

23. Glasstone S. Thermodynamics for Chemists. – N. Y.: Affiliated East West Press Pvt. Ltd., 1947. - 522 p.

24. Morrison J.L., Dzieciuch M. A. The Thermodynamic Properties of the System Cellulose – Water Vapor // Can. J. Chem. 1959, v.37, N 9, p.1379 – 1390.

25. Wahba M. The Moisture Relationships of Cellulose. II. The Heats of Wetting of Partially Saturated Viscose Rayon and Standard Cellulose in Water // J. Phys. Chem., 1950, v. 54, N 8, p. 1148-1160.

Надійшла 01.07.2010

УДК 677.027.42

ОТРИМАННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ГЕТЕРОКОАГУЛЯЦІЇ В НАНОСИСТЕМІ ПОЛІАНІЛІН-ПОЛІАМІД

Я.В. РЕДЬКО

Київський національний університет технологій та дизайну

Встановлено, що сорбція часточок поліаніліну поверхнею поліамідного волокнистого матеріалу здійснюється із наносистеми: дисперсії наночасточок поліаніліну в фарбувальній ванні; основним механізмом фарбування з утворенням поліаніліну в процесі окислення аніліну є гетерокоагуляція наночасточок поліаніліну на поверхні волокна

Актуальною проблемою є синтез електропровідних полімерів [1]. Окремим випадком являється синтез поліаніліну на волокні із створенням електропровідних волокнистих матеріалів [2,3]. Синтез жорстколанцюгового полімеру – поліаніліну шляхом окислення аніліну, розчиненого в аморфних областях волокна, обумовлює небажану зміну властивостей волокна [2]. Необхідна розробка способу синтезу поліаніліну на волокні, при якому б поліанілін осаджувався на поверхні волокна. Зроблено припущення [2-4], що цей процес може бути гетерокоагуляційним. Для розвитку технології отримання волокон, що містять поліанілін, необхідне дослідження механізму процесів.

Постановка завдання

Мета роботи: 1) дослідження дисперсного стану часточок поліаніліну, які отримують окисленням аніліну в фарбувальній ванні в присутності поверхнево-активних речовин; 2) дослідження сорбції наночасточок дисперсії поліаніліну на волокнистому матеріалі по механізму гетерокоагуляції; 3) виведення рівняння для сорбції наночасточок поліаніліну на волокнистому матеріалі.

Об'єкти та методи дослідження

В роботі використовували поліамідні волокнисті матеріали, методи технології текстильних матеріалів; метод визначення електрофізичних характеристик комплексних ниток та полотен. Дисперсію поліаніліну отримували шляхом окислювальної конденсації аніліну [2-4]. Для визначення розподілу часточок за розмірами використовувався седиментограф Mastersizer 2000 з програмним забезпеченням, який включає теорію Мі.

Результати та їх обговорення

Одним із методів отримання наносистем являється осадження часточок дисперсної фази шляхом синтезу нерозчинної сполуки у водному середовищі. В цьому випадку необхідно зупинити процес утворення дисперсної фази на стадії нанорозмірів часточок. Загальним прийомом є використання поверхнево-активних речовин (ПАР), які з однієї сторони за рахунок адсорбції на поверхні нової фази, яка утворюється, перешкоджають збільшенню її розмірів із-за росту часточки, а з іншої – перешкоджають агрегації часточок дисперсії та збільшують агрегативну стійкість колоїду.

Припущення про сорбцію дисперсних наночасточок поліаніліну поверхнею волокнистого матеріалу за механізмом гетерокоагуляції можна перевірити експериментально шляхом визначення розмірів часточок. На рис. 1 і 2 наведені криві розподілу часточок поліаніліну за розмірами. Досліджена дисперсія належить до наносистем при середньому розмірі ≈ 100 нм. Як наслідок, при режимах окислення аніліну [4] дифузія часточок поліаніліну всередину волокна неможлива, а основним механізмом фарбування в даному випадку являється гетерокоагуляція наночасточок на поверхні волокна.

Тривалість окислення аніліну до поліаніліну в присутності поліамідного полотна та ПАР в до 15 хвилин при 20°C, що явно недостатньо для молекулярної дифузії аніліну в поліамідне полотно (з наступним окисленням) [2]. Це являється додатковим свідченням можливості отримання електропровідного волокна при використанні механізму гетерокоагуляції. На користь гетерокоагуляції свідчить відсутність зміни фізико-механічних властивостей поліамідного волокна [2].

