

6. Плаван В.П., Ковтуненко О.В., Каташинський А.С. Застосування хітозану у виробництві шкір. Удосконалення процесу хромового дублення // Вісник КНУТД, 2009, №3.
7. Пиментел Г., Спратли Р. Как квантовая механика объясняет химическую связь. – М.: Мир. – 1973. – с. 88–191.
8. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир. 1965. – 216 с.
9. Данилкович А.Г. Ефективність використання колагену при його структуруванні // Вісник КНУТД, 2002, №1.
10. Plavan V.P., Katashinsky A.S., Barsukov V.Z. Quantum-chemical modeling for interaction of collagen with structure-forming agents // Scientific Proceedings of Riga Technical University. – 2007. – p. 121–131.
11. Цеменко І.Р., Данилкович А.Г., Цеменко Г.В. Кополімер ксантанакриламід–колаген–сполуки хрому. Дослідження взаємодії у системі методом ІЧ-спектроскопії // Вісник КНУТД. – 2005. №6. – с. 100–103.

Надійшла 06.07.2009

УДК 677.014

КОЕФІЦІЄНТ РОЗПОДІЛУ ПРИ ФАРБУВАННІ ДИСПЕРСНИМИ БАРВНИКАМИ

Я.О. РОМАНКЕВИЧ, О.О. ГАРАНІНА

Київський національний університет технологій та дизайну

Показано, що величина коефіцієнта розподілу залежить від величин теплових ефектів розчинення барвника у воді та в аморфних ділянках полімеру

При фарбуванні дисперсними барвниками склалося в ділянках прийнято термодинамічну спорідненість барвника до волокна оцінювати з використанням виразу [1]:

$$\Delta\mu^o = -RT \ln K_D \quad (1)$$

де $\Delta\mu^o$ – зміна хімічного потенціалу барвника при фарбуванні (для стандартного стану). Рівняння (1) виведено для атермічних ідеальних розчинів низькомолекулярних сполук [3]. Аналогічний вираз використовується при розгляді термодинаміки екстракції. Проте, процес фарбування – екзотермічний, зміна ентропії при змішуванні полімеру з розчинником описується складніше, зокрема, залежить від ступеня полімеризації і об'ємної частки полімеру [4].

Об'єкти та методи дослідження

Уявлення про термодинамічну спорідненість при протіканні хімічної реакції принципово різні [3, 5]. В першому випадку характеристика термодинамічної спорідненості розглядається зміна вільної енергії ΔG^o при завершенні реакції до стану рівноваги, якій властива константа рівноваги (K_p) [3]. У другому випадку термодинамічна спорідненість при рівновазі дорівнює нулю [5]. Для процесу фарбування, що відбувається в часі, характеристикою спорідненості барвника, принаймні для дисперсних барвників, могла б бути здатність поглинати барвник з фарбувальної ванни. Подібною кількісною величиною є коефіцієнт розподілу, зокрема процес фарбування дисперсним барвником можна розглядати як процес екстракції барвника волокном з водного розчину.

Постановка завдання

Мета роботи – оцінка коефіцієнта розподілу при фарбуванні дисперсними барвниками з урахуванням полімерної природи волокна та екзотермічності процесу фарбування. При розгляді термодинаміки розчинів використовується активність замість концентрації. При фарбуванні дисперсними барвниками йдеться мова про розбавлені розчини барвника (концентрації від 0,5 до 4% від маси волокна, розчинність у воді – десятки мг/л).

Результати та їх обговорення

Зміна парціальної ентропії першого компонента (барвника) при утворенні його регулярного розчину в полімері, макромолекули якого складаються з m відрізків (А.А. Тагер використовувала термін «відрізки», щоб уникнути використання терміну «сегменти») [4]:

$$\Delta S_1 = \partial(\Delta S_{cm}) / \partial n_1 = -R \ln \varphi_1 - R(1 - 1/m)\varphi_P, \quad (2)$$

де $\varphi_1 = n_1 / (n_1 + mn_P)$; ΔS_{cm} – зміненна ентропії при змішуванні; n_1 – кількість молей барвника; n_P – кількість молей полімеру; $\varphi_P = 1 - \varphi_1$. Зміна хімічного потенціалу низькомолекулярної речовини (наприклад, дисперсного барвника) при утворенні регулярного розчину в полімері ($\Delta h_1 = \partial(\Delta H_{cm}) / \partial n_1$, ΔH_{cm} – зміна ентальпії при змішенні, ΔG_{cm} – зміна вільної енергії Гіббса при змішуванні):

$$\Delta \mu_1 = \partial(\Delta G_{cm}) / \partial n_1 = \Delta h_1 + RT \ln \varphi_1 + RT(1 - 1/m)\varphi_P. \quad (3)$$

Для ідеального розчину з $\varphi_1 \rightarrow 0$ і $\Delta h_1 \rightarrow 0$ вираз (3) трансформується до $\Delta \mu_1 = -\infty$. Таким чином, для розчину барвника в полімері величина зміни хімічного потенціалу дисперсного барвника лежить у першому наближенні в межах $-\infty \leq \Delta \mu_1 \leq (\Delta h_1 + RT \ln \varphi_1 + RT(1 - 1/m)\varphi_P)$. Для реального розчину цей інтервал вужчий, оскільки при екзотермічному змішуванні зміна ентропії менша від величини комбінаторіальної ентропії. Оскільки ізобарний та ізохорний хімічні потенціали рівні [3] $\mu_i = (\partial F / \partial n_i)_{V,T} = (\partial G / \partial n_i)_{P,T}$, то обмеження по сталості об'єму для ґратчастої моделі не має значення.

