



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, КОЖ, МЕХА

УДК 547.97+541.135.5

ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ 1,4-ДИАМИНОАНТРАХИНОНОВЫХ КИСЛОТНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ШЕРСТЯНЫМ ВОЛОКНОМ

И.Ю.Вашурина, Ю.А.Калинников

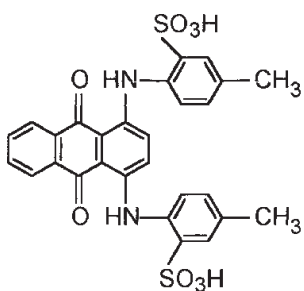
На основании экспериментальных данных по термодинамике равновесной адсорбции трех 1,4-диаминоантрахиноновых кислотных красителей шерстяным волокном сделан вывод об определяющей роли структурных изменений в растворителе при переходе изученных красящих соединений из водной среды в адсорбированное полимером состояние. Прослежена взаимосвязь между гидрофильно-гидрофобными свойствами красителей и некоторыми характеристиками их адсорбции шерстью. Сделана попытка объединить традиционные представления об ионном механизме взаимодействия кислотный краситель - шерсть и представления об органическом красителе и протеиновом волокне как о соединениях с ярко выраженными гидрофобными свойствами.

Среди текстильных субстратов шерстяное волокно является наиболее хорошо изученным, а теория крашения его кислотными красителями - наиболее проработанной. В литературе накоплен обширный материал, свидетельствующий о многоплановости взаимодействий между шерстяным полимером и органическими ионами с локализованным зарядом. Установлено, что образование только ионной связи взаимодействие краситель - волокно не исчерпывается и что в суммарном акте адсорбции участвуют также водородные связи и связи, обусловленные наличием как в молекулах красителей, так и в макромолекулах кератина участков гидрофобного характера. Контакт между гидрофобными фрагментами протеина и органических ионов невозможен без разрушения примыкающих структурированных слоев растворителя. Разрушение структуры воды, как следует из работ по термодинамике адсорбции красителей и других соединений протеинами [1-5], играет существенную, а иногда и доминирующую

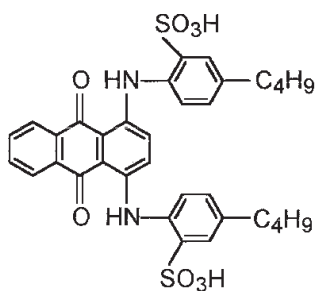
роль в адсорбционном процессе. Тем не менее до сих пор считается, что связь кислотный краситель - протеиновое волокно имеет преимущественно ионный характер и что остальные виды взаимодействий малозначимы [6-8]. Очевидно, что в стремлении приблизиться к истине в понимании вопроса о природе связи между анионными красителями и шерстяным субстратом нельзя игнорировать ни электростатический, ни структурный факторы.

Учитывая сказанное, в цели настоящей работы входила оценка движущих сил адсорбции шерстью ряда кислотных красителей и попытка проследить взаимосвязь между гидрофильно-гидрофобными свойствами этих красителей и природой их связи с шерстяным волокном.

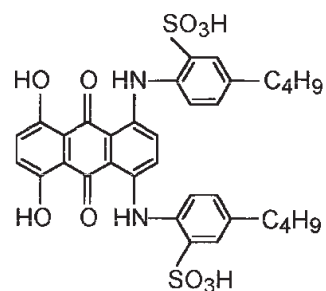
Изучалась термодинамика адсорбции шерстью трех 1,4-диаминоантрахиноновых кислотных красителей - хромового зеленого антрахинонового (I), кислотного зеленого антрахинонового H2C (II) и кислотного зеленого антрахинонового H4Ж (III).



