

МЕХАНИЗМ ИНТЕНСИФИЦИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ В ПРОЦЕССЕ КРАШЕНИЯ ШЕРСТИ КИСЛОТНЫМИ И АКТИВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

О.В. ПЕТРОВА, Л.Э. ЕРМАКОВА, А.А. БУРИНСКАЯ, С.Ф. ГРЕБЕННИКОВ

(Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна)

Традиционное крашение шерстяных текстильных материалов из кипящих красильных ванн, как правило, сопровождается деструкцией волокна, свойлачиванием и пожелтением субстрата. В результате в процессе крашения ухудшаются его физико-химические свойства, изменяется поведение при механической переработке волокна в пряжу и ткань.

Степень деструкции волокна при крашении может быть уменьшена, например, снижением температуры крашения. Однако при этом процесс должен проводиться в присутствии специальных препаратов – интенсификаторов, увеличивающих скорость крашения и интенсивность окраски волокна.

Теоретические предпосылки для поиска веществ, интенсифицирующих процесс крашения шерстяных материалов при пониженной температуре, заключаются в том, что эти вещества должны либо увеличивать доступность волокна, либо активизировать краситель, а лучше – действовать в указанных направлениях одновременно. С этой целью могут быть использованы окислительно-восстановительные системы.

Ранее [1...3] было установлено, что низкотемпературное крашение шерсти ки-

слотными и активными красителями с использованием в качестве интенсификаторов редокс-систем в концентрации (0,0075...0,0600) моль/л способствует получению прочных и более интенсивных окрасок. Об этом свидетельствовали коэффициенты отражения окрашенных образцов, снятые при соответствующих световых фильтрах, остаточные ванны отработанных красильных растворов, а также микросрезы окрашенного субстрата.

Показано, что в присутствии редокс-систем скорость сорбции кислотных и активных красителей шерстяным волокном увеличивается в среднем в 1,2...1,9 раза; энергии активации снижаются в среднем в 1,1...1,4 раза соответственно; диффузия кислотных и активных красителей в глубь полимера ускоряется в 1,3...1,7 раза по сравнению с традиционным высокотемпературным крашением.

Повышение накрашиваемости и скорости истощения красильных ванн, а также ускорение диффузии кислотных и активных красителей в шерстяное волокно позволили предположить, что при использовании окислительно-восстановительных систем происходит изменение поверхности шерсти и активности молекул красителя.

В данной работе изучено влияние окислительно-восстановительных (редокс)-систем на поверхность шерстяного волокна и на активность красителей. Крашение шерстяного субстрата (ровницы) проводили кислотными (кислотным бордо, кислотным зеленым антрахиноновым H2C) и активными (ярко-красным 5CX, алым 4ЖТ) красителями при 80°C в присутствии редокс-систем и по традиционной технологии при температуре кипения красильных растворов.

В качестве редокс-систем использовали: пероксид водорода–глюкоза, пероксид водорода–этиленгликоль, пероксид водорода–пропантриол 1,2,3, пероксид водорода–полиоксиметилен, пероксид водорода–гексаметиленetetрамин.

Влияние редокс-систем на поверхностные свойства шерстяного волокна изучали сорбционными методами (сорбцией паров бензола и воды) [4], [5] и путем измерения электрокинетического потенциала (ζ -потенциала) методом потенциала течения.

Т а б л и ц а 1

Способ обработки	Активный алый 4ЖТ		Кислотный бордо	
	сорбция паров воды, а, ммоль/г	сорбция паров бензола, а, см ³ /г	сорбция паров бензола, а, см ³ /г	сорбция паров воды, а, ммоль/г
Без интенсификаторов при 100°C	14,67	0,0147	0,0103	15,11
Пероксид водорода–глюкоза	11,67	0,0018	0,0010	11,11
Пероксид водорода–этиленгликоль	11,96	0,0021	0,0014	11,53
Пероксид водорода–пропантриол 1,2,3	12,78	0,0042	0,0019	12,22
Пероксид водорода–полиоксиметилен	12,78	0,0051	0,0086	12,78
Пероксид водорода–гексаметилентетрамин	13,89	0,0126	0,0097	13,33
Неокрашенный	15,55	0,0163	–	–

