

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ НЕРАСТВОРИМЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ В ТЕКСТИЛЬНОМ ОТДЕЛОЧНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

PROSPECTS OF INSOLUBLE ALUMOSILICATES APPLICATION IN TEXTILE FINISHING

Е.Л. Владимирцева¹, Л.В. Шарнина², М.А. Кравченко¹, А.А. Миронова¹
E.L. Vladimirtseva¹, L.V. Sharnina², M.A. Kravchenko¹, A.A. Mironova¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет

²Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России

¹Ivanovo State University of Chemistry and Technology

²Ivanovo Fire Rescue Academy of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters

В работе оценивается перспективность использования нерастворимых алюмосиликатов по всему технологическому циклу текстильно-отделочного производства, включая подготовку, колорирование и заключительную отделку, а также очистку сточных вод.

Ключевые слова: нерастворимые алюмосиликаты, текстильные материалы, сорбция, колорирование, отделка

The prospects of using insoluble aluminosilicates throughout the entire technological cycle of textile and finishing production are assessed, including preparation, coloring and finishing, as well as sewage treatment of textile enterprises.

Keywords: insoluble aluminosilicates, textile materials, sorption, coloring, finishing

Природные силикаты и кремнезем широко используются в различных отраслях промышленности. В текстильной промышленности известно применение монтмориллонитовых глин до 30-х гг. прошлого века в процессах промывки шерсти и ее валки (для удаления жиропотовых загрязнений и уплотнения структуры) [1]. Однако в настоящее время эти технологии забыты, а природные минералы заменены более эффективными, но менее экологичными химическими препаратами.

В работе оценивается возможность использования в технологиях отделки тканей нерастворимых алюмосиликатов. В качестве объектов исследования были выбраны природные глинистые материалы, отличающиеся месторождением, составом и наличием примесей, обуславливающими их характеристики и цвет исходных образцов (глины Лежневская, Малоступкинская, Веселовская, Часов-Ярская, Никифоровская и пр.) [2, 3], минералы, прошедшие промышленную обработку (Каолин, Бентонит, Цеолит, Диатонит, Тальк) [2], а также фторированный алюмосиликат (ФТАС), являющийся побочным продуктом в синтезе фторида алюминия [4]. Слоистая структура этих соединений, мелкодисперсность, самоэмульгируемость, высокая сорбционная и ионообменная способность могут быть востребованы в отделочном производстве в различных технологических процессах (подготовки, колорирования и заключительной отделки).

В подготовке текстильных материалов важным является процесс беления с использованием пероксида водорода. Известно, что неустойчивость перекисных растворов требует присутствия стабилизаторов в белящей ванне [5]. При изучении стабилизирующего действия нерастворимых силикатов отметили, что природные минералы могут действовать на пероксид водорода различным образом: содержащие большое количество примесей поливалентных металлов катализируют разложение пероксида водорода; алюмосиликаты, сорбирующие из белящей ванны металлы переменной валентности, напротив, стабилизируют перекисные растворы [6], обеспечивая их обмен на ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , входящих в состав этих минералов. А так как кальций и магний обладают свойствами

стабилизаторов, то увеличение их концентрации способствует высокой стабильности отбеливателя и эффективности беления текстильных материалов [7].

В таблицах 1 и 2 приведены результаты отбеливания целлюлозосодержащих и белковых текстильных материалов пероксидом водорода в присутствии различных стабилизаторов. Белиние проводилось по непрерывной и периодической технологиям.

Таблица 1

Белизна целлюлозосодержащих текстильных материалов, отбеленных в присутствии различных стабилизаторов непрерывным и периодическим способами

Стабилизатор	Способ обработки ткани					
	Лен		Диагональ		Миткаль	
	Непрер.	Период.	Непрер.	Период.	Непрер.	Период.
Исходная	38,0		39,7		64,6	
Силикат натрия	45,4	67,9	70,3	73,0	79,8	81,2
Каолин	38,6	62,8	67,3	78,9	76,3	80,0
Тальк	40,5	66,4	68,0	79,1	78,6	80,4
Цеолит	40,1	67,3	65,6	79,8	79,3	79,6
Бентонит	38,1	40,3	59,2	60,8	67,0	72,6
Диатонит	37,3	39,7	60,1	62,2	66,3	67,8

Таблица 2

Качественные показатели белковых текстильных материалов, отбеленных в присутствии различных стабилизаторов