I. Хромовый зеленый антрахиноновый



II. Кислотный зеленый антрахиноновый H2C



III. Кислотный ярко-зеленый антрахиноновый H4Ж

Как следует из приведенных структурных формул, красители выбраны таким образом, что в эксперименте может быть оценено влияние длины углеводородных фрагментов и наличия гидроксильных групп в молекулах красящих соединений на изучаемые термодинамические параметры их адсорбции и на их гидрофильно-гидрофобные свойства.

Крашение образцов подготовленной и кондиционированной при 65%-ной влажности шерсти проводилось при температурах 70, 80 и 90 °С в герметично закупоренных сосудах при модуле 1:2000 и начальном значении pH 3,2, создаваемом добавками HCl. Поддержание температуры в пределах ±1 °С и периодическое встряхивание сосудов осуществлялось с помощью термостата 1ТЖ-0-03.

Экспериментально полученные изотермы равновесной адсорбции кислотных антрахиноновых красителей I, II и III представлены, соответственно, на рис. 1, 2 и 3.

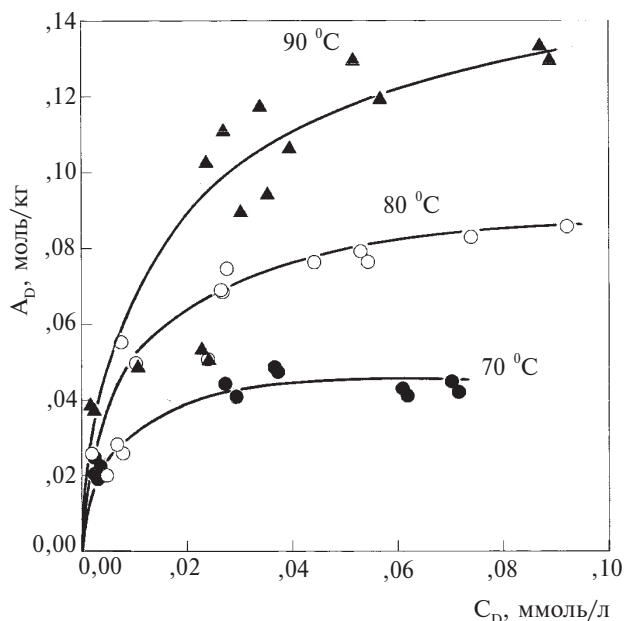


Рис. 2. Изотермы адсорбции кислотного зеленого антрахинонового H2C шерстяным волокном

