

О.М. КІРЬЯКОВ, О.О. ГАРАНІНА, О.В. РОМАНКЕВИЧ
Київський національний університет технологій та дизайну

ВИЗНАЧЕННЯ ВЕЛИЧИН pK_a НЕРОЗЧИННИХ АЗОБАРВНИКІВ НА ОСНОВІ 2,4,4'-ТРИХЛОР-2'-ГІДРОКСИДИФЕНІЛОВОГО ЕФІРУ

Використовуючи метод потенціометричного титрування досліджено величину pK_a нерозчинних азобарвників на основі 2,4,4'-трихлор-2'-гідроксидифенілового ефіру, вивчено колористичні властивості цих барвників залежно від pH середовища.

Ключові слова: потенціометричне титрування, pK_a , константа дисоціації, нерозчинні азобарвники.

A.M. KIRYAKOV, O.A. GARANINA, O.V. ROMANKEVICH
Kyiv National University of Technologies and Design, Kyiv, Ukraine

INSOLUBLE AZO DYES BASED ON 2,4,4'-TRICLORO-2'-HYDROXYDIPHENYL ETHER pK_a MEASURING

Abstract - The aim of this research – to measure the value of pK_a (dissociation constant) of the insoluble azodyes, that may be used for antimicrobial finishing of the different textile materials.

The researched dyes were obtain with using azo-coupling reaction between 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenyl ether and azoamines, that are widely used in the finishing of the textile. The level of the antimicrobial activity of this dyes depend from pK_a . Potentiometric titration method was used in our research, as exact and rapid method.

The article contents the result of the researching of pK_a of the insoluble azodyes and their coloristic properties at different values of pH .

Keywords: potentiometric titration, dissociation constant, insoluble dyes.

Вступ

Один з напрямків створення нових текстильних матеріалів – матеріали з бар'єрними властивостями [1, 2], зокрема, з бактерицидними. Існує декілька принципово різних способів надання текстилю бактерицидних властивостей [3, 4]. Одними з бактерицидних реагентів, що широко застосовується для цього, являються 2,4, 4'-трихлор-2'-гідроксидифеніловий етер (ТХГДФЕ) та його похідні [5, 6]. Особлива увага приділяється нерозчинним ефірам та солям ТХГДФЕ [7, 8], однак відсутні публікації по властивостям бактерицидних нерозчинних азобарвників, при синтезі яких в якості азоскладової використовується ТХГДФЕ [9]. Нами виявлено, що колір таких азобарвників змінюється в залежності від ступеню основності чи кислотності середовища. В зв'язку з цим необхідні дослідження кольору барвників залежно від величини pH з метою встановлення можливості їх застосування для фарбування одягу чи виробів спеціального призначення.

Активність бактерицидної речовини визначається її кількістю та станом, в якому вона виконує необхідну дію. Якщо речовина при фізіологічних значеннях pH знаходиться в іонізованому стані, то її активність невелика, так як іонізація ускладнює транспорт речовини через клітинні мембрани і для досягнення необхідного ефекту потрібна більша доза речовини (така, що створює більш високу концентрацію неіонізованої фракції) [10]. В зв'язку з цим необхідно визначення величин pK_a (від'ємного логарифма константи дисоціації) синтезованих бактерицидних барвників, так як проникність барвника через кліткові мембрани бактерій залежить від величини його pK_a , що описується рівнянням Гендерсона-Хассельбаха [11]:

$$pH = pK_a + \lg(c_{A^-} / c_{HA}) \quad (1)$$

де c_{A^-} – молярна концентрація солі, c_{HA} – молярна концентрація кислоти.

Барвники кислотного характеру $HDye$ дисоціюють в водному розчині наступним чином $HDye \leftrightarrow H^+ + Dye^-$. Застосувавши закон взаємодії мас отримаємо $[c_{H^+}] \cdot [c_{Dye^-}] / [c_{HDye}] = K_a$, що призводить до іншої форми рівняння Гендерсона-Хассельбаха: $pK_a = pH - \lg([c_{Dye^-}] / [c_{HDye}])$, де c_{HDye} – концентрація недисоційованої форми барвника, c_{Dye^-} – концентрація аніонів барвника, K_a – константа дисоціації барвника.

Постановка завдання

Мета роботи – визначення величини pK_a бактерицидних нерозчинних азобарвників, синтезованих з використанням «активної» бактерицидної азоскладової ТХГДФЕ та вивчення колористичних властивостей

цих барвників при різних значеннях pH розчинів.