Препарат	Шерстяное волокно				Натуральный шелк		
	Белизна, %	Потеря массы волокна, %	Жесткость	Свойлачиваемость	Белизна, %	Потеря массы волокон, %	Жесткость, град. *
Исходное волокно	64,6	-	-	-	60,8	-	
Без стабилизатора	65,5	4	0	+	64,9	1,0	82
Силикат натрия	72,0				67,2	4,4	77
Метасиликат натрия	80,0	привес 0,16	++	+	68,5	3,3	82
Пирофосфат натрия	79,5	привес 0,21	++	+	-	-	-
ФТАС	76,7	0,7	0	0	68,3	2,3	84
Каолин	78,5	привес 17	-	0	70,2	1,8	80
Тальк	77,6	привес 5	-	0	70,4	1,5	83

Как видно из представленных данных, большинство нерастворимых алюмосиликатов обеспечивают белизну на уровне силиката натрия или близкую к ней. Исключение составляют Бентонит и Диатонит. Известно, что они обладают достаточно высоким стабилизирующим действием [6]. Поэтому, такой эффект вероятнее всего вызван природной окраской этих минералов: бентонит имеет сероватый оттенок, диатонит – красно-коричневый, и, попадая на текстильный материал в виде мельчайших частиц, они «маскируют» отбеленное волокно, зрительно снижая белизну. Следовательно, в этом случае желательнее использовать неокрашенные порошки. Основным преимуществом нерастворимых алюмосиликатов в роли стабилизаторов перекисных ванн является то, что в отличие от силиката натрия, они не образуют налипов на ткани и оборудовании, не вызывают увеличение жесткости и усадки отбеленных материалов. [6,7].

При использовании порошков минералов при отбеливании белковых волокон, было отмечено значительное снижение потерь массы волокна (в 2-3 раза). Известно, что отбеливание обычно сопровождается сбелкой, поскольку происходит окисление окрашенных и других спутников и их последующее удаление. Пероксидное беление шерсти в отсутствие стабилизатора облегчает волокно примерно на 4 %. Однако присутствие нерастворимых алюмосиликатов приводит к увеличению массы отбеленной шерсти до 17 %.

В ходе исследований [8] установили, что такой привес не случаен, и причиной его является специфика строения шерстяного волокна и возможность закрепления в чешуйчатом слое на его поверхности мельчайших частиц минералов. Это позволило разработать способ модификации шерсти с целью придания ей улучшенных потребительских и технологических свойств. Наличие в шерстяном волокне микрочастиц алюмосиликатов заметно снижает ее усадку, позволяет регулировать валкоспособность, повысить стойкость волокна к гниению и действию УФ-излучения (Таблица 3).

Таблица 3

Изменение характеристик шерсти при обработке алюмосиликатами

Алюмосиликаты	Светлота, %	Мягкость *	Облучение УФ (250 нм)		Степень повреждения кератина по «почвенному» тесту	
			Изменение массы (отн. %) после обработки 0,1 н р-ром NaOH	Пожелтене ие волокна, %		
Исходное волокно	60,0	-	69,0	11,5	82,7	
Глины	Веселовская	68,9	+	38,2	8,7	14,7
	Лежневская	60,1	+	33,4	9,3	34,3
	Пелгусовская	56,2	0	34,3	6,2	30,0
	Никифоровская	57,7	+	37,5	7,1	34,4
	Малоступкинская	54,3	+	37,3	1,8	80,0
Бентонит	59,3	+	44,4	2,8	10,2	
Пегматит	61,6	+	48,2	2,1	18,2	
Глинозем	73,1	0	42,2	1,1	16,3	
Фторированный алюмосиликат	74,5	-	45,1	2,2	14,9	
Каолин	72,8	++	30,8	2,4	22,1	
Тальк	73,0	++	35,6	2,8	16,9	

* мягкость волокна «+» - увеличивается; «-» - уменьшается; «0» - не изменяется

Кроме того, материал приобретает способность окрашиваться хромовыми красителями без дополнительной стадии хромирования [6, 9]. Специфика строения минералов, связанная с наличием на ребрах кристаллитов частично свободных валентностей, ионов Al^{3+} , обуславливает взаимодействие алюминия с красителем с образованием комплексного соединения, аналогичного получаемому с соединениями хрома. Таким образом, появляется возможность повысить экологичность процесса колорирования шерстяных материалов хромовыми красителями, исключив применение солей хрома на технологические нужды и заменив стадию хромирования обработкой шерстяного материала в дисперсии алюмосиликатов [6].

Высокая сорбционная способность нерастворимых алюмосиликатов может быть использована для очистки сточных вод от красителей. При этом минералы должны обладать склонностью к осаждению, однако оно не должно быть слишком быстрым, для того, чтобы обеспечить необходимое время контакта раствора красителя и сорбента. Исследования показали, что по седиментационной устойчивости условно можно выделить три группы минералов: 1) быстрооседающие, которые через 1-5 часов отстаивания практически полностью оседают, а растворы осветляются; 2) оседающие в течение суток, но долго сохраняющие мутность; 3) образующие стойкие дисперсии, которые даже после недельного отстаивания не осветляются. Для очистки наиболее пригодны нерастворимые алюмосиликаты, относящиеся к первой группе. При введении порошков минералов в отработанные растворы они «захватывают» красители и оседают вместе с ним.

