

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что предварительное аппретирование хлопчатобумажного текстильного материала растворами катионных полиэлектролитов концентрацией 5-20 г/л позволяет проводить процесс крашения активными красителями без применения хлорида натрия в качестве электролита, значительно снижая экологическую нагрузку на окружающую среду и уменьшая себестоимость технологии колорирования.

### Литература

1. Мельников Б.Н. Технологические основы технологии крашения волокнистых материалов Б.Н. Мельников, И. Б. Блиничева. – М.: Легкая индустрия, 1978. – 304 с.
2. Ягер К.А. Активные красители CIBACRON LS – снижение потребления электролитов в периодическом способе крашения / К.А. Ягер, И.С. Ковш, С.С. Щукин // Текстильная промышленность. – 1997. – № 2. – С. 25–27.
3. Гранатович Н.Н. Исследование возможности применения катионных препаратов для подготовки хлопчатобумажных тканей под цифровую печать активными красителями / Н.Н. Гранатович, Г.Е. // Сборник материалов Междунар. научно-технической конф. «Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности» (ПРОГРЕСС – 2006). – Ч. 1. – Иваново : ИГТА. – 2006. – С. 61–62.
4. Переволоцкая В.К. Крашение льняных материалов с помощью прямых красителей и новых бесформальдегидных закрепителей / В.К. Переволоцкая, Н.А. Леонова, В.А. Афанасьева // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2002. – Т. XLVI. – № 2. – С. 47–51.
5. Использование производных алкиламина в химико-текстильном производстве / М.Н. Кротова, М.В. Уважаева, А.Р. Гадеева, О.И. Одинцова // Сб. науч. тр. «Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности». – СПГУТД. – г. Санкт-Петербург, 2006. – С. 164–167.
6. Крюков В.К. Бесформальдегидный закрепитель для прямых и активных красителей / В.К. Крюков, Т.Г. Мурзабекова // Текстильная промышленность. – 1998. – № 3. – С. 38.
7. Кулиш А.Н. Бессолевое крашение – новый способ колорирования активными красителями / А.Н. Кулиш, Л.А. Нестерова, Г.С. Сарибеков // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 1/8 (55). – С. 9–11.
8. Отделка хлопчатобумажных тканей. Технология и ассортимент хлопчатобумажных тканей: справочник : в 2 ч / под ред. Б.Н. Мельникова. – М. : Легкомбытгиздат, 1991. Ч. 1– 432 с.

Надійшла 22.5.2012 р.

Рецензент: д.т.н. Валько Н.И.

УДК 677.027.423.5

О.В. РОМАНКЕВИЧ, Н.А. БАРДАШ, О.А. ГАРАНИНА

Киевский национальный университет технологий и дизайна

## СОРБЦИЯ КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ПАН-ВОЛОКНАМИ

*Получены уравнения, которые описывают экспериментальные данные по крашению катионными красителями ПАН-волокон, совпадающие по форме с уравнением Ленгмюра. Катионный краситель участвует в солеобразовании с кислотными группами сомономера в межфазных слоях. Влияние pH красильной ванны на сорбцию катионного красителя ПАН-волокнами обусловлено влиянием на диссоциацию кислотных групп сомономера в межфазном слое.*

*Equations which describe experimental data of dyeing by cationic dyes of PAN-fibres are obtained. The form of received equations coincide with form of Langmuir equation. Cationic dye participates in salification with the acid groups of comonomer in interfacial layer. Influence pH of dyebath to the sorption of cationic dye of PAN-fibres conditional on influence of dissociation of acid groups of comonomer in interfacial layer.*

Ключевые слова: уравнение Ленгмюра, катионный краситель, солеобразование, ПАН-волокна.

**Постановка проблемы в общем виде и ее связь с важными научными или практическими задачами.**

Крашение волокон на основе сополимеров акрилонитрила вызывает некоторые трудности, связанные с высоким сродством катионных красителей [1–3]. Понимание механизма процесса крашения катионными красителями позволяет обоснованно подходить к выбору параметров процесса, текстильных вспомогательных веществ.

