

УДК 677.84:541

**О МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
КАТИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
С ПОЛИЭФИРНЫМ ВОЛОКНОМ***

**ON THE MECHANISM OF INTERACTION
OF CATIONIC SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES
WITH A POLYESTER FIBER**

*А.П. МИХАЙЛОВСКАЯ, М.В. ГОРЮНОВА, В.А. ИВАНОВ, А.М. КИСЕЛЕВ
A.P. MIHAJLOVSKY, M.V. GORJUNOVA, V.A. IVANOV, A.M. KISELYOV*

(Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна)
(Saint-Petersburg State University of Technology and Design)
E-mail: mykhanya@yandex.ru

Предложен механизм интенсифицирующего действия катионных ПАВ (хлорида бензилтриэтиламмония и бромида триметилцетиламмония) при крашении полиэфирных волокон дисперсными красителями. Получены данные о колористических и прочностных показателях полученных окрасок.

The mechanism of intensifying action of cationic SAS (benzyltriethylammonium chloride and trimethylcetylammmonium bromide) when dyeing polyester fibers by dispersed dyes is offered herein. The colour and strength indices data of the received dyeing has been obtained.

Ключевые слова: полиэфирное волокно, механизм взаимодействия катионных ПАВ, дисперсные красители, π -комплексы КПАВ, интенсифицирующий эффект, прочность окрасок полиэфирной ткани.

Keywords: a polyester fiber, the mechanism of cationic SAS interaction, dispersed dyes, π – complexes of KSAS, an intensifying effect, strength of polyester fabric dyeing.

Способ крашения гидрофобных синтетических волокон дисперсными красителями с использованием интенсифицирующих агентов имеет ряд преимуществ: простота технологического процесса и аппа-

ратурного оформления, получение глубокого тона окрасок при температурах крашения не выше 100 °С, возможность крашения любых смесей волокон из одной ванны.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК №2.740.11.0271).

В настоящее время большое количество органических соединений ароматического и алифатического рядов рекомендовано в качестве интенсификаторов крашения: производные бензола, нафталина, дифенила, фенолы, нафтолы, кислоты, спирты, кетоны, эфиры, гликоли, диметилсульфоксид, диметилформамид, нитрилы, гетероциклические соединения [1], [2]. Все эти соединения токсичны и имеют неприятный запах. В связи с этим большое внимание уделяется поиску низкотоксичных и экологически безопасных интенсификаторов процессов колорирования синтетических волокнистых материалов [3], [4].

Настоящая работа посвящена исследованию механизма взаимодействия катионных ПАВ на основе четвертичных аммониевых солей с полиэфирным волокном и возможности их использования в качестве интенсификаторов дисперсного крашения.

При проведении эксперимента синтетическое волокно на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ), предварительно очищенное от замасливателя, обрабатывали водными растворами хлорида бензилтриэтиламмония (ХБТЭА) и бромида триметилцетиламмония (БТМЦА) концентрацией 5 г/л при 98...100°C в течение 40 мин (модуль ванны 30). Авторские права на со-

став для крашения текстильных материалов из полиэфирных волокон с применением в качестве интенсификатора четвертичной аммониевой соли защищены.

Элементный анализ обработанных образцов проводили на рентгеновском аппарате для спектрального анализа СПЕКТРОСКАН МАКС-GV. Значения интенсивностей импульсов флуоресцентного излучения испытуемых образцов использовали для расчета содержания брома и хлора в составе ПЭТФ волокна (в настоящей статье эти количественные определения не представлены). На рис. 1 (характеристическая линия флуоресцентного излучения волокон, обработанных при 100°C водным раствором ХБТЭА (1) и композицией ХБТЭА с дисперсным красителем (2)) и рис. 2 (характеристическая линия флуоресцентного излучения волокон, обработанных при 100°C водным раствором БТМЦА (1) и композицией БТМЦА с дисперсным красителем (2)) представлены спектры характеристических линий, по интенсивности которых можно судить о содержании брома и хлора в волокнах, обработанных водными растворами КПАВ и окрашенных дисперсными красителями в присутствии КПАВ.

