

## ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ШЕРСТЯНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССАХ КОЛОРИРОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫХ ИНТЕНСИФИКАТОРОВ

### PECULIARITIES OF CHANGING THE PROPERTIES OF WOOLEN MATERIALS IN THE PROCESSES OF COLORATION IN THE PRESENCE OF FREE RADICAL INTENSIFICATORS

А.Н. Аитова, А.А. Буринская  
A. N. Aitova, A.A. Burinskaia

Санкт – Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна  
Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Russia  
E-mail: alya190990@mail.ru; burinska\_sag\_al@mail.ru

Изучены сорбционные, кинетические и диффузионные характеристики низкотемпературного крашения шерсти кислотными красителями; предложен комплексный механизм интенсифицирующего действия окислительно-восстановительных систем на процессы колорирования шерстяных материалов и проведена оценка влияния редокс-систем на структуру шерстяного волокна.

**Ключевые слова:** шерсть; редокс-система; аминокислота; свойства; кинетика; фиксация.

The sorption, kinetic and diffusion characteristics of low-temperature dyeing of wool by acid dyes have been studied. A complex mechanism of the intensifying effect of oxidation-reduction systems on the processes of coloring woolen materials is proposed. The effect of redox systems on the wool fiber structure was evaluated.

**Key words:** wool; redox- system; amino acid; properties, kinetic; fixation.

Одним из инновационных путей решения вопроса по совершенствованию технологии колорирования текстильных материалов является использование окислительно-восстановительных (редокс) систем в качестве интенсификаторов как в процессах предварительной обработки субстрата, так и при непосредственном их введении в красильные растворы и печатные краски.

Цель данной работы состояла в исследовании влияния нескольких видов окислительно-восстановительных систем и аминокислот на процессы колорирования шерстяных текстильных материалов. В качестве окислителя использован персульфат аммония, в качестве восстановителей – тиомочевина, глицерин, этиленгликоль, виннокислый Na, и выбраны следующие аминокислоты: лизин;  $\alpha$ -аланин; L-глутаминовая кислота; L-гистидин; L-аргинин солянокислый; L-аспарагин; L-цистеин.

В работах [1,2] описано формирование свободных радикалов в присутствии редокс-систем на волокне шерсти и красителе с закреплением красителя на субстрате при их взаимодействии не только за счет основных ионных (солевых), но и, вероятно, ковалентных связей (схема 1).

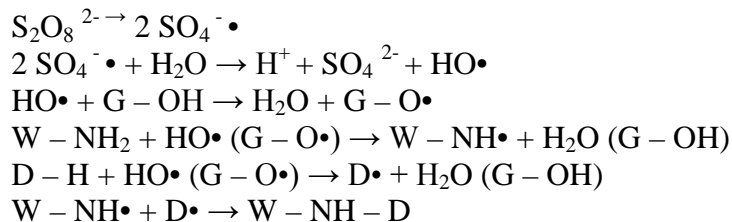
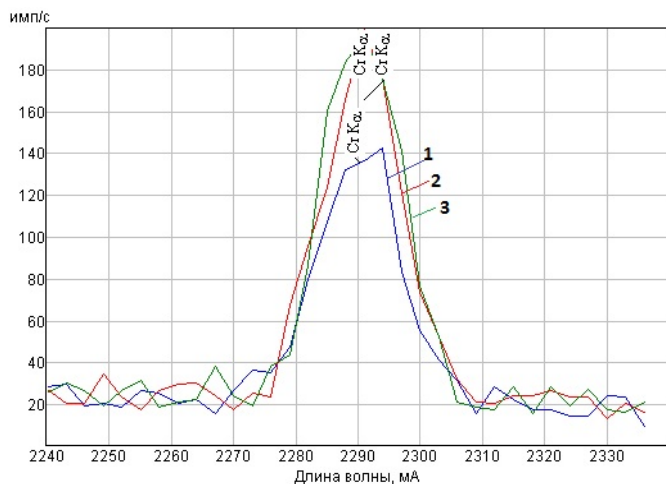


Схема 1 – Реакция разложения персульфата аммония и его участие в образовании ковалентной связи между красителем и шерстяным субстратом

Проведено исследование процесса печатания шерстяной ткани кислотным металлокомплексным красителем (Вофалан красный GGL) в присутствии ряда редокс-систем и аминокислоты гистидин [3]. В качестве восстановителей использовались глюкоза, глицерин, этиленгликоль. Интенсивность окраски характеризовали функцией Гуревича-Кубелки-Мунка (K/S) и количеством атомов хрома на волокне, определенном на спектроскане «МАКС GV» (рис.1, табл.1).



