

ХИМИЯ

Н. А. ФИГУРОВСКИЙ, Н. И. ПЛАНОВСКИЙ и Е. С. ЯМПОЛЬСКАЯ
МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПАСТ КУБОВЫХ
КРАСИТЕЛЕЙ

(Представлено почетным академиком М. А. Ильинским 28 I 1940)

В практике печатания кубовыми красителями приобрели большое значение пасты типа «супрафикс», выпускаемые в широком ассортименте некоторыми заграничными фирмами. Указывая на различные качества таких паст, рекламная литература обычно сопоставляет их легкую фиксируемость на ткани с высокой степенью дисперсности красителя в пасте. Такое сопоставление, однако, не вполне соответствует действительности. Обследование дисперсности большого числа «супрафиксов», проведенное недавно И. Я. Штерн (НИОПИК), показало, что лишь немногие пасты могут быть, безусловно, отнесены к полукolloидным системам. В большинстве же паст обнаруживается значительное количество относительно грубых частиц с размерами $>5 \mu$.

Результаты этих измерений еще раз подтверждают хорошо известный факт, что колористические свойства паст определяются, помимо дисперсности красителя, природой входящих в состав паст добавок различных веществ, обуславливающих, в частности, и легкость фиксирования красителя в печати. Однако несомненно, что интенсивность и тон окраски тесно связаны с дисперсностью красителя в пасте и приготовляемой из нее печатной краске. Можно предположить, что для каждого красителя существует известная оптимальная дисперсность частиц, обеспечивающая при данной рецептуре пасты высокий колористический эффект. Нами совместно с И. Я. Штерн было установлено, что пасты типа «супрафикс» кубового синего-О дают лучший колористический эффект в случаях, когда размеры частиц красителя не превышают 0,5—1 μ .

Существует ряд способов получения высокодисперсных паст кубовых красителей. Среди них практическое значение имеют следующие: 1) обработка красителя с соответствующими добавками в коллоидной мельнице; 2) введение в пасты добавок различных поверхностно-активных веществ, пептизирующих агрегаты частиц красителя и обеспечивающих высокую устойчивость пасты, и 3) перекристаллизация красителя из сернокислотного и лейкорастворов в условиях, обеспечивающих получение высокодисперсного продукта.

Первый из этих путей далеко не всегда достаточно эффективен и зависит от удачного подбора добавок. К тому же он требует большой затраты энергии на диспергирование. Второй путь наиболее реален и широко используется в практике. Однако и здесь успех целиком определяется удачным подбором добавок. Применяемые в большинстве рецептур комбинации добавок имеют целью сообщение пастам различных свойств (гигроскопичность, низкая температура замерзания, легкость фиксирования красителя тканью и т. д.). При этом отдельные компоненты рецептур могут

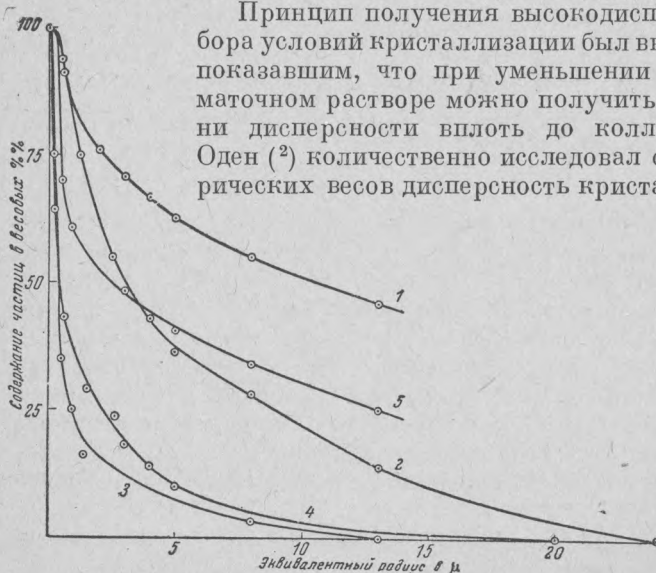
оказать неблагоприятное действие на диспергирующие свойства основной добавки и на устойчивость пасты. Подбор добавок в настоящее время может производиться лишь эмпирически и это обстоятельство часто затрудняет использование на практике некоторых ценных красителей.

Последний путь (перекристаллизация), повидимому, еще не использовался в практике для получения высокодисперсных паст. Между тем этот путь дает широкие возможности регулирования дисперсности красителя, в особенности в случае применения удачно подобранных химических агентов, вводимых в пересыщенные растворы перед кристаллизацией.

