

O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

УДК 667.633.547.538

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ КРАШЕНИЯ ХЛОПЧАТОБУМАЖНЫХ ТКАНЕЙ

М.Н. Негматова, К.С. Негматова

Введение. Модифицированное хлопвое волокно в качестве функциональных групп содержит amino-и гидроксильные группы и небольшое число карбоксильных групп. При обработке волокна составами, содержащими соль поливалентного металла, нитрит натрия, ароматическое оксисоединение, ацетат натрия и кислоту, наряду с процессом образования металлокомплексов в структуре хлопкового волокна, могут одновременно протекать ряд побочных реакций: солеобразование катионов вводимых солей с карбоксильными группами волокна, реакции между компонентами обрабатывающей ванны с образованием комплексных соединений. В этой связи оптимальное соотношение компонентов обрабатывающей ванны, способствующей получению оптимального количества металлокомплексов не может быть установлено по стехиометрическим коэффициентам соответствующих реакций. Наиболее целесообразным и актуальным является установление оптимальных соотношений по расходу компонентов обрабатывающей ванны является экспериментальный подбор [1-3].

В связи с этим нами были исследованы механизмы образования металлокомплексов в хлопковом волокне и разработаны составы композиционных красителей на основе поливалентных металлов.

Объекты и методики исследования.

Объектом исследования являются хлопчатобумажная (ситец), вискозная ткань и их смеси, олигомеры фиброина, соли щелочных и поливалентных металлов, ароматические оксисоединения (резорцин и пирокатехин) и другие.

Для определения качества разработанных красящих композиционных материалов и крашения белковых волокон на их основе были использованы современные физико-химические методы анализа, в том числе ИК-спектроскопия, термические методы (ДТА, ТГА), фотокалориметрия, комплексонометрия, рН-метрия и другие физико-химические методы анализа, а также другие стандартные методы анализа, разрешенные для стран СНГ.

Результаты исследований и их анализ.

В работе в первую очередь нами были изучены влияния каждого компонента обрабатывающей ванны на количество образующихся металлокомплексов в структуре хлопкового

волокна. Закономерности образования металлокомплексов оценивали по цветовым характеристикам окрашенных образцов хлопчатобумажной ткани, содержащей металлокомплексы. Установлено, что концентрация ингредиентов комплексообразующего раствора зависит от природы катиона поливалентного металла.

Анализ проведенных исследований показал, что обработка аминированной хлопчатобумажной хлопчатобумажной ткани комплексообразующим раствором состава: соль поливалентного металла, двухатомного фенола и нитрита натрия в кислой среде способствуют образованию прочных металлохелатов динитрозорезорцина с катионами поливалентных металлов в структуре хлопкового волокна.

γ -аминопропилтриэтоксисилан в присутствии воды и катализатора подвергается в гидролитической поликонденсации с одновременным взаимодействием с функциональными группами полимера, образуя сшивки между макромолекулами. Металлохелаты динитрозорезорцин с катионами Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} имеют очень яркие окраски.

На основании определения содержания металла и азота в структуре хлопчатобумажной ткани установлен состав металлохелатов в структуре хлопчатобумажной ткани, который составил для Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} с динитрозорезорцином равным 3:1, то есть один атом металла на три молекулы динитрозорезорцина. Металлохелаты динитрозорезорцина с Cu^{2+} имеет состав 2:1, то есть один атом металла на две молекулы динитрозорезорцина. Как отмечено выше, оптимальное соотношение ингредиентов, способствующее получению максимального количества металлокомплексов в структуре хлопкового волокна, является: для композиции состава сульфат железа, нитрит натрия, резорцин 1:1:1; для композиции хлорид никеля, нитрит натрия резорцин 1:1:2; для композиции состава хлорид кобальта, нитрит натрия, резорцин 1:1:2; для композиции сульфат меди, нитрит натрия, резорцин 1:5:7,5.