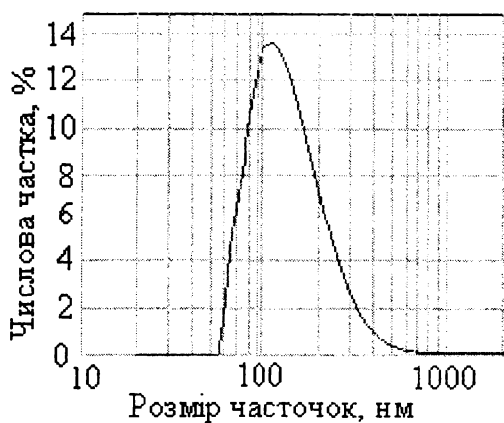


Рис. 1. Диференціальна крива розподілу часточок поліаніліну за розмірами

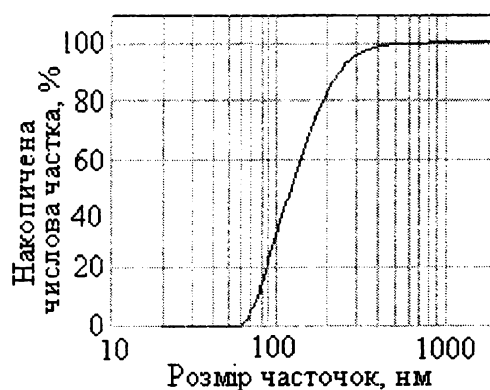


Рис. 2. Інтегральна крива розподілу часточок поліаніліну за розмірами

Дія ПАР в фарбувальній ванні багатогранна: з однієї сторони ПАР впливає на дисперсну структуру поліаніліну, що утворюється в процесі синтезу, а з другої сторони – за рахунок адсорбції на поверхні волокна на можливість процесу гетерокоагуляції і на міцність взаємодії наночасток з поверхнею. У зв'язку з цим в даній роботі досліджувався вплив концентрації ПАР на сорбцію поліаніліну за механізмом гетерокоагуляції на поверхню волокнистого матеріалу.

Характер і ступінь впливу ПАР, які використовуються в якості текстильно-допоміжних речовин (ТДР) в процесах хімічної технології волокнистих матеріалів, багато в чому залежать від першої

критичної концентрації міцелоутворення (ККМ). В роботі [4] було визначено ККМ ПАР сталагмометричним методом, яка дорівнює для використаного зразка сульфанолю $0,3 \div 0,5$ г/л.

Розчини поліаніліну в сірчаній кислоті підпорядковуються закону Ламберта-Бугера-Бера, як наслідок, оптична густина розчину забарвленого волокнистого матеріалу пропорційна концентрації барвника на волокні. Введення аніонактивної ПАР – сульфанолю (рис. 3) вже при концентраціях порядку $0,05 - 0,1$ г/л <ККМ обумовлює різке збільшення кількості поліаніліну на волокні. Аналіз залежності на рис. 3 показує, що ефективна концентрація сульфанолю знаходиться в межах, на порядок величини менше першої критичної концентрації міцелоутворення (до $0,3 \div 0,5$ г/л). Насичення досягається при введенні добавок аніонактивної ПАР з концентрацією $0,01 - 0,2$ г/л, тобто, коли ПАР існує у вигляді молекулярного розчину, і при концентрації ПАР, яка дорівнює ККМ і перевищує її: $0,4 - 1$ г/л, тобто, коли ПАР існує у вигляді міцелярного розчину.

На рис. 4 приведена оцінка залежності опору смужки поліамідного полотна, забарвленого поліаніліном, від концентрації сульфанолю в фарбувальній ванні. Аналіз залежності на рис. 4 показує, що величини опору поліамідних полотен, забарвлених поліаніліном, досягають граничної величини при концентрації сульфанолю в межах $0,5 - 1,0$ г/л.

