

4. Кричевский Г.Е., Корчагин М.В., Сенахов А.В. Химическая технология текстильных материалов. — М.: Легпромбытиздат, 1985. — 640 с.
5. Романкевич О.В., Гараніна О.О., Волинець Т.О. Властивості поліамідних полотен, забарвлених чорним для хутра Д // Вісник КНУТД. – 2007. – № 2. – С. 45-47
6. Романкевич Я.О. Гетерокоагуляційне фарбування парфенілендіаміном. Магістерська робота – К.: КНУТД. – 2009. - 86 с
7. Песков Н.П. Физико-химические основы коллоидной науки. – М.: ОНТИ, 1934. – 438 с.
8. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. - М.: Химия, 1975. – 512 с.
9. Зонтаг Г., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. – Л.: Химия, 1973. – 152 с.
10. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.

Надійшла 01.07.2010

УДК 677.027.42

## НАНОСИСТЕМЫ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ КРАШЕНИИ

О.А. ГАРАНИНА

Киевский национальный университет технологии и дизайна

*Розподіл часток синтезованого барвника за їх розміром з вихідної дисперсії свідчить про синтез продуктів окислення парафенілендіаміну у вигляді наночасток у фарбувальній ванні. Виявлення сорбційної спорідненості наночасток дисперсної фази до поверхні волокна, висока міцність забарвлень до тертя є свідомством осадження наночасток барвника на поверхню волокна за гетерокоагуляційним механізмом фарбування*

Понятие средства для процессов крашения – в текстильной химии играет важную роль [1]. Изменение свободной энергии при растворении красителя в волокне определяют с использованием подхода к термодинамике растворов, развитой Льюисом [2,3]. Однако этот подход при рассмотрении двухфазных систем (крашение, жидкостная экстракция приводит к противоречивым результатам [4-6].

### **Постановка задачи**

Цель – рассмотреть проблему средства при крашении за счет растворения красителя в аморфных областях волокна и при сорбции наночастиц красителя из красильной ванны на примере окислительного крашения парафенилендиаминном.

### **Объекты и методы исследования**

В качестве объекта в работе использовались наночастицы окисляемого красителя парафенилендиамина, методы текстильной и коллоидной химии.

### **Результаты и их обсуждение**

При крашении за счет растворения красителя в аморфных областях волокна химические потенциалы красителя в волокне и в водном растворе равны, соответственно:

$$\mu_F = \mu_D^0 + \Delta h_F - T\Delta s_F \text{ и } \mu_S = \mu_D^0 + \Delta h_S - T\Delta s_S \quad (1)$$

где  $\mu_D^0$  - химический потенциал красителя до растворения,  $\Delta h_i$  и  $\Delta s_i$  – изменения парциальных мольных энтальпии и энтропии при растворении.

Термодинамика крашення при образовании регулярного раствора красителя в аморфных областях волокнообразующего полимера рассмотрена ранее [3-5]. Так как молекулы красителей существенно отличаются от размеров сегментов волокнообразующих полимеров по форме и по размеру, то для реальных растворов введем энтропийный коэффициент активности  $f_{Ei}$ :  $\Delta s_i = -R \ln(f_{Ei} x_i)$ , где  $x_i$  - мольная доля. Величина  $f_{Ei}$  для раствора красителя в полимере зависит от степени полимеризации, гибкости цепей, наличия кристаллических областей, ориентации сегментов волокнообразующего полимера. При использовании коэффициента активности, введенного Льюисом, суммарно учитываются отклонения от идеальных растворов как по изменению энтальпии, так и по изменению энтропии при растворении.

Использование энтропийного коэффициента активности позволяет выделить влияние изменения энтальпии при сорбции красителя из красильной ванны. При равновесии  $\Delta h_F - T \Delta s_F = \Delta h_S - T \Delta s_S$ , так как  $\mu_F = \mu_S$ .