При розрахунку зміни ентропії з використанням ґратчастої моделі припускають [4], що розміри молекул розчинника і речовини, що розчиняється, однакові. Розмір «відрізків» може бути пропорційним розміру сегмента Куна A .

Тоді $m = DP / k_A A$ (DP – ступінь полімеризації, k_A – коефіцієнт пропорційності).

При забарвленні концентрація барвника в волокнах $< 4\%$, як наслідок, $n_1 \ll mn_P$:

$$\varphi_1 \cong \frac{n_1}{mn_P} = k_A A \frac{n_1}{DP n_P} = k_A A x_1, \quad (4)$$

де $x_1 = n_1 / DP n_P$ – мольна частка барвника при використанні в розрахунках числа молей ланок полімеру, що повторюються. У такому разі

$$\Delta S_1 = -R \ln x_1 - R \ln(k_A A) - R(1 - k_A A / DP)(1 - k_A A x_1). \quad (5)$$

У реальному розчині, наприклад при сольватації, зміна мольної парціальної ентропії може бути розрахована з використанням ентропійного коефіцієнта активності γ_{Ei} :

$$\Delta S_1 = -R \ln x_1 - R \ln(k_A A \gamma_{EP}) - R(1 - k_A A / DP)(1 - k_A A x_1 \gamma_{EP}). \quad (6)$$

Праву частину рівняння (7) можна представити у вигляді низькомолекулярної $\Delta S_N = -R \ln x_1$ та полімерної складової

$$\Delta S_P = -R[\ln(k_A A \gamma_{EP}) + (1 - k_A A / DP)(1 - k_A A x_1 \gamma_{EP})].$$

Зміна хімічного потенціалу дисперсного барвника при утворенні регулярного розчину в полімері:

$$\Delta \mu_1 = \Delta h_1 + T \Delta S_N + T \Delta S_P. \quad (7)$$

Парціальна величина зміни комбінаторіальної ентропії при змішуванні двох низькомолекулярних речовин дорівнює ($\Delta s_{in} = \partial(\Delta S_{cmn}) / \partial n_{in}$; n_{in} – кількість молей i -того компонента) [3,4]:

$$\Delta s_{in} = -R \ln x_{in} . \quad (8)$$

При утворенні розчину неелектроліту (розчинення дисперсного барвника у воді) зміна хімічних потенціалів i -того компонента може бути представлена рівнянням ($\Delta h_2 = \partial(\Delta H_{cmn}) / \partial n_2$):

$$\Delta \mu_2 = \Delta h_2 - T \Delta s_2 = \Delta h_2 + RT \ln x_2 . \quad (9)$$

У трикомпонентній двофазній системі (барвник, вода і волокнуутворюючий полімер) при рівновазі хімічні потенціали барвника у волокні та у водному розчині рівні: $\mu_1 = \mu_2$. При $\Delta \mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0$ і $\Delta \mu_2 = \mu_2 - \mu_1^0$ (μ_1^0 – хімічний потенціал барвника в стандартному стані, мольна частка барвника дорівнює 1), отже, $\Delta \mu_2 = \Delta \mu_1$:

$$\Delta h_2 + RT \ln x_2 = \Delta h_1 + RT \ln x_1 + T \Delta s_p \quad (10)$$

і

$$-RT \ln\left(\frac{x_1}{x_2}\right) = (\Delta h_1 - \Delta h_2) + T \Delta s_p . \quad (11)$$

Якщо прийняти в першому наближенні, що коефіцієнт розподілу $K_D \approx x_1 / x_2$, то

$$-RT \ln(K_D) = (\Delta h_1 - \Delta h_2) + T \Delta s_p . \quad (12)$$

Складова $T \Delta s_p$ у правій частині рівняння (12) відбиває залежність ентропії змішування в системі полімер – низькомолекулярне з'єднання від складу розчину, ступеню полімеризації та гнучкості макромолекули. Мабуть, внесок ентропійних ефектів, обумовлених полімерною природою субстрату, необхідний при аналізі термодинамічної спорідненості не тільки дисперсних барвників.

Таким чином, величина коефіцієнта розподілу в основному залежить від величин теплових ефектів розчинення барвника у воді і в аморфних ділянках волокнуутворюючого полімеру.

Висновки

Отримано вираз для коефіцієнта розподілу при фарбуванні дисперсними барвниками.

Величина коефіцієнта розподілу в основному залежить від величин теплових ефектів розчинення фарбника у воді і в аморфних ділянках волокнуутворюючого полімеру.

Внесок ентропійних ефектів, обумовлених полімерною природою субстрату, необхідно враховувати при аналізі термодинамічної спорідненості не тільки дисперсних барвників.

ЛІТЕРАТУРА

1. Петерс Р.Х. Текстильная химия (физическая химия крашения). Ч., Пер. с англ. Под ред. Г.Е.Кричевского.– М.: Легпромбытиздат, 1989. – 368 с.
2. Кричевский Г.Е. Диффузия и сорбция в процессах крашения и печатания.– М.: Легкая индустрия, 1981. – 208 с.
3. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. и др. Физическая химия. Кн. 1. Строение вещества Термодинамика. – М.: Высшая школа, 2001. – 512 с.
4. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Химия, 1968.-536 с.
5. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. – М.: Мир, 2002. – 461 с.

Надійшла 29.05.2009