Наилучшие показатели качества достигнуты при совместном использовании гистидина и редокс-системы АПС-глицерин при непосредственном их введении в печатные составы, при этом интенсивность окраски (K/S) увеличилась на 15 %; жесткость отпечатков снизилась в среднем в 5 раз по сравнению с традиционной рецептурой; снизилась усадка (за счет частичного разрушения чешуйчатого слоя) и повысилась

устойчивость окраски образцов к мокрым обработкам.

Рис. 1 - Спектры характеристического излучения образцов, напечатанных красителем КМК 1:2 Вофалан GGL: 1 – Базовая рецептура; 2 – АПС-глицерин (предварит.), в краску гистидин; 3 – АПС – глицерин, гистидин в печатной краске

Таблица 1

Количественное содержание атомов хрома на шерстяной ткани, напечатанной красителем КМК 1:2 Вофалан красный GGL

№	Показатель K/S	I, имп/сек	Содержание Cr, мг/г ткани
1	9,89	141	0,22
2	11,84	190	0,36
3	11,52	150	0,28
4	12,53	162	0,24
5	15,68	190	0,43

1 – базовая рецептура; 2 – АПС – глицерин; 3 – АПС – глюкоза; 4 – АПС – этиленгликоль, гистидин; 5 – АПС-глицерин, гистидин.

Представленные данные свидетельствуют о значительном повышении сорбции красителя в присутствии исследуемых интенсификаторов.

Для получения более объективных данных об интенсифицирующем действии редокс-систем и аминокислот проводилось крашение несколькими марками кислотных красителей шерстяного субстрата: шерстяная ткань (арт.11175), шерстяное волокно в виде ровницы (1,33 г/см<sup>3</sup>), шерстяная пряжа (155 текс).

Для выбора оптимальных концентраций редокс-систем их содержание варьировали в диапазоне 0,005-0,1 моль/л. Было установлено, что наиболее интенсивные окраски на шерстяном материале получены при использовании всех исследуемых редокс-систем при соотношении окислитель - восстановитель – 1:3 в концентрации (0,01+0,03) моль/л. В табл. 2 представлены значения функции Гуревича-Кубелки-Мунка (ГКМ) для двух красителей и трех редокс-систем.

Таблица 2

Влияние вида редокс-систем на сорбцию кислотных красителей шерстяной тканью

Способ обработки	Концентрация интенсификаторов, моль/л	Функция ГKM (K/S)	
		Кислотный оранжевый светопрочный	Кислотный ярко-красный 4Ж
Без интенсификатора при температуре кипения	-	11,22	6,98
АПС– тиомочевина при температуре 75 °С	0,01+0,03	20,75	10,65
АПС – глицерин при температуре 75 °С	0,01+0,03	20,75	10,13
АПС– виннокислый Na при температуре 75 °С	0,01+0,03	19,85	8,83

Из данных табл. 2, видно, что введение исследуемых редокс-систем в красильные ванны при низкотемпературном крашении способствует увеличению интенсивности окраски шерстяной ткани в среднем в 1,5 раза по сравнению с традиционным крашением.

Исследована кинетика сорбции кислотных красителей шерстяным волокном в присутствии окислительно-восстановительных систем и аминокислот. Дифференциальным методом Вант Гоффа [4] были рассчитаны порядок реакции и константы скорости процесса крашения шерстяного волокна красителем кислотным ярко-красным 4Ж (Acid Red 1). В табл.3 представлены данные для системы АПС-тиомочевина и L-глутаминовой аминокислоты.

