На правах рукописи

ПЕТРОВА Оксана Владимировна

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ НА ПРОЦЕСС КРАШЕНИЯ ШЕРСТЯНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Специальности: 02.00.04 – Физическая химия;
05.19.02-Технология и первичная обработка текстильных материалов и сырья

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2005

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна» на кафедрах теоретической и прикладной химии и химической технологии и дизайна текстиля

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор
Котецкий Валентин Владимирович

кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
Буринская Алла Александровна

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Телегин Феликс Юрьевич

доктор химических наук,
профессор
Федоров Михаил Карлович

Ведущая организация: **Институт химии растворов РАН,**
г. Иваново

Защита состоится «14» июня 2005 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета К 212.236.02 в Санкт Петербургском государственном университете технологии и дизайна по адресу: 191186 г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18, ауд. 241.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна.

Автореферат разослан «13» мая 2005г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Е.С. Сашина

2006-4
15857

2179178

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы Процесс крашения текстильных материалов связан с осуществлением массо- и теплообменных процессов Исследование процессов, интенсифицирующих массообмен в системе краситель - шерстяное волокно, способствует разработке низкотемпературных ресурсо- и энергосберегающих технологий крашения шерсти

Крашение шерстяных текстильных материалов в кипящих красильных ваннах сопровождается их деструкцией, усадкой и пожелтением. В результате ухудшаются физико-механические показатели, усложняется переработка волокна в пряжу и ткань. Степень деструкции волокна при крашении может быть уменьшена при снижении температуры крашения Однако при этом процесс должен проводиться в присутствии специальных препаратов – интенсификаторов, увеличивающих скорость крашения и интенсивность окраски волокна.

В качестве интенсификаторов процессов крашения шерсти нами выбраны окислительно-восстановительные (редокс) системы Особенностью их воздействия является изменение поверхностных свойств шерстяного волокна и повышение активности красителей

Работа выполнена в области приоритетных направлений развития науки, технологий и техники Российской Федерации по разделу «Рациональное природопользование».

Цель работы заключалась в исследовании влияния различных видов окислительно-восстановительных (редокс) систем на процесс крашения шерстяных текстильных материалов при пониженной температуре С этой целью было выполнено

-исследование влияния редокс систем на кинетику сорбции и диффузии кислотных и активных красителей шерстяным волокном, на сродство красителей к волокну, на структуру волокна, а также на спектральные свойства красителей и окрасок шерстяного текстильного материала;

-изучение механизма интенсифицирующего действия окислительно-восстановительных систем на процесс крашения шерстяного материала при пониженной температуре;

-изучение практических особенностей использования новых вспомогательных веществ в технологии крашения шерстяных текстильных материалов

Общая характеристика объектов и методов исследования. Для исследования было использовано шерстяное волокно в виде ровницы (1,33 г/см^3) В качестве окислителя в окислительно-восстановительных системах выбран пероксид водорода, в качестве восстановителя – ряд органических соединений: этиленгликоль, пропантриол 1,2,3, полиоксиметилен, гексаметилентетрамин и глюкоза

В работе применяли следующие методы исследования: спектрофотометрия поглощения и отражения в видимой области, микроскопия, фотоколориметрический метод, сорбционные методы, метод определения электрокинетического потенциала, термогравиметрический и дифференциально-термический анализ, а также физико-механические методы Экспериментальные исследования проводили в соответствии с ГОСТ Р ИСО 105-99, с использованием стандартных методик оценки качества шерстяных текстильных материалов

Научная новизна. Предложен и теоретически обоснован ряд новых редокс систем в качестве интенсификаторов процесса крашения шерсти при пониженной температуре (80 ^{o}C) Исследованы основные закономерности процесса Определен состав и концентрации предлагаемых редокс систем в красильной ванне

Установлен комплексный механизм интенсифицирующего действия окислительно-восстановительных систем на процесс крашения шерсти кислотными и активными красителями

Изучены сорбционные, кинетические и диффузионные характеристики процесса крашения шерсти с использованием редокс систем

РОССИЙСКАЯ НАЦИОНАЛЬНАЯ БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 383

Проведена оценка влияния редокс систем на структуру шерстяного волокна, на сродство красителей к волокну и состояние красителей в красильных растворах

Исследована устойчивость связи «активный краситель-субстрат» в кислой среде Установлено сохранение прочностных свойств шерсти при ее низкотемпературном крашении с исследуемыми интенсификаторами

Установлено интенсифицирующее действие окислительно-восстановительных систем на процесс крашения текстильных материалов из полиамидного волокна, натурального шелка кислотными и активными красителями, а также хлопка и гидратцеллюлозного (вискозного) волокна активными красителями

Получен патент на изобретение №2211265 «Способ крашения текстильных материалов» от 27.08.2003

Практическая значимость работы. Анализ технологических аспектов применения окислительно-восстановительных систем в качестве интенсификаторов процессов крашения шерстяных материалов кислотными и активными красителями при пониженной температуре (80 ^{O}C) показал их высокую эффективность для увеличения интенсивности и ровноты окраски, для сокращения продолжительности крашения, сохранения прочностных свойств окрашенного волокна. Это позволяет получить экономию сырья, химических препаратов, энергетических ресурсов, повысить качество выпускаемой продукции и снизить нагрузку на природную среду.

