

12. Метелкин А.И., Русакова Н.Т. Титановое дубление. – М.: Легкая индустрия, 1980. –152 с.
13. Шептухина Л.И., Зайдес А.Л., Пустыльник Я.И. Влияние метода дубления на свойства стелечных кож при ускоренном старении и опытной носке//Кожевенно-обувная промышленность, 1987, № 4. – с. 25–26.
14. Белоброва Л.В., Метелкин А.И. Устойчивость юфти к воздействию пота, плесени и окислению// Кожевенно-обувная промышленность, 1975, № 6. – с. 42–44.
15. Plavan V., Katashinsky A., Kovtunenکو O., Barsukov V. An improvement of vegetable tanning for prosthetic leather manufacturing // Proceeding of 1st International Leather Engineering Symposium «Leather Industry-Environment and Progressive Technologies», 29 Apr-1 May, 2009. Izmir (Turkey).

Надійшла 15.09.2009

УДК 677.027.42

СИНТЕЗ ПОЛІАНІЛІНУ ЗА НАЯВНОСТІ РІЗНИХ ТИПІВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Я.В. РЕДЬКО, О.В. РОМАНКЕВИЧ

Київський національний університет технологій та дизайну

Експериментально визначено характер залежності кількості синтезованого поліаніліну та питомої електропровідності комплексних поліамідних ниток залежно від концентрації різних типів поверхнево-активних речовин ПАР в фарбувальній ванні. Встановлено, що при реалізації гетерокоагуляційного механізму найбільш ефективним є застосування аніонактивних ПАР при фарбуванні з метою отримання електропровідного поліаніліну на волокні

Відомі спроби формування волокон, у тому числі нановолокон, з розчинів сумішей поліаніліну з деякими волокноутворюючими полімерами [1–3]. Поряд з існуючими методами отримання електропровідних волокон на основі поліаніліну запропоновано синтез електропровідного барвника (поліаніліну) у волокнистому матеріалі з метою створення антистатичних або електропровідних волокнистих матеріалів методами поверхневого фарбування [4–6]. Окрім поверхневого фарбування, можливим є процес, при якому часточки нерозчинного у воді поліаніліну колоїдного ступеню дисперсності (окремий випадок наносистем) осідають на поверхню волокна за гетерокоагуляційним механізмом. Раніше було показано можливість забарвлення поліаніліном з отриманням електропровідних волокнистих матеріалів при використанні гетерокоагуляційного механізму при фіксованій концентрації поверхнево-активних речовин [6].

Однак, не досліджено вплив концентрації ПАР (у ділянці до і після критичної концентрації міцелютворення) у процесі синтезу на сорбцію поліаніліну волокнистим матеріалом за гетерокоагуляційним механізмом.

Постановка завдання

Мета роботи – дослідження впливу концентрації ПАР (до і після критичної концентрації міцелютворення) на процес забарвлення поліаніліном за гетерокоагуляційним механізмом.

Об'єкти та методи дослідження

У роботі як волокнистий матеріал використовували поліамідні волокнисті матеріали, як ПАР – катіоактивний алкамон ОС–2, аніоактивний сульфол та неіоногенний препарат ОС-20. У роботі використовувались методи технології текстильних матеріалів: метод визначення електрофізичних характеристик забарвлених комплексних ниток та полотен; сталагмометричний метод визначення поверхневого натягу розчинів ПАР.

Результати та їх обговорення

Електропровідний текстильний матеріал отримували з використанням гетерокоагуляційного механізму фарбування в процесі окислювальної конденсації аніліну за наявності ПАР [4–6].

На рис. 1 представлено зміну температури фарбувальної ванни від тривалості окислення аніліну за наявності поліамідного полотна і сульфолу, з якого видно, що реакція окислення аніліну екзотермічна, це призводить до розігрівання фарбувальної ванни. Тому за зміною температури можна говорити про завершеність процесу окислення аніліну (5 ÷ 15 хв. залежно від концентрації аніліну). У свою чергу процес дифузії аніліну в поліамідний волокнистий матеріал за подібних умов відбувається досить повільно [6]. Таким чином, наявність забарвлення поліаніліном волокнистого матеріалу за 5 ÷ 15 хв. цьому випадку є свідченням можливості отримання електропровідного волокна на основі солі поліаніліну з використанням механізму гетерокоагуляції, коли стадії сорбції барвника чи напівпродукту в молекулярно диспергованій формі немає.

