

ADDITIONAL DISSOCIATION AND ORIENTATION OF LOW MOLECULAR SUBSTANCES IN THE PRESENCE OF POLYMERS AND SOLID SURFACES

E.F. Weinstein

Possibilities of orientation of low molecular substances and additional dissociation of liquids associated are proved thermodynamically. Prospects of application of these processes in textile industry are discussed.

УДК 547.97+541.135.5

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ АДСОРБЦИИ КИСЛОТНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ШЕРСТЬЮ ИЗ ВОДНО-СОЛЕВОГО РАСТВОРА

И.Ю.Вашурина, Ю.А.Калинников

Изучено влияние малых добавок хлорида алюминия в водные красильные растворы на термодинамику адсорбции двух кислотных красителей шерстяным волокном при 70-90 °С. Выявлена зависимость движущих сил адсорбционного процесса в водно-солевых растворах от температуры, что не характерно для систем, не содержащих катионов многовалентных металлов. Наблюдаемые закономерности объяснены влиянием катионов металлов на структуру воды и на сольватацию кислотных красителей в водных растворах, а также собственными экспериментальными данными по изменению в присутствии хлорида алюминия гидрофильно-гидрофобных свойств красителей и их спектральных характеристик.

В предыдущей работе по термодинамике адсорбции ряда антрахиноновых кислотных красителей шерстяным волокном сделан вывод о том, что в переходе красящих соединений из жидкой среды в адсорбированное полимером состояние определяющую роль играют структурные изменения в растворителе [1].

Для развития представлений о месте структурного фактора в движущих силах адсорбционного процесса целесообразно оценить термодинамические параметры адсорбции шерстью кислотных красителей из водных растворов, содержащих малые добавки многозарядных катионов металлов, являющихся структуроразрушителями. Как известно, наличие таких катионов резко стимулирует поглощение кислотных красителей шерстяным волокном [2, 3].

В настоящем исследовании для расчета сродства красителей к волокну использована традиционная модель Джильберта-Ридэла, что обусловлено следующими соображениями. Во-первых, нами было

доказано, что механизм адсорбции кислотных красителей шерстью из упомянутых водно-солевых систем аналогичен таковому из водных растворов, и число адсорбционных центров в волокне в присутствии многозарядных катионов металлов не меняется [4]. Во-вторых, представление экспериментальных данных в других (не Лэнгмюровских) координатах (в частности, в координатах Мак-Грегора [5-7] или в виде логарифмических зависимостей коэффициента распределения красителя между волокном и раствором от концентрации красителя в полимере [8, 9]) в некоторой степени сказывается только на численных значениях термодинамических параметров адсорбции и не затрагивает тенденций в их изменении под действием исследуемых факторов. Наконец, связанный с применением модели Джильберта-Ридэла неучет в расчетах некоторых различий в значениях равновесных рН водных и водно-солевых красильных растворов, как будет ясно из дальнейшего, не только не изменяет качественную картину различий между

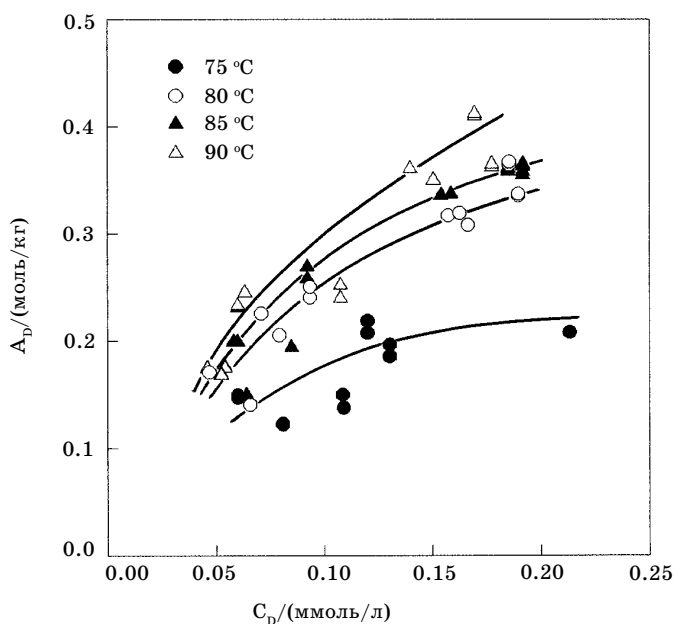


Рис. 1. Изотермы адсорбции кислотного оранжевого шерстяным волокном из водного раствора ($pH=3,2$, создан HCl)