Проведены производственные испытания процесса низкотемпературного крашения шерстяного волокна кислотными красителями с использованием редокс систем на предприятии ОАО «Невская мануфактура», г. Санкт-Петербург Окрашенное волокно соответствует требованиям ГОСТ Р ИСО 105-99 и отличается более высокими прочностными и колористическими показателями, по сравнению с волокном, полученным по традиционной технологии.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на Международной научно-технической конференции «Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности» (Прогресс – 2002), г Иваново 2002г, на Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Дни науки-2002», г Санкт-Петербург, 2002г, на 54-й межвузовской научно-технической конференции молодых ученых и студентов, посвященной 70 летию КГТУ г Кострома, 2003г; на Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Дни науки-2003», г. Санкт-Петербург, 2003г; на II Международной научно-технической конференции «Достижения текстильной химии - в производство» (Текстильная химия -2004), г Иваново, 2004г

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 7 статьях научных журналов, и в 7 тезисах докладов научных конференций Получен патент Российской Федерации на изобретение №2211265 «Способ крашения текстильных материалов» от 27 08 2003

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа содержит введение, литературный обзор, методическую часть, экспериментальную часть, выводы, список использованной литературы (107 наименований) и приложение

Работа изложена на 222 страницах, включает 57 рисунков, 32 таблицы

Во введении изложена актуальность работы, сформулирована цель исследования, описаны научная новизна и практическая значимость работы

В **главе 1** (литературный обзор) рассмотрены особенности строения шерстяного волокна и существующие методы физической и химической активации процессов крашения при температурах ниже температуры кипения красильных растворов Обоснованы задачи исследования

Глава 2 (методическая часть) содержит характеристику объектов и методов исследования.

В **главе 3** (экспериментальная часть) описаны результаты физико-химических исследований интенсифицирующего действия редокс систем на процесс крашения

В соответствии с целями исследования изучено влияние окислительно-восстановительных систем типа пероксид водорода-восстановитель, где восстановитель - этиленгликоль, пропантриол 1,2,3, полиоксиметилен, гексаметилентетрамин, глюкоза, на накрашиваемость шерстяного текстильного материала кислотными и активными красителями при пониженной температуре Для выбора оптимальных концентраций редокс систем их содержание в растворе варьировали в соответствии со стехиометрическими соотношениями по уравнениям окислительно-восстановительных реакции Установлено, что наиболее интенсивные окраски на шерстяном материале получаются при использовании редокс систем в концентрации (0,0075-0,0600) моль/л Было определено количественное содержание красителей в волокне ($C_в$,мг/г вол) и коэффициенты удельного светопоглощения ($a_{f,D}$,мг/г вол.) Данные представлены для двух красителей в таблице 1

Таблица 1- Содержание красителей в шерстяном волокне и коэффициенты удельного светопоглощения

Технология крашения	Кислотный зеленый антрахиноновый Н2С		Активный ярко-красный 5СХ	
	$C_в$,мг/г вол	$a_{f,D}$,мг/г вол	$C_в$,мг/г вол.	$a_{f,D}$,мг/г вол.
-без интенсификатора при 100 °С	4,61	1,43	4,95	2,05
-пероксид водорода - глюкоза	5,81	2,52	5,64	2,45
-пероксид водорода - пропантриол 1,2,3	5,26	1,85	5,35	2,38
-пероксид водорода – этиленгликоль	5,48	1,92	5,45	2,40
-пероксид водорода - полиоксиметилен	4,92	1,74	5,30	2,29
-пероксид водорода - гексаметилентетрамин	4,71	1,71	5,23	2,26

Из таблицы 1 видно, что значения коэффициентов удельного светопоглощения сорбированных красителей, а также содержание красителя в шерстяном волокне, окрашенном при пониженной температуре (80 °С) с использованием окислительно-восстановительных систем в среднем в 1,4 раза выше по сравнению с данными, полученными по традиционной технологии крашения. Это свидетельствует о более глубоком проникновении красителей в волокно и повышении интенсивности окраски шерстяных материалов, окрашенных с использованием интенсификаторов. Полученные данные согласуются с результатами определения концентрации кислотных и активных красителей в остаточной ванне после крашения.

Для исследования влияния температуры крашение шерсти кислотными и активными красителями в присутствии окислительно-восстановительных систем проводили при 50, 60, 70, 80, 90 и 100 °С Установлено, что интенсифицирующее действие редокс систем при крашении как кислотными, так и активными красителями наиболее эффективно при повышении температуры до 80 °С Увеличение температуры крашения выше 80 °С не повышает интенсивность окраски шерстяного волокна

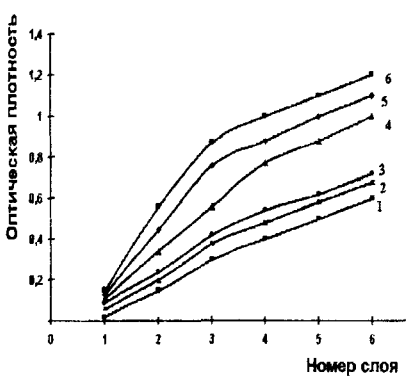
Исследование кинетики сорбции кислотных и активных красителей шерстяным текстильным материалом в присутствии редокс систем показало, что процесс крашения удовлетворительно описывается реакцией первого порядка На основании этого рассчитаны константы скорости процесса (таблица 2)

Полученные данные свидетельствуют о том, что введение в состав красильного раствора окислительно-восстановительных систем в качестве интенсифицирующих доба вок увеличивает скорость выбирания кислотных красителей шерстяным волокном в 1,2-1,9 раза, и активных красителей – в 1,5-1,7 раза, что создает реальные предпосылки для со-кращения продолжительности процесса крашения Рассчитанные значения энергии акти-вации сорбционной стадии процесса крашения шерстяной ровницы, окрашенной кислот-ными и активными красителями, оказались в среднем в 1,4 раза ниже, чем при крашении без интенсификаторов.

