

Н. В. Верховцова, аспирант УО МГУП; И. А. Будкуте, ст. преподаватель УО МГУП;
А. А. Карулина, инженер ОАО «Могилевхимволокно»; Б. Э. Геллер, профессор УО МГУП

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ СОЛЕЙ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИОНОГЕННЫМ ПОЛИЭФИРНЫМ ВОЛОКНОМ

The sorption kinetics of antibacterial preparation catamin AB from water solutions in a range of various concentration and temperatures by the ionogenic polyester fibre containing 2.5% (weight) of sulfoisophthalic acid was investigated. It was determined, that the sorption of catamin AB by the modified polyester fibre is intensified at temperatures above 60°C, and equilibrium sorption is reached in 40–45 minutes. The diffusion coefficients of catamin AB into the modified polyester fibre depending on its concentration in solution and temperatures were evaluated. The values of apparent activation energy of sorption were calculated. Antibacterial activity of the modified polyester fibres that is kept after multiple cleaning was studied. The analysis of strength characteristics of the modified polyester fibre pretreated by a solution of catamin AB was carried out.

Введение. В настоящее время накоплена обширная научно-техническая информация о физико-химических и технологических аспектах придания химическим волокнам специфических потребительских свойств их обработкой проприофорами [1]. Введение в макромолекулу волокнообразующих полимеров полярных групп обуславливает возможность осуществления регулируемой по прочности фиксации таких модификаторов в полимерном субстрате волокна.

Полиэфирные волокна и нити на основе поли(этилентерефталат-со-этиленсульфоизофтала)а, содержащие до 5% (мас.) второго компонента (РЕТ-М), являются в настоящее время одним из широко применяемых видов текстильно-го сырья (Trevira CS и др.) [2, 3].

Проблеме модификационной обработки полиэфирных волокон и нитей водными растворами четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) и их солей (ЧАС) с целью придания им специальных, в том числе бактерицидных, свойств были посвящены исследования [4].

Целью настоящей работы является изучение кинетики сорбции полиэфирным волокном линейной плотностью 3,33 дтекс на основе поли[этилентерефталат(97,5)-со-этиленсульфоизофтала(2,5)]а алкилдиметилбензилламмоний хлорида (катамина АБ) (ТУ 9392-003-48-48-25-28-99), брутто-формула которого $[R(CH_3)_2N^+(CH_2C_6H_5)]Cl$, где $R = C_nH_{2n+1}$, $n = 10-18$.

К преимуществам этого препарата относятся: эффективные детергентные свойства; хорошая растворимость в воде; высокая поверхностная активность; бактерицидное воздействие на грамположительные и грамотрицательные бактерии, дрожжевые и нитчатые микромицеты, вирусы полиомиелита и гепатита А; в присутствии этого препарата проявляется инсектофунгицидный эффект; катамин АБ безвреден для организма человека, способен усиливать действие антибиотиков и разрушать мембранные системы болезнетворных бактерий [4, 5].

Известно, что основным требованием к текстильным изделиям личного и специального назначения, обладающим антибактериальными свойствами, является отсутствие токсичного действия на кожу человека. В этом аспекте применение катамина АБ для придания текстильным материалам бактерицидных свойств представляет существенный интерес.

Обработка волокнистых материалов обычно проводится в водных растворах модифицирующих агентов. Сорбция модификатора является многостадийным многофакторным процессом, начинающимся с формирования слоя сорбата на поверхности филаментов, толщина которого зависит от концентрации препарата в ванне, и последующей диффузии его в полимерный субстрат. Для кристаллизующихся полимеров, какими являются полиэтилентерефталат (РЕТ) и РЕТ-М, доступность внутренних областей полимерного субстрата в существенной мере зависит от доли его аморфных областей и других факторов, определяющих плотность упаковки структурных элементов. Диффузия сорбата в волокно происходит в течение всего периода сорбции вплоть до полного насыщения доступных активных центров.

Основная часть. В данной работе приведены результаты изучения кинетики сорбции катамина АБ из 1,0–4,0% (мас.) водных растворов при 20–100°C с использованием методики «остаточных ванн» [6]. Метод количественного определения содержания катамина АБ в водных растворах основан на колориметрировании хлороформенных экстрактов индикатора метилового оранжевого в области 400 нм.

Построение калибровочного графика функции $D^0 = f(C_k)$, где D^0 – оптическая плотность анализируемого раствора, C_k – концентрация катамина АБ, г·дм⁻³, осуществлялось по стандартным растворам, содержание катамина АБ в которых было определено химическим методом.