Таблица 3

Константа скорости выбирания кислотного красителя ярко-красного 4Ж шерстяным волокном и порядок реакции

Технология крашения	Порядок реакции	Константа скорости реакции, $K * 10^3, \text{мин}^{-1}$
Традиционная технология крашения при температуре кипения	1,53	1,69
Крашение в присутствии АПС-тиомочевина при 75 °С	1,36	2,16
Крашение в присутствии АПС-тиомочевина и L-глутаминовой аминокислоты при 75 °С	1,59	3,27

Полученные данные свидетельствуют о том, что введение окислительно-восстановительной системы и аминокислоты увеличивает скорость выбирания кислотных красителей шерстяным волокном при 75 °С в 1,3– 2 раза по сравнению с традиционной технологией крашения при температуре кипения, что создает предпосылки для сокращения длительности процесса крашения.

Основное сопротивление диффузии красителей вглубь волокна оказывает чешуйчатый слой (эпикутанула). Неравномерность структуры чешуйчатого слоя является

одной из причин неровноты крашения и глубины прокрашивания шерстяных материалов. В связи с этим проводилось исследование поперечных срезов шерстяного волокна, окрашенного как по традиционной технологии при температуре кипения, так и при 75 °С.

На рис. 2. представлены микрофотографии поперечных срезов шерстяных волокон, окрашенных кислотным ярко-красным 4 Ж красителем, полученных на сравнительном микроскопе Leica FS 4000 (увеличение 200 пикселей).

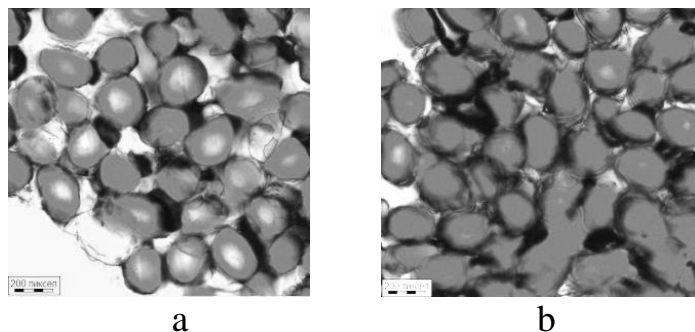


Рис.2. Поперечные срезы шерстяных волокон: а – окрашенных по традиционной технологии при 100 °С; б – окрашенных с использованием редокс-системы АПС-тиомочевина и L-глутаминовой кислоты при 75 °С.

На основании представленных данных установлено, что волокна, окрашенные с использованием окислительно-восстановительной системы и аминокислоты при температуре 75 °С, имеют более глубокое и равномерное прокрашивание, чем волокна, окрашенные по традиционной технологии при температуре кипения. Это является подтверждением повышения диффузии кислотного красителя вглубь полимера при низкотемпературном крашении.

Диффузия красителя вглубь волокна оценивалась также на основании анализа спектральных карт комбинационного рассеяния окрашенных волокон.

Регистрация спектров осуществлялась на спектрометре комбинационного рассеяния с конфокальным микроскопом DXR Raman Microscope, позволяющем сканировать пробу по глубине до 100 мкм с шагом 1 мкм. Спектральный диапазон 3500-200 см<sup>-1</sup>. Перед сканированием одиночных волокон шерсти проводили отбор однородных по диаметру образцов.

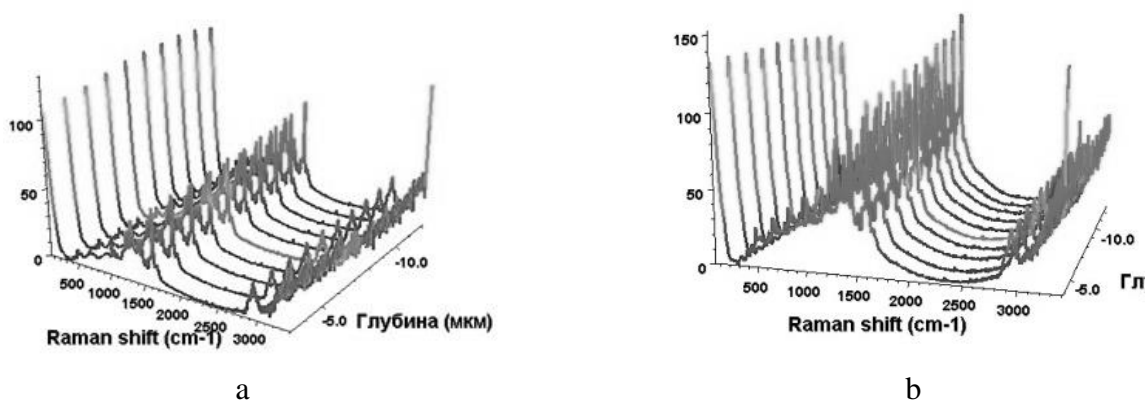


Рис.3. Карты спектров комбинационного рассеяния шерстяных волокон: а – окрашенных по традиционной технологии при 100 °С; б – окрашенных с использованием редокс-системы при 75 °С.