Таблица 2- Константа скорости сорбции кислотных и активных красителей шерстяной ровницей

Способ обработки	Константа скорости, $K*10^4$, $мин^{-1}$			
	Кислот-ный бор-до	Кислотный зеленый ан-трахиноновый Н2С	Активный алый 4ЖТ	Активный ярко-красный 5СХ
-без интенсификатора при 100 °С	2,78	3,05	2,41	2,21
-пероксид водорода - глюкоза	5,13	5,03	4,43	4,00
-пероксид водорода - про-пантриол 1,2,3	4,91	4,86	4,28	4,05
-пероксид водорода - гек-саметилентетрамин	3,22	3,68	4,08	3,08
-пероксид водорода - поли-оксиметилен	4,68	4,79	3,86	3,26
-пероксид водорода – эти-ленгликоль	4,97	4,91	4,32	3,88

Интенсифицирующее действие окислительно-восстановительных систем на про-цесс крашения шерсти подтверждено методом многослойных мембран. С помощью этого метода были изучены кинетические закономерности внутренней диффузии кислотных и активных красителей в полиамидную пленку, толщиной 68 мкм, которую выбрали в качест-ве простейшей модели белкового волокна и окрашивали кислотными и активными краси-телями по традиционной технологии и в присутствии редокс систем при 80 °С На рисунке 1 представлено распределение красителя активного ярко-красного 5СХ по слоям мембраны, количество которого пропорционально оптической плотности растворов полиамидной пленки.



1-без интенсификатора при температуре кипения;
2-пероксид водорода-гексаметилентетрамин;
3-пероксид водорода-полиоксиметилен,
4-пероксид водорода-пропантриол 1,2,3;
5-пероксид водорода-этиленгликоль,
6-пероксид водорода-глюкоза

Рисунок 1- Распределение красителя активного ярко-красного 5СХ в полиамидной пленке.

Полученные данные свидетельствуют о более глубоком проникновении красителя в структуру полимера в присутствии редокс систем по сравнению с традиционным крашением при температуре кипения. В таблице 3 приведены данные кажущихся коэффициентов внутренней диффузии красителей, рассчитанных по формуле Матано:

$$C_{(X,t)}/C_o \approx [1 - \oint (x/2\sqrt{Dt})],$$

где: $C_{(x,t)}$ - концентрация красителя на расстоянии x от поверхности пленки за время t; C_o- концентрация красителя в первом слое; D-коэффициент диффузии красителя.

Таблица 3 - Коэффициенты диффузии кислотных и активных красителей в полиамидную пленку

Способ крашения	Коэффициенты диффузии, $D*10^9$,$см^2/с$			
	Кислотный бордо	Кислотный зеленый антрахиноновый Н2С	Активный алый 4ЖТ	Активный ярко-красный 5СХ
-при 100 °С без интенсификатора	3,10	3,13	3,06	3,01
-пероксид водорода - глюкоза	5,35	4,86	4,02	3,92
-пероксид водорода - этиленгликоль	4,82	4,21	3,34	3,28
-пероксид водорода - пропантриол 1,2,3	4,32	4,08	3,30	3,23
-пероксид водорода - гексаметилентетрамин	3,23	3,56	3,26	3,06
-пероксид водорода - полиоксиметилен	3,27	3,72	3,28	3,10

Из таблицы 3 следует, что предложенные редокс системы способствуют ускорению диффузии кислотных и активных красителей внутрь полимера в 1,3-1,7 раза

Проведены исследования поперечных срезов шерстяного волокна, окрашенного как по традиционной технологии при кипении красильных растворов, так и при температуре 80 °С с использованием окислительно-восстановительных систем Установлено, что волокна, окрашенные с использованием редокс систем, имеют более глубокое и равномерное прокрашивание Одной из причин этого является частичное разрыхление чешуйчатого слоя, что косвенно подтверждается снижением усадки после щелочной валки образцов чистошерстяной ткани, окрашенных кислотными и активными красителями по традиционному режиму (при температуре кипения) и при 80 °С с редокс системой в красильной ванне

Изучен механизм интенсифицирующего действия окислительно-восстановительных систем в процессах крашения шерсти Один из аспектов которого заключается в том, что при взаимодействии окислителя (пероксида водорода) с восстановителем (органические основания) происходит образование слабых органических кислот, которые вызывают дополнительную ионизацию аминогрупп шерстяного волокна, облегчая диффузию красителя в полимер, повышая скорость его выбирания Кроме того, при взаимодействии восстановителя с пероксидом водорода появляются свободные радикалы, которые могут «отрывать» подвижные атомы водорода функциональных групп полимерного субстрата и молекул красителя и ионизировать полярные группы как в свободном объеме полимера, так и «освободившиеся» в результате набухания шерстяного волокна В результате рекомбинации полученных на поверхности волокна радикалов активность его значительно повышается, растет сорбция красителя волокном Кроме того, образующиеся свободные радикалы способны частично разрывать меж- и внутримолекулярные связи, образуемые цистином, имеющемся в больших количествах в