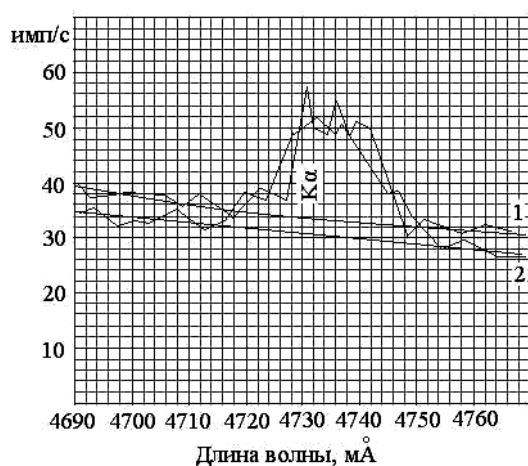


Рис. 1

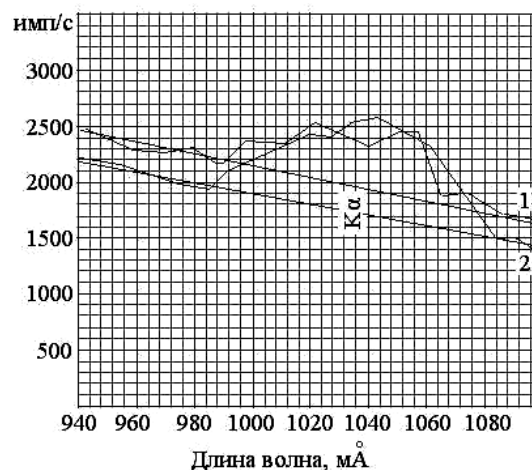


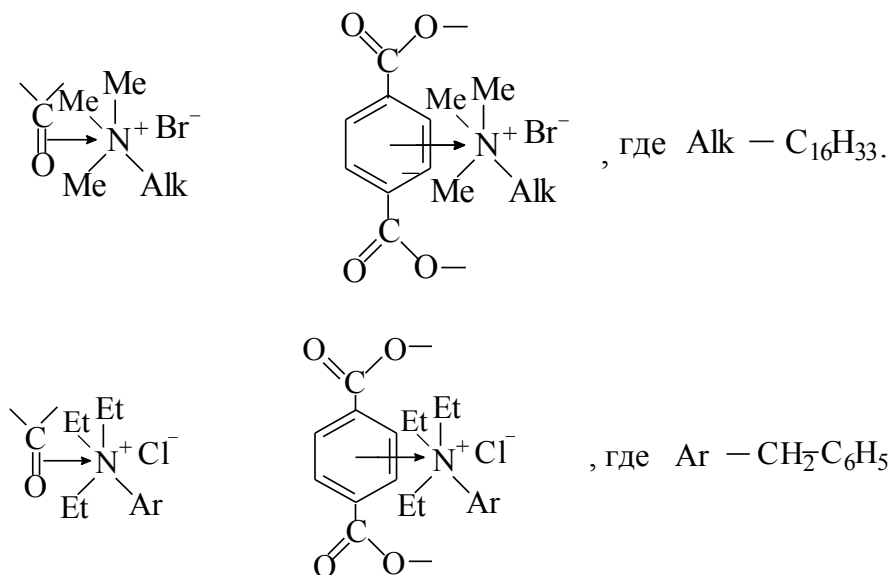
Рис. 2

Анализ спектров дает основания утверждать, что ХБТЭА и БТМЦА присутствуют на ПЭТФ волокне в виде аммониевых солей.

