

УДК 677.027.4:677.21:536.4

**ТЕРМОАКТИВИРУЕМОЕ "ЗОНДОВОЕ" КРАШЕНИЕ  
ТКАНЕЙ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН**

Н.А.ЯКУНИН

(Институт химии растворов РАН, г. Иваново)

E-mail: nay@isc-ras.ru

*Разработана специальная методика проведения экспериментов для изучения возможности инициирования процессов массопереноса красителей в целлюлозных волокнах только за счет термической энергии. Исследовано термоактивируемое крашение хлопчатобумажной и вискозной тканей в области температур 110...170°C.*

*The special technique of carrying out of experiments is developed for the study of possibility of the initiation of mass transfer processes of dyes in cellulose fibers only at the expense of thermal energy. Thermoactivated dyeing of cotton and viscose fabrics in the temperature scope 110 ... 170 °C is studied herein.*

**Ключевые слова:** целлюлоза, прямой краситель, диффузия, термическая активация, релаксационный переход.

Как показали результаты работ [1], [2], использование модели диффузии, основанной на принципе свободного объема, перспективно также и для описания закономерностей крашения гидрофильных целлюлозных волокон. Ключевое значение в ней имеет температура стеклования, выше которой происходит диффузия молекул красителя в полимер, благодаря тепловым колебаниям фрагментов его макроцепи. Однако для более широкого применения данного подхода по отношению к целлюлозе необходимо более детальное выяснение молекулярной природы ряда обнаруженных в ней релаксационных переходов, среди которых наиболее дискуссионный характер имеет трактовка перехода в температурном диапазоне 120...130°C.

Целью проведенного исследования являлось определение температуры, при которой аморфные области целлюлозных волокон становятся диффузионно-проницаемыми по отношению к красителям, и оценка влияния на нее сорбированной влаги. Применение красителей в качестве зондов молекулярной подвижности в целлюлозе удобно тем, что за изменением их содержания в полимерной матрице достаточно легко можно следить с помощью относительно простых оптических методов.

Была разработана специальная методика крашения тканых целлюлозных материалов, в которой активация диффузионного массопереноса в системе волокнообразующий полимер – краситель осуществлялась только за счет подвода термической

энергии. Для обеспечения контакта красителя с целлюлозной полимерной матрицей на молекулярном уровне образцы хлопчатобумажной ткани (размер 16×24 см) предварительно пропитывали в течение 5 с водным красильным раствором, а затем, после отжима, высушивали в эксикаторах над пятиокисью фосфора до сухого состояния. Перед проведением термообработки каждый из подготовленных образцов разрезали на более мелкие части (размер 5×7 см), которые при выбранной температуре подвергали различной по продолжительности обработке горячим воздухом в термощкафу с системой внутреннего обдува. Такая процедура обеспечивала одинаковое начальное содержание и распределение красителя в сравниваемых образцах каждой из серий.

Другая важная методическая проблема заключалась в необходимости выделения из общего содержания красителя в окрашенных образцах именно той его части, которая в ходе обработок проникала непосредственно в волокна. Для ее решения было изучено изменение оптической плотности промывного раствора D в ходе промывки окрашенной хлопчатобумажной ткани миткаль холодной водой (рис. 1).

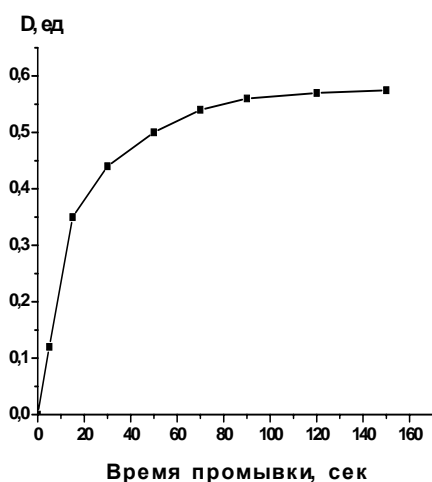


Рис. 1

На кинетической десорбционной кривой можно выделить три стадии, которые, согласно представлениям современной теории промывки текстильных материалов

[3], [4], соответствуют последовательному удалению красителя из определенных областей тканого материала. На первой стадии (продолжительностью ~ 10...15 с) определяющим является процесс перехода в раствор красителя, находящегося на поверхности нитей и в крупных межнитевых промежутках. Он проходит с постоянной скоростью. На второй стадии, протекающей с меньшей и переменной скоростью и заканчивающейся через 90...100 с, основным становится удаление красителей из межволоконных капилляров. Заключительный период промывки (>100 с) является наиболее медленным и характеризует диффузионное удаление красителя из волокон. Исходя из полученных результатов, окрашенные образцы каждой серии одновременно подвергали фиксированной по времени (120 с) промывке (модуль ванны 1:1000) при интенсивном перемешивании, что позволяло гарантированно удалять поверхностно нанесенный краситель.

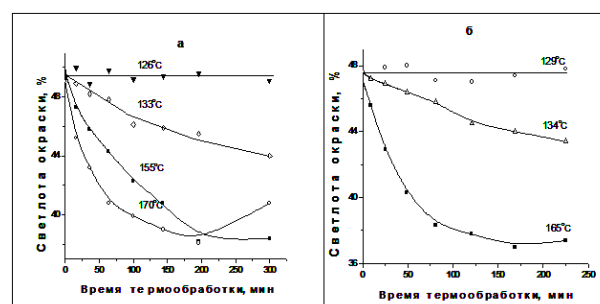


Рис. 2

С использованием данной методики исследовано изменение светлоты окраски образцов хлопчатобумажной (рис. 2-а) и вискозной (рис. 2-б) тканей с нанесенным при пропитке красителем (прямой ярко-голубой светопрочный) в ходе обработки горячим воздухом в температурном диапазоне 110...170°C.

