малосминаемой отделки вискозных штапельных тканей / А.И. Трифонов, Г.И. Виноградова, Б.Н. Мельников // Изв.вузов. Технология текстильной промышленности. – 1989. – №5. – с. 61-64
34. Mild-cure formaldehyde-free durable-press finishing of cotton textiles with glyoxal and glycols : Patent Number 4.472.167 : D06M 13/12 ; 8/116.4; 8/DIG. 17 : Welch Clark M. ; заявитель Metairie, La. : заявл.26.08.1983 ; опубл. 18.09.1984 : Field of Search 8/116.4 (США)
35. Трифонов, А.И. Оптимизация бесформальдегидного состава для заключительной отделки хлопчатобумажных сорочечных тканей / А.И. Трифонов, Г.И. Виноградова, Р.Ф. Мартынова, Б.Н. Мельников // Изв.вузов. Технология текстильной промышленности. – 1992. – №2. – с. 51-54
36. Vail, S.L. Evaluation of some side effects from the use of formaldehyde scavengers / Vail S.L., K.R Beck // J. of Applied Polymer Science. – 1990. -v. 39. – p.1241

37. Минзанова, С.Т. Получение комплексов пектиновых полисахаридов с дикарбоновыми кислотами / С.Т. Минзанова, В.Ф. Миронов, А.Б. Выштакалюк, О.В. Цепяева, А.З. Миндубаев, Л.Г. Миронова, А.Т. Губайдуллин, Л.Л. Зобов, А.В.Ланцова, Г.Р. Петрова, Ф.Х. Зиатдинова, А.И. Коновалов // Доклады Академии наук. – 2010. – №3. – т.434. – с. 356-360
38. Gillingham, E.L. Methods to Fix Polycarboxylated and Polyphosphonated Dyes onto Cellulose Substrates: Doctoral Dissertation / E.L. Gillingham. - University of Leeds, U.K., 1995
39. Nkeone, P.O. The Effect of Acid Liberating Salts on the Carboxylic Acid Dye-Cellulose Reaction P.O. Nkeone // Textile Dyer Print. – 1991. – 24(9). – p. 29-31
40. Yang C.Q. Ester Crosslinking of cellulose and the performance of the crosslinked cellulosic materials / C.Q. Yang // 36.th JUPAC Congr. "Front. Chem., New Perspeckt. For 2000s", Chimia. – Geneva, Aug.17-22 1997. – 51. – №7 – с. 406
41. Murai, Koichi Изделия из натурального целлюлозного волокна с улучшенным запахом и способ их получения / Koichi Murai, Niderazu Naragawa, Motohiko Otani, Yoshiaki Sakai, Huroyuri Miura, Yutaka Tsujimoto, Kango Fujitahi // New Japan Chemical Co. Ltd – Shikibo Ltd. - №139902 (Япония). – НКИ 428/245
42. Laga, S.K. Отделка хлопчатобумажных тканей / S.K. Laga, S.D. Deshpande // Textile Technology Dig. – 1995. – 3(52) - p. 42 (Англ.)
43. Bertoniere, N.R. Effect of Scouring/Bleaching, Caustic Mercerization and Liquid Ammonia Treatment on the Pore Structure of Cotton Textile Fibers / N.R. Bertoniere, W.D. King // Textile research J. – 1989 – V.59. – p. 114-121
44. Bertoniere, N.R. Effect of Mode of Agent Removal on the Pore Structure of Liquid Ammonia-Treated Cotton Cellulose / N.R. Bertoniere, W.D. King, S.P. Rowland // J. of Applied Polymer Science. – 1986. – V.31. – p. 2769-2777
45. Rowland, S.P. Pore Structure Analysis of Purified Sodium Hydroxide Treated and Liquid Ammonia Treated Celluloses / S.P. Rowland, S.P. Wade, N.R. Bertoniere // J. of Applied Polymer Science. – 1984. – V.29. – p. 3349-3358
46. Trask-Morrel, B.J. Effects of Catalysts on the Thermal Characteristics of Cotton Citric Acid DP Finishes / B.J. Trask-Morrel, B.A.K. Andrews // Textile Research J. – 1997. – №11 (67) - p.846-853
47. Andrews, B.A.K. Etherification Crosslink Finishing of Cotton Fabric with Tricarboxylic Acid / B.A.K. Andrews, Brenda J. Trask-Morrel // U.S.D.A., ARS, Southern Regional Research Center, New Orleans, LA. July, 1991
48. Andrews, B.A.K. Efficient Ester Crosslink Finishing for Formaldehyde-Free Durable Press Cotton Fabrics / B.A.K. Andrews, C.M. Welch, Brenda J. Trask-Morrel // American Dyest. Rep. -1989. – 78 (6). – p. 15-23

49. Bagchi A., Saha S.G. Придание несминаемости джутовым тканям с использованием поликарбоновых кислот / Bagchi A., Saha S.G. // Indian J. of Fibre & Textile Research. – 2002. – №3(27). – p.166-170
50. Wrinkle resistant composition : заявка 1096060 : ЕПВ ; МПК⁷ D 06M 23/06 : Altmann M.W., Hubesch B.A.J., Soyez H.M., Goosesens E. ; заявитель The Procter and Gamble Co. Conc. : заявл. 27.10.1999 ; опубл. 02.05.2001
51. Поликарбоновые кислоты как сшивающее средство : заявка 2395717 : МПК⁷ C 07 ; C 55/24 ; 51/43 ; D 06 M 13/192 : Carswell Robert, Findlay Paul ; заявитель Unilever Plc: заявл. 26.11.2002 ; опубл. 02.06.2004 : №0227542.8 (Великобритания)
52. Shin, Y. Polymerization-Crosslinking of Cotton Fabric for Superior Performance Properties / Y. Shin, N.R.S. Hollies, K. Yeh // Textile Research J. – 1989. – 59. – p. 635-642
53. Gadliardi, D.D. Crosslinking of Cellulose with Polycarboxylic Acids / D.D. Gadliardi, F.B. Shippee // American Dyest. Rep. - 1963. – 52. – p. 300-303
54. Welch, C.M. Mixed Polycarboxylic Acids and Mixed Catalyst in Formaldehyde-Free Durable Press Finishing / C.M. Welch, J.G. Peter // Textile Chem. Color. – 1997. – 29(3). – p. 22-27
55. Brown, R.O. Catalysis of 1,2,3,4-Butantetracarboxylic Acid in the Durable Press Finishing of Cotton Textiles in “Book of Papers, Amer. Assoc. of Text. Chem. And Color. Int. Conference and Exhibition”, Charlotte, SC, Oct. / R.O. Brown, N.C. Reidsville, C. Tomasino – 1991. – p. 168-185
56. Gillnham, E.L. An FTIR Study Anhydride Formation on Heating Butane-Tetracarboxylic Acid in the Presence of Various Catalysts / E.L. Gillnham, D.M. Lewis, B. Voncina // Textile Research J. – 1999. – 69(12). – p. 949-955
57. Yang, C.Q. FT-IR Spectroscopy Study of the Ester Crosslinking Mechanism of Cotton Cellulose / C.Q. Yang // Textile Research J. – 1991. – 61 – p. 433-440
58. Yang, C.Q. Infrared Spectroscopy Studies of the Cyclic Anhydride as the Intermediate for the Ester Crosslinking of Cotton Cellulose by Polycarboxylic Acids, I: Identification of the Cyclic Anhydride Intermediate / C.Q. Yang // J. of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1993. – 31. – p. 1187-1193
59. Yang, C.Q. Infrared Spectroscopy Studies of the Cyclic Anhydride as the Intermediate for the Ester Crosslinking of Cotton Cellulose by Polycarboxylic Acids, II: Comparison of Different Polycarboxylic Acids / C.Q. Yang, X. Wang // J. of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1996. – 34. – p. 1573-1580
60. Yang, C.Q. Infrared Spectroscopy Studies of the Cyclic Anhydride as the Intermediate for the Ester Crosslinking of Cotton Cellulose by Polycarboxylic Acids, III: The Molecular Weight of a Crosslinking Agent / C.Q. Yang, X. Wang // J. of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1997. – 35. – p. 557-564