В ИК спектрах, крашенных хлопчатобумажных текстильных материалов, имеется смещение полосы поглощения 1360 см^{-1} , относящейся к аминогруппе, до 1600 см^{-1} свидетельствующее об образовании координационной связи Me-N и наблюдается

появление пика в области $550-560\text{ см}^{-1}$, Me-N (рис.1).
ответственного за валентные колебания связи

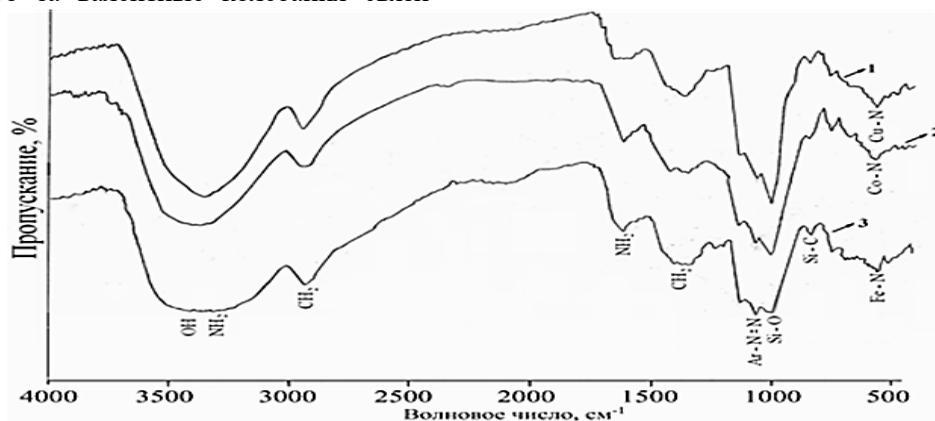
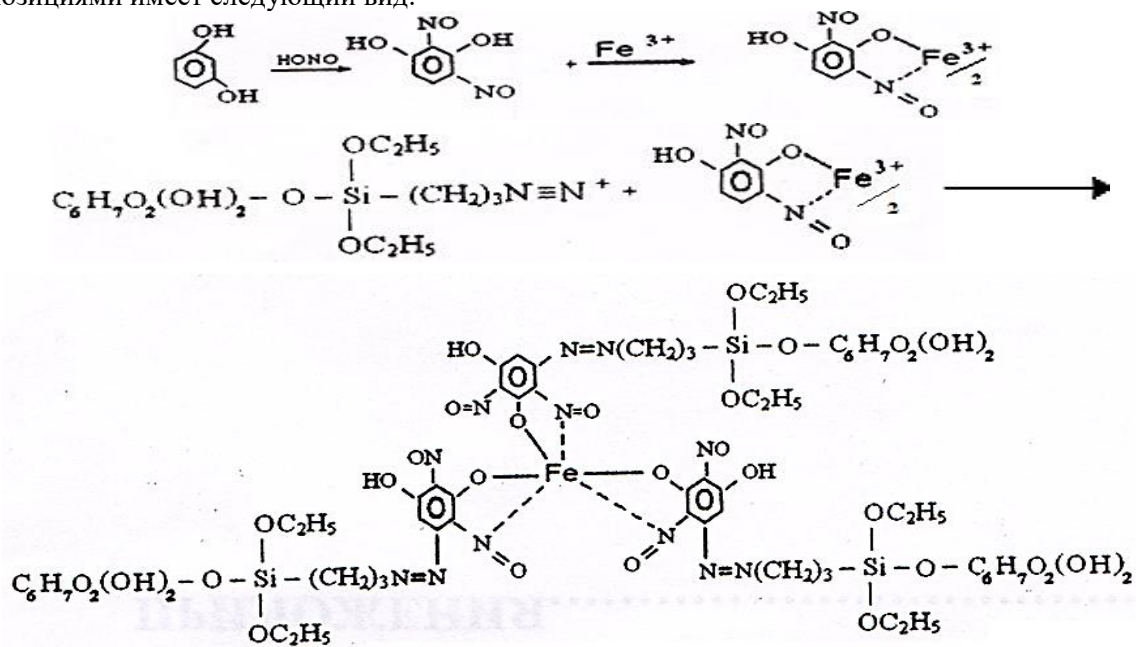