Принцип получения высокодисперсных систем путем подбора условий кристаллизации был введен П. П. Веймарном⁽¹⁾, показавшим, что при уменьшении концентрации вещества в маточном растворе можно получить кристаллы любой степени дисперсности вплоть до коллоидных размеров. Свен Оден⁽²⁾ количественно исследовал с помощью седиментометрических весов дисперсность кристаллов $BaSO_4$, полученных

при различной степени пересыщенности исходных растворов. Им же была выяснена роль и других физических факторов, влияющих на процесс кристаллизации.

Большой интерес с точки зрения практики изготовления высокодисперсных паст имеют исследования Пиккарда⁽³⁾, Вельтона⁽⁴⁾ и Марка⁽⁵⁾, установивших, что загрязненность исходных растворов посторонними веществами



Кривые распределения паст кубового голубого-О. 1—паста № 1, 2—паста № 2, 3—паста № 3, 4—паста № 4, 5—паста № 5.

оказывает сильное влияние на скорость кристаллизации. Из этих исследований очевидно, что добавки, вводимые в маточные растворы перед кристаллизацией, влияют не только на скорость роста кристаллов, но и определяют условия образования центров кристаллизации. На возможность получения высокодисперсных суспензий кубовых красителей путем перекристаллизации указал Н. И. Плановский в 1936 г.

Мы провели следующие опыты, указывающие целесообразность использования этого метода в практике изготовления паст кубовых красителей.

Порошок кубового-голубого-О (3,3'-дихлордигидро-1,2,4-антрахинона) растворялся в серной кислоте (моногидрат) в присутствии антрахинона (10% красителя к весу кислоты и 0,5% антрахинона); растворение велось путем постепенного добавления красителя в кислоту при интенсивном перемешивании механической мешалкой. После добавки всего красителя смесь перемешивалась в течение 4 час. Полученный раствор выливался тонкой струей в воду, содержащую различные добавки (на 100 г сернокислотного раствора бралось 400 г воды) и в дальнейшем еще раз разбавлялся до 10—15%-ного содержания кислоты. Суспензия красителя затем подвергалась фильтрованию и отмывке от кислоты. Так как в некоторых случаях благодаря высокой дисперсности красителя обычные фильтры оказывались непригодными, суспензия перед фильтрованием коагулировалась добавкой едкого натра и затем уже осуществлялось отделение дисперсной фазы.

Полученные таким путем осадки разбавлялись водой до содержания красителя в 0,5% и подвергались седиментометрическому исследованию с помощью стеклянных микровесов и центрифуги⁽⁶⁾. При этом анализ велся дважды для каждого образца. Весовой метод давал распределение грубодисперсной части пасты, центрифугирование же позволило найти распределение высокодисперсных фракций. В дальнейшем результаты обоих анализов изображались в виде одной кумулятивной кривой для каждой суспензии (см. график). Одновременно изготавливались печатные краски, которые подвергались испытанию в печати. Исследованию подвергались суспензии, полученные следующим образом:

1) 100 г сернокислотного раствора вылило тонкой струей в сосуд, содержащий 400 см³ дистиллированной воды. Полученная суспензия разбавлялась затем 1100 см³ воды;

2) 100 г сернокислотного раствора таким же образом было вылило в сосуд, содержащий 400 см³ воды, в которой растворено 0,2 г натровой соли метаниловой кислоты. Дальнейшее разбавление, как и в опыте 1;

3) 100 г сернокислотного раствора было вылило в раствор диспергатора НФ* (3 см³ диспергатора НФ 25° Вé на 400 см³ воды) и в дальнейшем было разбавлено, как и в предыдущих случаях;

4) 100 г сернокислотного раствора перемещено в сосуд, содержащий раствор 0,2 г натровой соли метаниловой кислоты и 3 см³ диспергатора НФ 25° Вé в 400 см³ воды. Дальнейшее разбавление, как и в опыте 1.

Все полученные таким путем суспензии отстаивались в течение 40 час. При этом оказалось, что суспензии, приготовленные по первому и второму вариантам, совершенно осветлились. Суспензии же, приготовленные по вариантам 3 и 4, через 40 час. не обнаружили осветления, что указывает на их высокую степень дисперсности. Отсюда мы сделали вывод о благоприятном действии добавок диспергатора НФ в пересыщенный раствор перед кристаллизацией.