**Анализ последних достижений и публикаций, в которых начато решение данной проблемы и на которые опирается автор.**

Существуют различающиеся точки зрения на механизм крашения ПАН-волокон (сополимеры с содержанием акрилонитрила более 85%) катионными красителями [1–5]: 1) солеобразование красителя с кислотными группами сомономера в ПАН-волокне; 2) ионный обмен между красильной ванной и

кислотными группами сомономера; 3) адсорбция красителя на поверхности с последующими диффузией вглубь волокна и образованием гетерополярной связи.

#### **Выделение нерешенных ранее частей общей проблемы, которым посвящается данная статья**

Однозначно установленными фактами для крашения ПАН-волокон катионными красителями являются [1, 2]: 1) зависимость сорбции катионного красителя от pH красильной ванны, ярко проявляющаяся при наличии карбоксильных групп в сомономере кислой природы; 2) возможность описания сорбции катионного красителя ПАН-волоком в рамках уравнения Ленгмюра; 3) влияние pH красильной ванны на сорбцию красителя волокном. Применимость уравнения Ленгюра для описания сорбции с позиции классической коллоидной химии рассматривается как свидетельство образования мономолекулярного слоя на межфазной поверхности с пределом насыщения [6, 7]. С другой стороны в сополимере акрилонитрила с кислым сомономером ограниченное количество кислых групп (возможно насыщение) распределено в объёме волокна. Низкое влагопоглощение ПАН-волокон предполагает отсутствие диссоциации кислотных **групп** сомономера в объёме аморфных областей ПАН-волокон. В итоге существуют определенные противоречия, разрешение которых будет способствовать лучшему пониманию механизма крашения ПАН-волокон катионными красителями.

#### **Формулирование целей статьи (постановка задачи)**

Цель данной работы – рассмотреть сорбцию катионных красителей ПАН-волоком с кислотными группами сомономера, которая описывалась бы прямолинейной зависимостью в координатах уравнения Ленгмюра.

#### **Изложение основного материала исследований с полным обоснованием полученных научных результатов**

При крашении ПАН-волокон реализуется многослойная по составу и строению система. Так, в первую очередь, неоднородно по строению само волокно: при формировании полиакрилонитрильного волокна наружный слой «оболочка» отличается по структуре от сердцевины волокна [4, 8], причем степень различия зависит от «жесткости» осадительной ванны. Хотя число слоев велико, в работе проведено деление на три слоя, чтобы разделить сорбцию в межфазном слое (МС) волокно-красильная ванна и в объёме аморфных областей сополимера акрилонитрила, содержащего кислотные группы. Первый слой – раствор красителя в красильной ванне. Ко второму слою отнесен МС. Толщина реального МС слоя в полимерной системе может достигать десятков нанометров [9, 10]. Подобная толщина МС слоя делает возможным «взаиморастворение» в нем сегментов волокнообразующего полимера, воды и красителя, а также реакцию в подобном растворе между катионным красителем и кислотными группами сомономера. Третий слой – аморфные области ПАН-волокон, которые в работе приняты условно однородными по поперечному сечению волокна.

МС не удовлетворяет определению фазы. Гуггенгейм, чтобы применить формализм термодинамики к межфазным слоям, заменил слой с переменными по толщине свойствами слоем конечной толщины, термодинамические свойства которого постоянны в пределах слоя и эквивалентны свойствам межфазного слоя, в целом [11]. По Русанову [12] протяженность слоя Гуггенгейма определяется слоем, за пределами которого отклонения от свойств объёмных фаз достаточны малы. При рассмотрении равновесия при крашении прямыми красителями с позиций теории диффузной адсорбции [13], по сути, используется подход Гуггенгейма путем расчета средней концентрации красителя в адсорбционном слое, равной  $[D]_f / V$  ( $[D]_f$  – количество красителя в слое,  $V$  – объём адсорбционного диффузного слоя при толщине слоя, когда концентрация красителя перестаёт существенно отличаться от концентрации в красильной ванне). В данной работе для МС использован подход Гуггенгейма.