чешуйчатом слое, а также частично разрушать пептидные связи, образованные аминогруппами остатков серина и треонина по амидной группе, увеличивая число свободных аминогрупп, что подтверждается данными по определению свободных аминогрупп в волокне Установлено, что количество свободных амино- и карбоксильных групп увеличивается в среднем в 1,3 раза у шерстяного волокна, обработанного редокс системами по сравнению с исходным волокном Это согласуется с данными по увеличению накрашиваемости шерстяной ровницы в присутствии редокс систем, поскольку возрастает число активных центров в волокне, способных к взаимодействию с красителем

Влияние окислительно-восстановительных систем на поверхностные свойства шерстяного волокна, которые оказывают существенное влияние на диффузию и сорбцию красителей, изучали сорбционными методами· сорбцией паров бензола, воды и йода (таблицы 4, 5).

Таблица 4 - Сорбция паров бензола (P/P_o=0,98) шерстяным волокном

Образец	Величина сорбции, а, $см^3/г$	
	Кислотный бордо	Активный алый 4ЖТ
-окрашенный без интенсификаторов при 100 °С	0,0147	0,0103
-пероксид водорода-глюкоза	0,0018	0,0001
-пероксид водорода-этиленгликоль	0,0021	0,0014
-пероксид водорода-пропантриол 1,2,3	0,0042	0,0019
-пероксид водорода-полиоксиметилен	0,0051	0,0086
-пероксид водорода-гексаметилентетрамин	0,0126	0,0097
неокрашенный	0,0163	

Из данных таблицы 4 видно, что сорбция паров бензола шерстяным волокном, окрашенным при 80 °С в присутствии интенсификаторов ниже, чем у образцов, окрашенных при 100 °С Это свидетельствует об уменьшении свободного объема в шерстяном волокне, окрашенном в присутствии редокс систем, которое более полно заполнено сорбированным красителем

О некотором разрыхлении чешуйчатого слоя свидетельствуют данные по определению величин сорбции йода из раствора с концентрацией 0,2% неокрашенных, обработанных растворами с окислительно-восстановительными системами, и окрашенных в присутствии редокс систем образцов (таблица 5)

Таблица 5 - Сорбция йода шерстяным волокном.

Способ обработки	Величина сорбции йода из раствора с концентрацией 0,2%, а,%		
	Предварительно обработанное неокрашенное волокно	Окрашенное волокно	
		Кислотный бордо	Активный ярко-красный 5СХ
-без добавок при 100 °С	–	11,56	12,03
-пероксид водорода - глюкоза	29,82	6,92	7,24
-пероксид водорода - этиленгликоль	19,26	8,78	9,13
-пероксид водорода- пропантриол 1,2,3	18,63	9,65	10,01
-пероксид водорода - полиоксиметилен	16,45	10,43	10,34
-пероксид водорода-гексаметилентетрамин	16,38	10,88	10,6
исходный	14,00	–	

Установлено увеличение сорбции йода неокрашенным шерстяным волокном, предварительно обработанным редокс системами, по сравнению с исходным, что косвенно может свидетельствовать о большем набухании волокна в присутствии интенсификаторов Меньшая величина сорбции йода волокном, окрашенным при 80 ^{O}C в присутствии редокс систем, по сравнению с окрашенным при 100 ^{O}C, свидетельствует о меньшей повреждаемости волокна в условиях крашения при более низкой температуре Некоторое снижение величины сорбции паров воды окрашенным шерстяным волокном, по сравнению с неокрашенным, свидетельствует о меньшей гидрофильности и набухаемости окрашенного в присутствии редокс систем волокна.

Склонность к сорбции шерстяным волокном используемых в работе кислотных и активных красителей в присутствии редокс систем характеризовали стандартным термодинамическим сродством красителей к волокну (таблица 6), рассчитанным по формуле:

$$-\Delta\mu_c^0 = 2RT\ln\left(\frac{\theta_{кр}}{1-\theta_{кр}}\right)_в - 2RT\ln\left[H^+\right]_р,$$

где $\theta_{кр}$ - число активных центров в волокне, занятых красителем.

Таблица 6- Сродство кислотных и активных красителей к шерстяному волокну

Способ обработки	Сродство, $-\Delta\mu_c^0$, кДж/моль			
	Кисл. бордо	Кисл зеленый антрахиноновый Н2С	Активн ярко-красный 5СХ	Активн. алый 4ЖТ
-без добавок при 100 ^{O}C	55,0	57,2	38,9	33,9
-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

Из анализа представленных данных видно, что сродство к шерстяному волокну как кислотных, так и активных красителей при крашении в присутствии редокс систем при 80 ^{O}C выше, чем при температуре кипения растворов Это может свидетельствовать о повышении диффузионной подвижности красителей в присутствии редокс систем, что способствует получению более интенсивных и прочных окрасок

Изучено влияние окислительно-восстановительных систем на электрические свойства поверхности шерстяного волокна путем расчета электрокинетического потенциала (ς-потенциала).