Анализ полученных спектральных карт шерстяных волокон показал, что по интенсивности основных полос поглощения спектры волокон, окрашенных при использовании окислительно-восстановительной системы, выше по всему диапазону сканирования, чем у волокон, окрашенных по традиционной технологии. Это свидетельствует о более равномерной окраске волокон по глубине образца, что согласуется с данными по поперечным срезам.

Существенное влияние на диффузию и сорбцию красителей шерстяным субстратом оказывают его поверхностные свойства. Изучено влияние окислительно-восстановительных систем на сорбцию паров изооктана и воды (табл.4).

Таблица 4

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 (АПС-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 АПС-глицерин +глутаминовая кислота при 75 °С	0,019	17,21

Анализ представленных данных свидетельствует 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.

На диффузию красителя внутрь волокна и его сорбцию на активных центрах существенное влияние оказывает также величина и знак заряда поверхности волокна, то есть электрокинетические свойства его внешней поверхности [5]. 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.

Таблица 5

Интенсивность окраски и дзета-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. 5 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 легче преодолевает потенциальный барьер при

переходе из жидкой в твердую фазу, что согласуется с данными по сорбции кислотного красителя шерстяным волокном.

Важным показателем качества крашения является степень фиксации красителя на волокне. Фиксация красителя на шерстяном волокне оценивалась по экстракции красителя с волокна 50 % раствором органического растворителя диметилформаида при температуре кипения. Количество связанного с волокном красителя выражено в процентах остаточной глубины цвета после экстракции: для образцов, окрашенных с использованием системы АПС-глицерин и глутаминовой кислоты, степень остаточной фиксации составила около 50,1 %, а для образца, окрашенного по традиционной технологии - 12,5 %, что свидетельствует о возможности образования более прочных (ковалентных) связей краситель-волокно.

Для более полного представления о проходящей химической реакции и для определения функциональных групп, участвующих в этом процессе, проводился структурно-групповой анализ в инфракрасной области излучения полиамидной пленки, которую выбрали в качестве простейшей модели белкового волокна и окрашивали кислотным ярко-красным 4 Ж красителем в присутствии редокс-системы АПС-тиомочевина и глутаминовой кислоты при 75 °С.

Структурные изменения в макромолекулах полимера устанавливали с помощью дифференциальной ИК-Фурье-спектроскопии путем вычитания нормированных по шкале спектров (спектра исходной пленки из спектра пленки, окрашенной в присутствии редокс-системы при 75 °С (рис.4)).