При рассмотрении равновесия при крашении дисперсными и прямыми красителями обычно принимается, что химические потенциалы красителя в красильной ванне и в волокне равны [1,2,7,14-16]. При крашении катионными красителями ПАН-волокон подобный подход не приемлем [2], так как возможна химическая реакция красителя с кислотными группами сополимера акрилонитрила и при равновесии краситель находится в различных состояниях в красильной ванне и в волокне. При экстракции, когда изменяется состояние экстрагируемого компонента, например, от ионов в водной фазе происходит переход к недиссоциированному соединению в органической фазе, вместо классической термодинамической константы распределения используют экспериментально определяемый коэффициент распределения какого-либо элемента ( $D_a$ ), который является отношением аналитически определяемых концентраций в органической ( $C_{orgi}$ ) и водной фазах ( $C_{wj}$ ), независимо от того, в виде каких соединений экстрагируемый элемент в них присутствует [20]:

$$D_a = \sum_i C_{orgi} / \sum_j C_{wj} \quad (1)$$

Подобный подход для случая крашения катионными красителями может быть реализован в виде коэффициентов распределения красителя. Коэффициент распределения красителя между МС и красильной ванной (подстрочные индексы – номера слоев):

$$k_{21} = C_2 / C_1 \text{ и } C_2 = k_{21} C_1 \quad (2)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – аналитически определяемые концентрации красителя. Если принять, что основным

механизмом крашения является сорбция (**например, хемосорбция**) катионного красителя в МС, то тогда величина  $C_2$  определяет количество красителя в волокне при равновесии в условиях **крашения при сорбции в МС**.

Коэффициент распределения между МС и волокном (между вторым и третьим слоями):

$$k_{32} = C_3 / C_2 \text{ и } C_3 = k_{32}C_2 \quad (3)$$

Если принять, что основной механизм крашения катионными красителями полиакрилонитрильных волокон заключается в распределении красителя в объёме аморфной фазы волокнообразующего полимера, то при равновесии:

$$k_{31} = C_3 / C_1 = k_{32}k_{21} \text{ и } C_3 = k_{32}k_{21}C_1 \quad (4)$$

Уравнения (2) - (4) отражают тот факт, что независимо от механизма крашения (солеобразование в МС или распределение красителя в объёме аморфных областей сополимера акрилонитрила) при равновесии некоторое количество красителя должно находиться в межфазных слоях, по-видимому, в виде соли катионного красителя и кислотных групп сополимера акрилонитрила. Как следствие, изменение величины  $pH$  красильной ванны влияет на степень диссоциации кислотных групп, в частности, карбоксильных в МС, на процесс солеобразования в МС и на соответствующие величины коэффициентов распределения  $k_{21}$  и  $k_{32}$ . При ограниченном времени крашения из-за значительно большей доступности (по скорости диффузии) МС влияние  $pH$  красильной ванны на сорбцию катионного красителя в МС может быть существенным.

Одним из способов вывода уравнения Ленгмюра для процесса адсорбции является представление адсорбции в виде квазихимической реакции [18]. Обычно принимается [1–3], что при крашении катионными красителями волокнообразующих сополимеров акрилонитрила протекает химическая реакция:



где  $DYE^+$  – катион красителя,  $A^-$  – анион кислотной группы волокнообразующего сополимера акрилонитрила,  $DYE^+A^-$  – соль катионного красителя с кислотной группой. Возможность реализации реакции (5) в МС не вызывает сомнений.