Для реальных растворов красителя в волокне и в воде:

$$\Delta h_F + RT \ln f_{EF} + RT \ln x_F = \Delta h_S + RT \ln f_{ES} + RT \ln x_S \quad (2)$$

В итоге:

$$\Delta h_D = \Delta h_F - \Delta h_S = -RT \ln K_D - RT \ln(f_{EF} / f_{ES}); K_D = (f_{ES} / f_{EF}) \exp[-\Delta h_D / RT] \quad (3)$$

где  $K_D = x_F / x_S$  - термодинамический коэффициент распределения красителя между аморфными областями волокна и раствором в воде;  $\Delta h_D$  - изменение парциальной мольной энтальпии красителя при крашении. Использование уравнения (3) – путь для определения величины  $\Delta h_D$  по температурной зависимости  $K_D$ .

Из уравнений (3) следует, что в качестве критерия сродства красителя к волокну могут быть использованы два показателя, определяемые из экспериментальных данных и имеющие различный физико-химический смысл: 1) изменение парциальной мольной энтальпии при крашении; 2) термодинамический коэффициент распределения.

Так как  $\Delta h_i$  связано с межмолекулярным взаимодействием, то для системы целлюлоза – вода принимается [7,8], что  $\Delta h_i$  при нулевой влажности характеризует энергию взаимодействия воды с гидроксильными группами целлюлозы. По аналогии, в качестве одного из критериев сродства красителя к волокну, может быть использована характеристическая величина изменения парциальной мольной энтальпии красителя при крашении:

$$[\Delta h_D] = \lim_{x_s \rightarrow 0} (\Delta h_D) \quad (4)$$

Эта величина учитывает характер межмолекулярного взаимодействия между красителем и волокном с одной стороны и красителем и компонентами красильной ванны с другой стороны. В частности, сродство прямых красителей к целлюлозе качественно характеризуется характером

межмолекулярного взаємодія (наприклад, компланарність молекули красителя, реалізація водородних зв'язей).

Сродство в широкому сенсі визначається не тільки характером і інтенсивністю межмолекулярного взаємодія (ентальпійна складова), але і ентропійної складовою, як наслідок, загальним термодинамічним критерієм сродства є термодинамічний коефіцієнт розподілу, який враховує обидві складові.

На рис. 1 і 2 наведені результати визначення розмірів частинок красителя, синтезованого окисленням ПФДА в красильній ванні при різних величинах рН [9]. Середній розмір наночастинок дисперсії красителя  $\approx 65$  нм. Величина рН красильної ванни задається використанням буферного розчину і впливає на колір синтезованого красителя [10], але незначительно впливає на розподіл розмірів частинок синтезованого красителя по розмірам.

Розміри наночастинок дисперсії занадто великі для процесу дифузії вглиб поліамідного волокна, що підтверджує висказане раніше припущення про протікання процесу крашення по механізму гетерокоагуляції [10,11].

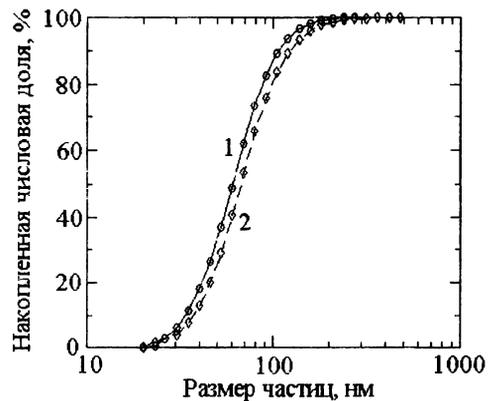
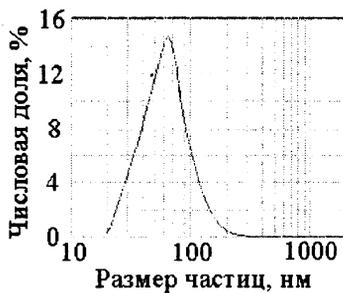


Рис. 1. Залежність числової частки частинок дисперсії від розміру (синтез при рН 10,5 [10,11])

Рис. 2. Інтегральна крива розподілу частинок дисперсії по розмірам. Крива 1 – синтез при рН 10,5; крива 2 – при рН 11,5 [10,11]