Міцність зв'язку колоїдної часточки з поверхнею залежить від її розмірів: зменшення розмірів приводить до збільшення частки речовини диспергованої часточки, яка взаємодіє з поверхнею волокна за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії. В ідеалі максимум взаємодії з поверхнею волокна повинен належати нанорозмірним часточкам дисперсної фази.

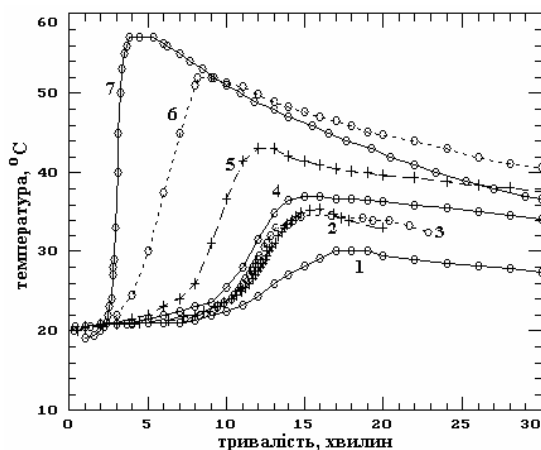


Рис. 1. Зміна температури фарбувальної ванни від тривалості окислення аніліну в присутності поліамідного полотна і сульфолу. Криві 1–7 для вихідної концентрації аніліну 20, 25, 30, 35, 55, 75 і 95 г/л, відповідно

гетерокоагуляції на поверхню волокнистого матеріалу.

Дія ПАР у фарбувальній ванні багатогранна: з одного боку ПАР впливає на поведінку нерозчинного у воді аніліну в фарбувальній ванні, з другого, – на дисперсну структуру поліаніліну, що утворюється в процесі синтезу, а з третього – за рахунок адсорбції на поверхні волокна на можливість процесу гетерокоагуляції і на міцність взаємодії часточок дисперсної фази з поверхнею. По суті, між часточкою дисперсної фази та поверхнею волокна можуть існувати два адсорбційні шари: один – з боку часточки, а інший – з боку волокна. У зв'язку з цим у цій роботі досліджується вплив концентрацій різних типів ПАР на процес сорбції поліаніліну з використанням механізму

Першим етапом роботи було визначення критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) ПАР сталагмометричним методом [8, 9]. Характер і ступінь впливу ПАР, які використовуються як текстильно-допоміжні речовини (ТДР) у процесах хімічної технології волокнистих матеріалів, багато в чому залежать від ККМ [9]. Оскільки всі три ПАР є технічними та багатокомпонентними продуктами, то властивості препаратів можуть змінюватися від партії до партії залежно від складу, наявності домішок та концентрації діючої речовини. Для визначення ККМ експериментальні дані були представлені у напівлогарифмічних координатах: для алкамону ОС-2 ККМ = 1,0 – 1,5 г/л, для сульфонолу ККМ = 0,5 г/л, для препарату ОС-20 ККМ = 0,1 – 0,5 г/л.

На рис. 2 представлена залежність оптичної густини розчинів в сірчаній кислоті поліамідних волокнистих матеріалів, що забарвлені поліаніліном за наявності різних типів ПАР від концентрації ПАР в фарбувальній ванні (початкова концентрація аніліну залишалася постійною). Розчини поліаніліну в сірчаній кислоті підкоряються закону Ламберта-Буггера-Бера. Як наслідок, оптична густина розчинів забарвлених волокнистих матеріалів пропорційна концентрації барвника на волокнистому матеріалі.

Аналіз залежності на рис. 2,а показує, що ефективна концентрація алкамону ОС-2 суттєво перевищує ККМ, яку визначали за відсутності компонентів дисперсної системи: часточок поліаніліну і волокнистого матеріалу, насичення волокнистого матеріалу поліаніліном відбувається з міцелярного розчину ПАР. Крива на рис. 2, а відповідає емпіричному рівнянню $y = 0,33 / (1 + 0,19 \cdot \exp(-0,463x))$, де y – величина оптичної густини розчинів забарвлених поліаніліном поліамідних трикотажних полотен (D), x – величина концентрації ПАР, $a = 0,33124391$, $b = 0,1931497$, $c = 0,46356249$, коефіцієнт кореляції $R = 0,93$; дисперсія $S^2 = 0,01$. Таким чином, встановлено, що при концентрації алкамону ОС-2 ,кбpmгj 5 г/л кількість молекул ПАР достатня для міцелоутворення. Подальше підвищення концентрації ПАР призведе до надлишку порівняно з концентрацією, яка необхідна для адсорбції на поверхні часточок поліаніліну і стабілізації їх розмірів.