Об'єкти і методи дослідження

Досліджувані азобарвники отримували азосполученням ТХГДФЕ з діазотованими аніліном, бензидином та азоамінами (азоаміни червоний Ж (багряний Ж), червоний А, червоний 2С, червоний Ж, рожевий О, червоний К [12]) з подальшою очисткою шляхом екстракції ацетоном в апараті Сокслета. Отримані барвники вивчали методом потенціометричного титрування з використанням pH -метра „Аквілон-140” з скляним робочим електродом та хлорсрібним електродом порівняння.

Результати та їх обговорення

Потенціометричне титрування [5] проводили розчину натрієвої солі відповідного азобарвника, що отримувався додаванням до наважки азобарвника масою 0.1 г еквівалентної кількості (1 моль гідроксиду натрію на 1 моль барвника) 0.01 н розчину гідроксиду натрію вільного від карбонатів й подальшим розбавленням до 50 мл. Титрували отриманий розчин 0.01 н розчином соляної кислоти порціями по 0.5 мл, знімаючи показники pH -метра. Далі на основі отриманих даних будувались криві титрування в координатах $V = f(pH)$, де V – об'єм доданого титранта. Криві титрування отримали для барвників на основі азоаміну червоного (багряного) Ж, червоного А, червоного 2С, червоного Ж, рожевого О, червоного К, аніліну та бензидину. Для прикладу крива титрування барвника на основі азоаміну рожевого О, приведена на рис. 1.

Хід кривої титрування залежить від концентрації титрованого розчину та констант дисоціації кислоти та азобарвника. В точці еквівалентності при титруванні по методу нейтралізації відбувається різка зміна потенціалу (стрибок титрування), величина якого тим більша, чим більша вихідна концентрація титрованого розчину і чим більша константа дисоціації. Точку еквівалентності визначали за різким перегином кривої титрування. Існує багато методів визначення точного визначення точки еквівалентності на кривих титрування. В роботі для визначення pH в точці еквівалентності, значення якого в подальшому використовується розрахунку pK_a будували криву титрування в координатах $\Delta pH / \Delta V = f(V)$, де ΔV – об'єм порції доданого титранта, ΔpH – зміна pH , яка при цьому відбувається (рис. 2). Визначення точки еквівалентності по такому диференціальному графіку є більш точним, ніж по графіку $V = f(pH)$.

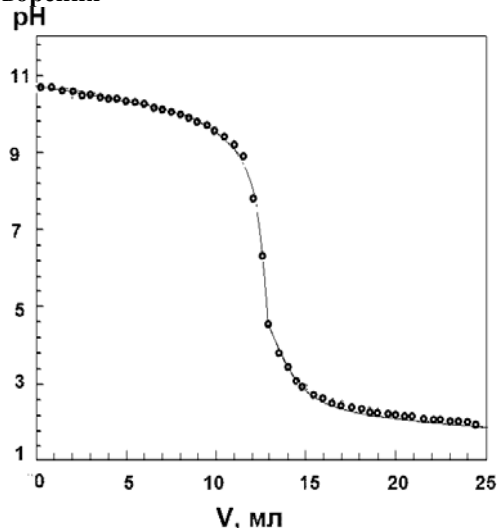


Рис. 1. Крива потенціометричного титрування розчину барвника на основі азоаміну рожевого О

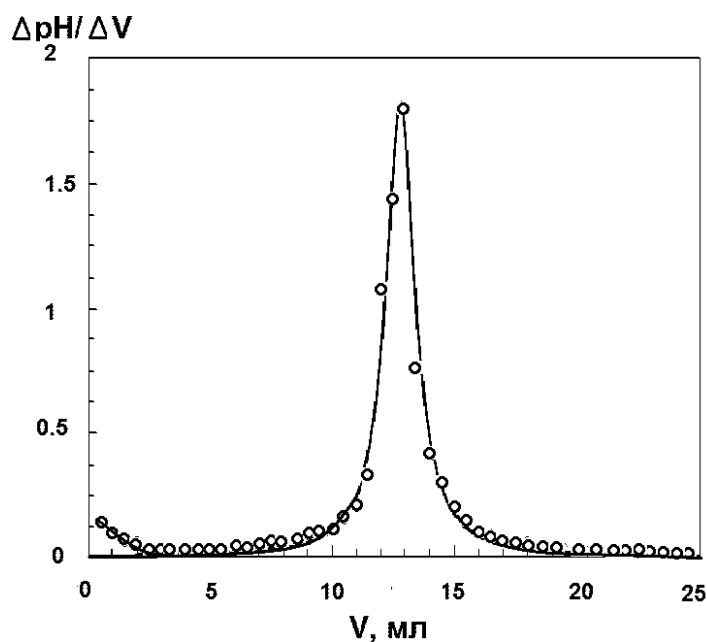


Рис. 2. Крива титрування в координатах $\Delta pH / \Delta V = f(V)$ для барвника на основі азоаміну рожевого О

Розрахунки проводили по методиці, описаній в [13]. Приклад розрахунків pK_a для барвника на основі азоаміну рожевого О наведено в таблиці 1.