61. Yang, C.Q. Formation of the Cyclic Anhydride Reactive Intermediate and the Esterification of Cotton Cellulose by Multifunctional Carboxylic Acids: An Infrared Spectroscopy Study / C.Q. Yang, X. Wang // *Textile Research J.* – 1996. – 66. – p. 595-603
62. Voncina, B. Polycarboxylic Acids in Cellulose Cotton Dyeing and Finishing: Doctoral Dissertation / B. Voncina University of Leeds, U.K., 1995
63. Schramm, C. Kinetic Data for the Crosslinking Reaction of Polycarboxylic Acids with Cellulose / C. Schramm, B. Rinderer, O. Bobleter // *J. of the Society of Dyers and Colourists.* – 1997. – V. 113. – p. 346-349
64. Brodman, G.L. Performance of Nonformaldehyde Cellulose Reactants / G.L. Brodman // *Textile Chemists and Colorist.* – 1990. - 22(11). – p. 13-16
65. Morris, N.M. Safety of Sodium Hypophosphite Catalyst under Textile Finishing Condition / N.M. Morris, B.J. Trask-Morrel, B.A.K. Andrews // *Textile Chemists and Colorist.* – 1992. - 24(6). – p. 27-29
66. Hyung-Min, Choi Nonphosphorus catalysts for formaldehyde-free DP finishing of cotton with 1,2,3,4-butanetracarboxylic Acid. Part II: Sodium Salts of Fumaric, Maleic and Itaconic Acids / Choi Hyung-Min, C.M. Welch, N.M. Morris // *Textile Research J.* – 1994. – 64(9) – p.501-507
67. Yang, C.Q. Nonformaldehyde Durable Press Finishing of Cotton Fabrics by Combining Citric Acid with Polymers of Maleic Acid / C.Q. Yang, Lan Xu, Shigi Li, Y. Jiang // *Textile Research J.* – 1998. – №6. – p. 457-464
68. Yang, C.Q. In-situ Polymerization of Maleic Acid and Itaconic Acid and Crosslinking of Cotton Fabric / C.Q. Yang, Yun Lu // *Textile Research J.* – 1999. – №10. – p. 782-789
69. Yang, C.Q. Ester Crosslinking of Cotton Fabrics by Polymeric Carboxylic Acid and Citric Acid / C.Q. Yang, X. Wang, In-Sook Hang // *Textile Research J.* – 1997. – №5. – p. 334-342
70. Nonformaldehyde durable press finishing for cellulosic textiles with phosphonoalkylpolycarboxylic acid: Пат.5496476 США, НКИ⁶ D 06M 13/192/Than R., Willams W.A. (Jr.); PPG Ind.Inc.- №247943; заявл.25.05.94; опубл.5.03.96; НКИ 252/8.6
71. Nonformaldehyde durable press finishing for cellulosic textiles with phosphonoalkylpolycarboxylic acid: Пат.5496477 США, НКИ⁶ D 06M 13/192/Than R., Willams W.A. (Jr.); PPG Ind.Inc.- №247949; заявл.25.05.94; опубл.5.03.96; НКИ 252/8.6
72. Шубина, В.В. Исследование и разработка технологии малосминаемой отделки хлопчатобумажных тканей многоосновными карбоновыми кислотами в пенной среде: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.19.02 / В.В. Шубина. – Димитровград, 2008
73. Lu, Yun Fabric Yellowing Caused by Citric Acid as Crosslinking Agent for Cotton / Yun Lu, C.Q. Yang // *Textile Research J.* – 1999. – №9. – с.685-690

74. Mehta, R.D. Research to Support the Introduction of Texas and Wool Blend Fabric Pt. Nonformaldehyde Finishing of Cotton/Wool Blend Fabrics / R.D. Mehta, P.A. Salame // Textile Technol. Dig. – 1995. – №6(52). – p.16
75. Welch, B.C.M. PD Finishes Using Citric and Tartaric Acid with Methylhydrogensilicone / B.C.M. Welch, J.G. Peters // Textile Chemists and Colorist. – 1999. – №3. – p.55-60
76. Kim, Y.H. Durable antimicrobial treatment of cotton fabrics using N-(2-hydroxy)propyl-3-trimethylammonium chitosan chloride and polycarboxylic acids. / Y.H. Kim C.W. Nam, J.W. Choi, J. Jang // J. of Applied Polymer Science. – 2003
77. Sricharussin, W. Effect of Boric Acid on Tensile Strength Loss of Finished Cotton Fabrics / W.Sricharussin, W. Ryo-Aree, W. Intasen, S. Poungraksakirt // Textile Research J. – 2004. – 74(6). – p. 475-480
78. Thomas, Güthner «Cyanamides», Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / Thomas Güthner, Bernd Mertschenk. – Weinheim: Wiley-VCH, 2006
79. Sandier, S.R. Organic Functional Preparation, vol. III. / S.R. Sandier, W. Karo - Academic Press Inc., 1989
80. Hyung-Min, Choi Nonphosphorus catalysts for formaldehyde-free DP finishing of cotton with 1,2,3,4-butanetetracarboxylic Acid. Part I: Aromatic N-Heterocyclic Compounds / Choi Hyung-Min. – 1996
81. Lin, S. Kinetics of trans-Cvimamic Anhydride Reactions Catalyzed by Pyridine, 4-Dimethylaminopyridine and V-Methylimidazole / S. Lin, K.A. Connors // J. of Pharmaceutical Sciences. – 1981. – 70(3). – p. 325-238
82. Vermeersch, J. Synthesis and Characterization of Inulin Monosuccinates / J. Vermeersch, E. Schacht // Macromolecular Chemistry and Physics. – 1986. – 187 – p. 125-131
83. Fersht, A.R. The Acetylpyridinium Ion Intermediate in Pyridin-Catalyzed and Acyl Transfer Reactions of Acetic Anhydride / A.R. Fersht, W.P. Jencks // J. of the American Chemical Society. – 92:18. – 1970. – p. 5432-5452
84. Hoffmann, K. Imidazole and Its Derivatives. Part I / Hoffmann K. Interscience Publishers Inc., NY, 1953. – 31 p.
85. Ruzica, Surina Effect of preswelling and ultrasound treatment on the properties of flax fibers cross-linked with polycarboxylic acids / Surina Ruzica, Andrassy Maja // Textile Research J. - 2013. – 83(1). – p. 66–75
86. Blancard, E.J. Factors Affecting the Dyeability of Cotton Crosslinked with Polycarboxylic Acid / E.J. Blancard, R.M. Reinhardt, E.E. Graves // J. of the Society of Dyers and Colourists. – 1996. – V. 112 – p. 108-113