Рис.1. ИК-спектры хлопчатобумажной ткани, содержащие металлокомплексы Cu^{2+} (1), Co^{2+} (2), Fe^{3+} (3)

При обработке модифицированных хлопковых волокон раствором содержащими производные фенола, нитрит натрия и соли поливалентных металлов на волокне, образуются прочные красящие металлокомплексы, которые далее связываются с волокном через диазониевую группу прочными координационными связями. В свою очередь, азогруппа образовавшаяся на волокне, благодаря присутствию в о - положении гидроксильной группы, также образует с катионом металлов металлокомплексы, которые способствуют увеличению адгезии между элементами структуры хлопкового волокна.

Полученные данные позволяют сделать вывод о происходящей координации через атомы азота в составе диазосоединения. Наличие ароматической азогруппы в комплексах хлопковых волокон подтверждаются полосами поглощения при 1550 см^{-1} и $1046-1060\text{ см}^{-1}$. Из полученных данных следует, что под действием азотистой кислоты аминогруппы волокна переходит в азогруппу, которые при взаимодействии с катионами металлов образуют комплексные соединения. Предполагаемый механизм образования металлокомплексов хлопковой ткани с красящими композициями имеет следующий вид:



Образовавшийся металлохелат взаимодействует с хлопковой целлюлозой с образованием координационной связи. Благодаря образованию окрашенных металлохелатов прочно связанных с функциональными группами волокна, полученные окраски характеризуются высокой устойчивости к различным физико-

механическим воздействиям и вполне могут явиться заменителями синтетических красителей.

На основании проведенных исследований можно заключить, что для получения наиболее насыщенных окрасок красильная ванна должна иметь следующий состав: NiCl_2 -0,5 г/л; резорцин-0,75 г/л; NaNO_2 -

0,5 г/л. Состав композиции: NiCl_2 -29%, NaNO_2 - 29%, резорцин -42%.

Таким образом, окрашивание аминированной хлопчатобумажной ткани при обработке водным раствором, содержащим соль поливалентного металла, ароматического оксисоединения, нитрит натрия и кислоту, резорцин переходит в динитрозорезорцин, который легко образует окрашенные внутрикомплексные хелаты с катионами поливалентных металлов.

На основе результатов исследований разработаны составы и исследованы свойства композиционных материалов на основе солей поливалентных металлов и органоинеральных ингредиентов из местного сырья.

Разработанные составы и свойства для крашения хлопчатобумажных текстильных материалов красящих композиций приведены в таблице 1 и 2 соответственно. Акт о разработке прилагается.

Таблица 1

Компоненты композиций	Составы красящих композиций			
	Составы композиций, %			
	1	2	3	4
Железо сернокислое	30	-	-	
Никель хлористый	-	-	-	25
Кобальт хлористый	-	21	-	-
Медь сернокислая			6	
Нитрит натрия	30	21	32	25
Ацетат натрия	10	16	14	10
Резорцин	30	42	48	40
Цветовой тон хлопчатобумажной ткани	Зеленый	Красно-коричневый	Серый	Коричневый

Таблица 2

Тип композиций	Свойства красящих композиций		
	Растворимость в воде	Плотность г/см	Цветовой тон
На основе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Растворяется в холодной воде	2,05	Светло желто-бурый
На основе NiCl_2	Растворяется в холодной воде	1,97	Светло-зелёный
На основе CoCl_2	Растворяется в холодной воде	1,83	Светло-розовый
На основе CuSO_4	Растворяется в холодной воде	1,59	Светло изумрудно зелёный