Приклад розрахунків pK_a для барвника на основі азоаміну рожевого О

Об'єм титранта, мл	Показники рН-метра	Кількість моль HDye	Кількість моль NaDye	Концентрація барвника [HDye], ум. одиниць	Концентрація NaDye [NaDye], ум. одиниць	[HDye]/[NaDye]	pK_a
0.0	10.88	0	$1.26 \cdot 10^{-3}$	0	$1.67 \cdot 10^{-2}$		
1.0	10.64	0.0001	$1.16 \cdot 10^{-3}$	$1.32 \cdot 10^{-3}$	$1.53 \cdot 10^{-2}$	0.086	9.58
2.0	10.51	0.0002	$1.06 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$1.38 \cdot 10^{-2}$	0.189	9.79
3.0	10.45	0.0003	$9.59 \cdot 10^{-4}$	$3.85 \cdot 10^{-3}$	$1.23 \cdot 10^{-2}$	0.313	9.95
4.0	10.37	0.0004	$8.59 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-3}$	$1.09 \cdot 10^{-2}$	0.467	10.04
5.0	10.30	0.0005	$7.59 \cdot 10^{-4}$	$6.25 \cdot 10^{-3}$	$9.48 \cdot 10^{-3}$	0.659	10.12
6.0	10.21	0.0006	$6.59 \cdot 10^{-4}$	$7.41 \cdot 10^{-3}$	$8.14 \cdot 10^{-3}$	0.910	10.17
6.5	10.17	0.00065	$6.09 \cdot 10^{-4}$	$7.98 \cdot 10^{-3}$	$7.47 \cdot 10^{-3}$	1.067	10.20
7.0	10.12	0.0007	$5.59 \cdot 10^{-4}$	$8.54 \cdot 10^{-3}$	$6.82 \cdot 10^{-3}$	1.252	10.22
7.5	10.06	0.00075	$5.09 \cdot 10^{-4}$	$9.09 \cdot 10^{-3}$	$6.17 \cdot 10^{-3}$	1.473	10.23
8.0	9.99	0.0008	$4.59 \cdot 10^{-4}$	$9.64 \cdot 10^{-3}$	$5.53 \cdot 10^{-3}$	1.743	10.23
8.5	9.91	0.00085	$4.09 \cdot 10^{-4}$	$1.02 \cdot 10^{-2}$	$4.9 \cdot 10^{-3}$	2.078	10.23
9.0	9.82	0.0009	$3.59 \cdot 10^{-4}$	$1.07 \cdot 10^{-2}$	$4.27 \cdot 10^{-3}$	2.507	10.22
10.0	9.60	0.001	$2.59 \cdot 10^{-4}$	$1.18 \cdot 10^{-2}$	$3.05 \cdot 10^{-3}$	3.861	10.19
11.0	9.23	0.0011	$1.59 \cdot 10^{-4}$	$1.28 \cdot 10^{-2}$	$1.85 \cdot 10^{-3}$	6.918	10.07
12.0	7.82	0.0012	$5.9 \cdot 10^{-5}$	$1.38 \cdot 10^{-2}$	$6.78 \cdot 10^{-4}$	20.339	9.13

Обчислені значення pK_a для всіх барвників наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Значення pK_a для синтезованих барвників

Барвник на основі азоаміну	pK_a
Аніліну	10.0
Червоного А	10.5
Бензидину	11.3
Рожевого О	10.0
Червоного Ж	10.0
Червоного К (багряного К)	7.6
Червоного 2С	9.3
Червоного Ж (багряного Ж)	9.6

Отже, як видно з даних таблиці 1, що варіюючи різні азоаміни в комбінації з ТХГДФЕ, можна отримати ряд барвників з діапазоном pK_a від 7.6 до 11.3, введення в молекулу барвника кислотного характеру електронацепторних замісників ($-\text{NO}_2$ група) призводить до збільшення її кислотності, а електрондонорних ($-\text{OCH}_3$ група) – до зменшення цього параметру. Отже, в майбутньому можна буде отримати барвник з заданим pK_a (при фіксованому значенні pH позаклітинного середовища в максимальній кількості буде приникати через клітинну мембрану і, як наслідок, матиме максимальний бактерицидний ефект), шляхом варіювання різноманітних замісників в молекулі азоаміну. Нерозчинні азобарвники на основі ТХГДФЕ за хімічною будовою являють собою кислоти, оскільки в водному розчині можуть дисоціювати з утворенням протонів за схемою (рис. 3):