Таким чином, при крашенні продуктами окислення парафенілєндіаміна можлива реалізація процесу сорбції наночастинок красителя по гетерокоагуляційному механізму на поверхні волокна. Як при сорбції красителя з молекулярного розчину, так і при сорбції наночастинок красителя на поверхні волокна існує проблема методів оцінки сродства красителя до волокна. Частинка дисперсії, осідаюча на поверхню по механізму гетерокоагуляції, закріплюється за рахунок сил міжмолекулярного взаємодія і її стійкість на поверхні забезпечується балансом сил міжмолекулярного взаємодія і впливу молекул дисперсійної середовища [12-13]. При послідовному зменшенні розмірів частинок красителя впродовж наномасштабів вплив сил міжмолекулярного взаємодія суттєво зростає. Цей ефект стає ще більш значимим після видалення в процесі сушки пограничного шару води, що знаходиться між частинкою дисперсійної фази і поверхні, на якій відбувалася гетерокоагуляція, і виникнення безпосереднього контакту між дисперсійною частинкою і поверхню. Около 80% частинок красителя

имеют размеры менее 100 нм (рис.2), как следствие, при использованных нами режимах крашения процесс гетерокоагуляции происходит из наносистемы, что объясняет достаточно высокие показатели по прочности выкрасок на полиамидных волокнистых материалах к мокрому и сухому трению [10,11].

При принятых режимах синтеза частиц красителя из ПФДА степень дисперсности в наномасштабах сохраняется в течение не менее 6-8 часов после синтеза окисляемого красителя при 60°C, хотя осаждение частиц красителя на волокно (в процессе крашения при 60°C) происходит в течение 1 часа [10]. Таким образом, в нашем случае агрегативная устойчивость дисперсии выше, чем сорбционная устойчивость (адсорбционная устойчивость по Пескову [14] или сорбционная устойчивость по [15]). Отложение наночастиц на поверхности волокна вместо коагуляции в красильной ванне с выпадением крупных частиц дисперсной фазы (и с низкой прочностью к трению) – это также свидетельство меньшей сорбционной устойчивости (проявление сорбционного сродства наночастицами дисперсной фазы к поверхности волокна) по сравнению с агрегативной устойчивостью.

Таким образом, сродство красителя к волокну при крашении по механизму гетерокоагуляции необходимо рассматривать в двух аспектах:

1) сродство, влияющее на выбираемость наночастиц поверхностью волокна в процессе крашения; 2) сродство, зависящее от характера взаимодействия наночастиц и поверхности волокна, определяющее, в конечном итоге, прочность выкрасок к мокрым обработкам и к трению.

На рис.3 приведена схема изменения потенциальной энергии в зависимости от расстояния между пластинами в соответствии с теорией устойчивости лиофобных золь ДЛФО [13]. Эта схема качественно описывает взаимодействие коллоидной частицы с поверхностью при гетерокоагуляции. На кривой изменения потенциальной энергии обозначают два минимума: первый и второй (обозначены цифрами 1 и 2 на рис.3). Второй минимум соответствует агрегации коллоидных частиц при сохранении, в принципе, водного пограничного слоя той или иной толщины между частицами. Существование водного пограничного слоя делает потенциально возможной пептизацию частиц красителя при изменении условий.

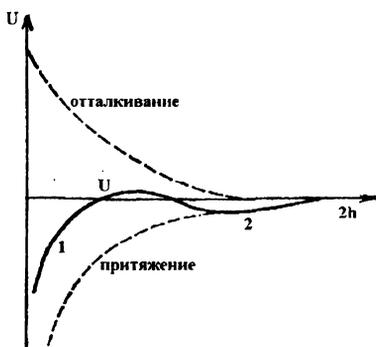


Рис. 3. Кривые потенциальной энергии ( $U$ ) в зависимости от расстояния между пластинами ( $h$ ) [12]

Относительная величина первого и второго минимума влияет на кинетику гетерокоагуляции (медленная или быстрая), как следствие, на выбираемость наночастиц красителя из красильной ванны при фиксированном времени крашения. Изменение степени дисперсности, введение электролитов, присутствие ПАВ или полимеров, адсорбированных на поверхности наночастиц, изменение знака  $\xi$  - потенциала поверхности волокна и наночастиц дисперсии – основные пути управления сродством красителя к поверхности волокна в процессе гетерокоагуляции (управления сорбционной устойчивостью) и, как следствие,

количеством осаждаемых наночастиц красителя на поверхность при низкой сорбционной устойчивости дисперсии.