В табл. 1 представлены результаты измерения величин сорбции паров бензола и воды шерстяным волокном ($P/P_0=0,98$, $t=25^\circ\text{C}$), окрашенным красителями кислотным бордо и активным алым 4ЖТ при 80°C с использованием редокс-систем и при температуре кипения красильных растворов.

Из анализа представленных данных видно, что сорбция паров бензола шерстяным волокном, окрашенным при 80°C в присутствии интенсификаторов, ниже, чем у образцов, окрашенных при 100°C. Это свидетельствует об уменьшении свободного объема в шерстяном волокне, окрашенном в присутствии редокс-систем, которое более полно заполнено сорбированным красителем. Некоторое снижение величины сорбции паров воды окрашенным шерстяным волокном, по сравнению с неокрашенным, свидетельствует о меньшей гидрофильности и набухаемости окрашен-

ного в присутствии редокс-систем волокна.

Механизм действия редокс-систем заключается в том, что при взаимодействии восстановителя с пероксидом водорода образуются свободные радикалы, которые «отрывают» подвижные атомы водорода амино- и карбоксильных групп полимерного субстрата и молекул красителя. В результате рекомбинации полученных на поверхности шерстяного волокна радикалов активность его значительно повышается, растет сорбция красителя волокном.

Также, возможно, в присутствии редокс-систем происходит частичное разрушение гидрофобного чешуйчатого слоя (эпикутикулы) шерстяного волокна, что подтверждается снижением свойлачиваемости.

Диффузный барьер для молекул красителя в основном обусловлен гидрофобным характером экзокутикулы, вызванным

большим количеством дисульфидных и связанных с ними изодипептидных связей, разрушение которых позволяет молекуле красителя распространиться и удержаться на поверхности волокна, что также может являться причиной повышения сорбции и диффузии красителей в волокно.

Однако при этом не происходит общего снижения прочностных показателей шерстяного волокна, по сравнению с обработкой при температуре кипения красильного раствора, так как образующиеся в результате взаимодействия восстановителя с окислителем радикалы способствуют образованию новых поперечных связей как внутри волокна, так и с молекулами красителя, что подтверждается ранее проведенными нами исследованиями [6], [7].

Диффузия красителя внутри волокна и его сорбция на активных центрах зависят от величины и знака заряда поверхности волокна, то есть электрические свойства внешней поверхности волокна влияют на

кинетику и термодинамику сорбции на ней молекул и ионов красителя.

Вследствие этого представлялось целесообразным изучить влияние окислительно-восстановительных систем на электрические свойства внешней поверхности шерстяного волокна. Возникновение электрического заряда на поверхности волокнистых материалов в растворах приводит к образованию двойного электрического слоя (ДЭС), одной из характеристик которого является электрокинетический потенциал (ζ -потенциал).

Измерения ζ -потенциала шерстяного волокна проводили методом потенциала протекания (течения), когда возникновение электрического поля происходит при механическом движении жидкости относительно неподвижной твердой фазы (обычно под действием внешнего давления).

Таблица 2

Способ обработки	pH	$\frac{E_s}{P}$, $\frac{В}{Па}$	K_V , $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$	$-\zeta^0$, мВ	Относительная погрешность, $\epsilon_x, \%$
Исходный	7,05	$4,36 \cdot 10^{-7}$	$1,48 \cdot 10^{-2}$	9,80	10
Активный ярко-красный 5СХ при 100°C	7,15	$1,72 \cdot 10^{-7}$	$3,02 \cdot 10^{-3}$	7,30	5
Активный ярко-красный 5СХ с системой пероксид водорода–глюкоза при 80°C	7,00	$0,18 \cdot 10^{-7}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	3,40	3
Кислотный зеленый антрахиноновый Н2С при 100°C	7,07	$0,99 \cdot 10^{-7}$	$2,04 \cdot 10^{-3}$	2,40	7
Кислотный зеленый антрахиноновый Н2С с системой пероксид водорода–глюкоза при 80°C	7,06	$0,11 \cdot 10^{-7}$	$1,24 \cdot 10^{-3}$	1,90	3

