

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШЕРСТЯНОГО ВОЛОКНА В ПРОЦЕССЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО КРАШЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

А.Н. Антова, А.А. Буринская, С.Ф. Гребенников

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург

Исследовано влияние окислительно-восстановительной системы (персульфат аммония – глицерин) и глутаминовой кислоты на электрокинетический заряд поверхности шерстяного волокна и пористую и надмолекулярную структуру субстрата при низкотемпературном крашении. Установлено, что введение исследуемых интенсификаторов в красильную ванну приводит к повышению сорбции и фиксации кислотных красителей на шерстяном материале.

**Ключевые слова:** низкотемпературное крашение, шерстяной материал, сорбция.

Известно, что в процессе окрашивания шерстяного субстрата при температуре кипения возникает опасность повреждения макромолекулярной структуры кератина и огрубление волокна, в связи с этим возрастает актуальность разработки новых технологий колорирования шерстяных текстильных материалов, обеспечивающих максимальное сохранение физико-механических свойств, повышение качества выпускаемой продукции, обновление ассортимента и экономию ресурсов [1]. Ряд важнейших технологических и потребительских свойств шерстяных материалов обусловлен в значительной мере строением кутикулы волокна. Состояние кутикулы (или поверхностного чешуйчатого слоя) определяет способность шерсти к свойлачиванию, смачиваемости водой и технологическими растворами; скорость диффузии красителей; фрикционные свойства и др. В связи с этим практический интерес представляют способы низкотемпературного крашения, обеспечивающие минимальное повреждение волокон, но при этом из-за понижения температуры неизбежно замедление скорости перехода красителя на волокно, в результате чего увеличивается длительность крашения, ухудшается равномерность и устойчивость окраски.

С целью интенсификации процесса низкотемпературного крашения (75 – 80 °С) шерстяных материалов могут быть использованы окислительно-восстановительные системы, которые показали

эффективность использования в процессах колорирования шерстяных текстильных материалов, что способствует повышению сорбции и фиксации кислотных красителей шерстяным волокном и сохранению прочностных свойств субстрата [2; 3]. Ранее нами был обоснован механизм интенсифицирующего действия окислительно-восстановительных систем и аминокислот и определены концентрации и оптимальные параметры процесса низкотемпературного крашения шерстяных текстильных материалов кислотными красителями [4]. В работе [5] проводили низкотемпературное крашение шерстяной ровницы красителем кислотным ярко-красным 4Ж при использовании окислительно-восстановительной системы персульфат аммония (АПС) – глицерин с введением глутаминовой кислоты. Установлены оптимальные концентрации предлагаемой редокс-системы (0,01–0,03 моль/л) и аминокислоты (2,5 % от массы волокна), что позволило получить более интенсивные окраски шерстяного материала при температуре крашения 75 °С и сокращении продолжительности процесса. Интенсивность окраски характеризовали показателем функции Гуревича–Кубелки–Мунка (K/S) [6], определенным в соответствии с коэффициентом отражения образцов шерстяных волокон, окрашенных красителем кислотным ярко-красным 4Ж, измеренных на спектрофотометре «МСФУ-К» при длине волны 520 нм. Значение K/S для образца, окрашенного по традиционной технологии при температуре 100 °С, составило 12,8, а для образцов, окрашенных при пониженной температуре в присутствии только глутаминовой кислоты и совместно с редокс-системой, 15,9 и 17,3 соответственно. Повышение сорбции кислотного красителя шерстяным волокном в приведенных условиях может быть связано с изменением как химической структуры кератина, так и тонкой надмолекулярной структуры волокна в процессах интенсифицированного колорирования. Поэтому было проведено исследование влияния окислительно-восстановительной системы и аминокислоты на пористую структуру шерстяного субстрата методами сорбции паров воды и изооктана [7]. Выбор сорбата обоснован тем, что изооктан не вызывает набухание шерсти, т.е. является инертным сорбатом [8], и величина адсорбции характеризует суммарный объем микро- и мезопор. Абсорбция паров воды, в свою очередь, вызывает анизотропное набухание шерстяного волокна. Считается, что внутрь кристаллических областей шерстяных волокон молекулы воды проникать не способны. Взаимодействие молекул воды с гидрофильными группами на поверхности глобул матрицы приводит к увеличению межфибрилярного пространства и, как следствие, набуханию волокна [9]. Увеличение содержания воды в волокне сопровождается разрушением водородных и ионных связей в системе микрофибриллы–матрицы и пластифицирующим действием. При  $P/P_0 \rightarrow 1$ , как и в водных растворах при крашении, в результате