Результат седиментометрических измерений всех паст представлен на графике, где по оси абсцисс отложены эквивалентные радиусы частиц, а по ординатам—процентное содержание фракции с размерами частиц, большими любого заданного значения (кумулятивные кривые). Из графика видно, что наиболее высокодисперсной суспензией является суспензия № 3, содержание грубых частиц в которой (>5 μ) не превышает 15% от общей массы дисперсной фазы. Хороший результат дает суспензия № 4, в которой содержание частиц <1 μ оказывается равным 65%. Суспензии, полученные кристаллизацией красителя в воде и растворе натровой соли метаниловой кислоты, оказываются грубодисперсными и имеют незначительное содержание тонких фракций. В таблице тот же результат представлен в виде сравнительных данных процентного содержания фракций различной степени дисперсности.

Колористические исследования показали, что лучший эффект дают пасты № 3 и 4, содержащие диспергатор НФ. Пасты № 1 и 2 дают значительно менее интенсивные окраски. Таким образом очевидно, что в данном случае колористические свойства паст находятся в прямой зависимости от степени дисперсности красителя. Однако необходимо отметить, что наряду с этим огромное влияние оказывает добавка диспергатора НФ. Учитывая, что при отмывке паст от кислоты большая часть добавки (не связанной структурно с частицами красителя) удаляется, мы провели еще один опыт для выяснения роли добавки.

В пасту № 1, не содержащую добавок, помимо антрахинона мы ввели

* Диспергатор НФ представляет собою натровую соль ангидроформальдегид-β-сульфокислоты.

Распределение частиц паст кубового-голубого-О по размерам

Пасты	Содержание фракций частиц в %. Пределы фракций (эквив. радиусы в μ)											
	0-0,1	0,1-0,2	0,2-0,3	0,3-0,4	0,4-0,5	0,5-1,0	1-3	3-5	5-10	10-15	>15 μ	Всего
Паста № 1, кристаллизованная из сернокислотного раствора в воде . . .	6,0					7,0	16,0	9,0	12	9,5	40,5	100
Паста № 2, кристаллизованная в присутствии натровой соли метаниловой кислоты	7,0					14,5	28,5	13	14,5	9,5	13	100
Паста № 3, кристаллизованная в присутствии диспергатора НФ	10	14	19	15	8	12	9	3	7	3	—	100
Паста № 4, кристаллизованная в присутствии диспергатора НФ и натровой соли метаниловой кислоты	39	7,5	3,5	3,5	3,5	9,0	14,5	10,0	6,5	2	1	100
Паста № 1, с добавками диспергатора НФ, после отмывки серной кислоты . . .	6,5	8,5	8	5	2,5	10,0	12	7	10	10	21,0	100,5

диспергатор НФ и метаниловый натр в тех же количествах, что и в предыдущих случаях. Кривая распределения частиц полученной таким путем пасты дана на графике (5). Как видно из графика, добавки значительно увеличили дисперсность пасты по сравнению с исходной (№ 1). Колористический же эффект, полученный при испытании этой пасты, оказался значительно более высоким по сравнению с предыдущим. Совершенно очевидна роль добавки, резко улучшающей фиксируемость красителя.

Проведенные опыты указывают на целесообразность использования метода перекристаллизации для получения высокодисперсных паст кубовых красителей. Очевидно, что кристаллизация красителей в присутствии стабилизирующих добавок приводит к образованию чрезвычайно высокодисперсных продуктов. Однако для обеспечения нужной интенсивности окраски необходима добавка вспомогательных веществ в перекристаллизованные и отмытые от кислоты пасты. Опыты, проводимые и настоящее время с другими образцами красителей, подтверждают только что высказанные взгляды.

Коллоидо-электрохимический институт
Академия Наук СССР

Поступило
31 I 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. P. Weimarn, Theory of the Colloid State of Matter, J. Alexander, Colloid Chemistry, vol. 1, p. 27 (1926). ² Th. Svedberg, The Formation of Colloids, русс. перев., Л., стр. 81 и далее (1927). ³ Pickard H., Freundlich, Kapillarchemie, B. I, 469 (1930). ⁴ Walton, ZS. f. Physik, 21, 606 (1920). ⁵ Marc, ZS. f. physik. Chemie, 61, 385 (1908); 67, 470 (1909); 73, 685 (1910); 75, 710 (1911); 79, 71 (1912). ⁶ Н. А. Фигуровский, Современные методы седиментометрического анализа суспензий и эмульсий, Москва (1939).