Наличие начальной окраски у всех образцов еще до проведения термообработки обусловлено проникновением красителя в волокна уже на предварительных стадиях пропитки и высушивания. Повышение интенсивности окраски образцов хлопчатобумажной ткани, обратно пропорциональное наблюдаемому снижению их светлоты,

происходит при температурах выше 126°C. Для ткани из вискозных волокон температура начала проникновения красителя в аморфные области составила 129°C. По мере увеличения температуры обработки скорость проникновения прямого красителя в целлюлозные волокна возрастает.

Полученные результаты свидетельствуют о взаимосвязи проявляемого в температурном интервале 115...130°C релаксационного перехода с развитием в аморфных областях целлюлозы взаимосогласованной ("кооперативной") подвижности кинетических элементов, поскольку только при ее наличии возможно образование свободного объема, необходимого для диффузии крупных органических молекул. Важно отметить, что типичная для гибкоцепных полимеров сегментальная подвижность в жесткоцепной целлюлозе проявляться не может [5]. Молекулярное движение в основной цепи целлюлозы связано с поворотной изомерией глюкопиранозных циклов, которая реализуется за счет изменения их взаимного пространственного расположения посредством очень ограниченных поворотов вокруг гликозидных связей [6]. Активационный объем, необходимый для реализации локальной подвижности этих кинетических элементов целлюлозы, составляющий  $\sim 0,2 \text{ нм}^3$  [7], очень близок к объему ( $0,4...0,9 \text{ нм}^3$ ) статистических сегментов в гибкоцепных полимерах. Поэтому неудивительно, что в результате развития взаимосогласованной конформационной подвижности глюкопиранозных звеньев при 115...130°C аморфные области целлюлозы становятся диффузионно-проницаемыми для больших по размеру молекул прямых красителей.

Температуру начала их проникновения в аморфные области можно существенно снизить за счет увлажнения волокон. Процесс сорбции паров воды целлюлозой носит не поверхностный, а объемный характер. Основным механизмом его является растворение молекул воды в аморфных участках с образованием однофазного раствора, что подтверждено методом рентгеноструктурного анализа [8]. При этом вода, разрушая систему водородных связей в

целлюлозе, может смещать температуру релаксационного перехода при 115...130°C в область более низких температур.

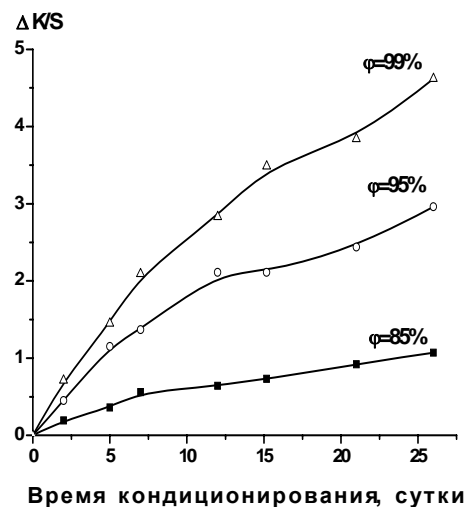


Рис. 3

На рис. 3 представлены данные, характеризующие прирост интенсивности окрасок ( $\Delta K/S$ ) образцов хлопчатобумажной ткани с нанесенным при пропитке красителем прямым алым в ходе кондиционирования при 20°C в воздухе с разной относительной влажностью. Подготовку и промывку образцов проводили аналогично вышеизложенной методике. Возрастание интенсивности окрасок начинается с относительной влажности воздуха  $\phi=85\%$ . В этих условиях влагосодержания хлопковых волокон (11,5%) достаточно для снижения температуры проявления в аморфных областях целлюлозы согласованной конформационной подвижности от 125...130°C до 20°C. Рост уровня подвижности кинетических элементов в увлажненных аморфных областях по мере дальнейшего увеличения относительной влажности воздуха приводит к повышению показателя  $\Delta K/S$ .

## ВЫВОДЫ

С помощью специально разработанной методики крашения тканей из целлюлозных волокон показано, что механизм диффузии в них красителей в сухом и увлаж-

ненном состоянии принципиально имеет тот же характер, что и для термопластичных полимеров, и обусловлен тепловым движением фрагментов макроцепи. Диффузионная проницаемость сухой целлюлозы по отношению к красителям проявляется в температурном интервале 125...130°C, когда в ее аморфных областях развивается взаимосогласованная конформационная подвижность глюкопиранозных звеньев.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Якунин Н.А., Мерлян П.С., Морыганов А.П. // Текстильная химия. – 1998, № 3. С. 34...39.
2. Баранов А.В. // Химические волокна. – 2006, № 6. С. 22...25.
3. Смирнов В.И. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1987, № 2. С. 68...72.

4. Сажин Б.С. Сушка и промывка текстильных материалов: теория, расчет процессов. – М.: Легпромбытиздат, 1990.

5. Калашиник А.Т., Папков С.П. // Высокомолекулярные соединения. – 1985. Т. 27А, № 12. С. 2503...2506.

6. Жбанков Р.Г., Козлов П.В. Физика целлюлозы и ее производных. – Минск: Наука и техника, 1983.

7. Гумеров Ф.М., Силаев В.А., Сотин В.Ф., Марченко Г.Н. // Высокомолекулярные соединения. – 1991. Т. 33А, № 3. С. 627...631.

8. Якунин Н.А., Завадский А.Е. // Высокомолекулярные соединения. – 2004. Т.46А, №6. С.1023...1029.

Рекомендована научно-техническим семинаром ИХР РАН. Поступила 26.09.10.