Аналіз залежності на рис. 2, б показує, що ефективна концентрація сульфонолу лежить у межах, на порядок величини менше ККМ, тому що різке збільшення кількості поліаніліну на волокні відбувається при концентраціях близько 0,05 – 0,1 г/л.

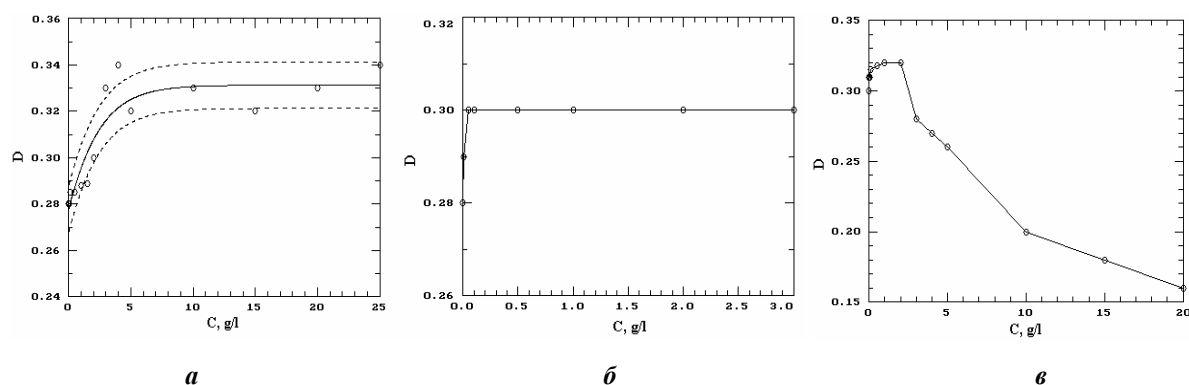


Рис. 2. Залежність оптичної густини розчинів поліамідних волокнистих матеріалів D , забарвлених поліаніліном за наявності різних типів ПАР від концентрації ПАР (C) у фарбувальній ванні ($C_{ан} = \text{const}$) (пунктирні криві на рис. 2,а визначають мінімальні та максимальні величини відповідно до величини середньоквадратичного рівняння): a – водний розчин алкамону ОС-2 ;
 b – сульфонолу , v –препарату ОС-20

Тобто насичення волокнистого матеріалу барвником досягається, коли аніонактивна ПАР існує у вигляді молекулярного розчину, що дозволяє зробити припущення про інтенсивну адсорбцію ПАР на дисперсних часточках поліаніліну (з високим, ймовірно нанорозмірним ступенем дисперсності).

Таким чином, встановлено, що при концентрації сульфону близько 0,05 – 0,1 г/л кількість молекул ПАР молекулярному розчині ПАР достатня для стабілізації розмірів часточок поліаніліну в дисперсії.

Аналіз залежності на рис. 2, в показує, що ефективна концентрація препарату ОС-20, при якій спостерігається збільшення кількості поліаніліну на волокні, перевищує ККМ і лежить у межах 1 – 2 г/л. Насичення волокна барвником досягається при введенні добавок неіоногенної ПАР з концентрацією 1 – 2 г/л, коли ПАР існує у вигляді міцелярного розчину. Таким чином, встановлено, що при концентрації препарату ОС-20 порядку 1 – 2 г/л кількість молекул ПАР у міцелярному розчині ПАР достатня для стабілізації розмірів часточок поліаніліну в дисперсії.

Отже, можна припустити, що як у разі насичення волокна поліаніліном з міцелярного розчину алкамону ОС-2 та міцелярного розчину препарату ОС-20, так і у разі насичення волокна поліаніліном з молекулярного розчину сульфону відбувається інтенсивна адсорбція ПАР на дисперсних часточках поліаніліну (з високим, ймовірно нанорозмірним ступенем дисперсності).

