

М. А. Люблинер

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОТНЫХ
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ
ТИПА 1:2 С НЕИНОГЕННЫМИ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ
ВЕЩЕСТВАМИ

Кислотные металлокомплексные красители типа 1:2 (КМК 1:2) обладают пониженной растворимостью по сравнению с обычными кислотными красителями и в водных растворах проявляют склонность к агрегации.

Изучению агрегации частиц КМК 1:2 в водных растворах посвящен ряд работ [1, 2], в которых отмечается влияние степени ассоциации этих красителей на результаты крашения волокнистых материалов и, в частности, на диффузионную подвижность красителей в волокне. Именно повышенной степенью ассоциации КМК 1:2 в растворах объясняют очень низкую выстираемость этих красителей при температурах ниже 70°C.

Вместе с тем с уменьшением концентрации КМК типа 1:2 в водном растворе степень ассоциации их должна уменьшаться, как и в случаях дезагрегации других красителей в растворах по мере их разбавления.

На состояние КМК типа 1:2 в водных растворах оказывают определенное влияние и текстильно-вспомогательные вещества (ТВВ). Так, в присутствии диспергаторов значительно повышается растворимость красителей и степень дезагрегации их.

Это явление может иметь большое значение при непрерывном способе крашения шерсти КМК 1:2, так

как их малая растворимость в воде может отрицательно сказаться на скорости крашения и на возможности получения интенсивных и прочных окрасок.

Поскольку в литературе недостаточно освещены систематические и количественные данные о степени ассоциации КМК типа 1:2 и о влиянии текстильно-вспомогательных веществ на состояние их растворов, целью данной работы явилось изучение состояния КМК 1:2 как в водных растворах, так и в растворах, содержащих ТВВ.

В основу исследования положен спектрофотометрический метод анализа.

Отобранные для эксперимента кислотный серый НСМ и вофалан рубиновый РЛ были очищены двукратной экстракцией ацетона. На спектрофотометре СФ-4А были сняты спектры поглощения исследуемых растворов красителей в зависимости от их разбавления. Во всех опытах поддерживалась неизменной температура $25 \pm 0,5^\circ \text{C}$ и величина произведения толщины слоя раствора в кювете на концентрацию красителя. Содержание мономолекулярной формы красителя вычислялось по известному уравнению

$$C_{\text{мон}} = C \frac{D_c - D_\infty}{D_o - D_\infty},$$

где C — концентрация красителя в растворе; D_o — значение оптической плотности раствора с концентрацией C_o , отвечающей 100% дезагрегации красителя; D_∞ — найденное путем экстраполяции значение оптической плотности раствора с концентрацией C , отвечающей 100% ассоциации.

Данные по содержанию мономерной и ассоциированной фракций красителей представлены в табл. 1.

Как показывают приведенные данные, во всех опытах с увеличением разбавления растворов красителей наблюдается рост длинноволнового максимума поглощения, что, очевидно, обусловлено уменьшением количества красителя в ассоциированной форме. Это под-

Таблица 1

Содержание мономерной и ассоциированной
фракций красителей

| Концентрация красителя, моль/л | Толщина кюветы, мм | Оптичес- кая плот- ность, D | Содер- жание моно- мерной формы, % | Конс- танта устой- чивос- ти ком- плекса, К | Изме- нение свобод- ной энер- гии систе- мы, ккал/ моль |
|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|---|---|--|
| Кислотный серый НСМ | | | | | |
| $3,145 \cdot 10^{-3}$ | 0,1 | 0,56 | 2,5 | $2,5 \cdot 10^4$ | 5,07 |
| $3,145 \cdot 10^{-4}$ | 1,0 | 0,578 | 17,5 | $4,18 \cdot 10^4$ | 5,40 |
| $3,145 \cdot 10^{-5}$ | 10,0 | 0,615 | 40,7 | $5,76 \cdot 10^4$ | 6,90 |
| $6,290 \cdot 10^{-6}$ | 50,0 | 0,675 | 77,0 | $3,06 \cdot 10^4$ | 5,25 |
| $3,145 \cdot 10^{-6}$ | 100,0 | 0,690 | 87,0 | $2,68 \cdot 10^4$ | 5,05 |
| C | | 0,710 | | | |
| C ⁰ | | 0,550 | | | |
| Вофалан рубиновый РЛ | | | | | |
| $2,52 \cdot 10^{-4}$ | 1,0 | 0,593 | 10,0 | $1,95 \cdot 10^4$ | 5,03 |
| $2,52 \cdot 10^{-5}$ | 10,0 | 0,629 | 50,0 | $3,98 \cdot 10^4$ | 5,38 |
| $2,52 \cdot 10^{-6}$ | 100,0 | 0,648 | 82,0 | $5,5 \cdot 10^4$ | 5,55 |
| C | | 0,830 | | | |
| C ⁰ | | 0,583 | | | |