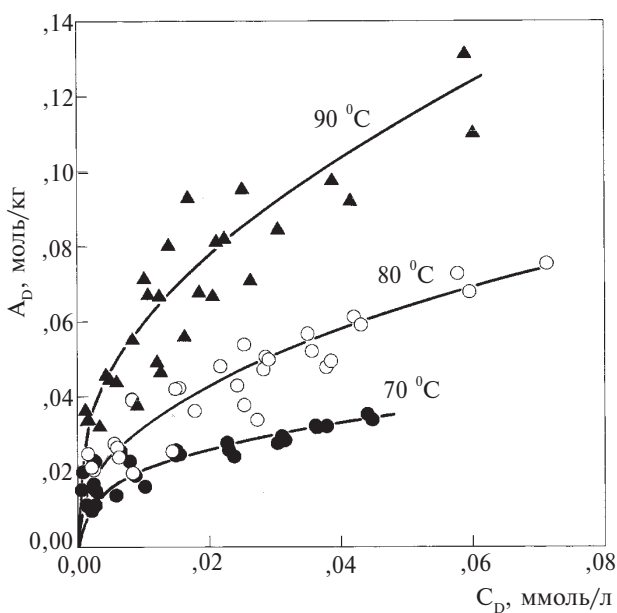


Рис. 1. Изотермы адсорбции хромового зеленого антрахинонового шерстяным волокном

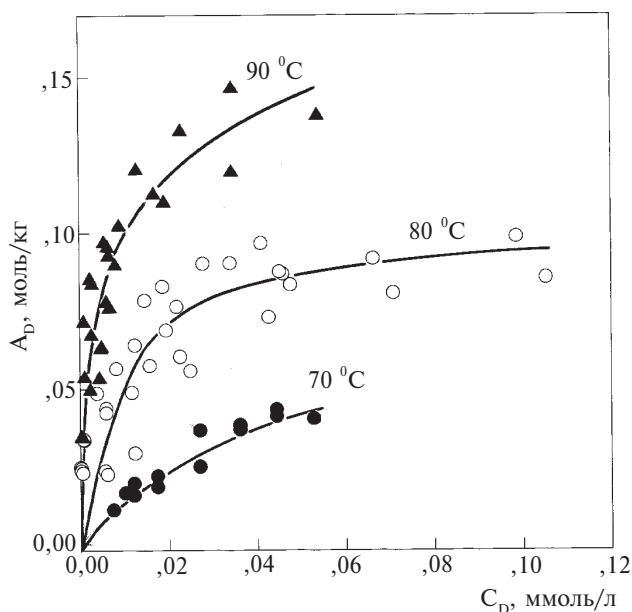


Рис. 3. Изотермы адсорбции кислотного ярко-зеленого антрахинонового H4Ж шерстяным волокном

Видно, что увеличение температуры вызывает существенное возрастание содержания всех трех красителей в волокнистом материале. Это еще раз подтверждает обоснованность утверждений о том, что эндотермичность адсорбции красителей отнюдь не является редким фактом, и дополняет список красителей, демонстрирующих подобное поведение [1, 4, 5, 9-14].

Сродство красителей к волокну рассчитывалось по уравнению (1), которое характеризует адсорбцию кислотных красителей шерстью в соответствии с моделью Джильберта-Ридэла. Последняя, хотя и является упрощенной, довольно успешно применяется при описании подобных красильных равновесий.

$$-Dm = RT \ln \frac{A_d/S}{1 - A_d/S} - RT \ln C_d, \quad (1)$$

где A_d - концентрация красителя в волокне, моль/кг;
 C_d - концентрация красителя в растворе, моль/л;
 S - концентрация активных центров в полимере ($S = 0,88$ моль/л [6]);
 R - универсальная газовая постоянная;
 T - температура.

Определенные таким образом значения сродства красителей к шерсти несколько убывают по мере увеличения равновесной концентрации красящих соединений в растворе, что связано с невозможностью учета их активности в волокне и в жидкой фазе. Поэтому в обсуждении были использованы значения Dm , полученные путем экстраполяции зависимостей $(-Dm) = f(C_d)$ на нулевое значение C_d . В области высоких разведений не только активность красителя по значению близка его концентрации, но и искажающее влияние Доннановского потенциала минимально [15].

Итоги расчета сродства красителей I-III к шерстяному волокну приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Термодинамические параметры адсорбции
1,4-диаминоантрахиновых красителей
шерстяным волокном**

| Краситель | Dm , кДж/моль | | | DH , кДж/моль | DS , Дж/моль · К |
|-----------|-----------------|-------|-------|--------------------|-----------------------|
| | 70 °С | 80 °С | 90 °С | | |
| I | 24,7 | 26,7 | 28,9 | 48 | 211 |
| II | 25,0 | 27,2 | 29,6 | 53 | 227 |
| III | 26,0 | 28,5 | 31,0 | 58 | 246 |

Примечательно, что повышение температуры адсорбции с 70 °С до 90 °С приводит к возрастанию параметра $-Dm$ у первого красителя - на 4,2 кДж/моль, у второго - на 4,6 кДж/моль и у третьего - на 5,0 кДж/моль. В этой же последовательности растет в молекулах изучаемых красителей величина гидрофобных фрагментов. Так, различие молекулярного строения хромового зеленого антрахинового (I) и кислотного зеленого антрахинового H2C (II) состоит в удлинении двух алкильных заместителей от

$-\text{CH}_3$ до $-\text{C}_4\text{H}_9$. В молекуле кислотного зеленого антрахинового H4Ж (III) по сравнению с красителем II дополнительно присутствуют две гидроксильные группы в положениях 6 и 9 антрахинового ядра. Эти группы (или, по крайней мере, одна из них), судя по литературным данным [16, 17], включены во внутримолекулярные водородные связи с карбонильными атомами кислорода и, следовательно, также увеличивают площадь фрагмента органической молекулы, гидратируемого гидрофобно.