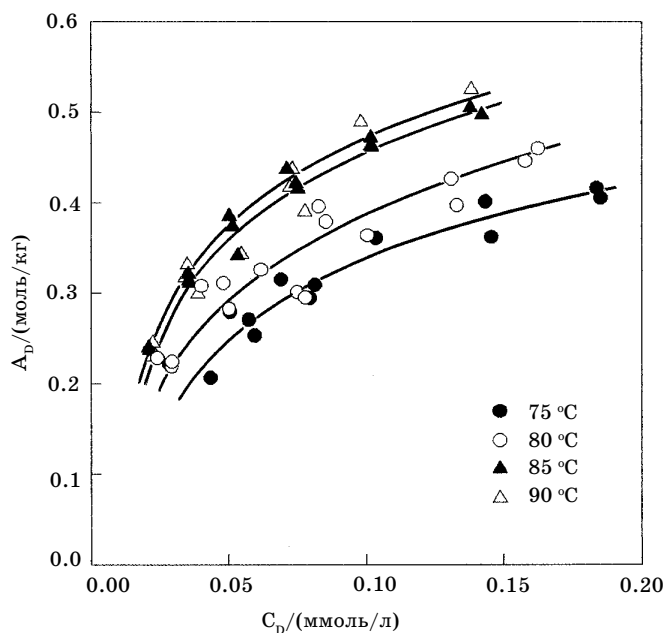


Рис. 2. Изотермы адсорбции кислотного оранжевого шерстяным волокном из водного раствора, содержащего $0,005$ моль/л $AlCl_3 \cdot 6H_2O$

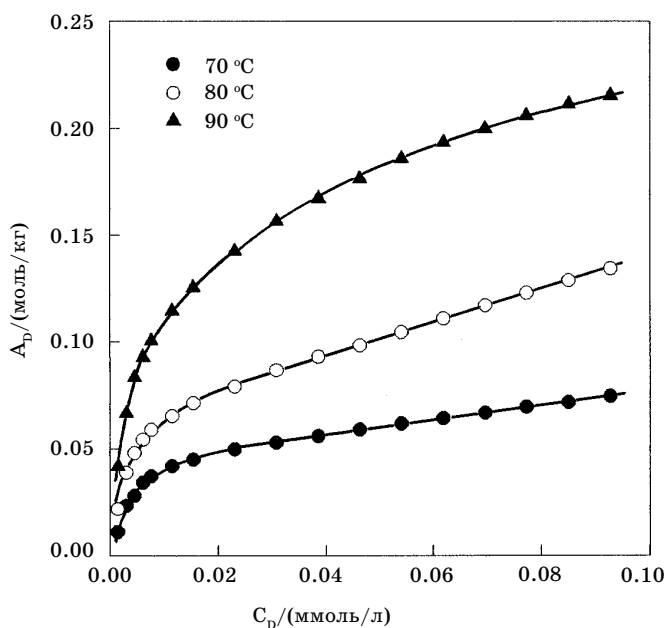


Рис. 3. Изотермы адсорбции хромового зеленого антрахинонового шерстяным волокном из водного раствора ($pH=3,2$, создан HCl)