Примечание. Погрешность определений оптической плотности составляет $\pm 0,5\%$, вычислена по известному методу [3].

Таблица 2

Влияние неионогенных поверхностно-активных веществ на состояние в растворах кислотных металлсодержащих красителей комплекса 1:2

| Концентрация неионогенных ПАВ, г/л, (компонент А) | Кислотный серый НСМ (компонент В) | | | Вофалан рубиновый РЛ (компонент В) | | |
|---|-----------------------------------|-------|----------------------|------------------------------------|-------|----------------------|
| | λ | D | состав комплекса А:В | λ | D | состав комплекса А:В |
| Без добавок | | | | | | |
| | 580 | 0,530 | | 550 | 0,590 | |
| Вофалановая соль (компонент А) | | | | | | |
| 0,5 | 580 | 0,540 | | 556 | 0,590 | |
| 1,0 | 580 | 0,560 | | 560 | 0,600 | |
| 2,0 | 580 | 0,580 | 1:1 | 560 | 0,620 | 4:3 |
| 4,0 | 580 | 0,610 | | 566 | 0,650 | |
| Словаген СМК (компонент А) | | | | | | |
| 0,5 | 580 | 0,580 | | 566 | 0,608 | |
| 1,0 | 580 | 0,600 | | 566 | 0,630 | |
| 2,0 | 580 | 0,620 | 1:2 | 566 | 0,678 | 1:1 |
| 4,0 | 580 | 0,640 | | 566 | 0,678 | |
| ОП-7 (компонент А) | | | | | | |
| 0,25 | 580 | 0,560 | | 560 | 0,600 | |
| 0,50 | 580 | 0,580 | | 560 | 0,620 | |
| 0,75 | 580 | 0,600 | 1:1 | 566 | 0,665 | 3:2 |
| 1,0 | 580 | 0,620 | | 566 | 0,665 | |
| Стеарокс-6 (компонент А) | | | | | | |
| 0,25 | 580 | 0,542 | | 560 | 0,620 | |
| 0,50 | 580 | 0,555 | | 566 | 0,621 | |
| 0,75 | 580 | 0,562 | 1:1 | 566 | 0,628 | |
| 1,0 | 580 | 0,570 | | 566 | 0,635 | |

тверждается расчетом количества красителя, находящегося в мономолекулярной форме.

Полученные результаты были интерпретированы количественно при допущении, что краситель существует

в растворе в виде мономеров и агрегатов постоянных размеров. На основании этого допущения степень ассоциации красителей (η) была определена по известному методу, и она оказалась для кислотного серого НСМ равной 2,33, а для вофалана рубинового РЛ — 1,23. Дробные значения полученных величин могут быть объяснены наличием в водных растворах двойных и тройных ассоциатов красителей.

Вычисленные на основании закона действующих масс [3] значения констант устойчивости этих комплексов и изменение свободной энергии системы позволяют считать, что взаимодействие красителей в растворе идет за счет образования водородной связи между молекулами красителей.

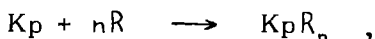
При изучении влияния текстильно-вспомогательных веществ на состояние кислотного серого НСМ и вофалана рубинового РЛ были отобраны неионогенные препараты, такие, как стеарокс-6, вофалановая соль, ОП-7, словаген СМК.