Закрепление молекул КПАВ на внешнем слое полиэфирного волокна может осуществляться за счет образования π -комплексов как с ароматическим кольцом, так и с карбонильной группой элементар-

ного звена ПЭТФ. В этих структурах электрофил A^+ (в нашем случае положительно заряженный атом азота) не образует ковалентной связи с каким-либо атомом углерода ароматического кольца или кислорода $>C=O$ - группы, но он подвержен к элект-

тронному вовлечению в такой процесс образования [5]. Идет колебательное притягивание электронов, энергии для более полного протекания связывания молекул через σ -комплекс недостаточно:



Данные π -комплексы с резонансным переносом заряда еще более укрепляются при внедрении электрофила A^+ в имеющиеся лакуны соседних полимерных молекул ПЭТФ (образуются сэндвичевские структуры).

С целью оценки влияния четвертичных аммониевых солей на структуру ПЭТФ волокна были проведены исследования его термоокислительной деструкции методом дифференциально-термического анализа (ДТА) (рис. 3 – термоокислительная деструкция полиэфирных волокон: 1 – необработанный образец; 2 – образец, обработанный водным раствором БТМЦА; 3 – образец, обработанный водным раствором ХБТЭА).

Испытания проводили на дериватографе системы "Paulik, Paulik Erdey" в атмосфере кислорода воздуха (масса навески – 0,1 г; скорость нагрева – $2,5^\circ C/мин$). Анализ полученных дериватограмм показывает, что исходный образец на первой стадии нагрева выделяет деструктурированную воду в количестве 0,5 %. Обработка полиэфирного волокна в водном растворе КПАВ приводит к усилению его гидро-

фильных свойств (при $85^\circ C$ потеря массы полимера составляет 2,5...3,0 %).

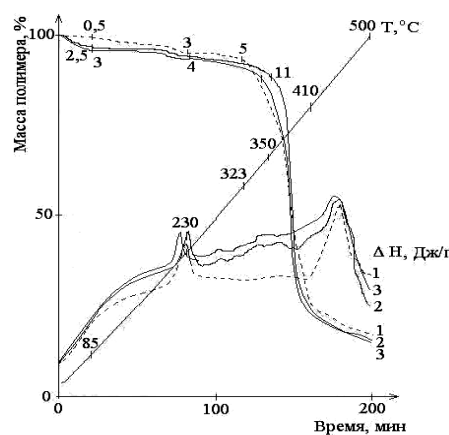
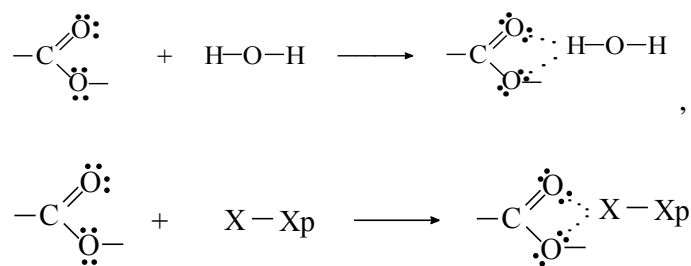


Рис. 3

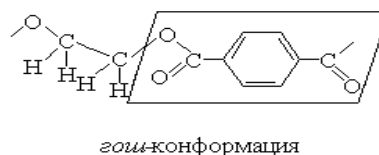
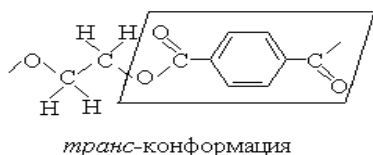
По всей видимости, в результате образования π -комплексов КПАВ с элементарным звеном полиэфирного волокна разрушается надмолекулярная структура волоконобразующего полимера и создаются условия для сорбции молекул воды и других молекул с полярной структурой (например, красителя) через образование диполь-дипольных, ван-дер-ваальсовых и дисперсионных связей:



где Xp – хромофорная система красителя; X – функциональная группа красителя, способная образовывать водородные связи, например –NH₂.

