

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 выбирайаемость этих красителей при температурах ниже 70°.

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 $25 \pm 0,5$ С и величина произведения толщины слоя раствора в кювете на концентрацию красителя. Содержание мономолекулярной формы красителя вычислялось по известному уравнению

$$C_{\text{мон}} = C \frac{D_c - D_{\infty}}{D_0 - D_{\infty}} \quad ,$$

где С — концентрация красителя в растворе; D_0 — значение оптической плотности раствора с концентрацией С, отвечающей 100% дезагрегации красителя; D_{∞} — найденное путем экстраполяции значение оптической плотности раствора с концентрацией С, 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	Оптическая плотность, D	Содержание мономерной формы, %	Константа устойчивости комплекса, K	Изменение свободной энергии системы, 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°		0,550			

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°		0,583			

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 металлокомплексов 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	

тврждается 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 (n) 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.

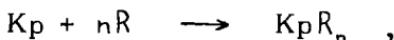
При изучении влияния текстильно-вспомогательных веществ на состояние кислотного серого НСМ и вофалана рубинового РЛ были отобраны неионогенные препараты, такие, как стеарокс-6, вофалановая соль, ОП-7, словаген СМК.

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 действую-

ших масс образование указанных соединений
может быть представлено как



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

Константа устойчивости образующегося соединения

$$K_u = \frac{[K_p R_n]}{[K_p] [R]^n} ;$$

$$n \lg R = \lg [K_p R_n] - \lg K_u [K_p] .$$

Если допустить, что оптическая плотность раствора образующегося соединения (K_p) 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-

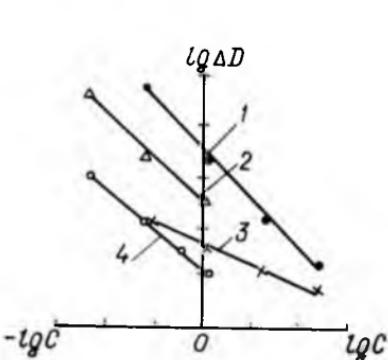


Рис. 1. Зависимость оптической плотности раствора кислотного серого НСМ от неиногенных текстильно-вспомогательных веществ: 1, 2, 3, 4 — прямые соответственно для растворов с добавками вофалановой соли, ОП-7, стеарокса-6, сло-вагена СМК.

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

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