Сорбция красителей алюмосиликатами не приводит к их деструкции, а сопровождается обесцвечиванием растворов и изменением цвета осажденных минералов. Таким образом хорошо удаляются пигменты, основные (катионные) и некоторые прямые красители (за 2-4 часа). В общем случае, эффективность удаления красителей определяется совокупностью факторов: свойствами алюмосиликата, классом и химическим строением красителя, его растворимостью и пр. По сорбируемости порошками алюмосиликатов красители можно выстроить в следующий ряд: пигменты > основные (катионные) > прямые > кислотные \geq хромовые > активные.

Введение в раствор красителей пероксида водорода и дисперсии минералов, имеющих примеси поливалентных металлов, повышает эффективность очистки. Причиной этого является каталитическое разложение пероксида водорода, продукты которого вызывают разрушение хромофорной системы красителей до веществ, удаляемых путем сорбции их алюмосиликатами. Полнота очистки подтверждается полученными спектрофотометрическими данными в диапазоне 230-300 нм [10,11].

Еще один вариант использования алюмосиликатов при колорировании текстиля касается непосредственно фторированного алюмосиликата. Кроме оксидов алюминия и кремния, ФТАС содержит в своем составе 2-6 % фторида алюминия, имея брутто формулу $xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zAlF_3$. Уникальность этого препарата заключается в том, что в отличие от обычных нерастворимых алюмосиликатов ФТАС сочетает нерастворимую (оксиды кремния и алюминия) и растворимую (фторид алюминия) фракции. Именно наличие в алюмосиликате растворимого AlF_3 , гидролизующегося в водной среде до фтороводородной кислоты, открывает возможность применения его в качестве катализатора процесса фиксации на волокне пигментной композиции. В то же время мелкодисперсность, гидрофобность, белый цвет порошка (белизна - 85 %), отсутствие иных примесей могут быть использованы в пигментной печати для купирования, аналогично белому пигменту, с целью корректирования насыщенности красителей [12].

Каталитическая активность ФТАС в сочетании с гидрофобными свойствами мелкодисперсной фракции порошков позволяет эффективно использовать его и в процессах заключительной отделки, в которой используются предконденсаты термореактивных смол [12-14]. В качестве примера на рис. представлены результаты несминаемой отделки с применением ФТАС в сравнении с традиционно используемыми катализаторами для текстильных материалов различного волокнистого состава. Как видно из диаграмм,

наибольшее увеличение суммарного угла раскрытия складки (прирост показателя) характерно для низкоформальдегидных Оteksида НФ и Оteksида Д-2 (до 40 %). А для высокоактивных карбамолов коэффициент несминаемости увеличивается не более чем на 7-10 %. Отмечено также, что для препарата Фортекс, в котором уже имеется встроенный катализатор, добавление ФТАС повышает его активность и заметно улучшает результаты отделки [13].

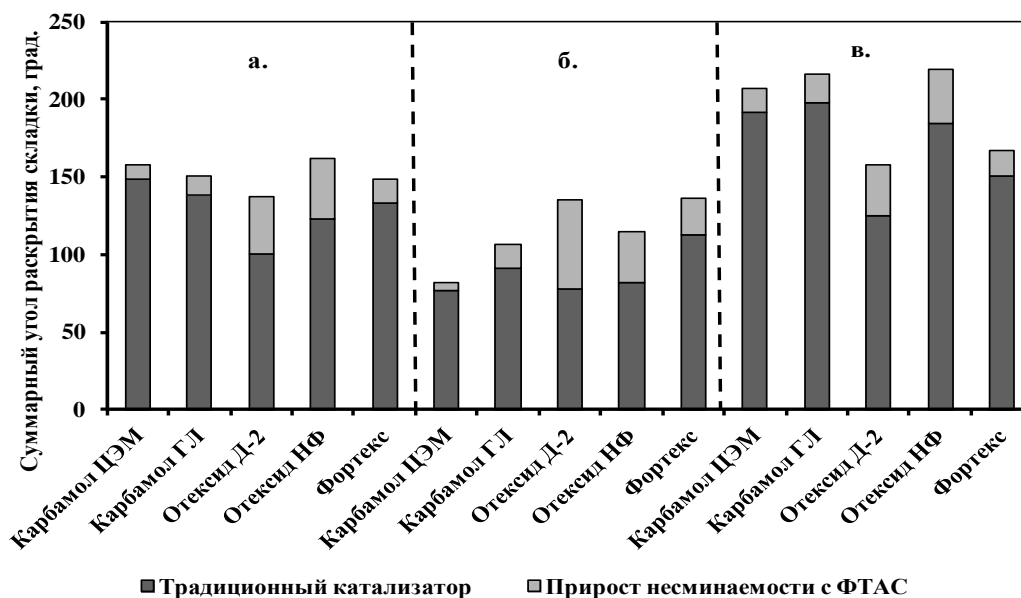


Рис.1 Влияние природы катализатора на несминаемость тканей а – хлопчатобумажной; б – вискозно-штапельной; в – льняной