87. Mastura, Raheel. Single-Step and Formaldehyde-Free Durable Press Finishing of Cotton Fabric / Raheel Mastura, Guo Chen // *Textile Research J.* – 1998. – 68(8). – p.571-577
88. Васильев, В.П. Комплексообразование меди(II) с янтарной кислотой в водных растворах / В.П. Васильев, Г.А. Зайцева, Н.В. Тукумова, В.Г. Залазаева // *Ж. неорганической химии.* – 1998 – т. 43. – №10. – с. 1651-1654
89. Васильев, В. П. Взаимодействие ионов кобальта(II) и никеля(II) с янтарной кислотой / В. П. Васильев, Г.А. Зайцева, Н.В. Тукумова, Т.Ю. Высоцкая // *Ж. неорганической химии.* – 1998. – т. 43. – №11. – с. 1859-1863
90. Васильев, В.П. Устойчивость соединений Ni (II) с иминодиянтарной кислотой / В.П. Васильев, А.В. Катровцева, И.П. Горелов, Н.В. Тукумова // *Ж. неорганической химии.* – 1996. – т. 41. – №8. – с. 1320-1323
91. Понизовский, А.А. О комплексообразовании в растворах тартратов меди и кальция / А.А. Понизовский, Т.А. Студеникина, Е.В. Мироненко // *Ж. неорганической химии.* – 1997. – т. 42. – №4. – с. 632-637
92. Verwendung von Bis(dicarbonsaure)diaminoalkylen-Derivaten als biologisch abbaubare Komplexbildner für Erdalkali- und Schwermetallionen in Vorbehandlungs-, Farbe- und Nachbehandlungsbädern in der Textilindustrie [Text] / Potthoff-Karl, Greindl, F.; Freyberg, P.; Hois, P.; BASF AG. - № 19703447.0; Заявл. 30.01.1997; Опубл. 06.08.1998
93. Афонин Е. Г., Печурова Н. И. Оксиэтилендифосфонаты редкоземельных элементов $M'LnCH_3COH(PO_3)_2 \cdot nH_2O$ // *Изв. вузов. Химия и химическая технология.* – 1989. – т. 32. – №5. – с. 13-15
94. Дятлова, Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. – М.: Химия, 1988 – 544с.
95. Васильев, В.П. Устойчивость соединений меди(II) с нитрилотриметиленфосфоновой кислотой / В.П. Васильев, В.И. Шорохова, А.В. Катровцева, О.А. Валеева // *Изв. вузов. Химия и химическая технология.* – 1988. – т. 31. – №7. – с. 21-24
96. Мархаева, В.П. Исследование комплексообразования этилендиамин- N,N'-бис-метилфосфоновой кислоты с катионом меди(II) / В.П. Мархаева, С.С. Линников, Ю.А. Кирьянов, Л.С. Николаева // *Ж. неорганической химии.* – 1997. – т. 42. – №4. – с. 638-643
97. Попова Т. В., Логинова Е. В., Бутенина И. А. Комплексные соединения кобальта (II) с оксиэтилендифосфоновой и нитрилометилфосфоновой кислотами // *Изв. вузов. Химия и химическая технология.* – 1991. – т. 34. – №11. – с. 32-36
98. Черкасова, Т.Г. Исследование систем Cu^{2+} , Cd^{2+} – $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ – ДМСО и водном растворе / Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина, О.А. Кузнецова, Б.Г. Трясунов // *Изв. вузов. Химия и химическая технология.* – 1990. – т. 33. – №3. – с. 16-18

99. Черкасова, Т.Г. Физико-химическое исследование комплексных соединений железа (III) с диметилсульфоксидом / Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина, О.А. Кузнецова, Б.Г. Трясунов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1991. – т. 34. – №7. – с. 12-16
100. Черкасова Т.Г., Татарина Э.С., Трясунов Б.Г., Кузнецова О.А. Получение и исследование комплексных соединений титана (IV) и циркония (IV) с диметилсульфоксидом / Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина, Б.Г. Трясунов, О.А. Кузнецова // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1991. – т. 34. – №10. – с. 18-20
101. Бельтюкова, С.В. Комплексообразование европия (III) с рядом новых фосфорорганических лигандов / С.В. Бельтюкова, А.В. Егорова, Л.Г. Ананьева, Г.К. Федорова // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1988. – т. 31. – №12. – с. 26-29
102. Головнев, Н.Н. Устойчивость тиомочевинных комплексов таллия(I) в водном растворе / Н.Н. Головнев, А.С. Примаков, Р.Ф. Мулагалеев // Ж. неорганической химии. – 1995. – т. 40. – №1. – с. 108-110
103. Головнев, Н.Н. Образование тиомочевинных комплексов индия (III) в водном растворе / Н.Н. Головнев, А.С. Примаков, И.И. Головнева // Ж. неорганической химии. – 1995. – т. 40. – №6. – с. 973-975
104. Палкина, К.К. Координационные соединения нитратов некоторых переходных металлов, магния и кальция с диметилкарбамидом / К.К. Палкина, Н.Е. Кузьмина, В.Т. Орлова, И.В. Кондакова // Ж. неорганической химии. – 1999. – т. 44. – №6. – с. 963-968
105. Давлатшоева, Д.А. Комплексообразование пирокатехина с переходными металлами / Д.А. Давлатшоева, А.Н. Глебов, В.В. Гинзбург, А.Р. Буданов, Р.Ш. Сафин // Ж. неорганической химии. – 1995 – т. 40. – №2. – с. 269-274
106. Молочников, Л.С. Комплексообразование ионов меди (II) с мономерными оксиаминами, эпокси- и этиленаминовыми олигомерами / Л.С. Молочников, Б.К. Радионов // Ж. физической химии. – 1995. – т. 69. – №5. – с. 849-854
107. Третьякова, А.Е. Разработка научно обоснованной технологии крашения текстильных материалов из природных волокон с использованием металлосодержащих систем: дис. ... канд. техн. наук: 05.19.02 / Третьякова Анна Евгеньевна. – М., 2002. – 200 с.
108. Сафонов, В.В. Химическая технология отделочного производства / В.В. Сафонов. – М.: РИО МГТУ, 2002. – 280 с.
109. Сафонов, В.В. Облагораживание текстильных материалов / В.В. Сафонов. – М.: Легпромбытиздат. 1991. – 288с.
110. Владимирцева, Е.Л. Использование комплексонов в технологии совмещенного беления и крашения хлопчатобумажных тканей / Е.Л. Владимирцева, Л.В. Шарнина, О.А. Лещева // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности – 2004. – №1 – с. 48-51

- 111.Шкурихин, И.М. Влияние комплексона оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) на процесс крашения хлопчатобумажной ткани прямыми красителями. / И.М. Шкурихин, В.В. Сафонов // Актуальные проблемы технологии отделки текстильных материалов: сборник научных трудов. – М.: Издательство МГТУ, 2001 – с. 68-73
- 112.Шкурихин И. М. Применение биологически активных и комплексообразующих добавок в процессах крашения целлюлозных волокон прямыми и активными красителями / И.М. Шкурихин, В.В. Сафонов // Сборник тезисов докладов межвузовской научно-технической конференции «Современные проблемы текстильной и легкой промышленности». – М.: МГТУ, 2000. – Ч. 2. – с. 92.
- 113.Алексеев, Ю.Е. Комплексы природных углеводов с катионами металлов / Ю.Е. Алексеев, А.Д. Гарновский, Ю.А. Жданов // Ж. Успехи химии – 1998. – 67(8) – с. 723-744
- 114.Mercero, J.M. Aluminum (III) Interactions with the Acidic Amino Acid Chains / J.M. Mercero, J.E. Fowler, J.M. Ugalde // J. of Chemical Physics. -1998. – А. – 102. – р. 7006-7012
- 115.Болотин, С.Н. Комплексообразование ионов меди (II) с галактаровой кислотой / С.Н. Болотин, В.Ю. Фролов, В.Т. Панюшкин // Журнал общей химии – 2004 – т. 74. – вып. 2. – с. 246-248
- 116.Федоров, А.А. Аналитические свойства комплексов Мо (VI) с ациклическими оксисоединениями / А.А. Федоров // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1998. – т. 41. – вып. 2 – с. 119-122
- 117.Сафонов, В.В. Электронные процессы в отделке тканей / В.В. Сафонов– М.: Легпромбыт-издат, 1995. – 158с.
- 118.Эндрюс, Л. Молекулярные комплексы в органической химии / Л. Эндрюс, Р. Кифер – М.: Мир, 1967 – 207с.
- 119.Fritiaf, Y. Chimie-physique des phemomonens de surface / Y. Fritiaf, Y. Chaussidon, A. Yelli – New York: Academic Press, 1971. – p.68 –79
- 120.Теренин, А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений / А.Н. Теренин– Л.: Наука, 1967. – 616 с.
- 121.Рогинский, С.З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях / С.З. Рогинский – М.: Изд-во АН, 1964. – 643 с.
- 122.Третьякова, А.Е. Физическая химия крашения / Третьякова А.Е., Сафонов В.В. – М.: РИО МГТУ, 2009 – 72 с.
- 123.Хёлль, В.Х. Теория образования поверхностных комплексов и ее применение для описания многокомпонентных сорбционных динамических систем / В.Х. Хёлль, А.И. Калинин // Успехи химии – 2004. – 73(4). – с. 381-403