Кількість наночастинок поліаніліну може бути співвимірною з кількістю міцел ПАР (нанорозмірів). Як наслідок, кількість молекул ПАР, що витрачаються на адсорбційне заповнення поверхні наночастинок поліаніліну може привести до зростання сумарної концентрації ПАР, при якій відбувається міцелоутворення. В цьому випадку загальна кількість молекул ПАР визначається їх кількістю в самому розчині, кількістю молекул, адсорбованих на часточках поліаніліну і на поверхні волокнистого матеріалу.

Результати експерименту дають можливість зіставити ступінь впливу трьох різних типів ПАР за величиною їх ефективної концентрації (ефективна концентрація сульфону нижча, ніж концентрації препарату ОС-20 та алкамону ОС-2) та за характером розчинів ПАР, з яких відбувається гетерокоагуляція поліаніліну на поверхню волокнистого матеріалу. При використанні іоногенних та неіоногенних ПАР при окисненні аніліну в фарбувальній ванні можуть бути отримані колоїдні розчини солі емеральдину з різним зарядом поверхні дисперсних часточок. Для процесу фарбування з використанням гетерокоагуляційного механізму відіграє роль не тільки знак ξ – потенціалу часточок барвника колоїдного ступеню дисперсності, а знак ξ – потенціалу поверхні волокна. Використання аніонактивного ПАР призводить до суттєвого збільшення кількості негативно заряджених часточок поліаніліну на позитивно зарядженій поверхні поліамідного волокнистого матеріалу з використанням механізму гетерокоагуляції за рахунок електростатичної взаємодії, порівняно з неіоногенною та катіонактивною ПАР [6]. Практично однакова кількість поліаніліну на волокнистому матеріалі ($D = 0,30$ – $0,33$) досягається при різних початкових концентраціях аніліну в фарбувальній ванні (80 г/л за наявності алкамону ОС-2, 40 г/л за наявності сульфону та 60 г/л в присутності препарату ОС-20). Таким чином, найбільш ефективним у нашому випадку є використання аніонактивної ПАР.

Оскільки часточки поліаніліну осідають у процесі гетерокоагуляції на поверхню волокнистого матеріалу, то електропровідність волокнистого матеріалу при фарбуванні поліаніліном визначається трьома факторами:

1) структурою і, як наслідок, електропровідністю часточок поліаніліну; 2) кількістю часточок барвника і характером розподілу їх в об'ємі комплексних ниток і волокнистого матеріалу в цілому (цей фактор визначає концентрацію поліаніліну у волокнистому матеріалі при досягненні першого порогу перколяції); 3) властивостями прошарків між часточками поліаніліну, між часточками поліаніліну і поверхнею волокнистого матеріалу.

На рис. 3 наведена залежність питомої електропровідності комплексних поліамідних ниток, забарвлених поліаніліном за наявності різних типів ПАР залежно від їх концентрацій.

Питома електропровідність поліамідних комплексних ниток, забарвлених поліаніліном за наявності алкамону ОС-2, досягає граничної величини при концентрації алкамону ОС-2 в ділянці 2 – 3 г/л (крива на рис. 3,а відповідає емпіричному рівнянню $y = (-1,49 + 0,335x^{8,586}) / (11,8 + x^{8,586})$, отриманому за допомогою програми Curve Expert 1.3 за експериментальними даними. y – $\lg \sigma$ (См/м), x – C г/л, коефіцієнт кореляції $R = 0,998$, дисперсія $S^2 = 0,02$). Таким чином, синтез поліаніліну за наявності катіоноактивної ПАР та волокнистого матеріалу в фарбувальній ванні дозволяє отримати комплексні нитки, питома електропровідність яких збільшується майже в три рази при концентрації вище ККМ алкамону ОС-2 (у ділянці 2 г/л).