Были сняты спектры поглощения растворов красителей с добавкой перечисленных веществ, причем концентрация вспомогательных веществ непрерывно возрастала, однако общий объем смеси оставался постоянным. Концентрация красителя во всех опытах также поддерживалась постоянной и составляла для кислотного серого НСМ и вофалана рубинового РЛ соответственно $2,45 \cdot 10^{-4}$ и $2,38 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Приведенные в табл. 2 данные по изменению длинноволнового максимума поглощения показывают, что с увеличением концентрации указанных веществ интенсивность поглощения возрастает. При этом наблюдается сдвиг максимума поглощения, что, очевидно, обусловлено диспергирующим действием указанных веществ и образованием соединений "краситель-текстильно-вспомогательное вещество".

Для определения состава образованных соединений был применен метод Бента—Френча—Адамовича [3] при допущении образования малопрочных комплексных соединений — ассоциатов. На основании закона действующ-

ших масс образование указанных соединений может быть представлено как



где R — текстильно-вспомогательное вещество; Kp — краситель.

Константа устойчивости образующегося соединения

$$K_n = \frac{[KpR_n]}{[Kp][R]^n};$$

$$n \lg R = \lg [KpR_n] - \lg K_n [Kp].$$

Если допустить, что оптическая плотность раствора образующегося соединения (Kp) пропорциональна его концентрации, и учесть то, что неассоциированные частицы красителя поглощают свет при выбранной длине волны, как и частицы комплекса, то стехиометрический коэффициент (n) лабильности ассоциата-комплекса можно найти из графика логарифмической зависи-

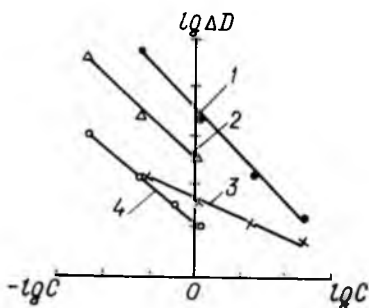


Рис. 1. Зависимость оптической плотности раствора кислотного серого НСМ от неиногенных текстильно-вспомогательных веществ: 1, 2, 3, 4 — прямые соответственно для растворов с добавками вофалановой соли, ОП-7, стеарокса-6, сло-вагена СМК.

мости разности оптической плотности от концентрации текстильно-вспомогательного вещества. Соответственно этому в качестве примера графическое определение n для соединений кислотного серого НСМ с испытанными

ТВВ представлено на рис. 1. Аналогичным образом были найдены и значения n для ассоциатов вофалана рубинового РЛ с рядом ТВВ. Результаты приведены в табл. 2.

Анализ этих данных показывает, что при взаимодействии кислотного серого НСМ с неионогенными ТВВ возможно образование комплекса состава 1:1, когда одна молекула красителя взаимодействует с одной молекулой стеарокса-6, ОП-7, вофалановой соли, и 1:2 в случае взаимодействия молекулы этого красителя с двумя молекулами словагена СМК. Вофалан рубиновый РЛ образует более разнообразные по молекулярному составу ассоциаты-комплексы: с ОП-7 — 3:2, с вофалановой солью — 4:3, со словагеном СМК — 1:1 даже при комнатной температуре.

В ы в о д ы

Установлено, что в водных растворах даже при комнатной температуре образуется мономерная фракция, количество которой возрастает от 2 до 87 % по мере разбавления этих растворов.

Выяснено, что взаимодействие этих красителей с неионогенными текстильно-вспомогательными веществами происходит с образованием комплексов-ассоциатов типа 1:1, 1:2, 3:2, 4:3 путем диспергирования исходных агрегированных частиц и последующего взаимодействия моно-, ди-, три- и тетрамерных ассоциатов красителей с одной молекулой ТВВ.

Л и т е р а т у р а

1. Хархаров А.А., Старикович Е.Е. К вопросу взаимодействия капрона с кислотными металлосодержащими красителями. — "Изв. вузов. Технология текстильной промышленности", 1960, № 3. 2. Старикович Е.Е., Хархаров А.А. О крашении полиамидных волокон кислотными металлосодержащими красителями типа

1;2. — "Текстильная промышленность", 1965, № 9. 3. Бу-
литов М.И., Калинин Н.П. Практическое руководство
по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим
методам анализа. М., 1968.