Значения электрокинетического потенциала, которые представлены для двух красителей и системы пероксид водорода-глюкоза в таблице 7, рассчитывали по уравнению Гельмгольца-Смолуховского·

$$\zeta^0 = \frac{\kappa_V \eta E_S}{\varepsilon\varepsilon_0 P}$$

где κ_V – электропроводность равновесного раствора, η – вязкость; E_s-показания вольтметра, ε, ε_0 – диэлектрические проницаемости среды и вакуума, соответственно, Р – внешнее давление

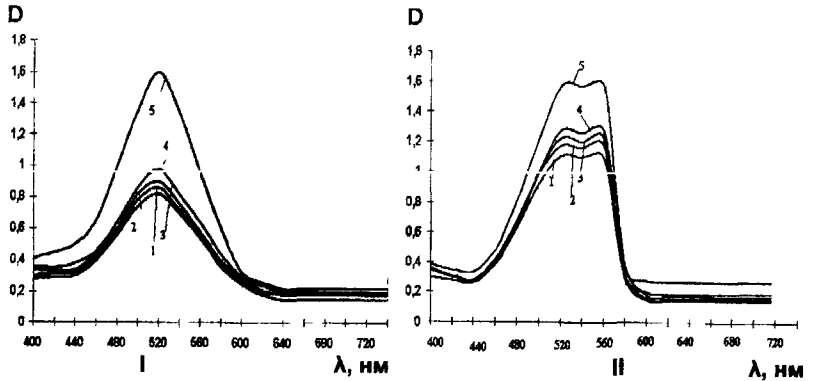
Таблица 7- Влияние редокс систем на ς-потенциал шерстяного волокна

Способ обработки	pH	$\frac{E_s}{P}$, $\frac{B}{Па}$	κ_V, Ом ^{1}*м$^{-1}$	-ς°, мВ	Относит. погрешность, ε_x,%
исходный	7,05	4,36*10^{7}	1,48*10^{-2}	9,80	10
активный ярко-красный 5СХ при 100 °С	7,15	1,72*10^{7}	3,02*10^{3}	7,30	5
активный ярко-красный 5СХ с системой пероксид водорода-глюкоза при 80 °С	7,00	0,18*10^{-7}	1,30*10^{-3}	3,40	3
кислотный зеленый антрахиноновый Н2С при 100 °С	7,07	0,99*10^{-7}	2,04*10^{3}	2,40	7
кислотный зеленый антрахиноновый Н2С с системой пероксид водорода-глюкоза при 80 °С	7,06	0,11*10^{-7}	1,24*10^{-3}	1,90	3

Из данных таблицы 7 видно, что ς-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

Установлено, что с повышением концентрации окислительно-восстановительных систем в растворе несколько возрастает величина электрохимического потенциала. Как удалось выяснить, оптимальной концентрацией редокс систем, способствующей максимальной сорбции кислотных и активных красителей волокном, является (0,0075-0,0600) моль/л Этой концентрации соответствует окислительно - восстановительный потенциал, равный 150 мВ Такие значения электрохимического потенциала редокс систем не оказывают негативного влияния на волокнистый материал и хромофорную систему красителя. Это подтверждается спектрами поглощения красильных растворов и данными по сохранности волокнистого материала

Проведены спектрофотометрические исследования растворов красителей в присутствии редокс систем, позволяющие получить более полную информацию об изменении структуры красителя под действием исследуемых систем (рисунок 2) Анализ спектральных кривых на рисунке 2 в видимом спектральном диапазоне 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, свободные радикалы, возникающие в результате окислительно-восстановительных реакций в редокс системах, способствуют образованию вокруг молекул красителя сольватных оболочек, препятствуя их агрегации. Это увеличивает диффузионную подвижность красителя в растворе, что подтверждено возрастанием значений коэффициентов диффузии



λ- длина волны, нм; D- оптическая плотность; 1- исходный краситель; 2-с системой пероксид водорода-гексаметилентетрамин, 3-с системой пероксид водорода-пропантриол 1,2,3, 4-с системой пероксид водорода-этиленгликоль; 5-с системой пероксид водорода-глюкоза

Рисунок 2- Спектры поглощения водных растворов красителей активного ярко-красного 5СХ (I) и кислотного бордо (II).

Для подтверждения предположения того, что один из аспектов действия интенсификаторов связан с изменением активности красителей, были проведены исследования спектров поглощения окрашенных шерстяных материалов с использованием исследуемых редокс систем на микроспектрофотометре МСФУ. Установлено, что структура используемых кислотных и активных красителей в присутствии окислительно-восстановительных систем остается неизменной, поскольку отсутствуют бато- и гипсохромные сдвиги, а увеличение интенсивности поглощения световых лучей (гиперхромный эффект) у шерстяного материала, окрашенного при 80 ^{O}C с использованием исследуемых редокс систем, еще раз свидетельствует о повышении интенсивности получаемых окрасок.

В связи с полученными данными о появлении новых дополнительных связей между красителем и субстратом проведена оценка устойчивости окраски шерстяного волокна и влияния редокс систем на величину гидролиза связи активных красителей с волокном Исследована устойчивость связи «краситель-волокно» к кислотному гидролизу. Наиболее распространенным и вероятным механизмом которого, будет бимолекулярный механизм, поэтому полное уравнение скорости протекания кислотного гидролиза имеет вид.

$$v = K[Kp - NH - R - COOH][H^+][H_2O]$$

Константа скорости гидролиза связи активных красителей с шерстяным волокном, окрашенным в присутствии редокс систем, колеблется в пределах $1{,}65\times10^{-4}$ до $3{,}14\times10^{-4}$ мин$^{-1}$, в то время как для образцов, окрашенных без добавок – от $3{,}18\times10^{-4}$ до $5{,}87\times10^{-4}$ мин$^{-1}$. Это свидетельствует о снижении гидролиза связи «активный краситель – субстрат» в условиях низкотемпературного крашения шерсти в присутствии редокс систем по сравнению с условиями крашения по традиционной технологии, что скажется на повышении прочности и интенсивности окраски текстильных материалов из шерсти.