Температура начала разложения необработанного волокна составляет 323 °С при потере массы в количестве 5 %. Температура и потеря массы начала разложения полимера после обработки в растворе

КПАВ смещаются в область более высоких значений (~350 °С и 11 % соответственно) по сравнению с необработанным ПЭТФ волокном. Из этого следует, что взаимодействие КПАВ с ПЭТФ происходит в аморфной структуре полимера, имеющей смешение *транс*- и *гош*-конформаций элементарных звеньев [6]:



Интенсифицирующий эффект рекомендуемых КПАВ на основе четвертичных аммониевых солей при крашении полиэфирной ткани подтверждается данными, приведенными в табл. 1. Для сравнения в качестве интенсификатора также использовали салициловую кислоту (концентрация 5 г/л). Известно, что салициловая кислота является хорошим ускорителем процессов колорирования текстильных материалов на основе синтетических гетеро-

цепных волокон дисперсными красителями [6]. У образцов, окрашенных дисперсными красителями разного химического строения, оценивали интенсивность окраски по величине функции ГKM (Гуревича-Кубелки-Мунка) с использованием спектрофотометра "Color I5" фирмы "Gretag Macbeth" и рассчитывали по значениям коэффициентов отражения (за эталон принимали неокрашенный исходный образец).

Таблица 1

Состав обрабатывающей ванны	R, %	K/S, %	Прочность окраски, балл	
			к стирке	к трению
Дисперсный краситель антрахинонового ряда (620 нм)				
– салициловая кислота	12,16	5,12	5/5/5	5
– ХБТЭА	10,69	4,39	5/5/5	5
– БТМЦА	11,92	5,00	5/5/5	5
Дисперсный азокраситель (510 нм)				
– салициловая кислота	6,48	2,32	4/5/4	4
– ХБТЭА	5,89	2,03	4/5/4	4
– БТМЦА	7,07	2,61	4/5/4	4
Дисперсный краситель на основе бензимидазола и нафталина (450 нм)				
– салициловая кислота	6,04	2,10	5/5/5	5
– ХБТЭА	4,59	1,40	5/5/5	5
– БТМЦА	5,38	1,78	5/5/5	5

Образцы полиэфирной ткани, окрашенной дисперсными красителями с использованием в качестве интенсификаторов КПАВ, не уступают по интенсивности и прочности окраски образцам, окрашенным в присутствии салициловой кислоты. Согласно ГН 2.2.5.686–98 салициловая кислота относится ко 2-му классу по токсикологической опасности ($ПДК_{p,3} = 0,1 \text{ мг/м}^3$). Хлорид бензилтриэтиламмония и бромид триметилцетиламмония являются низкотоксичными соединениями и не представляют опасности с точки зрения загрязнения окружающей среды [7].

ВЫВОДЫ

1. Предложен механизм интенсифицирующего действия КПАВ (хлорида бензилтриэтиламмония и бромида триметилцетиламмония) при крашении полиэфирного волокна дисперсными красителями. Показано, что за счет образования π -комплексов КПАВ с ароматическими ядрами и карбонильными группами ПЭТФ

создаются условия для сорбции молекул красителя и воды.

2. Высокий интенсифицирующий эффект КПАВ подтвержден полученными данными об интенсивности и прочности окрасок полиэфирной ткани дисперсными красителями разной химической природы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Заявка на изобретение 2006016711 JP 2006.
2. Патент 4072465 US. 07.02.1978
3. Патент 66047 А Украина. – Оpubл. 15.04.2004. Бюл. № 4.
4. Патент 6004357 US. 21.12.1999.
5. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии: в 2-х томах. – М.: Мир, 1968.
6. Забашта В.Н. Основы интенсификации крашения полиэфирных волокон. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1981.
7. Михайловская А.П., Лозинская Е.Ю., Спицкий С.В., Киселев А.М. // Вестник СПГУТД. – 2009, № 2 (18). С 33...36.

Рекомендована кафедрой химической технологии и дизайна текстиля. Поступила 19.11.10.