Заключение. Таким образом, был исследован процесс образования окрашенных металлокомплексов в структуре хлопкового волокна путем изучения процесса модификации хлопчатобумажной ткани олигомерами фиброина и влиянием водородного показателя pH и температуры на образования металлокомплексов в структуре хлопчатобумажного волокна, результаты которых позволил определить соотношение компонентов, красящих композиции. На основе исследований установлено, что оптимальные степени крашения хлопчатобумажных и вискозных материалов наблюдаются при водородном показателе красящего раствора в ванне $\text{pH} = 3,4-3,6$. При такой кислотности совместное нахождение

всех компонентов красящие композиции способствует образованию комплексов поливалентных металлов в красильной ванне. Было определено оптимальное соотношение ингредиентов, и разработан состав красящих композиций, способствующие получению максимального количества металлокомплексов в структуре хлопкового волокна, которые приведены ниже:

для композиции состава сульфат железа, нитрит натрия, резорцин 1:1:1;

для композиции хлорид никеля, нитрит натрия, резорцин 1:1:2;

для композиции состава хлорид кобальта, нитрит натрия, резорцин 1:1:2;

для композиции сульфат меди, нитрит натрия, резорцин 1:5:7,5.

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокompозитов

- М.Н. Негматова, К.С. Негматова.** Исследование механизма образования металлокомплексов на основе поливалентных металлов для крашения хлопчатобумажных тканей.....3
- Д.К. Абдуллаева, А.Ш. Гиясов, Р.Ш. Абдуматжитов, Э.А.Эгамбердиев.** Избирательная экстракция йодидного комплекса серебра (I) и фотометрическое определение его с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом. (ПАН).....6
- С.С. Негматов, К.С. Негматова, М.Э. Икрамова, Ш.Н. Жалилов, С.И. Назаров, Э.Д. Ниёзов, Г.К. Ширинов, Н.И. Назаров, Б.Б. Бахромов, Н.Ф. Расулова.** Исследование модификации мочевиноформальдегидной смолы с реакционно-способными соединениями..... 9
- M.R. Yuldasheva, D.B. Rimbayev, G.U. Begimova.** Analitik reagent, bo'yoq, antiseptik xususiyatlariga ega aromatik diazo birikmalar sintezi.....12
- Н.Ж. Бурханова, И.Н. Нургалиев, С.Ш. Рашидова.** Изучение взаимодействия при получении нанокompозита хитозан/гидроксипатит.....16
- T.Z. Xaydarov, A.A. Rahmankulov, M.U. Karimov, A.T. Djalilov.** Углерод наномодификаторлари билан модификацияланган полипропилен асосидаги композитларнинг юкори ва паст хароратлар таъсирига баркарорлигини дериватографик тахлили..... 19
- Х.Б. Рахматов, О.Х. Абдуллаев, А.Ю. Дустов, Д.Х. Рахматов.** Исследование влияния различных факторов на процесс синтеза высокомолекулярных углеводов из синтез-газа..... 22
- Х.Х. Тураев, А.И. Холбоева, Ф.Н. Нуркулов, Д.Т. Якубова, Ф.С. Нарманова.** Таркибида азот, олтингугурт бўлган органик олигомерлар синтез қилиш технологиясини ишлаб чиқиш.....25
- Х.Б. Рахматов, О.Х. Абдуллаев, А.Ю. Дустов, Д.Х. Рахматов.** Исследование кинетики реакции высокомолекулярных углеводов с синтез-газом.....29
- M.M. Jurayev, S.Y. Xushvaqtoev, N.M. Qutlimuratov.** Polivinilxlorid plastikat asosida olingan yangi ionitning fizik-kimyoviy xossalari.....32
- А.Ю. Дустов, О.Х. Абдуллаев, М.А. Абдурахимов.** Некоторые предпосылки подбора катализаторов синтеза пиррола и его гомологов в паровой фазе.....34
- С.М. Туробжонов, Б. Кеделбаев, Г. Рахмонбердиев, Р. Чориев, Б. Мухитдинов, Х. Кадилов.** Исследования свойств гетерогенных катализаторов синтеза ацетонитрила..... 37
- Н.Ш. Зулярова, О.С. Бобокулова, М.Э. Кенжаев, Р.Р. Тожиев, И.И. Усманов.** Кинетика разложения минерализованной массы азотной кислотой.....40
- С.Р. Отаджонов, А.Б. Абдикамалова, Ш.З. Саидова, Н.Т. Каттаев, Х.И. Акбаров, В.Г. Колядин.** Изотермическая сорбция растворителей различной природы производными поливинилимидазола..... 44
- Ж. Саидов.** N-морфолин-3-хлоризопрпилакрилат билан стирол ва метилакрилат асосидаги сополимер присадкаларнинг дизел ёқилгисига таъсири.....47
- С.А. Бердиев.** Эпихлоргидрин ва спиртлар асосидаги кислород сақлаган октан сонини оширувчи қўшимчаларни олиш ва физик –кимёвий хоссаларни тадқиқ этиш.....50
- С.У. Соатов, А.Т. Джалилов, Э.С. Соттикулов, М.Г. Ишмухамедова.** Таркибида кушбоғ тутган пластификатор синтези ва унинг физик-кимёвий тахлиллари..... 54