Колористические характеристики шерстяной ровницы, окрашенной кислотными и активными красителями, сняты на спектрофотометре "Greatag Macbeth" в равноконтрастной системе Lab при разных источниках освещения В таблице 8 представлены данные для красителя активного алого 4ЖТ при стандартном источнике освещения D65. Установлено, что образцы шерстяного текстильного ма-

териала, окрашенные с введением исследуемых систем в красильную ванну, имеют более высокую интенсивность окраски Кроме того, не изменяется оттенок цвета, что важно при крашении шерстяных текстильных материалов в заданный цветовой тон Разноттеночность (ΔЕ, %) образцов ровницы, окрашенных по предлагаемой технологии, ниже, чем по традиционной Следовательно, использование окислительно-восстановительных систем способствует получению более равномерных и интенсивных окрасок Аналогичные результаты получены при крашении всеми используемыми в работе красителями

Таблица 8- Колористические характеристики и координаты цветности окрашенной активным алым 4ЖТ шерстяной ровницы в системе Lab.

Способ крашения	Стандартный источник освещения D65					
	L*	C*	h*	a*	b*	ΔE
- без добавки при 100 ^{O}C	44,2	74,0	33,4	61,7	40,8	1,7
-пероксид водорода - глюкоза	42,0	75,2	34,6	64,0	42,6	0,9
-пероксид водорода - этиленгликоль	42,3	75,0	34,1	63,3	42,2	1,0
-пероксид водорода - пропантриол 1,2,3	42,1	74,9	34,0	62,4	42,1	1,0
-пероксид водорода - полиоксиметилен	43,5	74,7	33,5	61,8	41,1	1,1
-пероксид водорода - гексаметилентетрамин	43,6	74,4	33,7	61,8	41,1	1,3

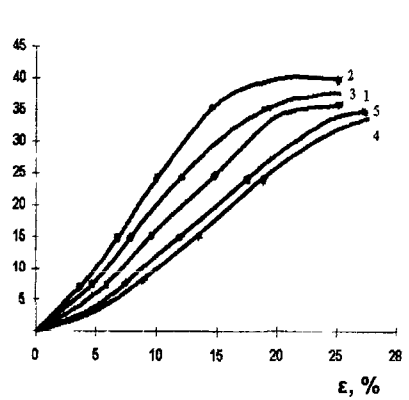
L*-светлота· C*-насыщенность, h*-цветовой тон; a* и b*-координаты цветности

Изучено влияние окислительно-восстановительных систем на сохранность шерсти в процессе крашения. Выявлено, что присутствие редокс систем в красильной ванне обеспечивает устойчивость шерстяных текстильных материалов к некоторым химическим, физико-химическим и физико-механическим воздействиям Так, растворимость образцов шерсти, окрашенных при пониженной температуре с введением интенсификаторов в красильную ванну, колеблется в пределах от 16,74 до 19,56%, в то время как для волокон, окрашенных при температуре кипения красильного раствора – от 19,87 до 20,62%.

Термогравиметрический анализ образцов шерстяной ровницы показал, что потеря массы при термоокислении в случае крашения в присутствии интенсификаторов, меньше по сравнению с крашением по традиционной технологии Так, например, при температуре 300 ^{O}C потеря массы образца, окрашенного кислотным бордо в присутствии системы пероксид водорода-глюкоза, составила 30%, в присутствии пероксид водорода-пропантриол 1,2,3-36%, а без интенсификатора-38% Это свидетельствует о том, что интенсифицирующие системы и пониженная температура являются существенным фактором сохранности волокна, так как снижение температуры крашения уменьшает деструкцию волокна по цистиновым связям Окислительно-восстановительные системы способствуют образованию дополнительных связей внутри волокна, что подтверждает дифференциально-термический анализ, при котором наблюдается смещение эндотермического максимума, относящегося к зоне удаления серы, с 220 ^{O}C до 240 ^{O}C Это указывает на замену части дисульфидных связей более стойкими лантиониновыми.

Проведенные физико-механические испытания на приборе «Instron 1122» также свидетельствуют о лучшей сохранности образцов, окрашенных при 80 ^{O}C с использованием редокс систем На рисунке 3 выборочно представлены кривые растяжения образцов шерстяной ровницы, окрашенной в присутствии ин-

тенсификаторов красителем активным ярко-красным 5СХ Установлено, что разрывная нагрузка и разрывное удлинение образцов, окрашенных в присутствии редокс систем, увеличиваются, что свидетельствует об их лучшей сохранности и о повышении эластичности по сравнению с образцом, окрашенным по традиционному способу Аналогичные результаты получены при крашении всеми используемыми красителями



σ- разрывное напряжение, МПа,
ε- относительное удлинение, %,
1- при 100 ^{O}С без интенсификатора;
2-пероксид водорода-глюкоза,
3-пероксид водорода-пропантриол 1,2,3,
4-пероксид водорода-гексаметилентетрамин,
5-пероксид водорода-полиоксиметилен

Рисунок 3- Диаграмма растяжения шерстяной ровницы, окрашенной активным ярко-красным 5СХ