набухания освобождаются межмолекулярные физические связи и величина сорбции характеризует общее количество полярных групп в аморфных областях полимера. В табл. 1 представлены результаты измерения величин сорбции паров изооктана и воды образцами шерстяных волокон, обработанных с использованием окислительно-восстановительной системы и аминокислоты при 75 °С и без интенсификаторов при кипении красильных растворов.

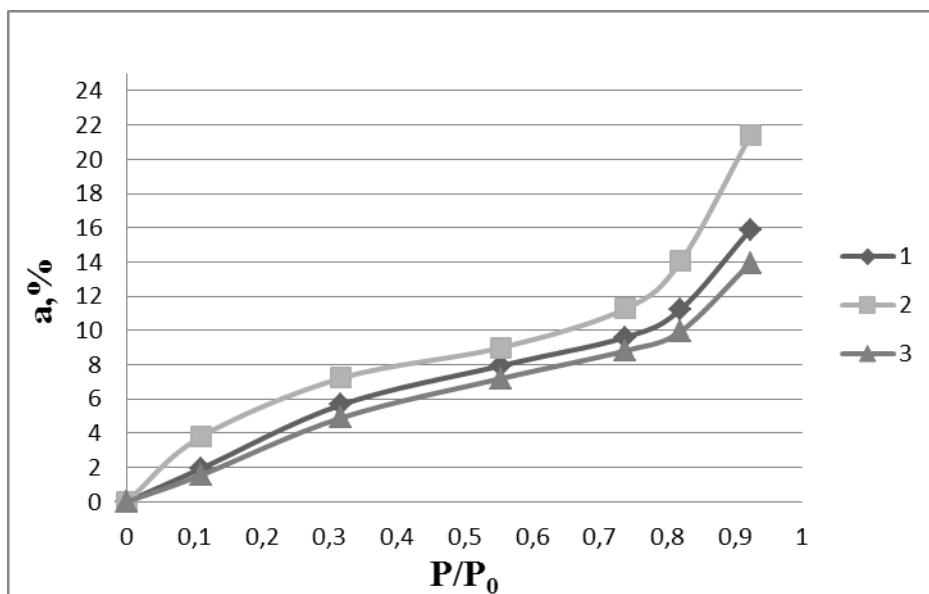
Таблица 1  
Величины сорбции паров воды и изооктана шерстяным волокном

Наименование образца	Сорбция паров изооктана, см <sup>3</sup> /г	Сорбция паров воды, ммоль/г
Исходный промытый образец	0,051	19,12
Обработанный глутаминовой кислотой при 75 °С	0,058	20,34
Обработанный редокс-системой (персульфат аммония-глицерин) и глутаминовой кислотой при 75 °С	0,066	21,08
Окрашенный при 100 °С	0,064	23,14
Окрашенный в присутствии глутаминовой кислоты при 75 °С	0,021	16,13
Окрашенный в присутствии редокс-системы+глутаминовая кислота при 75 °С	0,019	17,21