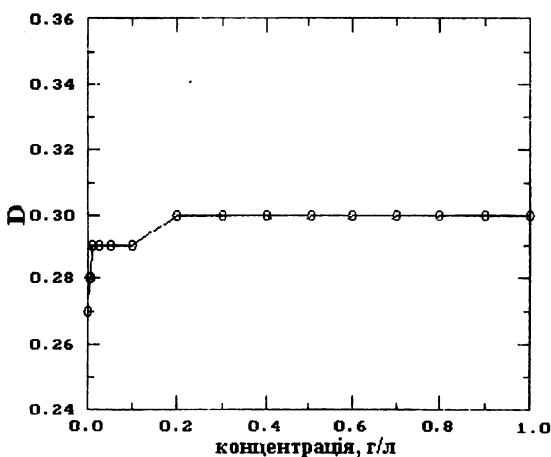


Рис. 3. Залежність оптичної густини розчинів поліамідних матеріалів (D), забарвлених поліаніліном, від концентрації сульфанолю

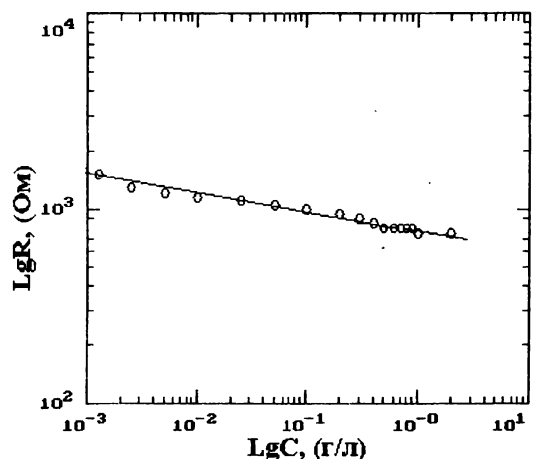


Рис. 4. Оцінка опору поліамідного полотна, забарвленого поліаніліном, в залежності від концентрації сульфанолю

Пряма лінія на кривій залежності опору поліамідного полотна від концентрації сульфанолю в фарбувальній ванні (рис. 4) показує, що подальше збільшення концентрації ПАР приводить до зменшення опору поліамідного полотна, а саме, до зміни характеру розподілу поліаніліну в структурі волокнистого матеріалу (кількість поліаніліну на волокні при зміні вмісту ПАР в фарбувальній ванні в цих межах не змінюється – рис. 3). Пряма на рис. 4 відповідає ступеневому закону, характерному для статистичних фракталів [5].

Якщо сорбція описується рівнянням Ленгмюра, то вважають, що утворюється мономолекулярний адсорбційний слой. Відомо [6, 7], що осадження наночасточок на поверхню може відбуватися у вигляді моношарів, зокрема, можливим є синтез моношарів поліаніліну на плівках [8]. Представляє інтерес рівняння, яке описує сорбцію наночасточок з утворенням моношару. При слабкій

взаємодії часточок з поверхнею волокна (при протіканні паралельно взаємно конкуруючих процесів гетерокоагуляції і пептизації) можливою може бути рівновага між процесами гетерокоагуляції і пептизації. В рамках теорії ДЛФО [9] подібна рівновага між коагуляцією і пептизацією тим більш ймовірна, чим менше глибина другого мінімуму.

Представимо рівновагу між процесами гетерокоагуляції і пептизації (сорбція – десорбція) колоїдних часточок у вигляді квазіхімічної зворотної реакції. Такий підхід достатньо широко використовується при дослідженні процесів молекулярної адсорбції [10]. Якщо максимально можлива концентрація в моношарі дисперсних часточок, які осіли на поверхню дорівнює C_∞ , а кількість зайнятих місць при концентрації часточок в дисперсії C_D дорівнює C_F , тоді константа рівноваги сорбції:

$$K = C_F / [(C_\infty - C_F)C_D] \quad \text{і} \quad C_F = C_\infty K C_D / (1 + K C_D) \quad (1)$$

В координатах $1/C_F = f(1/C_D)$ рівняння (1) приймає вигляд рівняння прямої:

$$1/C_F = 1/C_\infty + (1/KC_\infty)(1/C_D) \quad (2)$$

Аналіз рівняння (1) і (2) показує, що при утворенні моношару часточок дисперсної фази в процесі гетерокоагуляції ізотерма сорбції аналогічна за формою рівнянню Ленгмюра для мономолекулярної адсорбції на міжфазній поверхні. Рівняння (1) і (2), які співпадають за формою з рівнянням Ленгмюра, що виведені з використанням припущення про зворотнє утворення моношару часточок дисперсії на поверхні, описують процес гетерокоагуляції для неіоногенної і катіонактивної ПАР, які застосовуються при синтезі поліаніліну (рис. 5, рис. 6). Таким чином, отримане рівняння, аналогічне за формою рівнянню Ленгмюра, може описувати різні механізми фарбування (розчинення [11] і гетерокоагуляція), а використання рівняння Ленгмюра не може бути доказом мономолекулярної адсорбції на поверхні.