Представленные данные свидетельствуют о возможности и целесообразности крашения шерстяных текстильных материалов с использованием редокс систем при более низкой температуре Как показано, это позволит повысить устойчивость шерстяных текстильных материалов к физико-механическим и химическим воздействиям, улучшить качество выпускаемой продукции, а также снизить потери сырья при дальнейших технологических обработках

В настоящее время актуальным является выпуск текстильных материалов из смесей различных волокон с шерстью Для подтверждения универсальности редокс систем был расширен ассортимент используемых текстильных материалов Проводили крашение полиамидной ткани и ткани из натурального шелка кислотными и активными красителями Кроме того, были окрашены ткани из хлопка и гидратцеллюлозного (вискозного) волокна активными красителями Установлено, что любой из выбранных интенсификаторов для крашения шерсти способствует более интенсивному окрашиванию текстильных материалов из выше названных волокон, по сравнению с крашением без добавок Это позволит окрашивать текстильные материалы из смесей этих волокон с шерстяным

На Санкт-Петербургском предприятии ОАО «Невская мануфактура» были проведены производственные испытания низкотемпературного крашения шерстяного волокна «меринос» 64, I, С в цвет «омут» смесью красителей кислотный черный КМ (1,5% от массы волокна), кислотный зеленый антрахиноновый Н4Ж (1% от массы волокна) кислотный желтый К (0,5% от массы волокна) при температуре 80 ^{O}С с использованием в качестве интенсификаторов редокс систем· пероксид водорода-этиленгликоль и пероксид водорода-пропантриол 1,2,3 (таблица 9)

Таблица 9- Результаты производственных испытаний шерстяного волокна

Способ крашения	Прочность окраски			Прочность на разрыв, сН/текс	Коэффициент отражения, %	Цветовое различие, ΔЕ (Lab), %
	к раствору мыла	к сухому трению	к валке			
по рецепту и режиму предприятия	4-5/5	4/4	3/4	5,6	2,5	0,5
пероксид водорода - этиленгликоль при 80 °С	5/5	4/4-5	5/5	5,9	2,4	0,4
пероксид водорода - пропантриол 1,2,3 при 80 °С	5/5	4/4-5	5/5	6,1	2,3	0,4

Установлено, что введение редокс систем в красильную ванну позволяет снизить температуру крашения со 100 °С до 80 °С с получением более интенсивных окрасок с высокой прочностью к сухому трению, к раствору мыла и валке Кроме того, окрашенное волокно имеет более высокую прочность на разрыв, чем при крашении по режиму и рецепту предприятия

Выводы по работе

1 Предложен и теоретически обоснован ряд окислительно-восстановительных (редокс) систем в качестве интенсификаторов процесса крашения шерсти при пониженной температуре (80 °С) Исследованы основные закономерности процесса Определен состав и концентрации редокс систем в красильной ванне

2 Изучена кинетика сорбции и диффузии кислотных и активных красителей Показано, что в присутствии редокс систем константа скорости сорбции кислотных и активных красителей шерстяным волокном увеличивается в среднем в 1,5-2,0 раза, энергия активации снижается в среднем в 1,3 раза, диффузия кислотных и активных красителей вглубь полимера ускоряется в 1,3-1,7 раза по сравнению с традиционным высокотемпературным крашением Это свидетельствует о более глубоком проникновении красителя в волокно и высоких колористических характеристиках окраски в присутствии редокс систем

3 Предложен механизм интенсифицирующего действия редокс систем на процесс крашения шерстяного материала, заключающийся в повышении активности красителя, изменении свойств поверхности и проницаемости волокна Установлено изменение морфологии поверхности шерсти, связанное с частичным разрыхлением гидрофобного чешуйчатого слоя (эпикутикулы), снижение свойлачиваемости, что приводит к увеличению диффузионной проницаемости и сорбционной способности волокна при взаимодействии с красителем Увеличение реакционной способности волокна подтверждено увеличением количества свободных амино- и карбоксильных групп, приводящее к повышению сорбции красителей волокном.

4 Установлено изменение электрокинетического потенциала шерстяного волокна, который снижается, уменьшая отрицательную величину поверхностного заряда Очевидно, в присутствии окислительно-восстановительных систем, красители при переходе из жидкой в твердую фазу легче преодолевают двойной электрический слой, что сказывается на повышении их сорбции волокном

5 Спектрофотометрическими исследованиями с использованием микроспектрофотометра марки МСФУ и спектрофотомера «Greatag Magbeth» определены спектральные и колористические характеристики окрашенных волокон Установлено, что цветовые характеристики исследованных образцов свидетельствуют о том что использование редокс систем при крашении не изменяет оттенок получаемых окрасок что важно при крашении волокнистых материалов в заданный цветовой тон Показатели ΔЕ (%) характеризующие

ровноту окраски, свидетельствуют о более равномерном окрашивании в присутствии редокс систем Спектры поглощения окрашенного волокна свидетельствуют о повышении интенсивности окраски при крашении с интенсификаторами при пониженной температуре, а отсутствие бато- и гипсохромных сдвигов максимумов на спектральных кривых свидетельствуют о сохранении хромофорной системы красителей

6 Установлено увеличение стандартного термодинамического сродства кислотных и активных красителей к волокну в присутствии редокс систем Исследовано состояние красителей в водных растворах, содержащих редокс системы На спектрах поглощения водных растворов красителей в присутствии редокс систем наблюдается гиперхромный эффект при отсутствии бато- и гипсохромных сдвигов максимумов поглощения в сторону длинных или коротких длин волн, что подтверждает неизменность хромофорной системы красителей. Наличие гиперхромного эффекта связано с тем, что интенсификаторы способствуют образованию вокруг молекул красителей сольватных оболочек, препятствуя агрегации и, как следствие, увеличивая диффузионную подвижность красителей

7 Исследована кинетика гидролиза связи «активный краситель - шерстяное волокно». Константы скорости гидролиза связи снижаются в среднем в 1,5 раза в присутствии редокс систем по сравнению с образцами, окрашенными при температуре кипения, что свидетельствует о появлении дополнительных связей между красителем и волокном и объясняет повышение интенсивности и прочности получаемых окрасок к физико-химическим воздействиям.