Из анализа представленных данных можно видеть, что сорбция паров изооктана шерстяным волокном, окрашенным при 75 °С кислотным красителем в присутствии интенсификаторов, ниже, чем у образца, окрашенного по традиционной технологии без интенсификаторов. Это может свидетельствовать об изменении плотности упаковки элементов пористой структуры шерстяного волокна, окрашенного в присутствии окислительно-восстановительной системы и аминокислоты, так как краситель более полно заполнил объем пор. Кроме того, для оценки надмолекулярной структуры окрашенных шерстяных волокон проводили измерение изотерм абсорбции гравиметрическим методом на вакуумных микровесах Мак-Бена, посредством определения увеличения массы сорбента в зависимости от давления водяного пара. На рисунке представлены изотермы сорбции паров воды шерстяным волокном.

Из представленных изотерм сорбции видно, что наибольшей сорбционной способностью обладают волокна, окрашенные при температуре кипения раствора (кривая 2), что может свидетельствовать о повышенном повреждении кератина шерсти с образованием большего избыточного свободного объема на поверхности волокна при высокотемпературном крашении. Снижение величины сорбции воды

шерстяным волокном, окрашенным в присутствии окислительно-восстановительной системы и глутаминовой кислоты (кривая 3), по сравнению с неокрашенным образцом (кривая 1) и окрашенным по традиционной рецептуре при 100 °С (кривая 2) показывает, что краситель более интенсивно проникает в объем полимера, заполняет полярные группы и свободный объем полимера. Представленные результаты согласуются с данными табл.1.



Изотермы сорбции паров воды шерстяным волокном: 1 – исходный промытый образец; 2 – окрашенный по традиционной технологии при 100 °С; 3 – окрашенный при 75° С в присутствии редокс-системы (персульфат аммония – глицерин) и глутаминовой кислоты

Причиной повышения сорбции красителей волокном является также частичное разрушение дисульфидных и пептидных связей поверхностного чешуйчатого слоя шерстяного волокна. Однако при этом не происходит общего снижения прочностных показателей шерстяного волокна по сравнению с обработкой при температуре кипения красильного раствора, так как образующиеся в результате взаимодействия восстановителя с окислителем радикалы способствуют образованию новых поперечных связей как внутри волокна, так и с молекулами красителя, что подтверждается ранее проведенными нами исследованиями [10].

На диффузию красителя внутрь волокна и его сорбцию на активных центрах существенное влияние оказывает величина и знак заряда поверхности волокна, т. е. электрокинетические свойства его внешней поверхности [11]. В связи с этим определяли электрокинетический  $\zeta$ -потенциал внешней поверхности образцов

шерстяных волокон. Известно, что электрокинетический потенциал, обусловленный наличием двойного электрического слоя, составляет часть потенциального барьера, который должны преодолеть частицы красителя для приближения к поверхности волокнистых материалов на расстояние, необходимое для осуществления процесса крашения.

Дзета-потенциал измеряли на анализаторе Mutek SZP-06 типа Magendans методом потенциала протекания без определения поверхностной проводимости. В этом методе жидкость движется под влиянием градиента давления по капиллярам волокнистой «пробки», сформированной из волокон. На электродах возникает ЭДС как разность потенциалов по обеим сторонам пробки.

Анализатор Mutek SZP-06 автоматически рассчитывает значение дзета-потенциала волокон в растворе по преобразованной формуле Гельмгольца–Смолуховского:

$$\zeta = (4\pi\eta\chi/\varepsilon P) \cdot E,$$

где  $\eta$  – коэффициент вязкости, мПа·с;

$\chi$  – удельная электропроводность диафрагмы, ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>;

$\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная среды, б/р;

$P$  – давление, под которым продавливается жидкость, Па;

$E$  – потенциал протекания, мВ.

В табл. 2 представлены данные  $\zeta$ -потенциала поверхности шерстяных волокон, окрашенных кислотным ярко-красным 4 Ж.