124. Валько, Э.Б. Коллоидно-химические основы текстильной технологии. // Коллоидная химия крашения и отделки.: пер. с нем. / Э.Б. Валько – М.: Государственное издательство легкой промышленности, 1940. – Ч. 2. – 722 с.
125. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия. / Н.С. Ахметов – М.: Высшая школа, 2001. – с. 40-46
126. Комкова, Е.Г. Группа химических астероидов. / Е.Г. Комкова – М.: Просвещение, 1984. – с. 80-82
127. Любимов, И.М. Редкие элементы. / И.М. Любимов – М.: Просвещение, 1977. – с. 56-59
128. Рич, В. В поисках элементов. / В. Рич – М.: Просвещение, 1985. – с. 34
129. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия / Я.А. Угай – М.: Высшая школа, 2002. – с. 45–49
130. Павлов, Н.Н. Комплексные катионы металлов как модификаторы свойств полиэфирных волокон / Н.Н. Павлов, В.М. Баранцев, С.В. Дегтярев, В.А. Аникин, Л.В. Балабанова, В.В. Павлова // Химические волокна. – 2001. – №6. – с 29-32
131. Павлов, Н.Н. Теория и практика модифицирования синтетических полимеров солями металлов / Н.Н. Павлов, Т.Е. Платова // Вестник МГТА. – 1994. – С. 112–116
132. Павлов, Н.Н. Химические основы технологии направленного модифицирования свойств полимерных материалов комплексными солями металлов с органическими лигандами / Н.Н. Павлов, К.И. Кобраков // Химическая технология. – 2002. – № 2. – с. 11-14
133. Темяков, Е.Д. Синтез пальматов хрома(III) и исследование их свойств / Е.Д. Темяков, Н.Н. Павлов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1978. – №3. – с. 25-28.
134. Brushwood, Donald E. Determining the metal content of cotton / Donald E. Brushwood, Henry N. Perkins // Textile Chemist and Colorist. – 1994. – v.26. – №3. – p.32-35
135. Бингам, Ф. Т. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов: пер. с англ. / Ф. Т. Бингам, М. Коста, Э. Эйхенбергер и др. - М.: Мир, 1993. – 368 с.
136. Почеховская, Н.Н. Интенсификация процессов колорирования тканей шелкового ассортимента: дис. ... канд. техн. наук: 05.19.02 / Почеховская Наталья Николаевна. – М., 2010. – 181 с.
137. Помогайло, А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. / А.Д. Помогайло – М.: Наука, 1988 – 303 с.
138. Помогайло, А. Д. Макромолекулярные металлохелаты. / Помогайло А. Д., Уфлянд И. Е. – М.: Химия, 1991. – 304 с.
139. Багровская, Н.А. Закономерности сорбции ионов цинка и кадмия эфирами целлюлозы из водно-спиртовых растворов электролитов / Н.А. Багровская, Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов // Ж. физической химии. – 1999 – т. 73. – №8. – с. 1460-1464

140. Наумова, Л.Б. Сорбция ионов меди и кадмия природными сорбентами / Л.Б. Наумова, О.В. Чащина, Н.П. Горленко // Ж. физической химии. – 1994. – т. 68. – №4. – с. 688-691
141. Шемякина Е.В. Ацидоаминные комплексные соединения меди с кератином / Е.В. Шемякина // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1988 – т. 31. – №8. – с. 29-32
142. Шемякина, Е.В. Распределение ацидоаминных комплексов меди с аминокарбоксильными группировками фибриллярных белков между коллагеном и кератином / Е.В. Шемякина // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1989 – т. 32. – №12. – с. 20-22
143. Молодкин, А.К. Разнолигандные комплексные соединения марганца (II), кобальта (II), никеля (II), цинка (II) и меди (II) с АТФ и треонином / А.К. Молодкин, Н.Я. Есина, А.Л. Ахусси // Ж. неорганической химии. – 1996. – т. 41. – №1. – с. 141-145
144. Mercero, Jose M., Aluminum (III) Interactions with the acidic amino acid chains / Jose M. Mercero, Joseph E. Fowler, Jesus M. Ugalde // J. of Physical Chemistry A. – 1998 – v. 102. – №35. – p. 7006-7012
145. Fukatsu, K. Formation of Hydroxyl Radicals from Reaction of Cu (II)/Wool Keratin Complex with Hydrogen Peroxide / K. Fukatsu, T. Takahata // Textile Research J. – 1993. – 63(5) – p. 289-295
146. Павлов, Н.Н. Составы гетеросольвентных комплексов ионов металлов в бинарных координирующих растворителях / Павлов Н.Н., Платова Т.Е. // Вестник МГТА. – 1997. – с. 78-79
147. Сафонов, В.В. Биопроцессы и комплексообразование в отделке текстильных материалов: учеб. пособие для вузов. / В.В. Сафонов, А.Е. Третьякова, И.М. Шкурихин – М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2004. – 178 с.
148. Зими́на, И.Ф. Сорбция ионов металлов целлюлозными сорбентами в форме N-содержащих органических противоионов / И.Ф. Зими́на, В.Е. Капуцкий // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1994. – Т. 37. – № 10. – с. 40-46
149. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Лурье Ю.Ю. – М.: Химия, 1989. – с. 382–386
150. Раменская Л.М., Тихомирова М.В., Пшеничнова Е.Л., Фридман А.Я. Взаимодействие целлюлозы с хлоридом меди в водно-изопропанольном растворе / Л.М. Раменская, М.В. Тихомирова, Е.Л. Пшеничнова, А.Я. Фридман // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1991. – Т.34. – №12. – с.90–93с
151. Гаравин, В.Ю. Термодинамика образования бикоординированных комплексов Ni^{2+} и Cu^{2+} с L-гистидином / В.Ю. Гаравин // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1991. – Т. 34. – № 5. – с. 13-16
152. Степанов, Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б. И. Степанов. – М.: Химия. – 1984 – 592 с.

- 153.Дьяченко, Н.А. Взаимодействие родия (III) с азокрасителями гетероциклического ряда в присутствии поверхностно-активных веществ в водно-органических средах / Н.А. Дьяченко, Н.Ф. Фалендыш, В.В. Сухан // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1992. – Т. 35. – № 2. – с. 44–48
- 154.Дьяченко, Н.А. Взаимодействие платины (II) с азокрасителями гетероциклического ряда в присутствии поверхностно-активных веществ в водно-органических средах / Н.А. Дьяченко, Н.Ф. Фалендыш, В.В. Сухан // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1992. – Т. 35. – № 7. – с. 30-34
- 155.Дьяченко, Н.А. Взаимодействие иридия (IV) с азокрасителями гетероциклического ряда в присутствии поверхностно-активных веществ в водно-органических средах / Н.А. Дьяченко, Н.Ф. Фалендыш, В.В. Сухан // Изв. вузов. Химия и химическая технология.– 1994. – Т. 37. – № 2. – с. 81–85
- 156.Малашкевич, Г.Е. Влияние лантаноидов на спектрально-люминесцентные свойства и фотостойкость органических красителей в силикатных золь-гель пленках/ Г.Е. Малашкевич, В.Б. Прокопенко, Д.В. Демьяненко, И.М. Мельниченко // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41. – с. 1979-1984
- 157.Черкасов, А.С. Спектроскопия фотопревращений в молекулах / А.С. Черкасов, М.И. Снегов–СПб.: Наука, 1997. – 161 с.
- 158.Кричевский, Г.Е. Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов / Г.Е. Кричевский. – М.: Химия, 1986. – 247 с.
- 159.Ермолаев, В.Л. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения / В.Л. Ермолаев, Е.Н. Бодунов, Е.Б. Свешникова. – Л.: Наука, 1977. – с. 78
- 160.Левшин, Л.В. Природа концентрационного тушения люминесценции спиртовых растворов родаминовых красителей / Л.В. Левшин, Е.Ю. Бехли, Т.Д. Славнова, В.И. Южаков // Оптика и спектроскопия. – 1974. – т. 36. – с. 503–508
- 161.Корсуновский Г.А., Арван Х.Л. Молекулярная фотоника: сборник статей. – Л.: Наука, 1970. – 274 с.
- 162.Королев, О.В. Синтез и исследование новых азосоединений на основе пиразолона-5: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Королев Олег Васильевич. – М., 2012
- 163.Сафонов, В.В. Влияние ионов металлов и технологических параметров на колористические характеристики целлюлозных волокон, окрашенных водорастворимыми красителями / В.В. Сафонов, А.Е. Третьякова // Тезисы докладов внутривузовской научной конференции, Москва, 30 января, 2001, Московский государственный текстильный университет. - М.: РИО МГТУ 2001, с. 81