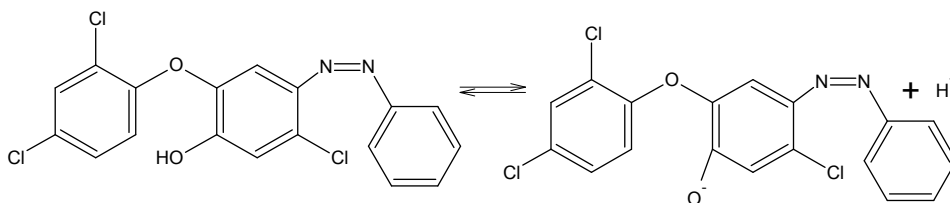


Рис. 3. Схема дисоціації барвника на основі ТХГДФЕ та аніліну

Існує таке поняття, як зміна кольору барвника залежно від pH . Колір барвника при певному значенні pH визначається відношенням кислотної та основної форм. Рівновага в розчині барвника при зменшенні pH зміщується в сторону утворення $HDye$ форми, а збільшення pH сприяє утворенню аніонів

барвника Dye^- . Око людини вловлює зміну кольору, якщо відношення концентрацій відрізняється в десять разів. Звідси випливає, що область значень pH , в якій можна спостерігати зміну кольору розчину лежить в межах $pH = pK_a \pm 1$. Дійсно, якщо недисоційована форма барвника складає $\approx 10\%$, а 90% припадає на аніон то $pH = pK_a - 1$. Якщо барвник дисоційований навпіл, то $pH = pK_a$ [11].

На рисунку 4 наведено графік залежності ступеню дисоціації барвника на основі азоаміну рожевого О від значення pH середовища. Значення pH на графіку, при дисоціації барвника на 50% чисельно дорівнює pK_a даного барвника. Відповідно перехід кольору буде відбуватися в діапазоні $pH = 10 \pm 1$.

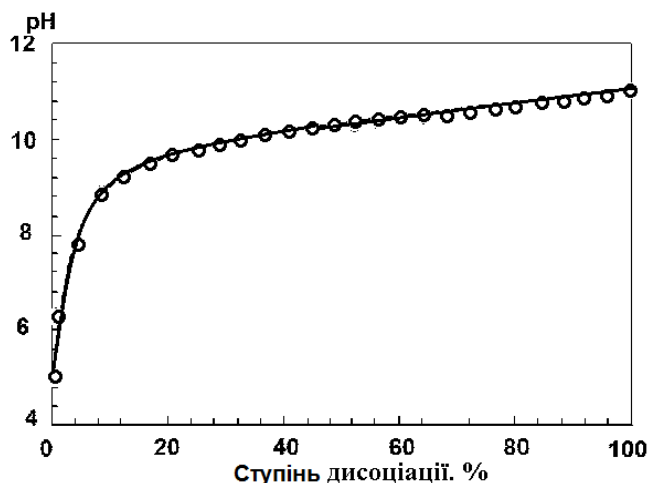


Рис. 4. Крива взаємозв'язку ступеню дисоціації та величини pH для барвника на основі азоаміну рожевого О

Даний висновок підтверджується візуальним спостереженням за серією розчинів барвників з різним значенням pH в діапазоні $2 > pH < 13$ з кроком в 1 одиницю. Барвники на основі ТХГДФЕ обмежено розчинялись в розчинах, pH яких менше за визначене нами для відповідного барвника значення pK_a , в області значень $pH = pK_a \pm 1$ відбувається зміна кольору, наприклад, для барвника на основі азоаміну червоного Ж (багряного Ж), при підвищенні pH до значення 9-10 відбувається перехід від жовтуватого до червоного кольору. pH переходу для інших барвників наведено в таблиці 3.

Таблиця 3

pH переходу барвників на основі ТХГДФЕ

Барвник на основі азоаміну	pH переходу
Аніліну	10
Червоного А	11
Рожевого О	9
Червоного Ж	10
Червоного К (багряного К)	8
Червоного 2С	9
Червоного Ж (багряного Ж)	10

Зрозуміло, що текстильні вироби, пофарбовані, такими барвниками будуть змінювати колір при контакті з середовищем яке має pH , що близьке до pH переходу, тому для фарбування одягу перспективнішими являються барвники з $pH > 10$, а саме на основі аніліну та азоамінів червоного А, бензидину, червоного Ж, та багряного Ж. Інші барвники можна застосовувати для фарбування виробів технічного призначення.