Значения электрокинетического потенциала, которые представлены для двух красителей и системы пероксид водорода–глюкоза в табл. 2, рассчитывали по уравнению Гельмгольца-Смолуховского [8], [9]:

$$\zeta^0 = \frac{\kappa_V \eta E_S}{\epsilon \epsilon_0 P}$$

где κ_V – электропроводность равновесного раствора; η – вязкость; ϵ , ϵ_0 – диэлектрические проницаемости среды и вакуума соответственно; P – внешнее давление.

Из данных табл. 2 видно, что ζ -

потенциал шерстяного волокна, окрашенного в присутствии редокс-систем, меньше (по модулю), по сравнению с исходным образцом и с окрашенным без интенсификаторов. Можно предполагать, что в присутствии окислительно-восстановительных систем красители при переходе из жидкой в твердую фазу легче преодолевают двойной электрический слой, что сказывается на уменьшении энергии активации сорбции ионов кислотных и активных красителей волокном.

Аналогичные результаты были получены и с другими используемыми в работе красителями и редокс-системами.

Способ обработки	Сродство, $-\Delta\mu_c^0$, кДж/моль			
	кислотный бордо	кислотный зеленый антрахиновый H2C	активный ярко-красный 5CX	активный алый 4ЖТ
Без добавок при 100 °С	55,0	57,2	38,9	33,9
С интенсификаторами:				
-пероксид водорода–глюкоза	58,7	68,3	44,7	39,4
-пероксид водорода–этиленгликоль	57,5	67,5	42,8	37,6
-пероксид водорода–пропантриол 1,2,3	56,8	65,6	41,5	37,0
-пероксид водорода–полиоксиметилен	56,2	63,8	40,5	36,7
-пероксид водорода–гексаметилентетрамин	56,0	63,5	40,1	35,2

Для того чтобы охарактеризовать склонность к сорбции кислотных и активных красителей шерстяным волокном в присутствии редокс-систем, изучалось сродство красителей к волокну. В табл. 3 приведены значения стандартного термодинамического сродства $\Delta\mu_c^0$ (кДж/моль) кислотных и активных красителей к шерстяному волокну.

Из анализа представленных данных видно, что стандартное термодинамическое сродство к шерстяному волокну как кислотных, так и активных красителей при

крашении в присутствии редокс-систем при 80 °С выше, чем при температуре кипения растворов.

С целью изучения поведения кислотных и активных красителей в растворах, содержащих редокс-системы, проведены спектрофотометрические исследования, позволяющие на основании анализа спектральных кривых поглощения получить наиболее полную информацию об изменении структуры красителей под действием окислительно-восстановительных систем.