Схема происходящей при этом реакции следующая:



В результате серии предварительных экспериментов было установлено, что гидромодуль, при котором достигались достаточно воспроизводимые результаты экспериментов по сорбции катамина АБ полиэфирным волокном, равен $M_r = 100$. При этом значения C_p и C_b определялись с точностью до $\pm 0,9\%$ (отн.) (здесь C_b – содержание сорбата (катамина АБ) в волокне, $\Gamma \cdot (\Gamma_{\text{волокна}})^{-1}$; C_p – содержание сорбата (катамина АБ) в растворе, $\Gamma \cdot (\text{дм}^3)^{-1}$).

Среднестатистические результаты изучения кинетики сорбции катамина АБ из водных растворов модифицированным полиэфирным волокном приведены на рисунке.

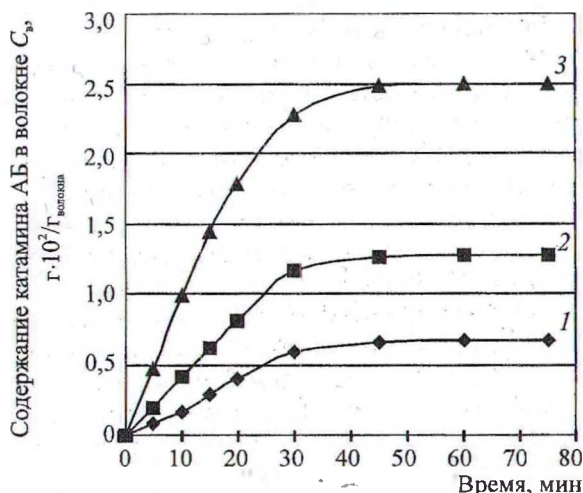


Рисунок. Кинетика сорбции катамина АБ модифицированным полиэфирным волокном $T_f 0,33$ текс при $(98 \pm 2)^\circ\text{C}$. Концентрация катамина АБ в растворе, % (мас.): 1 – 1,0; 2 – 2,0; 3 – 4,0

Очевидно, что увеличение концентрации сорбата в модификационной ванне существенно влияет как на скорость процесса (dC_i/dt), так и на равновесную сорбцию C_∞ .

Полученные экспериментальные данные позволили оценить кинетические характеристики процесса сорбции и, в частности, эффективные значения коэффициентов диффузии D . Вычисление коэффициентов диффузии было проведено в соответствии с уравнением Кренка [7]:

$$\frac{C_i}{C_\infty} = \frac{4}{r} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \sqrt{t},$$

где C_i , C_∞ – содержание сорбата в волокне через период t и при достижении равновесной сорбции соответственно; r – радиус филамента, м.

Расчет D проводился в соответствии со следующим алгоритмом: на основании экспериментальных результатов изучения кинетики изотермической сорбции катамина АБ из водных растворов определенной концентрации модифицированным полиэфирным волокном были построены соответствующие анаморфозы в координатах « $C_i C_\infty^{-1} - t^{0,5}$ », и по наклону касательной к этой кривой в области « $C_i C_\infty^{-1}$ » $\approx 0,4-0,7$ оценивалась величина D . Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициент диффузии катамина АБ в модифицированном полиэфирном волокне $T_f 0,33$ текс при различных температурах

Температура, $^\circ\text{C}$	Концентрация раствора катамина АБ, % (мас.)	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^{15}$, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Коэффициент корреляции
70	1,0	3,34	0,979
	2,0	3,80	0,926
	4,0	4,29	0,894
80	1,0	3,48	0,940
	2,0	3,95	0,928
	4,0	4,45	0,921
100	1,0	3,76	0,928
	2,0	4,48	0,922
	4,0	5,53	0,912

Известно, что температурная зависимость кинетических характеристик процессов может быть описана уравнением Аррениуса как линейная функция « $\ln D - (T, \text{K})^{-1}$ ». На основании этих результатов было вычислено значение кажущейся энергии активации процесса диффузии ΔE_a , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (табл. 2).

Таблица 2

Кажущаяся энергия активации процесса сорбции катамина АБ модифицированным полиэфирным волокном $T_f 0,33$ текс

Концентрация катамина АБ, % (мас.)	ΔE_a , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	Коэффициент корреляции
1,0	2,08	0,893
2,0	2,91	0,942
4,0	4,53	0,881

Как видно из приведенных данных, с повышением концентрации катамина АБ в растворе наблюдается заметное увеличение ΔE_a .

В результате изучения кинетики сорбции катамина АБ при температуре $70-100^\circ\text{C}$ было установлено, что равновесие в исследуемой системе при этих температурных условиях достигается уже через 40–45 мин.

В табл. 3 приведены значения равновесно сорбированного катамина АБ модифицированным полиэфирным волокном.