164. Ковтун, Л.Г. Применение природных красителей для колорирования текстильных материалов / Л.Г. Ковтун, Е.Л. Маланкина, Н.В. Толкачева, С.А. Щербакова // *Текстильная химия*. – 1999. – №1 (16). – с. 69-74
165. Сафонов, В.В. Интенсификация химико-текстильных процессов отделочного производства / В.В. Сафонов. – М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2006. – 405 с.
166. Волков, В.А. Коллоидная химия: Поверхностные явления / В.А. Волков – М.: МГТУ, 2001. – 201 с.
167. Ключарев С. Методы упрочнения окрасок и рациональные способы применения красителей на хлопчатобумажной ткани: сборник материалов / С. Ключарев. -М.: Каталогиздат, 1938 – 287с.
168. Лаптева, Н.Г. Химия красителей / Н.Г. Лаптева., Б.М. Богословский–М.: Химия, 1970. – 137 с.
169. Chavan, R.B. Enhancement in indigo uptake on cotton through metal salt pretreatment / R.B. Chavan, J.N. Chakraborty // *Indian J. of Fibre & Textile Research*. – 2000. – V. 25. – № 2. – p. 130-137
170. Cai, Y. Dyeing of jute and jute/cotton blend fabrics with 2:1 premetallised dyes / Y. Cai, S.K. David, M.T. Pailthorpe // – *Dyes and Pigments*. – 2000. – V. 45. – № 2. – p. 161-168
171. Сафонов, В.В. Применение ионов металлов в процессах печатания целлюлозных текстильных материалов активными красителями. / В.В. Сафонов, А.Е. Третьякова. - *Химическая технология*. – 2002 - №8. – с. 23-25
172. Третьякова, А.Е. Крашение гидратцеллюлозных волокон прямыми красителями в присутствии катионов щелочноземельных и переходных металлов / А.Е. Третьякова, В.М. Рязанова // *Тезисы докладов Межвузовской научно-технической конференции «Современные проблемы текстильной и легкой промышленности»*. – М.: РосЗИТЛП, 2004. – Ч. 2. – с. 98
173. Сафонов, В.В. Исследование роли катионов металлов при сорбции прямых и активных красителей на целлюлозных волокнах / В.В. Сафонов, А.Е. Третьякова // *Тезисы докладов «Материаловедение-99»*. - п. Черкизово, Моск. обл., 1999. – с. 100-102
174. Третьякова, А.Е. Воздействие металлсодержащих редокс-систем на процессы крашения хлопчатобумажных тканей прямыми красителями. - *Актуальные проблемы технологии отделки текстильных материалов: сборник научных трудов* / А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов. - М.: РИО МГТУ, 2001 – с. 113
175. Куваева, Е.Ю. Использование новых ПАВ для упрочнения окрасок тканей, колорированных прямыми красителями / Е.Ю. Куваева, О.И. Одинцова, Б.Н. Мельников, К.Л. Андреев – *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности*. – 2005. – №1. – с. 54-57
176. Леднева, И.А. Современное состояние и перспективы развития технологии крашения шерсти / И.А. Леднева, Б.В. Каменский. – М.: Легпромбытиздат. – 1988. – 136 с.

- 177.Вашурина, И.Ю. Особенности влияния хлоридов многовалентных металлов на равновесную адсорбцию кислотного красителя шерстяным волокном / И.Ю. Вашурина, Е.Н. Иванова, Т.Ю. Бусыгина, Ю.А. Калинин // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. – 1994. – № 1. – с. 44-47
- 178.Телегин, Ф.Ю. Закономерности равновесной адсорбции анионных красителей шерстяным волокном в присутствии многозарядных катионов неорганических солей / Ф.Ю. Телегин, И.Ю. Вашурина, А.В. Шорманов // Ж. физической химии. – 1993. – Т.67. – № 4. – с. 752-756
- 179.Вашурина, И.Ю. Термодинамическое описание адсорбции кислотных красителей шерстью из водно-солевого раствора / И.Ю. Вашурина, Ю.А. Калинин // Текстильная химия. – 1998. – №1 (13). – с. 37–41
- 180.Вашурина, И.Ю. Термодинамика адсорбции 1,4 – диаминоантрахиноновых кислотных красителей шерстяным волокном / Вашурина И.Ю., Калинин Ю.А. // Текстильная химия. – 1997. – № 2 (11). – с. 44-49
- 181.Yeung, K.W. The influence of metal ions on the aggregation and hydrophobicity of dyes in solutions / K.W. Yeung, S.M. Shang //J. of The Society of Dyers and Colourists. – 1999. – V.115. – №7-8. – p. 228-232
- 182.Xing, J. Chrome dyeing of cashmere with SCA-Cr as the mordant / J. Xing, M.T. Pailthorpe // J. of The Society of Dyers and Colourists. – 2000. – V.116. – №3. – p. 91
- 183.Xing, J. Low chrome dyeing: eliminating Cr (VI) in the exhausted bath by using Cr(III) as the mordant / J. Xing, M.T. Pailthorpe // Textile Research J. – 1995. - V.65. – №2. – p. 70-74
- 184.Czajkowski, Wojcieh Iron complexed afterchrome dyes / Czajkowski Wojcieh, Szymczyk Małgorzata // Dyes and Pigments. – 1998. – V.37. – №3. – p. 197-204
- 185.Sokolowska-Gajda, Jolanta Synthetic dyes based on environmental considerations. Part I: Iron complexes for protein and polyamide fibers / Jolanta Sokolowska-Gajda, Harold S. Freeman, Abraham Reife // Textile Research J. – 1994. – V.64. – №7. – p. 3888-396
- 186.Bardole, Heather A. Iron salts in the post-metallization of mordant dyes / Heather A. Bardole, Harold S. Freeman, Abraham Reife // Textile Research J. – 1998. - V.68. – №2. – p. 141-149
- 187.Шарабидзе, М.Р. Особенности крашения натурального шелка, обработанного в буре / М.Р. Шарабидзе // Текстильная химия. – 2002. – №1. – с.45-46
- 188.Шарабидзе, М.Р. Исследование физико-механических свойств натурального шелка и полиамидных волокон, обработанных в буре / М.Р. Шарабидзе // Текстильная химия – 2002. – №1. – с.46-47
- 189.Bhattacharya, S.D. Dyeing of Wool Fabric with Vegetable Dyes. / Bhattacharya, S.D. and A.K. Shah // Colourage. – 1999. – 46(8) – p. 47-52