Интенсивность межмолекулярного взаимодействия между частицами дисперсии и поверхностью волокна влияет на глубину главного (первого) минимума на кривой зависимости потенциальной энергии от расстояния между частицами (схема на рис.3) в соответствии с теорией ДЛФО [13]. Таким образом, глубина главного минимума может быть использована в качестве критерия сродства частиц дисперсии к поверхности волокнистого материала, от которого зависит прочность взаимосвязи частиц красителя и волокна, прочность выкрасок к мокрым обработкам и к трению.

По-видимому, подобным образом с учетом гидратации ионов или молекул красителя, наличия пограничного слоя на поверхности волокна должно определяться сродство красителя к волокнистому материалу при реализации процесса классической адсорбции красителя на внутренней поверхности волокна.

При крашении из молекулярного раствора красителя в воде с растворением красителя в аморфной фазе волокна и при сорбции наночастиц по гетерокоагуляционному механизму методы оценки сродства красителя к волокну принципиально различны.

#### **Выводы**

Распределение частиц синтезируемого красителя по размерам в исходной дисперсии свидетельствует о синтезе продуктов окисления парафенилендиамина в виде наночастиц в красильной ванне.

Проявление сорбционного сродства наночастиц дисперсной фазы к поверхности волокна, высокая прочность выкрасок к трению являются свидетельством осаждения наночастиц красителя на поверхность волокна по гетерокоагуляционному механизму крашения.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Кричевский Г.Е. Диффузия и сорбция в процессах крашения и печатания. – М.: Легкая индустрия, 1981. – 208 с.
2. Льюис Г.Н., Рендалл М. Химическая термодинамика. – Л.: ОНТИ, Химтеорет., 1936. – 532 с.
3. Физическая химия. Кн.1. Строение вещества. Термодинамика. – М.: Высш. Шк., 2001. – 512 с.
4. Романкевич О.В., Редько Я.В., Романкевич Я.О. Крашение с синтезом полианилина на волокне. – Химические волокна. – 2008. - №4. – С. 49-52.
5. Гаранина О.А., Романкевич Я.О. Коэффициент распределения при крашении дисперсными красителями. Проблемы легкой и текстильной промышленности Украины. – 2008. - №1(14). – с.63 -65.
6. Романкевич Я.О., Гаранина О.А., Романкевич О.В. Константа равновесия реакции в растворе. Доп. НАНУ. – 2009. - №10. – с.155-159.
7. Howsmon J. A. Structure – Sorption Relationships//High Polymers. – V. 5. - Cellulose and Cellulose Derivatives. – Ed.: E. Ott, H. M. Spurlin, M. W. Grafflin. – N. Y.: Interscience Publishers, Inc., 1954. – P. 393-442
8. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. – М.: Химия, 1976. – 232 с.

9 Гараніна О.А., Романкевич Я.О., Романкевич О.В. Крашение волокнистых материалов парафенилендиамином из наносистем по гетерокоагуляционному механизму. Збірник Матеріали міжвузівської конференції «Хімічні проблеми сучасних технологій» ХНТУ. – 2010.

10. Романкевич Я.О. Гетерокоагуляційне фарбування парфенілендіаміном. Магістерська робота–К.: КНУТД. – 2009. - 86 с.

11. Пат. (UA) 47816 МПК D06P 1/100. Спосіб фарбування синтетичних волокнистих матеріалів / Гараніна О.О., Романкевич Я.О., Романкевич О.В. (Україна). - № u200908917; Заявл. 27.08.2009; Опубл. 25.02.2010; Бюл. №4. – 6 с.

12. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.

13. Песков Н.П. Физико-химические основы коллоидной науки. – М.: ОНТИ, 1934. – 438 с.

14. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. - М.: Химия, 1975. – 512 с.

Надійшла 02.07.2010