Возрастание гидрофобности исследуемых красителей в ряду $I < II < III$ наглядно иллюстрируется коэффициентами их распределения между фазами воды и насыщенного водой гидрофобного органического растворителя - пентанола (табл. 2). Методика определения указанного коэффициента, названного гидрофильно-гидрофобным отношением, была предложена Хэтфилдом и Лемином и с успехом применена ими для объяснения различного поведения в условиях крашения красителей близкого молекулярного строения [18]. Как видно из табл. 2, более значимым фактором для усиления гидрофобности красителя является удлинение алкильных заместителей.

Таблица 2

**Экспериментальные значения гидрофильно-
гидрофобных отношений красителей I-III при 20 °С**

| Краситель | Равновесное распределение красителя между водой и пентанолом при 20 °С |
|---|--|
| Хромовый зеленый антрахиновый (I) | 23,4 |
| Кислотный зеленый антрахиновый H2C (II) | 1,8 |
| Кислотный ярко-зеленый антрахиновый H4Ж (III) | 0,9 |

При сопоставлении тенденций в изменении сродства к шерсти и гидрофильно-гидрофобного отношения в ряду изученных красителей становится очевидным, что рост гидрофобности красящего соединения приводит к увеличению параметра $-Dm$.

На основании сведений о температурной зависимости сродства к шерстяному волокну трех 1,4-диаминоантрахиновых кислотных красителей были рассчитаны термодинамические параметры их адсорбции (табл. 1). Для всех изученных красителей процесс равновесной адсорбции является эндотермичным, при этом эндотермичность возрастает по мере усиления у красителя гидрофобных свойств. Аналогичные данные получены в работе [5], где показано, что в ряду 1-амино, 4-алкиламиноантрахиновых кислотных красителей тепловой эффект адсорбции их шерстью по мере удлинения алкильного заместителя сначала становится все менее отрицательным, затем проходит через нуль и далее принимает все более положительные значения.

Возможность самопроизвольного протекания про-

цесса взаимодействия красителя с шерстью ($D_m < 0$) при условии его эндотермичности реализуется лишь в случае положительных значений D_S , способных компенсировать неблагоприятное влияние энергетической составляющей. Такая ситуация (см. табл. 1) имеет место для исследуемых красителей, как и для многих других, сведения о которых встречаются в уже цитированной литературе. При этом чем гидрофобнее краситель, тем выше значение D_S . Именно опережающее увеличение энтропийной составляющей, по сравнению с энтальпийной, является причиной ранее отмеченного возрастания сродства кислотных красителей к шерстяному волокну по мере усиления их гидрофобных свойств.

Учитывая сказанное, картину адсорбции исследуемых кислотных красителей шерстяным волокном можно представить следующим образом. Вокруг неполярных фрагментов протеина и кислотного красителя вода сильно структурирована, что является термодинамически выгодным для стабилизации каждого из этих соединений в отдельности в жидкой среде [19-21]. Вместе с тем, любое взаимодействие между красителем и протеином должно сопровождаться разрушением структурированных слоев растворителя в силу близости расположения в молекулах красителей и белковых соединений фрагментов, гидратируемых гидрофильно и гидрофобно. В итоге разупорядочивание воды (увеличение энтропии) и сопутствующие этому затраты энергии (увеличение энтальпии) в рассматриваемых системах преобладают над выделением энергии при образовании связей различного рода (отрицательный тепловой эффект) и соответствующим уменьшением степени разупорядоченности (снижение энтропии). Ярким подтверждением сказанного могут служить установленные Клотцем и Курмом закономерности взаимодействия ионов меди с водорастворимым белком, свидетельствующие, что даже в этом случае изменение энтропии положительно, а энтальпии - отрицательно как следствие разрушения гидратных оболочек участников процесса [22]. Следовательно, движущей силой адсорбции шерстью 1,4-диаминоантрахиноновых кислотных красителей служит разрушение структуры воды при осуществлении адсорбционного контакта краситель - полимер.