Т а б л и ц а 2

Интенсивность окраски и  $\zeta$ -потенциал образцов шерстяной ровницы

Образец	K/S	– $\zeta^{\circ}$ -потенциал, мВ	Относительная погрешность, %
Исходная неокрашенная ровница	–	151,07	10
Окрашенная по традиционной технологии при 100 °С	12,8	38,97	9
Окрашенная в присутствии редокс-системы при 75 °С	15,9	22,36	6
Окрашенная в присутствии редокс-системы и глутаминовой кислоты при 75 °С	17,3	31,21	8

Из данных табл. 2 видно, что  $\zeta$ -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 краситель при переходе из жидкой в твердую фазу легче преодолевает потенциальный барьер, что

согласуется с данными по сорбции кислотного красителя шерстяным волокном.

Таким образом, при использовании окислительно-восстановительной системы (персульфат аммония – глицерин) и глутаминовой кислоты в качестве интенсифицирующих добавок при низкотемпературном крашении шерстяного волокна происходят изменения его пористой и надмолекулярной структуры и электрического заряда поверхности волокна, что приводит к повышению интенсивности крашения по сравнению с высокотемпературным процессом.

### Список литературы

1. Дарвиш Д.М. // Технология текстильной промышленности. 2008. № 2. С. 39–43.
2. Петрова О.В., Ермакова Л.Э., Буринская А.А., Гребенников С.Ф. // Изв. ВУЗов. Технол. легкой промышленности. 2006. № 2. С. 61–65.
3. Аитова А.Н., Буринская А.А., Чекренева Г.М. // Изв. ВУЗов. Технол. легкой промышленности. 2013. № 3. С. 36–40.
4. Aitova A., Burinskaya A. // Fiber and Textiles (3) Special issue venue XXIV International Congress IFATCC “Tradition and high-tech development keys to the textile market” Pardubice, Czech Republic. 2016. P. 10–14.
5. Мельников Б.Н., Щеглова Т.Л., Виноградова Г.И. Применение красителей. 4-е изд. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 331 с.
6. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. М.: РосЗИТЛП, 2001. Т. 2. 540 с.
7. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 412 с.
8. Внучкин А.В., Гребенников С.Ф., Новоселов Н.П. Сорбционные процессы. СПб.: СПбГУТД, 2011. 145 с.
9. Слепнева Е.В., Абдуллин И.Ш., Хамматова В.В. // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 16. С. 106–110.
10. Буринская А.А., Аитова А.Н., Цобкалло Е.С., Москалюк О.А. // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). 2016. Т. 1, № 1. С. 166–172.
11. Delgado A.V., Gonzales-Caballero E., Hunter R.J., Koopal L.K., Lyklema J. // Pure Appl. Chem. 2005. V. 77, № 10. P. 1753–1805.

## CHANGES OF STRUCTURE AND ELECTROKINETIC PROPERTIES OF WOOLEN MATERIALS IN THE PROCESS OF LOW-TEMPERATURE DYEING BY USING REDOX SYSTEM

**A.A. Aitova, A.A. Burinskaia, S.F. Grebennikov**

Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design  
St-Petersburg

The effect of the redox system (ammonium persulfate – glycerol) and glutamic acid on the electrokinetic charge of the surface of wool fibers and porous and supramolecular structure of the substrate at low temperature dyeing were investigated. It is established that the introduction of the investigated enhancers in the dyebath increases the adsorption and fixing of acid dyes on woolen material.

**Keywords:** *low-temperature dyeing, woolen material, sorption.*

*Об авторах:*

АИТОВА Альфия Наильевна – аспирантка кафедры химической технологии и дизайна текстиля, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна (СПбГУПТД), e-mail: alya190990@mail.ru

БУРИНСКАЯ Алла Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии и дизайна текстиля, СПбГУПТД, e-mail: burinska\_sag\_al@mail.ru

ГРЕБЕННИКОВ Сергей Федорович – доктор химических наук, профессор кафедры теоретической и прикладной химии, СПбГУПТД, e-mail: grebennikovsf@gmail.com