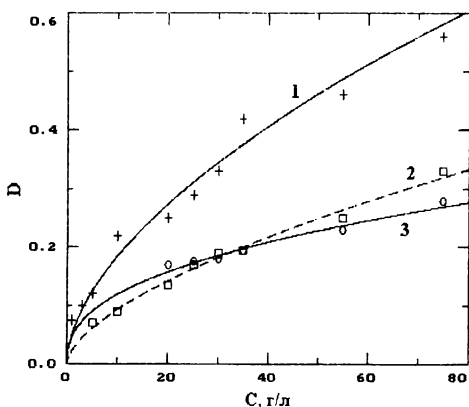


Рис. 5. Залежність оптичної густини розчинів забарвлених волокнистих матеріалів (D) від концентрації аніліну (C) в присутності: 1) сульфонулу; 2) препарату ОС-20; 3) алкамону ОС-2. Прийнята пропорційність концентрації поліаніліну концентрації аніліну до синтезу

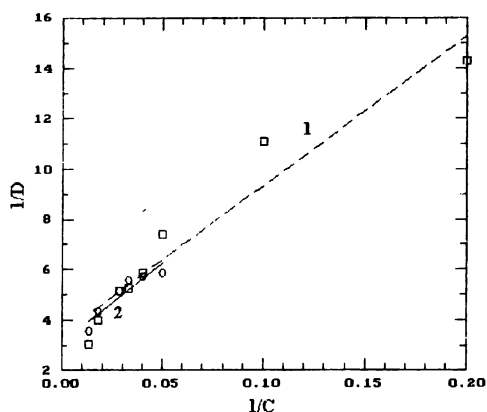


Рис. 6. Залежність оптичної густини розчинів забарвлених волокнистих матеріалів (D) від концентрації аніліну (C) в присутності: 1) препарату ОС-20; 2) алкамону ОС-2 в координатах рівняння Ленгмюра

Для класичної гетерокоагуляції [12] характерним є осадження різнойменних заряджених часточок за рахунок нейтралізації їх зарядів при взаємодії часточок. В кислому середовищі (рН менше 5) поліамідн волокно має позитивний ξ - потенціал, а часточки диспергованого поліаніліну, при стабілізації дисперсії аніонактивним поверхнево-активною речовиною (сульфонол), – від'ємний ξ потенціал. При синтезі поліаніліну при рН фарбувальної ванни біля 2 – 3 в присутності сульфонолу негативно заряджені часточки поліаніліну осаджуються на позитивно заряджену поверхню волокна. Електростатична взаємодія часточок в даному випадку достатньо інтенсивна для незворотності процесу. Як наслідок, при використанні сульфонолу в якості стабілізатора залежність кількості барвника на волокні від концентрації аніліну у ванні не описується рівнянням, яке співпадає за формою з рівнянням Ленгмюра.

Висновки

- встановлено, що сорбція часточок поліаніліну поверхнею поліамідного волокнистого матеріалу здійснюється із наносистеми: дисперсії наночасточок поліаніліну в фарбувальній ванні;
- основним механізмом фарбування з утворенням поліаніліну в процесі окислення аніліну є гетерокоагуляція наночасточок поліаніліну на поверхні волокна;
- з використанням припущення про зворотність коагуляції і пептизації отримано рівняння (2), аналогічне за формою рівнянню Ленгмюра і описує сорбцію часточок поліаніліну волокном при синтезі поліаніліну в присутності катіонактивної і неіоногенної ПАР;
- класична гетерокоагуляція різнойменно заряджених часточок дисперсної фази і поверхні волокна приводить до незворотньої коагуляції – процес не описується рівнянням (2).