190. Hamada, Kunihiro Effects of a bolaform electrolyte on the sorption of acid dyes by a silk fibre / Kunihiro Hamada, Jiahe Qian, Masaru Mitsuishi // J. of The Society of Dyers and Colourists. – 1999. – V.115. – №4. – p. 136-140
191. De La Maza, A. Multilamellar liposomes including cholesterol as carriers of a 1:2 metal complex dye in wool dyeing / A. De La Maza, L. Coderich, A.M. Manich, J.L. Parra // Textile Research J. – 1997. – V.67. – №5. – p. 325-333
192. De La Maza, A. Optimizing a wool dyeing process with an azoic 1:2 metal complex dye using commercially available liposomes / A. De La Maza, L. Coderich, A.M. Manich, M. Marti, J.L. Parra // Textile Research J. – 1998. – V.68. – №9. – p. 635-642
193. Голиков, В.П. Природные органические красители музейных текстильных изделий / В.П. Голиков. – М., 1981
194. Растения СССР: справочник. – М., 1953
195. Cannon J. Dyeplants and dyeing / J. Cannon, M. Cannon. – London: The Herbert Press Ltd., 1994 – p. 128
196. Patra, S.K. Utilisation of “lac dyes” available naturally / S.K. Patra, // Colourage – 1998. V. 45 (March). – p. 37-38
197. Кричевский, Г.Е. Прошлое, настоящее и будущее биотехнологий в отделке текстильных материалов и смежных отраслях / Г.Е. Кричевский // Текстильная химия, Биотехнология в XXI век. – 1998. – №2(14). – с. 41-57
198. Семак, Б.Б. Крашение шерстяных тканей натуральными красителями / Б.Б. Семак // Текстильная промышленность. – 1997. – № 7. – с.43-45
199. Ramakrishna, K. In to the Golden Era of Natural and Vegetable Dyes / K. Ramakrishna // Colourage. – 1999. – V. 46 (July). – p. 29-30
200. Bruckner, U. Zur Echtheit von Färbungen mit ausgewählten Naturfarbstoffen auf Synthesefasergeweben / U. Bruckner, S. Struckmeier, J.H. Dittrich, R.D. Reumann // Textilveredlung. – 1997. – V. 32 (May). – p. 112-116
201. Casselman, K.L. Craft of the dyer – Color from plants and lichens. / K.L. Casselman – New York: Dover Publishers, 1993 – 249 p.
202. Семак, Б.Б. Крашение шерстяных и капроновых тканей натуральными красителями / Б.Б. Семак, И.С. Галык, З.Н. Семак // Текстильная химия, 1994, №7 – 8, с. 43-45
203. Sekar, N. Conventional on Natural Dyes / N. Sekar // Department of Textile technology, IIT, Delhi, 1999 – p. 13
204. Gupta, Deepti Mechanism of dyeing synthetic fibres with natural dyes / Deepti Gupta // Colourage. – 2000. – V. 47 (Mar). – p. 23-26

- 205.Kharbade, B.V. Extraction, Purification, Characterisation of some Indian Natural Dyes. / B.V. Kharbade, V.K. Mishra // In: Book of Papers. Convention on Natural Dyes. Dept. of Textile Technology, HT, Delhi 9-11th December, 1999. – p. 304
- 206.Gupta, S. Green concept: Natural dyes / S. Gupta, D.J. Gupta // Asia Textile Apparel. – 1999. – №10 (Oct/Nov). – p 18-22
- 207.Шагина, Н.А. Разработка экологичной технологии использования природных красителей растительного происхождения в колорировании текстиля: дис. ... канд.техн.наук: 05.19.02 / Шагина Надежда Александровна. – М., 2015. – 134 с.
- 208.Gupta, D. Fastness properties of natural dyes, Part I: Introduction & review of literature / D. Gupta // Colourage – 1999. – V. 46 (July). – p. 35-38
- 209.Tsatsaroni, E. Effect of Enzymatic Treatment on the Dyeing of Cotton and Wool Fibres with Natural Dyes / E. Tsatsaroni, M. Liakopoulou-Kyriakides // Dyes and Pigments. – 1995. – V. 29. – p. 203-209
- 210.Liakopolou-Kyriakides, M. Dyeing of cotton and wool fibres with pigments from crocus sativus--effect of enzymatic treatment / M. Liakopolou-Kyriakides, E. Tsatsaroni, P. Landeros, K. Georgiadou // Dyes and Pigments. – 1998. – V. 36. – p. 215-221
- 211.Tsatsaroni, E. Comparative study of dyeing properties of two yellow natural pigments--effect of enzymes and proteins / E. Tsatsaroni, M. Liakopolou-Kyriakides, I. Eleftheriadis // Dyes and Pigments – 1998. – V. 37. – p. 307 – 315
- 212.Chandramouli, K.V. The primary colours of natural dyes. In application methodology for dyeing, Printing with natural dyes / K.V. Chandramouli // Compendium of the first National Seminar on Natural Dyes, Jaipur, organized by NHDC Ltd., Lucknow. India, 1989. – p. 19
- 213.Gupta, D. Fastness properties of natural dyes. Part II: Effect of chemical structure on light fastness / D. Gupta // Colourage. – 1999. – V. 46 (Aug) – p. 41-46
- 214.Gulrajan, M.L. Present status of Natural Dyes/ M.L. Gulrajani, // Colourage. – 1999. –V. 46 (July). – p. 25-28
- 215.Дейнека, Л.А. Антоцианы плодов растений: опыт экстракции и сушки / Л.А. Дейнека, В.Н. Сорокопудов, В.И. Дейнека, А.А. Сиротин, Е.И. Шапошник, А.В. Головков // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2006. – №4. – с. 28-31
- 216.Климонтова, Г.А. Использование плодов черноплодной рябины для получения пищевого красителя / Г.А. Климонтова // Главный агроном. – 2007. – №4. – с. 66-68
- 217.Аминов, М.С. Исследование режимов экстракции красящих веществ из плодов боярышника и бузины / М.С. Аминов, М.С. Мурадов, Т.Н. Даудова, Л.А. Рамазанова // тезисы докладов международной научной конференции «Прогрессивные пищевые технологии – третьему тысячелетию». – Краснодар, 2000. – с. 120

- 218.Ghorpade, B. Eco- Friendly Cotton Dyeing with Sappan Wood Dye Using Ultrasonic Energy / Ghorpade B., Darvekar M., Vankar P.S.// Colourage – 2000. – V.47 (Jan). – p. 27-30
- 219.Калинников, Ю.А. Природные красители и вспомогательные вещества в химико-текстильных технологиях – реальный путь повышения экологической чистоты и эффективности производства текстильных материалов / Ю.А. Калинников, И.Ю. Вашурина // Российский химический журнал. – 2002. – №1. – с. 77-87
- 220.Большаков, О.В. Препараты «Биостим А» и «Биостим М» - новые регуляторы роста и развития растений / О.В. Большаков, В.Е. Куцаков, С.В. Мурашев, Т.Е. Бурова // Хранение и переработка сельхозсырья. – 1999. – №6. – с. 29-31
- 221.Бубич, Мария Влияние регуляторов роста на содержание растительных красителей и активность энзимов в листьях ярового ячменя / Мария Бубич, Кшиштоф Маевски // Академия сельскохозяйственных и лесных наук научно-исследовательский институт защиты растений VI. Применение регуляторов роста в сельском хозяйстве: научные работы симпозиума СЭВ-Бухарест-30 сентябрь-5 октябрь 1985 г. Бухарест, 1987. – 112 с.
- 222.Кобраков, К.И. Некоторые подходы к повышению эффективности извлечения красителей из растительного сырья и последующего их использования в процессе крашения текстильных материалов / К.И. Кобраков, О.Ю. Глядяева // Известия Тульского государственного университета. Серия Химия. – 2004. – №4. – с. 198-203
- 223.Базунова, Г. Изучение возможности применения регуляторов роста растений в сельском хозяйстве СССР / Г. Базунова, В. Симонов, В. Гунбин // Академия сельскохозяйственных и лесных наук научно-исследовательский институт защиты растений VI. Применение регуляторов роста в сельском хозяйстве: научные работы симпозиума СЭВ-Бухарест-10 сентября 1982 г. Бухарест, 1982. – 120 с.
- 224.Исмаилов, Э.Ш. Новый способ интенсификации процесса экстракции / Э.Ш. Исмаилов, Т.Н. Даудова, Д.С. Джаруллаев // Пищевая промышленность. – 2005. – №10. – с. 32-33
- 225.Тырсин, Ю.А. Совершенствование процесса экстракции антоцианов из растительного сырья путём воздействия микроволновым излучением / Ю.А. Тырсин, Л.А. Рамазанова, Э.Ш. Исмаилов, Т.Н. Даудова // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2005. – №6. – с. 40-41
- 226.Рыжова, Н.В. Совершенствование способов экстракции красящих веществ из растительного сырья / Н.В. Рыжова, Л.А. Иванова, Е.Н. Мураенко // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2006. – №5. – с.17-19
- 227.Рыжова, Н.В. Новые натуральные пищевые красители / Н.В. Рыжова, З.Г. Скобельская, Т.С. Вайншенкер, Л.А. Иванова // Кондитерское производство. – 2006. – №4. – с. 25-26
- 228.Силагадзе, М.А. Красные пигменты ткемали для производства красного красителя / М.А. Силагадзе, Г.С. Хецуриани // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2000. – №1. – с. 20-22