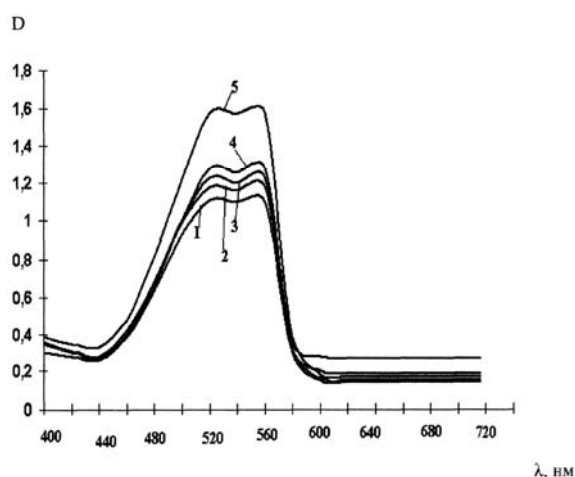


Рис. 1

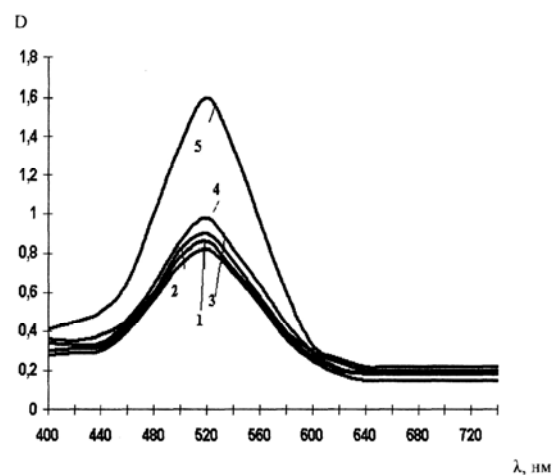


Рис. 2

На рис. 1 и 2 представлены спектры поглощения водных растворов красителей кислотного бордо и активного ярко-красного 5CX соответственно, которые были сняты на спектрофотометре СФ-18.

Обозначения на рис. 1: кривая 1 – краситель кислотный бордо; на рис. 2: кривая

1 – краситель активный ярко-красный 5CX; остальные обозначения одинаковые для обоих рисунков: кривая 2 – с системой пероксид водорода–гексаметилентетрамин; 3 – с системой пероксид водорода–пропантриол 1,2,3; 4 – с системой пероксид водорода–этиленгликоль; 5 – с систе-

мой пероксид водорода–глюкоза; λ – длина волны, нм; D – оптическая плотность.

Анализ спектральных кривых на рис. 2 в видимом спектральном диапазоне 400...750 нм показал, что при введении в раствор окислительно-восстановительных систем наблюдается гиперхромный эффект. Отсутствие бато- и гипсохромных сдвигов максимумов на спектральных кривых свидетельствует о сохранении хромофорной системы красителя. Очевидно, окислительно-восстановительные системы препятствуют агрегации кислотных и активных красителей. Это увеличивает диффузионную подвижность красителя в растворе, что подтверждено возрастанием значений коэффициентов диффузии.

ВЫВОДЫ

Изучен механизм интенсифицирующего действия редокс-систем на процесс крашения шерстяного материала, заключающийся в повышении активности красителя, а также изменении свойств поверхности и проницаемости волокна. Интенсификаторы способствуют увеличению доступности активных центров волокна, что вызывает повышение его окрашиваемости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петрова О.В., Котецкий В.В., Буринская А.А. // Журнал прикладной химии. – СПб, 2004. Т. 77, №5. С.866...867.
2. Петрова О.В., Буринская А.А., Жукова А.Н. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2002, №6. С.57...60.
3. Петрова О.В., Буринская А.А. // Текстильная химия. – 2004, №1 (24). С.69...72.
4. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск. Изд-во СО РАН, 2002.
5. Гребенников С.Ф., Кынин А.Т. // Журнал прикладной химии. – Л., 1982. Т.55, №10. С.2299...2303.
6. Петрова О.В., Петрова Л.Н., Буринская А.А. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2003, №4. С.52...55.
7. Пат. №22112665 (РФ) D 06 P 3/14. Способ крашения текстильных материалов / Буринская А.А., Петрова О.В., Могильная Л.Н., Гусаков А.В. Оpubл. 2003.
8. Григоров О.Н., Карпова И.Ф., Фридрихсберг Д.А. Руководство к практическим работам по коллоидной химии. – М.-Л.: Химия, 1974.
9. Григоров О.Н., Козьмина З.П., Маркович А.В., Фридрихсберг Д.А. Электрокинетические свойства капиллярных систем. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1956.

Рекомендована кафедрой химической технологии и дизайна текстиля. Поступила 09.11.05.