ЛІТЕРАТУРА

1. Аксіментьева О.І. Электрохимичні методи синтезу та провідність спряжених полімерів. – Львів: Світ, 1998. – 154 С.
2. Редько Я.В. Отримання електропровідних властивостей текстильних матеріалів в процесі опорядження: Дисс. канд. техн. наук: 05.18.19. – К., 2008. – 158 с.
3. Пат. (UA) 38517 МПК D06M 15/00. Спосіб отримання електропровідного волокнистого матеріалу / Романкевич О.В., Редько Я.В. (Україна). – № u200810005; Заявл. 01.08.2008; Опубл. 12.01.2009; Бюл. № 1. – 12 с.
4. Редько Я.В., Романкевич О.В. Синтез поліаніліну за наявності різних типів поверхнево-активних речовин // Вісник КНУТД. – 2009. – № 5. – С. 168–174.
5. Шредер М. Фракталы, хаос, степенные законы. Миниатюры из бесконечного рая. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. – 528 с.
6. Colloidal Particles at Liquid Interfaces // Ed. B. P. Binks and T. S. Horozov. - Cambridge - Cambridge University Press, 2006. – 503 p.
7. Self-Organized Morphology in Nanostructured Materials // Ed. K. Al-Shamery and J. Parisi. - Berlin – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. – 175 p.
8. Travas-Sejdic J., Soman R., Peng H. Self-assembled polyaniline thin films: Comparison of poly(styrene sulphonate) and oligonucleotide as a polyanion // Thin Solid Films. 2006. - Vol. 497. - P. 96–102.

9. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
10. Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремин Е. Н., Киселев А.В., Лебедев В. П., Панченков Г. М., Шлыгин А. И. Курс физической химии, т. 1. – М.: Химия, 1964. – 624 с.
11. Романкевич О.В., Редько Я.В. Изотерма сорбции дисперсного красителя // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. – 2005. – № 4. – С. 35–40.
12. Песков Н. П. Физико-химические основы коллоидной науки. - М.: ОНТИ, 1934. – 325 с.

Надійшла 02.07.2010

УДК 677.027.42

НИЗКОМОДУЛЬНОЕ КРАШЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

О.А. ГАРАНИНА, Я.О. РОМАНКЕВИЧ

Киевский национальный университет технологи и дизайна

Проведення процесу фарбування продуктами окислення парафенілендіаміну по гетерокоагуляційному механізму дозволяє значно понизити виробничі витрати зважаючи на здійснення процесу фарбування на «холоду» і зниження модуля ванни. Висока міцність до мокрої і сухої тертя обумовлена досить інтенсивною взаємодією наночасток дисперсії з поверхнею волокна

Крашение волокнистых материалов окисляемыми красителями по предложенной в работе [1] технологии представляет интерес ввиду несомненной экономичности процесса крашения, получения черного и широкой гаммы коричневых цветов. Полученные окраски отличаются высокими прочностными показателями к физико-химическим и механическим воздействиям.

Постановка задачи

Применительно к крашению окисляемыми красителями синтетических волокон для периодического способа крашения при модулях ванны порядка 1:20÷1:30 не решены проблемы существенного уменьшения расхода красителей, ТВВ, воды и энергетических ресурсов. Синтез окисляемого красителя возможен по трем принципиально отличающимся технологическим схемам: 1) окисление полупродукта в волокне после его диффузии в волокно (недостаток – волокно приобретает жесткость из-за синтеза красителя - жесткоцепного полимера); 2) параллельная сорбция с диффузией и окислением (основной недостаток – часть полупродукта окисляется в красильной ванне и практически теряется); 3) окисление полупродукта в ванне с образованием золя красителя (нанозоля) с последующей гетерокоагуляцией частиц нанозоля на поверхности волокна. Синтез по третьей схеме возможен с использованием полунепрерывного способа крашения [2, 3], для которого характерно использование низких модулей красильных ванн (экономия полупродуктов и ТВВ), проведение процесса «на холоду» (экономия расхода энергии на технологические цели). В связи с этим, целью данной работы является исследование полунепрерывного способа крашения черным для меха Д волокнистых материалов при низких модулях ванны на «холоду» по гетерокоагуляционному механизму крашения.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования является процесс крашения полиамидных волокнистых материалов продуктами окисления парафенилендиамина при полунепрерывном способе по механизму