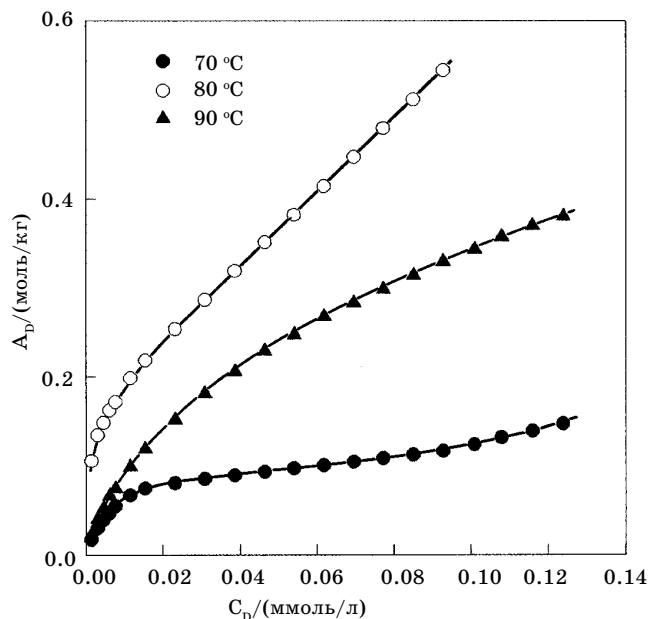


Рис. 4. Изотермы адсорбции хромового зеленого антрахинонового шерстяным волокном из водного раствора, содержащего $0,005$ моль/л $AlCl_3 \cdot 6H_2O$

адсорбцией из указанных жидких систем, но еще в большей степени усугубляет ее.

Таким образом, полученные и представленные ниже данные по термодинамике адсорбции шерстью кислотных красителей, не являясь абсолютно точными по численным значениям (что обусловлено несовершенством модели), тем не менее адекватно отражают все анализируемые закономерности во влиянии солей на движущие силы исследуемого адсорбционного процесса.

Процедура и некоторые особенности расчета подробно отражены в [1], там же приведено описание методики эксперимента.

В качестве объектов исследования были выбраны два красителя - кислотный оранжевый (I) и хромовый зеленый антрахиноновый (II), сильно различающиеся по своему молекулярному строению (первый - азо-, второй - антрахиноновый), молекулярной массе и числу натрийсульфонатных групп (одна и две). Показатель гидрофильно-гидрофобного баланса [10] для красителя I составил 3,8, тогда как для красителя II - 23,4. Это означает, что хромовый зеленый антрахиноновый более чем в 6 раз гидрофобнее кислотного оранжевого.

Из набора неорганических солей с многозарядными катионами, ранее предложенных в качестве

стимуляторов адсорбции кислотных красителей, в эксперименте использовался хлорид алюминия, поскольку именно этот электролит позволяет получить максимальный эффект. Концентрация $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ во всех опытах составляла 0,005 моль/л, что соответствует максимуму на ранее полученных изотермах адсорбции при постоянном содержании красителя и переменном - соли [3].

Важно отметить, что введение хлорида алюминия в водные растворы обоих красителей в концентрациях, использованных при получении изотерм, не вызывало ассоциации красящих соединений, что подтверждено идентичностью их спектров поглощения в воде и в водно-солевых системах, содержащих 0,005 моль/л $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

Изотермы адсорбции шерстью кислотного оранжевого из водной (рН~3,2, кислотность создавалась добавлением HCl) и водно-солевой (рН~3,6-3,8, кислота не добавлялась) сред представлены на рис. 1 и 2, аналогичные данные для хромового зеленого антрахинонового приведены на рис. 3 и 4. Результаты расчета термодинамических характеристик адсорбции шерстяным волокном красителей I и II иллюстрируются данными табл. 1 и табл. 2, соответственно.

Отметим следующие важные особенности.

1. Сродство обоих красителей при адсорбции их шерстью из водных растворов монотонно возрастает по мере повышения температуры (на рисунках этому соответствует возрастание количества поглощенного волокном красящего соединения),

тогда как при адсорбции из водно-солевого раствора указанная тенденция для более гидрофильного красителя кислотного оранжевого сохраняется, а для более гидрофобного хромового зеленого антрахинонового меняется на противоположную при увеличении температуры адсорбции от 80 до 90 °С (на рис. 4 изотерма при 90 °С лежит ниже изотермы при 80 °С).