8. С помощью химических методов (метод Гарриса и Смита), термогравиметрического, дифференциально-термического анализа и физико-механических испытаний на приборе «Instron 1122», установлено снижение растворимости волокна, уменьшение потери массы, сохранение прочности на разрыв шерстяных материалов, окрашенных кислотными и активными красителями с применением редокс систем.

9 Разработан технологический режим и рецептура низкотемпературного крашения шерстяного волокна кислотными и активными красителями, которые апробированы в производственных условиях ОАО «Невская мануфактура» Применение редокс систем в концентрации (0,0075-0,0600) моль/л способствовало выпуску продукции более высокого качества, равномерно и интенсивно окрашенной, снижало энергопотребление, продолжительность процесса и расход красителей.

10 Показана эффективность использования редокс систем в качестве интенсификаторов крашения текстильных материалов из полиамидного и вискозного волокна, натурального шелка и хлопка, с получением более интенсивных окрасок по сравнению с традиционным крашением, что важно при крашении смесей из выше названных волокон с шерстяным.

Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях

1. Охрименко О.В , Буринская А.А. Интенсификация процесса крашения шерстяного волокна кислотными красителями // Тез докл Межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Дни науки - 2001» Вестник.- СПб 2001 – С. 66

2 Петрова О В., Буринская А.А., Котецкий В.В. Использование окислительно-восстановительных систем в процессе крашения кислотными и активными красителями // Тез докл Всероссийской н.т.к. студентов и аспирантов «Дни науки - 2002» Вестник.- СПб 2002 – С 60.

3 Петрова О В., Кононова И.А., Буринская А.А. Влияние интенсифицирующих добавок на процесс низкотемпературного крашения шерсти активными красителями // Тез докл. Межд н т к. «Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности» (Прогресс-2002) -Иваново 2002 - С 127

N9574 2006-4 15857 4

4 Кононова И А , Петрова О В , Буринская А.А Интенсификация процесса крашения текстильных материалов из белковых и полиамидных волокон кислотными красителями // Тез докл Межд н т к «Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности» (Прогресс-2002) -Иваново 2002 -С. 128

5 Петрова О В , Буринская А.А Влияние окислительно-восстановительных систем на эффективность крашения шерсти кислотными и активными красителями // Тез. докл. 54 Межвуз н т к молодых ученых и студентов, посвященной 70-летию КГТУ - Кострома 2003 – С. 77.

6 Петрова О В , Буринская А.А., Жукова А Н. Интенсификация процесса крашения шерсти активными красителями с использованием окислительно-восстановительных систем // Изв вузов: Технология текстильной промышленности, 2002 - №6 -С.57-60.

7. Буринская А.А , Петрова О В , Кононова И.А. Крашение текстильных материалов кислотными красителями при пониженной температуре // Текстильная промышленность, 2002, №4.-С.25-26

8 Петрова О В , Буринская А.А Использование окислительно-восстановительных систем в качестве интенсификаторов крашения полиамидных волокон кислотными и активными красителями // Вестник Всероссийской н т к. «Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности». Выпуск 4.- СПб 2002, С 81-82.

9 Целмс Р Н , Петрова О В , Буринская А.А. Повышение накрашиваемости целлюлозных волокон активными красителями // Тез докл Всероссийской н т к. студентов и аспирантов «Дни науки - 2003» Вестник - СПб 2003. – С. 63-64

10 Петрова О В , Петрова Л Н , Буринская А.А Низкотемпературное крашение шерсти и сохранность волокнистого материала // Изв вузов· Технология текстильной промышленности, 2003 - №4.-С.52-55.

11 Петрова О.В , Буринская А А Интенсифицирующее действие окислительно-восстановительных систем в условиях крашения волокнистых материалов активными красителями // Тез докл II Межд н т к. «Достижения текстильной химии – в производство» (Текстильная химия -2004).-Иваново. 2004.-С. 113-115.

12. Петрова О В , Буринская А.А. Крашение шерсти с использованием окислительно-восстановительных систем // Текстильная химия, 2004.-№1 (24), С.69-72

13. Петрова О В , Буринская А.А , Котецкий В.В Кинетика сорбции кислотных и активных красителей в присутствии окислительно-восстановительных систем // Журнал прикладной химии, 2004 -№5. Т 77, С. 866-867.

14. Пат. 2211265, Российская Федерация, 7D 06P 5/26, 5/28. Способ крашения текстильных материалов/ Буринская А.А., Петрова О В , Могильная Л Н., Гусаков А.В ; заявлено 20.07.2001; опубл. 27.08.2003. – 14 с.

15 Петрова О В., Гребенников С Ф , Буринская А.А Изменение структуры шерстяного волокна при крашении в окислительно-восстановительной среде // Журнал прикладной химии, 2005. -№4. Т.78, С. 616-617.