Таблица 3
Количество равновесно сорбированного катамина АБ полиэфирным модифицированным волокном
 $C_s \cdot 10^2, \text{г}(\text{г}_{\text{волокна}})^{-1}$

Концентрация катамина АБ в растворе, % (мас.)	Температура, °С		
	70	80	100
1,0	0,27	0,42	0,70
2,0	0,42	0,69	1,30
4,0	0,75	1,28	2,50

Диффузия катамина АБ в полимерном субстрате РЕТ-М, по-видимому, может протекать лишь при условии предварительного проникновения в его аморфные области молекул воды, формирующих в полимерном субстрате щелевидные поры, по размерам достаточные для проникновения сравнительно крупных молекул катамина АБ [8].

В соответствии с «каркасно-мицеллярной» моделью строения аморфно-кристаллических полимеров некристаллическая фаза изотропно полимера представляет собой объединенную паракристаллическим (мезофазным) каркасом систему молекулярно-цепных мицелл с «губчатой» аморфной сердцевинной. Непрерывный пространственный каркас формируется из мезофазных доменов, каждый из которых состоит из десятков параллельно уложенных сегментов, а также кристаллитов. Образуя непрерывный каркас, доменная мезофаза включает в себя лишь некоторую часть сегментов макромолекул. Остальные участки макромолекул находятся в объеме «ячеек». Внутри ячеек цепи «стягиваются» под влиянием когезионных взаимодействий, стремясь принять конформацию статистического клубка. В результате возникает упаковка макромолекул типа «губчатой мицеллы», пустоты которой представляют собой систему микропор размерами порядка толщины макромолекул. Структурно-механическое равновесие такой «каркасно-губчатой» наносистемы обусловлено, по-видимому, балансом упругих сил между «губкой» и «каркасом». Местом приложения противодействующих сил в каждой аморфной ячейке служат радиально-ориентированные сегменты цепей, связывающие «губку» с «каркасом». Это предопределяет возможность формирования макропор размером порядка термодинамического сегмента.

Известно, что диаметр молекул воды равен 0,276 нм. В процессе диффузии воды в полимерном субстрате возможна стабилизация конформационного набора участков цепей, находящихся в «губке», звенья которых упорядочиваются в виде микропор вокруг проникших моле-

кул воды, причем взаимное расположение этих участков макромолекул обусловлено первичной структурой полимера. В результате происходит ослабление упругих сил в каждой ячейке полимера. Сорбционное равновесие в системе «РЕТ-М – вода» наступает при достижении силового баланса между давлением паров воды на участки цепей в «губке» полимерного субстрата и упругим натяжением радикальных сегментов этих цепей [9].

Сорбированная вода оказывается инклюдированной в полимерном субстрате, испытывая влияние сил отталкивания со стороны гидрофобного окружения. Энергия гидрофобных взаимодействий сравнительно невелика (0,8–1,5 кДж/моль), но достаточна, чтобы инициировать ассоциацию молекул воды в кластеры [9].

Известно, что порядок во взаимном расположении молекул в жидкой воде может распространяться на достаточно значительные функциональные области – до 1–3 мкм. Сорбция воды РЕТ приводит к возникновению коллоидно-химической гетерогенности системы. При этом реализуется фундаментальное свойство коллоидных систем – стремление коллоидных частиц (в качестве которых выступают кластеры) к уменьшению поверхностной энергии. Это приводит к слиянию кластеров воды и способствует развитию системы ультрамикропор в полимерном субстрате в результате уменьшения конформационного набора участков цепей в его «бахромчатом» слое. Кроме того, увеличение размеров кластеров приводит к образованию стабильной гетерогенной смеси гидрофобного полимера и воды.

Конечным результатом этого процесса оказывается стабилизация ультрамикропор в полимере. На начальных стадиях сорбции равновесные первичные кластеры имеют небольшой суммарный объем и, раздвигая окружающие их звенья, ослабляют общую напряженность «губки». По мере увлажнения полимера, сопровождающегося увеличением числа и размеров кластеров внутри ячеек каркаса, упругая нагрузка на «губку» вновь начинает расти до некоторого предела, вплоть до превращения пор в плоские щели. В результате этого в системе проявляется комплекс капиллярных явлений [9].

Таким образом, сорбция РЕТ-М катамина АБ включает, по-видимому, следующие стадии: формирование на поверхности филаментов пограничного слоя сорбата, диффузию в аморфные области полимерного субстрата молекул воды, формирующих в волокне систему флуктуирующих пор и диффузию препарата катамин АБ в полимерный субстрат. Сорбция препарата, очевидно, осуществляется на их поверхностях, а фиксация – в результате солеобразования и уплотнения полимерного субстрата при сушке волокна.