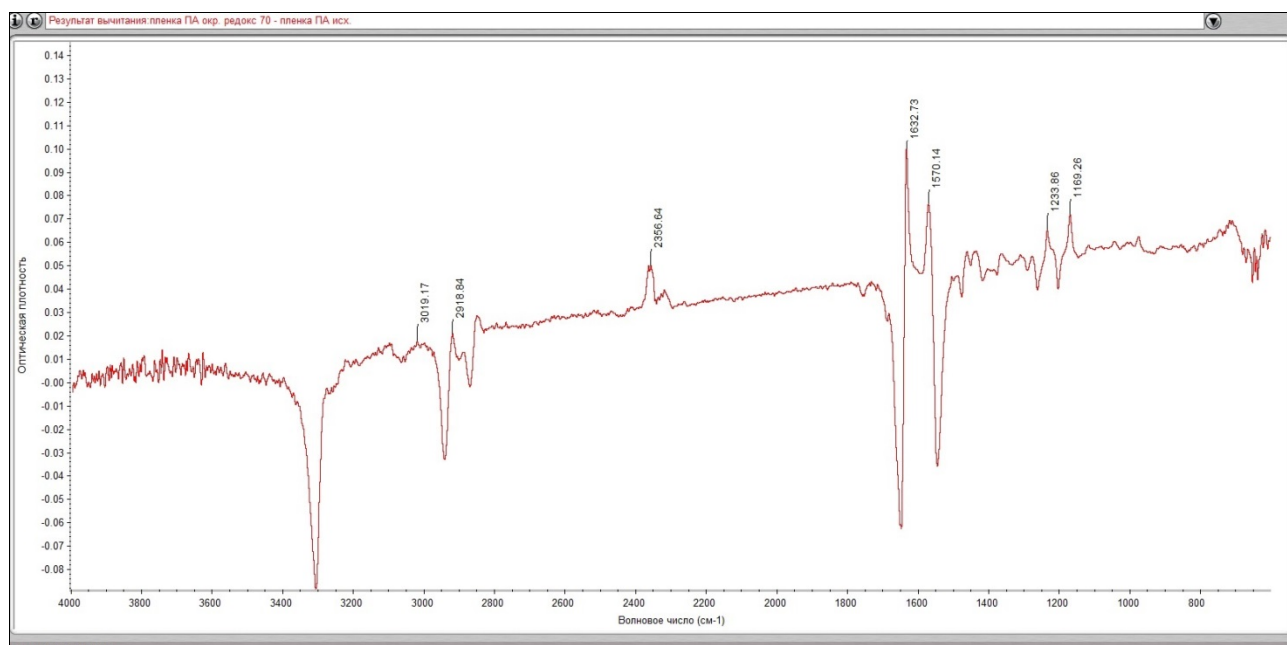


Рис. 4 – Результат вычитания ИК-спектров исходной полиамидной пленки из пленки, окрашенной в присутствии интенсифицирующей системы

Дифференциальный спектр показывает влияние окислительно-восстановительной системы на молекулярную структуру полиамидной пленки: отрицательное поглощение в области 3310 см<sup>-1</sup> указывает на снижение вибрации связи N-H, отрицательные поглощения в областях 2944 см<sup>-1</sup> и 2871 см<sup>-1</sup> отражает снижение вибрации связи C-H в метиленовой группе CH<sub>2</sub>. Спектральные изменения, встречающиеся в диапазонах 1648 см<sup>-1</sup> и 1263 см<sup>-1</sup>, могут быть обусловлены уменьшением колебаний, относящихся к поглощениям Амида I (валентные колебания связей C=O пептидных групп) и Амида III (деформационные колебания N-H<sup>+</sup> валентные колебания C-N), соответственно, и отрицательное поглощение,

проявляющееся в области  $1546\text{ см}^{-1}$ , может свидетельствовать об уменьшении вибраций структуры Амид II (деформационные колебания N-H<sup>+</sup> валентные колебания C-N).

Из представленных данных можно предположить, что снижение колебаний представленных выше связей может свидетельствовать о взаимодействии красителя с полимером не только по связи N-H, но и по связям C=O и C-N. Это может свидетельствовать в пользу наличия радикального механизма взаимодействия краситель – полимер.

Поскольку цистиновые связи шерстяного волокна чувствительны к действию восстановительных реагентов было изучено влияние окислительно-восстановительных систем на сохранность материала в процессе крашения. Растворимость образцов шерсти (по методу Гарриса и Смита), окрашенных при пониженной температуре в присутствии исследуемых редокс-систем в пределах ошибки эксперимента составила, примерно, 16 %, в то время как для образцов, окрашенных по традиционной технологии – более 20%.

Проведенные физико-механические испытания на приборе «Instron 1122» также свидетельствуют о лучшей сохранности образцов, окрашенных при пониженной температуре с использованием редокс-систем и аминокислот. На рисунке 5 выборочно представлены кривые растяжения образцов шерстяной пряжи.

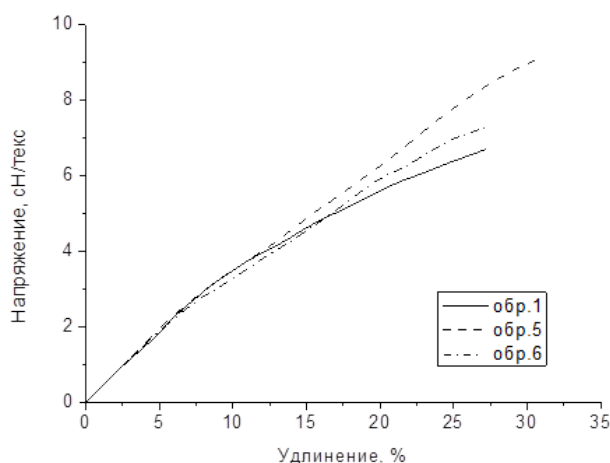


Рис. 5 – Диаграммы растяжения шерстяной пряжи: исходной неокрашенной (обр.1); окрашенной при использовании глутаминовой аминокислоты (обр.5); окрашенной при использовании АПС-тиомочевина + глутаминовая аминокислота (обр.6)

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.