Висновки

1. Визначено показники pK_a для серії вперше синтезованих азобарвників на основі ТХГДФЕ, що мають перспективу застосування в опоряджувальному виробництві, зокрема, для суміщення процесів фарбування та надання антимікробних властивостей. Переважну більшість барвників можна використовувати для біоцидних обробок текстильних матеріалів технічного призначення.

2. В подальшому слід провести кореляцію між значеннями pK_a та результатами бактеріологічних досліджень для визначення залежностей між видом мікроорганізмів, pK_a та структурою барвника.

Література

1. Intelligent Textiles for Personal Protection and Safety. – Amsterdam: IOS Press, 2006 – 147 p.
Multifunctional Barriers for Flexible Structure – Berlin: Springer-Verlag, 2007. – 290 p.
2. Методы получения текстильных материалов со специальными свойствами (антимикробными и огнезащитными) / Козинда З.Ю., Горбачева И.Н., Суворова Е.Г., Сухова Л.М. – М. : Легпромбытиздат, 1988. – 112 с.
3. Макарова Н.А. Текстиль против микробов. Номенклатура и качество носителей антимикробных препаратов / Н.А. Макарова, Б.А. Бузов, В.Ю. Мишаков // Текстильная промышленность. – 2003. – № 6. – С. 20–21.
4. Antimicrobial Superfinish and Method of Making, United States Patent Application № 2004/0077747
5. Разуваев А.В. Бицидная отделка текстильных материалов // Рынок легкой промышленности. – 2009. – № 6. – 118 с.
6. Novel triclosan salts, United States Patent Application № US 2010/0092530A1
7. Esterified triclosan derivatives as improved textile antimicrobial agents, United States Patent Application № US 1999/005968207A
8. Патент України №97723 «Спосіб обробки волокнистих матеріалів»
9. Граник В. Г. Основы медицинской химии / Граник В. Г. – М. : Вузовская книга, 2001. – 484 с.
10. Никольский Б. П. Физическая химия / Никольский Б. П. – Л. : Химия, 1987. – 881 с
11. Андросов В.Ф. Синтетические красители в текстильной промышленности / В.Ф. Андросов, Л.М. Голомб. – М. : Легкая индустрия, 1968. – 399 с.
12. Альберт А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сергент. – М. : Химия, 1964. – 180 с.

References

1. Intelligent Textiles for Personal Protection and Safety. – Amsterdam: IOS Press, 2006 – 147 p.
2. Multifunctional Barriers for Flexible Structure – Berlin: Springer-Verlag, 2007. – 290 p.
3. Metody' polucheniya tekstyl'ny'kh materyalov so spetsyal'ny'mi svoystvamy (antimikrobnny'mi i ohnezashchitny'mi) / Kozynda Z.Yu., Horbacheva Y.N., Suvorova E.H., Sukhova L.M. – М. : Lehpromby'tizdat, 1988. – 112 p.
4. Makarova N.A., Buzov B.A., Myshakov V.Yu. Tekstyl' protyv mykrobov. Nomenklatura i kachestvo nositeley antimikrobnny'kh preparatov. – Tekstyl'naya promy'shlnost'. – 2003. – № 6. – P. 20–21.
5. Antimicrobial Superfinish and Method of Making, United States Patent Application № 2004/0077747
6. Razuvaev A.V. Biotsydnaya otdelka tekstyl'ny'kh materyalov // Ry'nok lehkoy promy'shlnosti. – 2009. – №6. – 118 p.
7. Novel triclosan salts, United States Patent Application № US 2010/0092530A1
8. Esterified triclosan derivatives as improved textile antimicrobial agents, United States Patent Application № US 1999/005968207A
9. Patent Ukrayiny №97723 «Sposib obrobky voloknystykh materialiv»
10. Hranyk V. H. Osnovy' meditsynskoy khimii. – М. : Vuzovskaya kniha, 2001. – 484 p.
11. Nykol'skiy B. P. Fizicheskaya khimiya. – L. : Khimiya, 1987.- 881p.
12. Androsov V.F. Sinteticheskie krasiteli v tekstyl'noy promy'shlnosti / V.F. Androsov, L.M. Holomb. – М. : Lehkaya industriya, 1968. – 399 p.
13. Al'bert A. Konstany' yonzatsyy kislot y osnovaniy / A. Al'bert, E. Serzhent. – М.: Khimiya, 1964. – 180 p.

Рецензія/Peer review : 15.4.2013 p.

Надрукована/Printed :17.6.2013 p.

Рецензент: д.т.н., проф., зав.кафедрою МТПТВ, КНУТД, Супрун Н.П.