Изложенный взгляд на комплекс явлений, происходящих при адсорбции кислотных красителей шерстью, объединяет представления о кислотных красителях и шерстяном волокне как о соединениях, образующих друг с другом ионную связь, и вместе с тем как о соединениях с ярко выраженными гидрофобными свойствами.

Интересно оценить, какой вклад в фиксацию исследуемых красителей на волокне вносят взаимодействия ионного и гидрофобного характера. Некоторую информацию по этому вопросу может дать эксперимент, который позволяет в общем количестве непрочно фиксированного красителя (то есть удаляемого с волокна без разрушения последнего) выделить ту его часть, которая закреплена неионными силами (гидрофобные взаимодействия, силы Ван-дер-Ваальса, водородные связи), и ту, которая фиксирована по ионному механизму. Первая из указанных фракций красителя переводится в раствор обработкой шерстяного волокна в этаноле при 25 °С в течение 60 минут [23], вторая смывается с волокна 0,5%-ным раствором аммиака при 60 °С за 15 минут [24]. Полное описание методики дифференцированного смыва с окрашенной шерсти различных фракций непрочно закрепленного красителя почерпнуто из работы [25].

Анализировались образцы шерсти, окрашенные антрахиноновыми красителями I, II и III, а также азокрасителем кислотным оранжевым (рН 3,2, модуль ванны 1:100, время крашения - 2 часа, температура - 90 °С) и затем промытые кипячением в дистиллированной воде. Результаты анализа сведены в табл. 3.

Прежде всего обращает на себя внимание существенное различие в степени прочной фиксации антрахиноновых красителей, имеющих большую молекулярную массу (~620-750 у.е.), и красителя кислотного оранжевого с вдвое меньшей молекулярной массой. Примечательно, что увеличение числа диссоциирующих групп у антрахиноновых красителей по сравнению с азокрасителем решающего значения не имеет. В ряду же производных 1,4-диаминоантрахинона степень прочной фиксации выше у тех из них (II и III), у которых сильнее проявляются гидрофобные свойства (табл. 2).

Таблица 3

Результаты раздельного удаления с шерсти фракций непрочно фиксированного красителя, связанного с волокном силами различной природы

| Краситель | Суммарная адсорбция красителя, г/кг | Доля прочно фиксированного красителя, % | Характеристики непрочной фиксации | | | |
|---------------------|-------------------------------------|---|-----------------------------------|----------------------|--------------------------------------|----------------------|
| | | | Адсорбция красителя, г/кг | | Доля красителя (%), адсорбированного | |
| | | | по неионным механизмам | по ионному механизму | по неионным механизмам | по ионному механизму |
| I | 10,2 | 81,3 | 0,21 | 1,69 | 11,1 | 88,9 |
| II | 26,0 | 96,6 | 0,32 | 0,55 | 36,8 | 63,2 |
| III | 33,9 | 94,2 | 1,01 | 0,94 | 51,7 | 48,3 |
| Кислотный оранжевый | 1,15 | 60,0 | 0,02 | 0,44 | 4,7 | 95,3 |

По мере роста гидрофобности антрахиноновых красителей (I < II < III) совершенно четко прослеживается также тенденция к увеличению как количества красящего соединения, закрепленного неионными силами, так и доли неионной адсорбции в красителе, который может быть удален с волокна без его разрушения. Указанный параметр для азокрасителя составляет всего лишь 4,7 %, что в 2,4-

11,0 раз меньше, чем для антрахиноновых красителей.