- 229.Хайрутдинова, А.Д. Изучение термической устойчивости антоциановых красителей, получаемых из природного сырья / А.Д. Хайрутдинова, А.П. Один, Е.С. Клименко, В.М. Болотов // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2003. – №10. – с. 55-57
- 230.Болотов, В.М. Новые способы получения антоциановых красителей из аронии черноплодной / В.М. Болотов // Химия и переработка сельхозсырья. – 1999. – №12. – с. 27-31
- 231.Болотов, В.М. Ацилированный антоциановый краситель черноплодной рябины / В.М. Болотов, Н.А. Полухин, В.С. Черепнин, С.Г. Петухова // Изв. ВУЗов. Пищевая технология. – 1997. – №4-5. – с.26-27
- 232.Болотов, В.М. Черносмородиновый краситель – источник антиоксидантов при производстве кондитерских изделий / В.М. Болотов, П.Н. Саввин // Пищевая промышленность. – 2010. – №8. – с.26-27
- 233.Кричевский, Г.Е. Биотехнологии и ренессанс природных красителей / Г.Е. Кричевский // Текстильная химия. – 1998. – №2 (14). – Специальный выпуск РСХТК. – с. 51-57
- 234.Турова, А.Д. Лекарственные растения СССР и их применение / А.Д. Турова. – М.: Медицина, 1976
- 235.Георгиевский, В.П. Биологически активные вещества лекарственных растений / В.П. Георгиевский, Н.Ф. Комисаренко, С.Е. Дмитрук. – Новосибирск: Наука. Сиб. Отделение, 1990
- 236.Ковтун, Л.Г. Изучение механизма взаимодействия природных красителей с протравами / Л.Г. Ковтун, Е.Л. Маланкина, Л.В. Артамонцева, Н.И. Люлько // Изв. ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 2006. – №4. – с. 46-49
- 237.Кобраков, К.И. Интенсификация процесса колорирования ткани красителями растительного происхождения действием микроволнового излучения / К.И. Кобраков, О.Ю. Неборако, Н.С. Оленев // Изв. ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 2010. – №3. – с. 53-56
- 238.Sunita, Dixit. Optimization of dyeing variables for Euphorbia (Euphorbia cotinifolia) leaves dye on silk fabric / Dixit Sunita, Jahan Shahnaz // Man-Made Textiles in India. – 2005. – №5(48) – с. 191-193
- 239.Susan, Paul. Colourfastness of silk fabric dyed with natural dye extracted from ipomoea (Ipomoea cairica) flowers / Paul Susan, Chupal Kavita, Jaiswal Geetika, Massey Shefali // Man-Made Textiles in India. – 2006. – №5(49) – с. 186-189
- 240.Sankar Ray, Maulik. Dyeing of jute and cottonwith some selective natural dyes / Maulik Sankar Ray, Bhowmik Lina / Man-Made Textiles in India. – 2006. – №1(49). – с. 23-29
- 241.Семак, Б.Б. Крашение шерстяных и капроновых тканей натуральными красителями / Б.Б. Семак, И.С. Галык, З.Н. Семак // Текстильная промышленность. – 1994. – №7-8. – с. 43-45

242. Dumitrescu, Iuliana. Obtinerea colorantilor naturali din plante si deseuri vegetale / Iuliana Dumitrescu, Adriana Ioana Varda, Ana Maria Mocioiu, Stefan Manea, Viorica Tamas, Pricopfloarea, Victoria Cosmis, Vasilica Bercea // J. of Industrial Textiles. – 2005. – 56. – №4. – с. 235-240.
243. Норкулова, Карима Использование отходов переработки растительного сырья для получения природных красителей / Карима Норкулова // Международный сельскохозяйственный журнал. – 1998. – №3. – с. 51-52
244. Калинин, Ю.А. Природные красители и вспомогательные вещества в химико-текстильных технологиях – реальный путь повышения экологической чистоты и эффективности производства текстильных материалов / Ю.А. Калинин, И.Ю. Вашурина // Российский химический журнал. – 2002. – №1. – с. 77-87
245. Sood, Anjali. Effect of union dyeing of wool with Litchi and Apricot dye material / Anjali Sood, Asha Bansal, Anjali Sharma, Seema Rani // Man-Made Textiles in India. – 2005. – №5(48). – с. 205-207
246. Уруджев, Р.С. Растительные красители для коврового производства / Р.С. Уруджев // Текстильная промышленность. – 1996. – №1. – с. 30-32
247. Glover, B. Doing what comes Naturally in the dye house. / B. Glover // J. of the Society of Dyers and Colourists. – 1998. – 114(1). – p. 4-8
248. Glover, B. Are Natural colourants good for your helath? Are synthetic ones bettr? / B. Glover // Textile chemist and colorist. – 1995. – V.27 (Apr.). – p. 17-20
249. Кобраков, К.И. Использование азосоединений, полученных из окрашенных продуктов растительного происхождения, для крашения тканей из синтетических волокон / К.И. Кобраков, О.Ю. Глядяева, Г.С. Станкевич, Л.Г. Ковтун // Химические волокна. – 2004. – №1. – с. 34-35
250. Mukherjee, Arup. A new technigue of manufacture, preservation and applicayion of vegetable dyes in bulk for rural cottage industries / Arup Mukherjee, Ashis Mitra // Man-Made Textiles in India. – 2005. – №7(48) – с. 263-266
251. ГОСТ 29298-2005 Ткани хлопчатобумажные и смешанные бытовые. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2006
252. Прямые красители. Каталог НИИОПиК. – М.: Министерство химической промышленности, в/о Союзанилпром, 1980
253. Методы исследования в текстильной химии: справочник под ред. Кричевского Г.Е. – М.: Международная инженерная академия НПО «Текстильпрогресс» инженерной академии России, Российский заочный институт текстильной и легкой промышленности, 1993 – 401 с.
254. Романова, М.Г. Активные красители в текстильной промышленности / М.Г. Романова, Н.В. Гордеева. – М.: Легпромбытиздат, 1986-143 с.

- 255.ГОСТ 9733.4-83 Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к стиркам. – М.: Издательство стандартов, 1992
- 256.ГОСТ 9733.0-83 Материалы текстильные. Общие требования к методам испытаний устойчивости окрасок к физико-химическим воздействиям. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002
- 257.Кобляков, А.И. Лабораторный практикум по текстильному материаловедению: учебн. Пособие для вузов / А.И. Кобляков, Г.Н. Кукин, А.Н. Соловьев и др. – М.: Легпромбытиздат, 1986. – 344 с.
- 258.ГОСТ 29104.4-91 Ткани технические. Метод определения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве. - М.: ИПК Издательство стандартов, 2004
- 259.ГОСТ 28000-2004 Ткани одежные чистошерстяные, шерстяные и полушерстяные. Общие технические условия. – М.: Стандартиформ, 2006
- 260.Атлас красителей для шерсти. Оптические и колористические характеристики: под общей ред. Бочарова В.Г. – М.: Министерство легкой промышленности СССР «ВИАЛЕГПРОМ», Министерство химической промышленности СССР НИИОПиК, Министерство высшего и среднего образования РСФСР им. С.М. Кирова, 1972 – 372 с.
- 261.Практикум по химической технологии отделочного производства: учебное пособие; под ред. д-ра техн. наук, проф. В.В. Сафонова. – М.: ГОУВПО «МГТУ им. А.Н.Косыгина», 2008. – 595 с.
- 262.Басова, Т.А. Батик от “Батини” / Т.А. Басова // Текстиль. –2000. – №4. – С. 92–93
- 263.Дворкина, И.А. Батик горячий, холодный, узелковый / И.А. Дворкина. – М.: Радуга, 2002. – С. 5–7
- 264.Терешина, Г.Н. Батик своими руками / Г.Н. Терешина. – М.: АСТ, 2007. – с. 8
- 265.Танкус, О.В. Технология росписи тканей / О.В. Танкус, Л.М. Гороховская. – М.: Легкая индустрия, 1969. –С.48
- 266.Хансен, Брита. Роспись по шелку для начинающих / Брита Хансен. – М.: Внешсигма, 1997. – С.74
- 267.ГОСТ 28253-89 Ткани шелковые и полуселковые платьевые и платьевно-костюмные. – М.: Издательство стандартов, 1990
- 268.Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М.: Изд. «Академия», 2001. – 743 с.
- 269.ГОСТ 9733.3–83 Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к свету в условиях искусственного освещения (ксеноновая лампа). – М.: Издательство стандартов, 1992