Сорбция воды ПАН-волокном мала [4]. Фторсодержащие сополимеры типа нафион содержат порядка 7% **сульфогрупп** [19]. При синтезе подобного сополимера происходит сегрегация **сульфогрупп** в объёме с образованием сообщающихся кластеров с повышенным содержанием **сульфогрупп**. После набухания в воде система кластеров образует ионные каналы способные обеспечить поглощение воды до 20% и, соответственно, электропроводность нафионовых мембран по ионному механизму. Для ПАН-волокон, являющимися по химической природе сополимерами, содержащими карбоксильные или сульфогруппы, в принципе, могло бы происходить фазовое разделение при формировании волокна из раствора. Однако, количество гидрофильных групп в ПАН-волокнах в несколько раз меньше, что не приводит к поглощению воды в количестве, которое достаточно для ионизации карбоксильных групп. Диэлектрическая проницаемость полиакрилонитрила достаточно мала  $\epsilon \approx 3.2$  [20], чтобы кислотные группы сомономера в ПАН-волокнах, катионный краситель или соль катиона катионного красителя с кислотными группами сополимера акрилонитрила могли бы диссоциировать на ионы в аморфных областях полиакрилонитрила.

Подобие структуры недиссоциированного катионного красителя структуре дисперсных красителей [3, 5], сочетание низкого влагопоглощения с небольшой величиной диэлектрической проницаемости обуславливает механизм крашения ПАН-волокон катионными красителями [2], по которому происходит адсорбция красителя на поверхности волокна с последующим растворением красителя в волокне и образованием гетерополярной (солевой) связи с кислотными группами сополимера

Константу равновесия квазихимической реакции с участием ТВВ, влияющих на сорбцию (и равновесие) красителя в системе красильная ванна-МС-волокно, можно представить для МС в виде:

$$K_{21} = \frac{C_2}{C_1(C_2^\infty - C_2)} \prod_j^n k_{21j} \quad (6)$$

где  $C_2$  – концентрация красителя в виде соли с кислотными группами сомономера ПАН-волокна в МС,  $C_1$  – концентрация красителя в красильной ванне,  $C_2^\infty$  – максимально возможная концентрация красителя в условиях крашения в МС, которая является функцией состава красильной ванны, в частности, изменяется в зависимости от  $pH$  красильной ванны);  $\prod_j^n k_{21j}$  – произведение коэффициентов распределения  $n$  соединений ТВВ, находящихся при равновесии в МС и в красильной ванне.

Преобразование уравнения (6) приводит к уравнениям (7) и (8), которые по форме совпадают с уравнением Ленгмюра:

$$C_2 = C_2^\infty \frac{K_2 C_1}{1 + K_2 C_1}, \quad \text{где} \quad K_2 = K_{21} / \prod_j^n k_{21j} \quad (7)$$

$$\frac{1}{C_2} = \frac{1}{C_2^\infty} + \frac{1}{K_2 C_2^\infty} \cdot \frac{1}{C_1} \quad (8)$$

Таким образом, если механизмом крашения ПАН-волокна катионным красителем является солеобразование в МС, то экспериментальные данные на графике в координатах  $1/C_2 = f(1/C_1)$  должны аппроксимироваться прямой.

Для равновесия между аморфными областями ПАН-волокна и межфазными слоями использование квазихимического подхода приводит к подобным по форме уравнениям (9–11):

$$K_{32} = \frac{C_3}{C_2(C_3^\infty - C_3)} \prod_j^n k_{32j} \quad (9)$$

$$C_3 = C_3^\infty \frac{K_3 C_2}{1 + K_3 C_2} = C_3^\infty \frac{K_3 k_{21} C_1}{1 + K_3 k_{21} C_1}, \quad \text{где} \quad K_3 = K_{32} / \prod_j^n k_{32j} \quad (10)$$

$$\frac{1}{C_3} = \frac{1}{C_3^\infty} + \frac{1}{K_3 k_{21} C_3^\infty} \cdot \frac{1}{C_1} \quad (11)$$

Уравнение (11) показывает, что реализация в качестве основного механизма крашения катионными красителями растворения красителя в недиссоциированной форме в объеме аморфных областей ПАН-волокон с последующим образованием ассоциатов или солевой связи с кислотными группами сомономера может приводить к аппроксимации экспериментальных данных прямыми на графиках в координатах  $1/C_3 = f(1/C_1)$ .