2. Переход из водного раствора в полимер как I-го, так и II-го красителей характеризуется высокими положительными значениями энергетической и структурной составляющих адсорбционного процесса, свидетельствующими о том, что в обоих случаях движущей силой адсорбции является выигрыш в энтропии, обусловленный разрушением структурированных слоев жидкости вокруг молекул красителя и макромолекул полимера при их взаимодействии; примечательно, что значение ΔS почти в 1,5 раза выше для более гидрофобного антрахинонового красителя по сравнению с азокрасителем; параметры ΔH и ΔS адсорбции красителей I и II из водных красильных растворов в изученном температурном диапазоне являются величинами постоянными.

3. Иные закономерности в изменении термодинамических параметров наблюдаются при адсорбции кислотных красителей из растворов, содержащих добавку хлорида алюминия. Прежде всего, в интервале исследованных температур ни величина ΔH , ни величина ΔS адсорбции не являются постоянными, а очень сильно изменяются при повышении температуры адсорбции всего на 25-30°. Так, если в нижней области изученного температурного интервала оба параметра при переходе от водных к водно-солевым растворам возрастают (энтальпийная составляющая - в 2-2,5 раза, энтропийная - в 1,5-2 раза), то в верхней области интервала значения обоих параметров либо существенно уменьшаются (это имеет место при адсорбции кислотного оранжевого), либо даже меняют знак на противоположный, как это видно по данным табл. 2 для хромового зеленого антрахинонового.

Можно сделать заключение, что при температуре 70-80 °С введение соли алюминия в водный красильный состав приводит к усилению значимости структурного фактора как движущей силы адсорбции

Термодинамические параметры адсорбции кислотного оранжевого шерстяным волокном

t °С	-Δμ, кДж/моль		ΔH, кДж/моль		ΔS, кДж/моль·град	
	водный р-р	водный р-р с доб. $AlCl_3$	водный р-р	водный р-р с доб. $AlCl_3$	водный р-р	водный р-р с доб. $AlCl_3$
75	24,4	26,2		51,1		221
80	25,3	27,2	25,6	27,3	144	154
85	26,1	28,0		1,1		81
90	26,8	28,4				

Таблица 2

Термодинамические параметры адсорбции хромового зеленого антрахинонового шерстяным волокном

t °С	-Δμ, кДж/моль		ΔH, кДж/моль		ΔS, кДж/моль·град	
	водный р-р	водный р-р с доб. $AlCl_3$	водный р-р	водный р-р с доб. $AlCl_3$	водный р-р	водный р-р с доб. $AlCl_3$
70	24,7	26,5		120		427
80	26,7	30,7	48,0	-100	144	-197
90	28,9	28,7				

кислотных красителей шерстяным волокном, тогда как при 80-90 °С, напротив, добавка хлорида алюминия или существенно снижает позитивную роль структурных разрушений в адсорбционном процессе, или даже вызывает структурообразование в системе красильный раствор - полимер и, следовательно, делает структурную составляющую адсорбции противодействующей переходу красителя в волокно.

Уменьшение положительных значений энтальпии и энтропии при адсорбции красителей шерстью из соледержащих сред, индуцируемое повышением температуры, отражает постепенное снижение функции структурного фактора как движущей силы адсорбционного перехода с одновременным ослаблением противодействия адсорбции со стороны энергетического фактора. Перемена знака термодинамических характеристик, выявленная для красителя II при нагревании системы от 80 до 90 °С, свидетельствует о том, что в этих условиях уже не разрушение структуры растворителя, а образование связи между красителем и волокном является причиной самопроизвольно протекающего перехода красящего соединения из жидкой фазы на волокно.