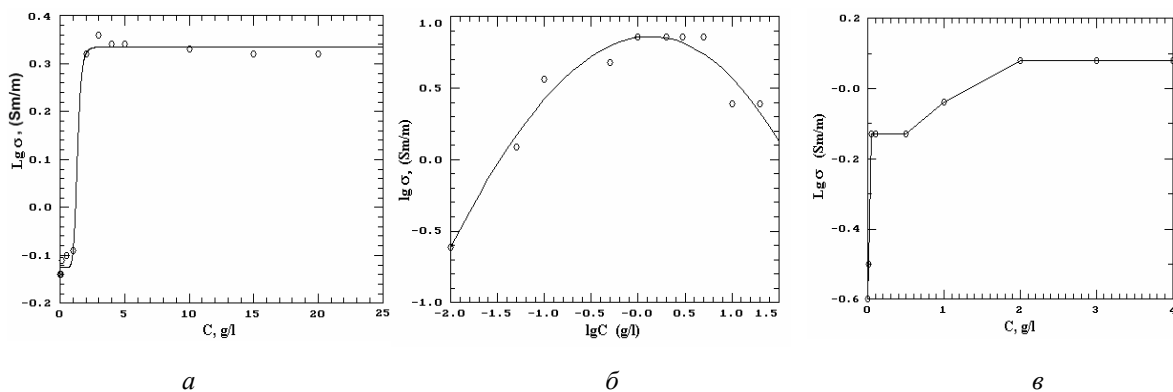


Рис. 3. Залежність питомої електропровідності комплексних поліамідних ниток, забарвлених поліаніліном за наявності різних типів ПАР від концентрації ПАР (C) у фарбувальній ванні ($C_{ан} = \text{const}$): а – водний розчин алкамону ОС-2; б – сульфонулу, в – препарату ОС-20

Аналіз залежності на графіку рис. 3,б показує, що питома електропровідність поліамідних комплексних ниток, забарвлених поліаніліном за наявності сульфонулу, досягає граничної величини при концентрації сульфонулу в ділянці 1 – 2 г/л (крива на рис. 3,б відповідає емпіричному рівнянню поліному третього ступеню $y = 0,856 + 0,093x - 0,358x^2 - 0,018x^3$, отриманому за допомогою програми Curve Expert 1.3 та експериментальними даними. y – $\lg \sigma$ (См/м), x – $\lg C$ (г/л), коефіцієнт кореляції $R = 0,976$, дисперсія $S^2 = 0,12$). Максимум на кривій рис. 3,б показує, що подальше збільшення концентрації ПАР призводить до зміни характеру розподілу поліаніліну в структурі волокнистого матеріалу (кількість поліаніліну на волокні при зміні вмісту ПАР у фарбувальній ванні в цих межах не змінюється – рис. 2,б). Таким чином, використання аніоноактивної ПАР при синтезі поліаніліну на волокні дозволяє отримати комплексні нитки і досягти майже п'ятдесятиразового збільшення електропровідності ниток.

Аналіз залежності на рис. 3,б показує, що питома електропровідність поліамідних комплексних ниток, забарвлених поліаніліном за наявності препарату ОС-20, сягає граничної величини при концентрації препарату ОС-20 у ділянці 2 – 4 г/л, електропровідність поліамідного волокнистого матеріалу в цьому випадку визначає розподіл барвника (поліаніліну) в структурі волокнистого матеріалу, а не кількість поліаніліну на волокні, тому що кількість поліаніліну на волокні при варіюванні вмісту ПАР у фарбувальній ванні в цих межах зменшується – рис.2, в. Таким чином, використання неіоногенної ПАР при синтезі поліаніліну на волокні дозволяє отримати комплексні нитки, питома електропровідність яких збільшується майже в чотири рази.

Визначено, що максимальна електропровідність поліамідних комплексних ниток досягається при використанні аніоноактивної ПАР порівняно з використанням катіоноактивної та неіоногенної ПАР. Різниця в питомій електропровідності поліамідних комплексних ниток становить порядок величини відповідно. Необхідно підкреслити, що ця різниця також супроводжується різною початковою концентрацією аніліну в фарбувальній ванні. Таким чином, ефективність дії типу ПАР полягає не тільки в збільшенні питомої електропровідності поліамідного полотна та нитки з поліаніліном, а і в можливості суттєво зменшити концентрації аніліну в вихідній фарбувальній ванні.

Висновки

Експериментально визначено характер залежності кількості синтезованого поліаніліну і питомої електропровідності комплексних поліамідних ниток від концентрації різних типів ПАР у фарбувальній ванні.

Величини критичної концентрації міцелоутворення і концентраційне граничне значення оптичної густини розчинів забарвлених волокнистих матеріалів незбігаються, що дозволяє зробити припущення про інтенсивну адсорбцію ПАР на дисперсних часточках поліаніліну.