Таким образом, использование в качестве критерия соответствия экспериментальных данных по крашению катионными красителями ПАН-волокон уравнению, совпадающему по форме с уравнением Ленгмюра [1], не позволяет сделать однозначный выбор в пользу «поверхностной» или «объемной» сорбции катионных красителей ПАН-волокнами.

При взаимодействии компонентов системы возможна реализация ситуации, когда имеется ограниченное количество мест (активных центров) с которым связана тем или иным способом одна кинетическая единица поглощаемого вещества с ограниченным временем жизни на активном центре (процесс обратим): адсорбция [6], абсорбция – экстракция [17], адсорбция – растворение [20, 21], ионный обмен [22], самоорганизация наночастиц с образованием монослоя при гетерокоагуляции частиц на поверхности [23]. Для этих случаев равновесие описывается уравнением по форме, совпадающим с уравнением Ленгмюра [6]. Таким образом, полученные в работе уравнения, совпадающие по форме с уравнением Ленгмюра, являются отражением общего поведения систем с насыщением при ограниченном времени жизни взаимодействующего компонента на активном центре.

#### Выводы по данному исследованию

- - получены уравнения, совпадающие по форме с уравнением Ленгмюра, которые описывают экспериментальные данные по крашению катионными красителями ПАН-волокон как в предположение сорбции катионного красителя в межфазных слоях, так и в предположении распределения красителя в аморфных областях ПАН-волокон с образованием ассоциатов или солей катионных красителей с кислотными группами сополимера;
- - катионный краситель участвует в солеобразовании с кислотными группами сомономера в межфазных слоях;
- - влияние  $pH$  красильной ванны на сорбцию катионного красителя ПАН-волокнами обусловлено влиянием на диссоциацию кислотных групп сомономера в межфазных слоях.

#### Литература

1. Петерс Р.Х. Текстильная химия (физическая химия крашения) / Петерс Р.Х. – М. : Легпромбытиздат., 1989. – Ч.1. – 368 с.
2. Андросов В.Ф. Отделка изделий из полиамидных и полиакрилонитрильных нитей / Андросов В.Ф., Старикович Г.С., Сарибеков Г.С. – М. : Легкая индустрия, 1978. – 280 с.
3. Trotman. R. Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres. – London: Charles Griffin & Co., 1970. – 678 p.
4. Пакшвер Э.А. Полиакрилонитрильные волокна / Э.А. Пакшвер // Карбоцепные синтетические волокна. – М. : – Химия, 1973. – С. 7–163.
5. Мельников Б.Н. Применение красителей / Б.Н. Мельников, Г.И. Виноградова. – М. : Химия, 1986. – 240 с.