Аналогичные результаты были получены и с огнестойкой и водоотталкивающей отделками в случае применения предконденсатов терморезистивных смол для закрепления на волокне антипиренов или гидрофобизаторов. Причем в последнем случае эффективность замены традиционного катализатора на ФТАС проявляется намного ярче: увеличение показателей достигают 2-3 раза. Это обусловлено тем, что здесь алюмосиликат проявляет свойства не только катализатора, но и гидрофобизатора: нерастворимая мелкодисперсная фракция оксидов кремния и алюминия фиксируются вместе с предконденсатами на волокне, что и усиливает водоотталкивающий эффект [12, 14].

Таким образом, представленные в работе результаты позволяют говорить о технологических возможностях использования нерастворимых алюмосиликатов по всему технологическому циклу текстильно-отделочного производства: благодаря высокой сорбционной способности по отношению к ионам металлов и красителям они могут использоваться в качестве стабилизаторов перексидного беличения и сорбентов отработанных красильных растворов; наличие мелкодисперсной фракции дает возможность модифицировать свойства шерсти; способность алюминия образовывать комплексные соединения применяются в процессах крашения хромовыми красителями; каталитическая активность железа при генерации разложения пероксида водорода – в деструкционно-сорбционных процессах очистки красильных растворов. Выбор алюмосиликатов для конкретного процесса будет определяться как характеристиками минерала, так и поставленной технологической задачей. Применение их, наряду с технологическими преимуществами, позволит повысить экологичность отделочного производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цейтлин Е.А. Очерки истории текстильной техники: 1940 М.: Книга по требованию, 2012. 233 с.
2. Шульц М.М. Силикаты в природе и практике человека // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 8. С.45–51.
3. Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И. Глинистые минералы в почвах: учеб.пособие. Тула: Гриф и К, 2005. 336 с.
4. Боярко Г.Ю., Хатьков В.Ю. Добыча и потребление фтористого минерального сырья в России. Ч.1 // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307. № 3. С. 165–169.
5. Кричевский Г.Е., Никитков В.А. Теория и практика подготовки текстильных материалов. М.: Легпромбытиздат. 1989. 208 с.
6. Блиничева И.Б., Шарнина Л.В., Тихонов С.В. Роль растворимых и нерастворимых силикатов в процессах пероксидного беления текстильных материалов //Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2004. №2. С.43–47.
7. Шарнина Л.В., Блиничева И.Б., Жбанов Л.В. Решение проблемы налипообразования в процессах пероксидного беления текстильных материалов // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2003. №2. С. 51-54.
8. Владимирцева Е.Л. и др. Исследование сорбции алюмосиликатов шерстяным волокном // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2010. № 8. С.50-54.
9. Владимирцева Е.Л., Шарнина Л.В., Вельбой М.А. Улучшение потребительских свойств шерсти // Изв. вузов. Технология легкой промышленности 2012. Т.17. № 3. С.91-95
10. Вельбой М.А. и др. Оценка сорбционной активности глинистых минералов по отношению к растворам прямых и активных красителей // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. 2014. Т. 24. № 2. С. 28-32.
11. Владимирцева Е.Л. и др.Эффективность извлечения нерастворимых красителей из водных дисперсий алюмосиликатами // Вестник Технологического университета. 2016. Т. 19. № 19. С. 116-120.
12. Владимирцева Е.Л., Шарнина Л.В., Тимофеева С.В. Полифункциональность действия фторированного алюмосиликата в процессах текстильной химии // Российский химический журнал. 2014. Т. LVIII. № 2. С. 59-67.
13. Владимирцева Е.Л., Шарнина Л.В., Блиничева И.Б. Применение синтетического алюмосиликата в процессах заключительной отделки текстильных материалов предконденсатами терморезактивных смол // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2008. № 3. С. 62-65.
14. Владимирцева Е.Л., Шарнина Л.В., Блиничева И.Б. Применение синтетического алюмосиликата в гидрофобной отделке текстильных материалов // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2008. № 4. С. 59-61.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть),
проект № 4.1929.2017/4.6*