Изложенное позволяет заключить, что влияние многозарядного катиона металла на адсорбцию шерстяным волокном кислотных красителей во многом обусловлено структурными разрушениями, производимыми этим катионом в водных красильных растворах как в объеме красильной ванны, так и в жидкой среде внутри окрашиваемого волокна.

Экспериментальное подтверждение разрушающего воздействия катиона Al^{3+} на структуру водных растворов можно получить, проанализировав спектры кислотного красителя бордо С в воде, водно-солевой среде и в ряду систематически подо-

бранных растворителей. Этот краситель, в силу особенностей своего молекулярного строения, может находиться в растворе в азо- или гидразо-форме. Одну из форм (чаще гидразо-) стабилизируют растворители, образующие пространственные структурные сетки (вода, уксусная кислота), другую - неструктурированные растворители или растворители, структурные образования которых не носят объемного характера (диметилформамид, спирты, пиридин) [11]. Как видно из рис. 5, спектр водного раствора кислотного бордо С относится к группе спектров, характерных для одной категории растворителей, а спектр водного раствора с добавкой $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ - для другой, особенно если учесть вырождение коротковолновой полосы.

Разрушение структуры воды при введении добавок солей с многозарядными катионами металлов в водные растворы красителей неизбежно сказывается на сольватации последних и их устойчивости в водной среде. Иллюстрацией сказанного являются приведенные в табл. 3 данные по распределению обоих изученных красителей между водной или водно-солевой, или подкисленной водной фазой и фазой органического растворителя. Видно, что добавка такого электролита, как HCl, мало влияет на распределение кислотных красителей между водной и органической средами, в то время как присутствие в водном растворе небольшого количества хлорида алюминия делает красители в 5-6 раз менее устойчивыми в водной среде и, следовательно, легче сорбирующимися полимером.

Таблица 3

Распределение кислотных красителей между водной и органической фазами в зависимости от состава водного раствора

Краситель	Добавки в водный раствор		
	Без добавок	HCl до pH 3,2	0,005 моль/л $AlCl_3 \cdot 6H_2O$
Кислотный оранжевый	3,8	3,2	0,6
Хромовый зеленый антрахиноновый	23,4	23,4	3,9

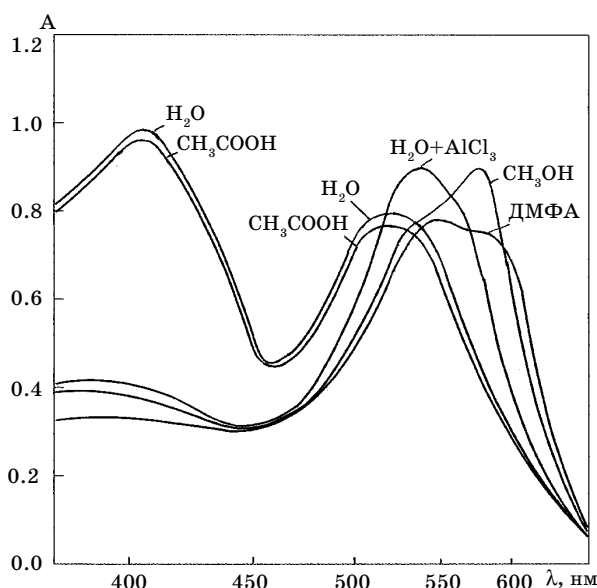


Рис. 5. Спектры кислотного бордо С в различных растворителях

Совокупность рассмотренных в настоящей работе экспериментальных и расчетных данных и сделанные на их основании выводы позволяют следующим образом охарактеризовать структурный аспект влияния солей с многозарядными катионами на адсорбцию кислотных красителей шерстью. При относительно низких температурах (до 75-80 °С) структуроразрушающее влияние многозарядного катиона со всей полнотой реализуется в момент контакта красителя с полимером, вызывая дегидратацию молекул (или фрагментов макромолекул) обоих участников адсорбционного

взаимодействия и высвобождение большого количества молекул растворителя из гидратных оболочек. При более высоких температурах уже до момента контакта красящего вещества с шерстью гидрофобные участки сольватных оболочек партнеров адсорбционного взаимодействия в значительной степени разрушены благодаря совместному (возможно, превышающему аддитивное [12]) влиянию нагревания и многозарядного катиона. Сам переход красителя из жидкой среды в адсорбированное полимером состояние не вызывает поэтому дополнительных структурных разрушений, и причиной пе-

рехода красителя в волокно становится выигрыш в энергии при образовании связи между красящим соединением и окрашиваемым субстратом.