Физико-механические характеристики полиэфирного модифицированного волокна, обработанного раствором катамина АБ при 70°C

Время обработки, мин	T_t , текс			Прочность, сН/текс			Удлинение, %		
	Концентрация катамина АБ в растворе, % (мас.)								
	1	2	4	1	2	4	1	2	4
0	0,336	0,336	0,336	32,0	32,0	32,0	39,0	39,0	39,0
15	0,343	0,338	0,343	33,2	31,8	31,3	40,5	39,8	39,4
30	0,338	0,341	0,343	33,5	34,7	34,1	38,9	38,8	37,4
45	0,339	0,320	0,350	32,3	33,6	33,6	37,9	37,5	37,1
60	0,335	0,345	0,338	33,0	33,6	32,9	38,6	39,4	36,7
75	0,329	0,329	0,336	36,1	34,0	32,3	37,2	34,7	39,6

Как отмечалось ранее [5], катамин АБ обладает отчетливо выраженными бактерицидными свойствами. Было проведено изучение антимикробной активности модифицированного полиэфирного волокна, обработанного водными растворами катамина АБ. Для этого волокно РЕТ-М обрабатывалось 4%-ным водным раствором катамина АБ при температуре 80°C в течение 1 ч. Модифицированное волокно тщательно промывали, высушивали и готовили пряжу, из которой вывязывали образцы трикотажного полотна. Был проведен анализ антимикробной активности полученных образцов стандартным методом «зон» на «агар-агаре» [10].

Результаты проведенных исследований показали, что модифицированное полиэфирное волокно, обработанное водным раствором катамина АБ, обладает отчетливо выраженной антимикробной активностью в отношении *E. Coli* и *St. aureus*, которая сохраняется даже после 10 стирок.

Среднестатистические результаты определенных физико-механических свойств РЕТ-М представлены в табл. 4.

Очевидно, что существенного влияния на физико-механические свойства ионогенного полиэфирного волокна РЕТ-М такие модификационные обработки не оказывают.

Заключение. Таким образом, была изучена кинетика сорбции катамина АБ из водных растворов в диапазоне концентраций от 1 до 4% (мас.) при 20–100°C. Установлено, что сорбция катамина АБ модифицированным полиэфирным волокном интенсифицируется при температурах выше 60°C, причем равновесная сорбция достигается через 40–45 мин.

Определены коэффициенты диффузии катамина АБ в модифицированное полиэфирное волокно в зависимости от концентрации катамина АБ в растворе и температуры. Вычислены значения кажущейся энергии активации процесса сорбции.

Проведен анализ физико-механических характеристик модифицированного полиэфирного во-

локна, обработанного раствором катамина АБ. Установлено, что существенного влияния на физико-механические свойства волокон реализованные модификационные обработки не оказывают.

Литература

1. Современные антимикробные материалы на текстильных носителях / Н. А. Макарова [и др.] // Текст. пром-сть. – 2000. – № 2. – С. 32–33.
2. Trevira CS bioactive // Intern. Chem. Fibers. – 2002. – V. 52. – P. 372.
3. Айзенштейн, А. М. Мировое производство и потребление полиэфирных волокон и нитей / А. М. Айзенштейн // Хим. волокна. – 2006. – № 3. – С. 67–72.
4. Макарова, Н. А. Антимикробное нетканое полотно, обработанное препаратом катамин АБ + йодистый калий / Н. А. Макарова, Б. А. Бузов, В. Ю. Мишаков // Техн. текстиль. – 2003. – № 5. – С. 29–31.
5. Лугаускас, А. Ю. Каталог микромицетов – биодеструкторов полимерных материалов / А. Ю. Лугаускас, А. И. Миккульскене, Д. Ю. Шляужене. – М.: Наука, 1987. – 214 с.
6. Лабораторный практикум по химической технологии волокнистых материалов. – М.: Легкая индустрия, 1976. – 352 с.
7. Crank, J. The Mathematics of Diffusion / J. Crank. – Oxford, 1956. – 574 p.
8. Вода в полиэтилентерефталате: о некоторых закономерностях массообмена при сушке гранулята / Б. Э. Геллер [и др.] // Техника для химических волокон: сб. докладов междунар. науч.-практ. конф. – Чернигов, 2001. – С. 337–59.
9. Заиков, Г. Е. Диффузия электролитов в полимерах / Г. Е. Заиков, А. Л. Иорданский, В. С. Маркин. – М.: Химия, 1984. – 237.
10. Антимикробные материалы в профилактике инфекционных болезней / А. В. Седов [и др.]. – М.: Всероссийский центр медицины катастроф «Защита», 1998. – 200 с.