Таким образом, эксперимент по разделению с окрашенного шерстяного волокна различных фракций кислотного красителя иллюстрирует прямую зависимость между гидрофобностью красящего соединения в жидкой среде и вкладом гидрофобных взаимодействий в адсорбцию его шерстяным волокном.

ЛИТЕРАТУРА

1. Klotz I.M., Uргуарт J.H. The binding of organic ions by proteins. Effect of temperature // J. Amer. Chem. Soc. - 1949. - V. 71, N 3. - P. 847-851.
2. Meggy A.B. Some recent developments in the theory of dyeing // J. Soc. Dyers and Colour. - 1950. - V. 6, N 10. - P. 510-521.
3. Derbyshire A.N., Peters R.H. An explanation of dyeing mechanisms in terms of non-polar bonding // J. Soc. Dyers and Colour. - 1955. - V. 71, N 9. - P. 530-536.
4. Zollinger M. The dye and the substrate: the role of hydrophobic bonding in dyeing processes // J. Soc. Dyers and Colour. - 1965. - V. 81, N 8. - P. 345-350.
5. Iyer S.R.S. The role of water structure on the dyeing of textile fibers // Colourage. - August 1-15. - P. 15-20.
6. Виккерстафф Т. Физическая химия крашения. - М.: Гизлегпром, 1956. - 575 с.
7. Кричевский Г.Е., Корчагин М.В., Сенахов А.В. Химическая технология текстильных материалов. - М.: Легпромбытиздат, 1985. - 640 с.
8. Петерс Р. Текстильная химия. - М.: Легпромбытиздат, 1989. - 368 с.
9. Таловикова Л.В., Сенахов А.В. Влияние интенсифицирующих препаратов на термодинамику процесса крашения шерсти кислотными красителями при пониженных температурах // Изв. вузов. Технология текстильной пром-сти. - 1978. - N 6. - С. 81-84.
10. Донских Т.Н., Меерсон С.И., Новорадовская Т.С. Влияние электромагнитной обработки воды и водных растворов электролитов на их микроструктуру и термодинамику крашения шерсти кислотными красителями // Изв. вузов. Технология текстильной пром-сти. - 1990. - N 1. - С. 60-63.
11. Nikolov G., Dimov K., Valtscheva E. Thermodynamische Untersuchungen beim Farben von Wolle unterhalb Kochtemperatur // Textilveredlung. - 1980. - Bd. 15, N 7. - S. 247-250.
12. Заграевская И.М., Меерсон С.И. Гидрофобные взаимодействия в растворах красителей и их влияние на сорбционные свойства // В сб. «Химическая технология волокнистых материалов», 1977. - N 2. - С. 68-76.
13. Peters L., Lister G.H. The combination of acids and colour acids with keratin // Discussions of Faraday Society. - 1954. - N 16. - P. 24-34.
14. Luo G. A sodium acetate/acetic acid buffer system for low temperature dyeing of silk fabrics // J. Soc. Dyers and Colour. - 1991. - V. 107, N 4. - P. 141-143.
15. Delmenico J., Peters R.H. Application of the Donnan equilibrium to the distribution of dye and inorganic ions between wool and solution // Text. Res. J. - 1964. - V. 34, N 3. - P. 207-219.
16. Файн В.Я. Таблицы электронных спектров антрахинона и его производных. - Л.: Химия, 1970. - 165 с.
17. Горелик М.В. Химия антрахинона и его производных. - М.: Химия, 1983. - 296 с.
18. Hadfield H.R., Lemin D.R. New observations on the tippy dyeing of wool // J. Soc. Dyers and Colour. - 1961. - V. 77, N 3. - P. 97-106.
19. Nemethy G., Sheraga H.A. The structure of water and hydrophobic bonding in proteins. III. The thermodynamic properties of hydrophobic bonds in proteins // J. Phys. Chem. - 1962. - V. 66, N 10. - P. 1773-1783.
20. Прусов А.Н., Захаров А.Г., Красухин В.И., Крестов Г.А. Термодинамика растворения красителя кислотного оранжевого в воде // Журн. физ. химии. - 1982. - Т. LYI, N 9. - С. 2167-2170.
21. Захаров А.Г., Крестов Г.А., Прусов А.Н., Романов В.А. Термохимия растворов органических красителей и крашения // В сб. докл. X Всес. конф. «Проблемы калориметрии и химической термодинамики». - Черногловка. - 1984. - Т. 1, N 2. - С. 238-240.
22. Klotz I.M., Kurm H.G. The thermodynamics of metal - protein combinations. Copper with bovin serum albumin // J. Appl. Chem. Science. - 1948. - V. 70, N 3. - P. 939-943.
23. Sanchez Leal J., Garcia Domingues J.J. Formation of pseudomicelles as a new contribution to the adsorption of the ionic surfactants on proteins. Theory and its application in differential printing. - Premio Jorge Camp., Ed., S.A. Camp. - Barcelona, 1973.