- 270.ГОСТ 9733.27-83 Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к трению. – М.: Издательство стандартов, 1992
- 271.ГОСТ 9733.6–83 Материалы текстильные. Методы испытаний устойчивости окрасок к "поту". – М.: Издательство стандартов, 1992
- 272.Николаева, Н.В. Сравнительный анализ химических и технологических свойств современного ассортимента активных красителей, используемых в технологиях колорирования целлюлозосодержащих волокон [Электронный ресурс] / Н.В. Николаева, Л.А. Лобанова, О.Ю. Маркова // Технологии 21 века. - Режим доступа:
http://www.mgutm.ru/jurnal/tehnologii_21veka/eni7_chat1/section3/21.pdf
- 273.Сенахов, А.В. Физико-химические основы печатания текстильных материалов / А.В. Сенахов. – М.: Легкая промышленность и бытовое обслуживание, 1986. - 208с.
- 274.Джеймс, Т.Х. Теория фотографического процесса / Т.Х. Джеймс. – Л.: Химия, 1980. – 672 с.
- 275.Измайлова, В.Н. Процесс структурообразования в слоях бихромированной желатины для регистрации голограмм / В.Н. Измайлова, Г.А. Соболев, С.Б. Соболева. – Л.: ФТИ, 1986. – С. 47–67.
- 276.Помогайло, А.Д. Макромолекулярные металлохелаты / А.Д. Помогайло, И.Е. Уфлянд – М.: Легпромбытиздат, 1991. – 304 с.
- 277.Жбанков, Р.Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных / Р.Г. Жбанков – Минск: Наука и техника, 1964. – 340 с.
- 278.Грибанов С. А., Айзенштейн Э. М. // Химические волокна – 1981.– №3.– С. 18–23.
- 279.Павловская А.А., Некрасов Ю.Н. // Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности (ПРОГРЕСС–2008): сборник материалов Международной научно-технической конференции. – Иваново: ИГТА, – 1998. – С. 273–274
- 280.Дружинина, Т.В. Закономерности получения сорбционно-активных аминогидроксилпроизводных привитых сополимеров поликапроамида и полиглицидилметакрилата / Т.В. Дружинина, Ю.А. Кильюшик. // Журнал прикладной химии – 2010. – Т.83. – № 6 –С. 996-100
- 281.Волков, В.А. Коллоидная химия: Поверхностные явления / В.А. Волков. – М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина. – 2001. – 201 с.
- 282.ГОСТ 19204-73 Полотна текстильные. Метод определения несминаемости. - М.: Издательство стандартов, 1985
- 283.Cappella B., Dietler G. Force–distance curves by atomic force microscopy. // Surface Science Reports. – 1999. – №1. – Р.34
- 284.Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений / Миронов В.Л. – Нижний Новгород: Российская академия наук, Институт физики микроструктур, 2004. – 110 с.

285. Уикли, Б. Электронная микроскопия для начинающих / Б. Уикли. – М.: Мир, 1975. – 324 с.
286. Волков, О.В. Атлас сканирующей электронной микроскопии клеток, тканей, органов / О.В. Волков, В.А. Шахламов. А.А. Миронов – М.: Медицина, 1987. – С.5 –33
287. Богданов, А.Г. Сканирующая электронная микроскопия в биологических исследованиях. Атлас сканирующей электронной микроскопии клеток, тканей и органов / А.Г. Богданов, Г.Н. Давидович. – М.: Медицина, 1987. – 464 с.
288. Нейланд, О.Я. Органическая химия: учебник для химических специальностей вузов / О.Я. Нейланд. – М.: Высшая школа, 1990. – с. 645-646
289. Ковтун, Л.Г. Методические указания к применению ЭВМ в химической технологии волокнистых материалов / Ковтун Л.Г., Коновалова М.В. – М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2005. – 28 с.
290. ГОСТ 10550-93 Материалы текстильные. Полотна. Методы определения жесткости при изгибе. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1995
291. Стандарт «Экотекс-100» [Электронный ресурс] // Режим доступа: www.oeko-tex.com
292. Разуваев, А.В. Экотекс Стандарт 100 / А.В. Разуваев, А.Г. Новорадовский. // Текстильная химия. – 1997. - № 3(12). - с. 71-73
293. Гигиенические нормативы. «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. ГН 2.1.5.1315-03. – М.: 2013
294. Разуваев, А.В. ITMA-2007: рынок инноваций / А.В. Разуваев // Рынок легкой промышленности. – 2008. - №59 – с. 32-38
295. Разуваев, А.В. Бицидные препараты фирмы Санитайсед / А.В. Разуваев // Материалы Симпозиума ф. «КорХимКолор», Ялта, 15-18.10.2008
296. Разуваев А.В. Бицидная отделка текстильных материалов / А.В. Разуваев // Рынок легкой промышленности. - 2009. - №64. - с. 22-25
297. Сафонов, В.В. Физико-химическое обоснование и разработка технологии подготовки текстильных материалов к колорированию: автореф. дис. ... д-ра техн.наук: 05.19.03 / Сафонов Валентин Владимирович. - М., 1991. - 31 с; В. В. Сафонов Электронные процессы в отделке тканей / М. Легпромбытиздат 1995. – с. 155.
298. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества (с изменениями от 7 апреля 2009 г., 25 февраля 2010 г.). - М.: 2001
299. Калинин, Ю.А. Природные красители и вспомогательные вещества в химико-текстильных технологиях – реальный путь повышения экологической чистоты и эффектив-

- ности производства текстильных материалов / Ю.А. Калинин, И.Ю. Вашурина // Российский химический журнал. – 2002. - №1. - С.77-87
- 300.Семечкина Е.В. Реставрация тканей. Крашение текстильных материалов. Методические рекомендации. / Е.В. Семечкина. - М.: ВХНРИЦ, 1990
- 301.Кнунянц, И.Л. Краткая химическая энциклопедия / И.Л. Кнунянц. – М.: Рипол Классик, 2013. – 548 с.
- 302.Балашова, Т. Д. Отделка шелковых тканей: учеб. для сред спец. учеб. заведений лег. промышленности / Т. Д. Балашова, Н. Е. Булушева, И. В. Попиков. – М.: Легпромбытиздат, 1986. – 376 с.
- 303.Аврунина, А.И. Технология отделки шелковых тканей / А.И. Аврунина, Е.А. Зонова, Н.В. Тюленев – М.: Легкая индустрия. – 1972. – 448 с.
- 304.Рогова, И.В. Отделка шелковых тканей (для текстильных техникумов) / И.В. Рогова, А.И. Дубровская, В.Л. Губырин. – М.: Государственное научно-техническое издательство Министерства промышленных товаров широкого потребления СССР, 1954. – 356 с.
- 305.Шигорин, Д.Н. Водородная связь в системах с π -электронами / Д.Н. Шигорин. - сборник статей «Водородная связь». – М.: Наука, 1964 г. – с.195-220