Выводы:

1. Показана эффективность применения окислительно-восстановительных систем в комплексе с аминокислотами при печатании и крашении шерстяных текстильных материалов.
2. Изучены кинетика сорбции, диффузия и фиксация кислотных красителей на шерсти при низкотемпературном крашении в присутствии исследуемых интенсификаторов.
3. Изучены изменения поверхностных свойств и молекулярной структуры субстрата при использовании окислительно-восстановительных систем.
4. Установлено снижение растворимости и повышение физико-механических показателей шерстяного волокна, окрашенного кислотными и металлокомплексными красителями при пониженной температуре ( $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Aitova, A. Burinskaya. The intensification of the processes of printing and dyeing of natural protein fiber using redox systems // *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. Pp. 10 – 14.
2. Luo J. Low Temperature dyeing of real silk fabrics using a redox system. Zhejiang Textile School Ningbo China 1991: p. 117-119.
3. Аитова А.Н. Применение редокс-систем и аминокислот для интенсификации процесса печатания шерстяных тканей кислотными металлокомплексными красителями /А. Н. Аитова, А. А. Буринская, Г. М. Чекренева – Известия ВУЗов. Технология легкой промышленности. Научный журнал. Том 21, №3, 2013 г., С. 36-40
4. Б. В. Романовский Основы химической кинетики М.: «Экзамен», 2006, 415 с.
5. Delgado, A. V., Gonzales-Caballero, E., Hunter, R.J., Koopal, L.K. & Lyklema, J. (2005) Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 77, No. 10, (2005) P. 1753- 1805.

УДК 677.1:678.8

### ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТАРИЗОВАННОГО ЛЬНОВОЛОКНА

### JUSTIFICATION OF THE POSSIBILITY OF OBTAINING COMPOSITES BASED ON ELEMENTARY FLAX FIBER

А.В. Баранов<sup>1</sup>, И.Ю.Ларин<sup>1</sup>, А.П.Морыганов<sup>2</sup>  
A.V. Baranov<sup>1</sup>, I.Y. Larin<sup>1</sup>, A.P. Moryganov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный политехнический университет  
<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (Иваново)  
Ivanovo State Polytechnic University  
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS (Ivanovo)  
E-mail: abaranov\_52@mail.ru

**В работе на основе теории Оуэнса – Вендта – Кабли определены значения работы адгезии широкого круга термопластичных полимеров к элементаризованному льноволокну. Методом линейного парного регрессионного анализа изучено влияние дисперсионной и полярной составляющих свободной поверхностной энергии термопластов на работу адгезии к льноволокну.**

**Ключевые слова:** композит; связующее; адгезия; свободная поверхностная энергия; смачивание; тестовая жидкость; краевой угол.

**In this paper on the basis of Owens-Wendt-Kabli theory the values of work of thermoplastic polymers' adhesion to elementary flax fiber were defined. The method of linear paired regression analysis was used to study the effect of dispersion and polar components of free surface energy of thermoplastics on the work of adhesion to flax fiber.**

**Keywords:** composit; binder; adhesion; free surface energy; wetting; test liquid; contact angle.

В настоящее время за рубежом большое внимание уделяется разработке полимерных композиционных материалов (ПКМ), содержащих в качестве армирующего наполнителя натуральные волокна (лен, конопля и др.), а в качестве связующего - термопластичные полимеры. Применение волокон природного происхождения позволяет решить такие задачи, как использование возобновляемого ресурса, возможность более полной утилизации материала и, кроме того, снижение стоимости изделий. Замена традиционных ПКМ на биокомпозитные позволяет не только снизить массу изделий, но также уменьшить и себестоимость продукции благодаря более низкой стоимости натуральных наполнителей по сравнению, в частности, со стекловолокном [1].