24. *Trotman E.R.* Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres, 6-th Edn. - High Wycombe, Bucks: Charles Griffin, 1984. - 587 p.

25. *De La Maza A., Parra J.L., Bosch P., Coderch L.* Large unilamellar vesicle liposomes for wool dyeing: stability of dye-liposome systems and their application on untreated wool // *Text. Res. J.* - 1992. - V. 62, N 7. - P. 406-413.

*Институт химии неводных
растворов РАН, г. Иваново*

Получено 5.02.97 г.

THERMODYNAMICS OF ADSORPTION OF 1,4-DIAMINOANTHRAQUINONE ACID DYES BY WOOL FIBER

I. Yu. Vashurina, Yu. A. Kalinnikov

On the base of the experimental data on thermodynamics of equilibrium adsorption of three 1,4-diaminoanthraquinone acid dyes by wool, an inference is made that structural changes in a solvent play the major role in the transfer of the dyes from the liquid phase onto the fiber. Relationships between hydrophilic-hydrophobic properties of the dyes and some parameters of their adsorption by wool are retraced. An attempt is made to unite the traditional conception of ionic nature of dye-wool interaction with the concept of strongly pronounced hydrophobic properties of both organic dyes and protein fibers.

УДК 677.4.027.423.24

СВЯЗЬ МЕЖДУ СОСТОЯНИЕМ ДИСПЕРСНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В РАСТВОРЕ И ПОЛИЭФИРЕ И ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕРМОЗОЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ КРАШЕНИЯ

Ю.А.Калинников, А.М.Пронькин

Прослежены изменения состояния дисперсных красителей (ДК) в растворе и полиэфирной ткани в ходе крашения ее по термозольной технологии (ТТ) с введением в красильный состав неорганических электролитов. Рассмотрены механизмы физико-химических процессов, протекающих в системе красильный состав - полиэфирная ткань, которые предопределяют повышение эффективности крашения. Предложена новая концепция интенсификации ТТ, базирующаяся на явлениях, генерируемых добавками неорганических электролитов в растворе (всаливание, гидратация, диссоциация), на поверхности раздела фаз раствор - полимер (адсорбция), в окрашиваемом материале (кристаллизация).

В ходе эволюции технологий крашения текстильных материалов для каждого класса красителей утвердились определенные технические решения, которые составляют основу большинства современных либо воспроизводят их в классическом виде, либо являются их модификацией с той или иной степенью принципиального изменения классического варианта. Для непрерывных процессов крашения полиэфирных

или полиэфирсодержащих тканей дисперсными красителями одним из таких технологических устоев стал термозольный способ. В нем ключевыми звеньями, определяющими эффективность всей цепочки, принято считать три первые стадии: плюсование ткани в красильном составе - промежуточную сушку - фиксацию красителя в волокне горячим воздухом. Стадии, завершающие процесс операции, на рассматриваемые в настоящей работе ад-