Сорбція часточок поліаніліну з колоїдного розчину за механізмом гетерокоагуляції найбільш ефективно відбувається за наявності аніоноактивної ПАР, що дозволяє додатково досягти майже п'ятдесятиразового збільшення питомої електропровідності ниток, тоді як використання катіоноактивної та неіоногенної ПАР приводить до три-чотириразового збільшення питомої електропровідності ниток.

Збільшення кількості водонерозчинного поліаніліну на волокні за наявності різних типів ПАР являється свідченням здійснення механізму гетерокоагуляції часточок поліаніліну на поверхні волокнистого матеріалу;

Для вивчення структури та розмірів часточок поліаніліну, що містяться на поверхні волокна, необхідні електронномікроскопічні дослідження.

ЛІТЕРАТУРА

1. Аксіментьєва О.І. Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів. – Львів: Світ, 1998. – 154 с.
2. Stejskal J., Gilbert R.G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer // Pure Appl. Chem.–2002.– Vol.74, № 5.– p.857–867.
3. Kyung Wha Oh, Seong Hun Kim, Eun Ae Kim. Improved Surface Characteristics and the Conductivity of Polyaniline-Nylon 6 Fabrics by Plasma Treatment // Journal of Applied Polymer Science.–2001.– Vol.81.–p P.684–694.

4. Пат. (UA) 28451 U, МПК D06M 15/00. Спосіб отримання електропровідного волокнистого матеріалу / Романкевич О.В., Редько Я.В., Коваленко Р.В. (Україна). – № u200708676; Заявл. 27.07.2007; Опубл. 10.12.2007; Бюл. № 20. – 8 с.
5. 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.
6. Редько Я.В. Отримання електропровідних властивостей текстильних матеріалів в процесі опорядження: Автореф. канд.дисс. техн. наук: 05.18.19. – К.: КНУТД. – 2008. – 158 с.
7. Волков В.А. Коллоидная химия. – М. МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2001. – 640 с.
8. Воробьев Н.К., Гольцшмидт В.А. Практикум по физической химии. – М.: Химия, 1964. – 384 с.
9. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение. – Л.: Химия. 1988. – 200 с.

Надійшла 09.09.2009

УДК 675.026

ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ НАПОВНЕННЯ ШКІРИ ДЛЯ ВЕРХУ ВЗУТТЯ З ОВЧИНИ

О.П. ТЕСЛЯ, О.Р. МОКРОУСОВА, В.Й. БЕХАРСЬКИЙ

Київський національний університет технологій та дизайну

З використанням контурно-графічного методу планування та аналізу експерименту визначено оптимальну ділянку комбінування факторів процесу наповнення шкіри для верху взуття з овчини композицією Еконат, до складу якої входять білковий препарат ЛМК та модифікована дисперсія бентоніту. Використання цієї композиції дасть можливість отримати добре наповнені, м'які, пластичні шкіри з приємним грифом і високими гігієнічними та експлуатаційними властивостями

Одним із шляхів збільшення випуску високоякісних шкір широкого асортименту є висока технологічна дисципліна, точне виконання методики виробництва, впровадження сучасного обладнання, удосконалення технологічних процесів та застосування нових хімічних матеріалів, зокрема, для наповнення та подублювання. Серед них рослинні дубителі, полімерні матеріали та мінеральні речовини.

Ці матеріали дають можливість в значній мірі усунути дефекти та підвищити розкрійні властивості шкіри, але вони, за винятком гідрофільних полімерів, розчинних у воді, знижують гігієнічні властивості шкіри, а деякі з них, наприклад таніди, підвищують жорсткість, зафарбовують шкіру у характерний колір, знижують ефект фарбування кислотними і прямими барвниками, роблять грубішою лицьову поверхню шкіри [1].

Шкіряне виробництво належить до матеріалоемких виробництв, які і до таких, що утворюють велику кількість відходів [2], основними з яких є міздря, хромована стружка, обрізь кантувальна, спилкова, хромована та відпрацьовані розчини технологічних процесів. Деякі з цих відходів частково використовуються при виробництві шкіркартону, штучної шкіри для одягу, білкових кормів, міздрового клею, білкових наповнювачів тощо. Частина цих відходів, наприклад, хромована стружка, практично не