Из сказанного очевидно, что в практическом отношении прием добавления в водный красильный состав соли многовалентного металла при крашении шерсти кислотными красителями, для которых характерно возрастание адсорбции при повышении температуры, позволяет одновременно значительно увеличить выход красителя в волокно и снизить температуру, а также кислотность красильного раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вашурина И.Ю., Калинин Ю.А.* Термодинамика адсорбции 1,4-диаминоантрахиноновых кислотных красителей шерстяным волокном // Текст. химия. - 1997. - № 2(11). - С. 44-49.
2. *Вашурина И.Ю., Иванова Е.Н., Бусыгина Т.Ю., Калинин Ю.А.* Особенности влияния хлоридов многовалентных металлов на равновесную адсорбцию кислотного красителя шерстяным волокном // Изв. вузов. Технология текст. пром-сти. - 1994. - № 1. - С. 44-47.
3. *Телегин Ф.Ю., Вашурина И.Ю., Шорманов А.В.* Закономерности равновесной адсорбции анионных красителей шерстяным волокном в присутствии многозарядных катионов неорганических солей // Журн. физ. химии. - 1993. - Т. 67, № 4. - С. 752-756.
4. *Вашурина И.Ю., Телегин Ф.Ю.* Влияние многовалентных катионов металлов на равновесную адсорбцию кислотного красителя шерстяным волокном. Журн. физ. химии (в печати).
5. *McGregor R., Tamura K., Iijima T.* The graphical evaluation of ionic dye sorption isotherms using dimensionless groups // J. Appl. Polym. Sci. - 1987. - V. 34. - P.2777-2791.
6. *McGregor R., Iijima T.* Dimensionless groups for the sorption of dye and other ions by polymers. I. Inorganic co-ion exclusion // J. Appl. Polym. Sci. - 1990. - V. 41, № 11-12. - P. 2769-2782.
7. *McGregor R., Iijima T.* Dimensionless groups for the sorption of dye and other ions by polymers. II. Inorganic co-ion exclusion // J. Appl. Polym. Sci. - 1992. - V. 45. - P. 1011-1021.
8. *Gerber H.* Models for describing dyeing equilibria // J. Soc. Dyers and Colour. - 1994. - V. 110, № 12. - P. 375-380.
9. *Заславский И.И.* Основы теории крашения ионогенными красителями. - М.: Легпромбытиздат, 1989. - 114 с.
10. *Hadfield H.R., Lemin D.R.* New observations on the tippy dyeing of wool // J. Soc. Dyers and Colour. - 1961. - V. 77, № 3. - P. 97-106.
11. *Гордон П., Грегори П.* Органическая химия красителей. - М.: Мир, 1987. - 344 с.
12. *Гордон Дж.* Органическая химия растворов электролитов. - М.: Мир, 1979. - 712 с.

*Институт химии растворов РАН,
г. Иваново*

Получено 14.01.98 г.

THERMODYNAMIC DESCRIPTION OF ACID DYES ADSORPTION BY WOOL FROM SALT-CONTAINING AQUEOUS SOLUTIONS

I.Yu.Vashurina, Yu.A.Kalinnikov

The influence of small additions of aluminum chloride in a dyebath on thermodynamics of adsorption of two acid dyes by wool at 70-90 °C is dedicated. In salt-containing systems, the strong dependence of adsorption motive forces upon temperature is revealed which is not characteristic to the systems without multivalent metal ions. The established regularities are explained in terms of structural and solvation effects caused by metal cations in dye solutions.