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

- К.С. Негматова, Ш. Аликобулов, М.А. Ахмаджонов, С.С. Негматов, Ё.С. Ражабов.** Исследование износостойкости и физико-механических свойств физически модифицированных ультразвуком разработанных композиционных полимерных материалов и разработка способа повышения долговечности покрытий из них, работающих в условиях контактного взаимодействия с абразивно-влажной бетонной среде..... 57
- S.T. Parmonov, F.Y. Hakimov.** Yeyilishga bardoshli volfram karbid-kobalt asosli qattiq qotishmalarning struktura va xossalari nanozarrachalarining ta'siri.....61
- Т.Ж. Қодиров, Ф.Ф. Фармонов, А.Ю. Тошев, Ш.Ш. Шойимов.** Лазер нурлантириш орқали ишлов берилган Wet-blue чарм ярим махсулотнинг физик-механик хоссаларининг тадқиқоти.....64
- А.Х. Аликулов, Ф.Р. Норхужаев, Ф.А. Менгалиев.** Мис асосли материаллардан олинган электродларни контактли пайвандлаш жараёни учун тадқиқ қилиш.....68
- Ш.А. Азимова, Т.У. Конгратаева, К.З. Султанов.** Графит ва унинг модификацияларини сурков мойларига тўлдирувчи ва куюклаштирувчи сифатида ўрганиш..... 70
- T.Z. Daminov, S.Sh. Xabibullayev.** Gazni kompleks tayyorlashda quritish texnologiyasi..... 73
- Г.Х. Юсупова.** Алюмоникелмолибденли катализатор ташувчисини яратишда фосфат кислотаси билан модификацияланган ташувчиларни ўрганиш..... 78
- Н.Х. Талипов, С.С.Негматов, М.М. Улугова, З.Т. Мунаввархонов.** Свойства цементнополимерных смесей гидроизоляционного назначения..... 81
- Д.М. Тиллаева, М.С. Шарипов, Н.Ш. Паноев.** Реологические модификаторы как регуляторы тиксотропности клеевых композиций на основе окисленного крахмала для гофрированных картонов..... 89
- С.С. Негматов, М.Ш. Тухлиев, Ш. Абдуганиев, А.Я. Раззаков, Б.И. Хотамкулов, Н.С. Абед, О.Х. Эшкobilov.** Исследование теплофизических свойств композиционных термореактивных полимерных материалов.....93
- С.Е. Калбаев, М.К. Рахимбердиева, С.Р. Отаджонов, Н.Т. Каттаев, Х.И. Акбаров.** Получение наноструктурированного *IN SITU* композита на основе полипиррола..... 95
- Г.Ш. Каримова, Н.Х. Бозорова, Э.Р. Тураев.** Полибутилентрефталат ПБТ+АП таркибли композит материалнинг