6. Adamson A. W., Gast A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*. – N. Y.: A Wiley-Interscience Publ., 1997. – 784 p.
7. Кричевский Г.Е. Диффузия и сорбция в процессах крашения и печатания. – М. : Легкая индустрия, 1981. – 208 с.
8. Takahashi M., Nukushina Y., Kosugi S. Effect of Fiber-Forming Conditions on the Microstructure of Acrylic Fiber // *Textile Research Journal* – 1964. – V.34. – № 2. – P. 87–97
9. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров / Липатов Ю.С. – К. : Наук. думка, 1984. – 344 с.
10. Budkowski A. Interfacial phenomena in thin polymer films: phase coexistence and segregation // *Advances in Polymer Science*. – Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. – V. 148. – P. 1–111.
11. Guggenheim E.A. The thermodynamics of interface in systems of several components // *Trans. Faraday Soc.* – 1940. – V.36. – P. 397 – 412.
12. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / Русанов А.И. – Л. : Химия, 1967. – 386 с.
13. Виккерстафф Т. Физическая химия крашения / Виккерстафф Т. – М. : ГНТИ Минлегпрома СССР, 1956. – 574 с.
14. Романкевич Я.О. Константа равновесия реакции в растворе / Я.О. Романкевич, О.А. Гаранина, О.В. Романкевич // *Доп. НАНУ*. – 2009. – № 10. – С. 155–159.
15. Романкевич О.В. Крашение с синтезом полианилина на волокне / Романкевич О.В., Редько Я.В., Романкевич Я.О. // *Химические волокна*. – 2008. – № 4. – С. 49–52.
16. Романкевич О.В. Средство прямых красителей при традиционном и гетерокоагуляционном способах крашения / Романкевич О.В. – *Изв. ВУЗ"ов. Технология легкой промышленности*. – 2011. – № 2. – С. 55–58.
17. Основы жидкостной экстракции / [Ягодин Г.А., Каган С.З., Тарасов В.В. и др.] ; Под редакцией Г.А. Ягодина. – М. : Химия, 1981. – 400 с.
18. Курс физической химии / [Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н. та ін.]. – М. : Химия, 1964. – Т. 1. – 624 с.
19. Абсорбция воды в кислотных мембранах типа нафион. Вода в полимерах / [Дюплесси Р., Эскоубе М., Родмак Б та ін.]. – М. : Мир, 1984. – С. 443–456.
20. Романкевич О.В. Изотерма абсорбции при образовании сольватов сорбат-полимер / Романкевич О.В., – 2006. – № 4. – С. 148–151.
21. Рамм В.М. Абсорбция газов / Рамм В.М. – М. : Химия, 1976. – 656 с.
22. Шервуд Т. Массопередача / Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч. – М. : Химия, 1982. – 696 с.
23. Редько Я.В. Исследование сорбции дисперсии полианилина на полиамидном волокнистом материале / Я.В. Редько, О.В. Романкевич // *Известия ВУЗ"ов. Технология легкой промышленности*. – 2011. – № 2. – С. 59–63.

Надійшла 8.5.2012 р.

Рецензент: д.т.н., проф. Н.П. Супрун

УДК 677: 055. 5

Л.Є. ГАЛАВСЬКА, Т.В. ЄЛІНА

Київський національний університет технологій та дизайну

## РОЗРОБКА СИСТЕМИ КОДУВАННЯ НИТОК У СТРУКТУРІ КУЛІРНОГО ТРИКОТАЖУ

*Стаття присвячена розробці універсальної системи кодування структури кулірного трикотажу будь-якого головного, похідного чи візерункового переплетення, що дозволяє описати топологію кожної системи ниток у структурі трикотажу для подальшої візуалізації у тривимірному просторі.*

*Article is devoted to working out of universal system of any weft knitting structure coding, which describes topology of each system of a thread in jersey structure for the further visualization in three-dimensional space.*

Ключові слова: система кодування структури трикотажу, системний підхід, блоково-ієрархічний підхід, об'єктно-орієнтоване проектування, геометрична модель петлі, комп'ютерна модель.

### Постановка проблеми

У автоматизованих проектних процедурах замість ще не існуючого об'єкту, що проектується, оперують деяким квазіоб'єктом – моделлю, яка відображає деякі властивості об'єкту, що цікавлять дослідника. Модель може бути фізичним об'єктом (макет, стенд) чи специфікацією. Серед моделей-специфікацій розрізняють функціональні, поведінкові, інформаційні, структурні моделі (описи). Ці моделі називають математичними, якщо вони формалізовані засобами апарату та мовою математики.

Процес отримання інформації про структуру текстильного виробу називають ще його кодуванням. Тобто кожному елементу структури, згідно з певними правилами, ставлять у відповідність код – буквене або цифрове позначення, зручне для комп'ютерної обробки [1].