

სამრეწველო და წარმოების ინჟინერია

შეღებილი ბამბის ქსოვილების შუქმედებობაზე ფენოლოური ნაერთებისა და სტაბილური რადიკალების ზეგავლენის კვლევა

კონსტანტინე სირბილაძე

k_sirbiladze@yahoo.com

აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ანდრაშ ვიგი

ბუდაპეშტის ტექნოლოგიისა და ეკონომიკის უნივერსიტეტი

ბუდაპეშტი, უნგრეთი

ქეთევან სირბილაძე

აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ქუთაისი, საქართველო

DOI: <https://doi.org/10.52340/atsu.2024.2.24.14>

შეღებილი და დაჩითული ტექსტილის ექსპლუატაციის ხანგრძლივობა მნიშვნელოვანწილად განსაზღვრულია მედეგობით სინათლის სხივების მიმართ. ამ პრობლემის განხილვისას მნიშვნელოვანია სისტემის: პოლიმერი-საღებარი-დანამატები ყველა კომპონენტის შუქმედებობის ანალიზი. თუმცა, უმეტეს შემთხვევაში განსაკუთრებული აქცენტი უნდა გაკეთდეს საღებარზე, როგორც ფოტოსტაბილურობის რესურსის მალიმიტერებელ ელემენტზე. სისტემის ფოტოქიმიური გარდაქმნები იწყება სინათლის კვანტის შთანთქმის შედეგად. სისტემაში შემავალი საღებრის მოლეკულა ინტენსიურად შთანთქავს სპექტრის ულტრაიისფერ (უი) და ხილულ უბნებს, საიდანაც უი უბანი განსაკუთრებულ გავლენას ახდენს მოლეკულის ფოტოდესტრუქციის პროცესზე. ამის მიზეზი შესაძლებელია იყოს უი სინათლის სხივის ფოტონების ენერჯისა და საღებრის მოლეკულაში კოვალენტური ბმის ფოტოიონიზაციის ენერჯებს თანაზომადი სიდიდე. ასეთ შემთხვევაში საღებრის მოლეკულის ფოტოდესტრუქცია მიმდინარეობს სტაბილური შუალედური პროდუქტების წარმოქმნის გარეშე და მისი თავიდან აცილება ძნელია. დადგენილია, რომ მოდეულ სისტემებში შესაძლებელია ფოტოდესტრუქციის პროცესის შეყოვნება უი გამოსხივების ქიმიური ეკრანირების გზით, რაც დაკავშირებულია სხვადასხვა დანამატების პოლიმერულ მატრიცაში შეტანასა და სისტემის შუქმედებობის გაზრდასთან.

საკვანძო სიტყვები: ფოტოქიმიური გარდაქმნები, ულტრაიისფერი გამოსხივება, თავისუფალი რადიკალები, შუქსტაბილიზაციის ეფექტი.

შესავალი. შეღებილი და დაჩითული ტექსტილის ერთ-ერთ მნიშვნელოვან მახასიათებელს წარმოადგენს მდგრადობა შუქ-ამინდის მიმართ. სისტემის: პოლიმერი-საღებარი-დანამატები შუქმედებობის

განხილვისას განსაკუთრებული ყურადღება უნდა დაეთმოს საღებრის მდგრადობას, როგორც ამ სისტემის ყველაზე სუსტ რგოლს (Sirbiladze... 2003, Vig... 2007, Sirbiladze... 2015).

ტექსტილის ღებვისათვის გამოყენებული საღებრების ფოტოდესტრუქციის მექანიზმის რაოდენობრივი კვლევები ქართულ სამეცნიერო ლიტერატურაში პრაქტიკულად არ გვხვდება.

აღნიშნული სისტემის ფოტოქიმიური გარდაქმნის საწყის ეტაპს წარმოადგენს სინათლის ქვანტის შთანთქმა. საღებრის მოლეკულა ინტენსიურად შთანთქავს სინათლის ულტრაიისფერ (უი) და ხილულ უბნებს და იწყება ფოტოქიმიური გარდაქმნები, რომლის შეჩერება ან მინიმუმამდე დაყვანა შესაძლებელია სინათლის სხივის განეიტრალებით.

თეორიულად სინათლის სხივის ყველაზე აქტიური უი ნაწილის განეიტრალება შესაძლებელია ისეთი ნაერთების გამოყენებით, რომლებიც თავად ინტენსიურად შთანთქავენ უი გამოსხივებას და იცავენ საღებრისა პოლიმერის მოლეკულას დაშლისაგან.

უი გამოსხივების განეიტრალების ეფექტი შეიძლება განისაზღვროს სკრინინგის კონსტანტით (γ), რომელიც დამოკიდებულია სისტემაში შეტანილი ორგანული ნაერთის შთანთქმის კოეფიციენტზე, კონცენტრაციაზე და პოლიმერული მატრიცის მშთანთქმელი ფენის სისქეზე.

უი მშთანთქმელების სახით შეიძლება გამოყენებულ იქნას სხვადასხვა ტიპის ორგანული ნაერთები, მათ შორის, ბენზოფენონის წარმოებულები, ბენზოტრიანოლები, აკრილონიტრილები, პიპერიდინები.

ექსპერიმენტის ჩატარების მეთოდიკა. ძირითადი კინეტიკური კვლევები ჩატარდა გამოთეთრებულ ბამბის ქსოვილზე (109 გ/მ²) და პლასტიფიკატორებისაგან გასუფთავებულ ჰიდრატულულოზის აბსკზე (სისქე 35-45 მკმ). აღნიშნული სუბსტრატების კოლირირება აზო-საღებრებით განხორციელდა ლაბორატორიულ სამღებრო აპარატზე Matrhis Labomat BFA-12, ღებვის სტანდარტული პერიოდული მეთოდის გამოყენებით; შთანთქმის სპექტრების რეგისტრაცია განხორციელდა სპექტროფოტომეტრზე HP UV-VIS 8452 A, ხოლო არეკვლის სპექტრებისა სპექტროფოტომეტრზე Datacolor.

შეღებილი ტექსტილის შუქმედგეობა ასევე შეფასდა ვიზუალურად, ლურჯი სკალის ეტალონებით, 8 ბალიანი სისტემით.

მიღებული ნიმუშების დასახივება ხდებოდა ხელოვნური შუქამინდის ხელსაწყოში "Xenotest 450" ან ზემოაღნიშნული წნევის ვერცხლისწყლის ნათურით DRS-250.

დასახივებისას წარმოქმნილი თავისუფალი რადიკალები რეგისტრაცია

ხდებოდა ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსის (ეპრ) სპექტრომეტრით Radiopan ESR.

ექსპერიმენტებში გამოყენებული იყო შემდეგი ორგანული ნაერთები: 4-მეტოქსიბენზოფენონი (უია 1); 4-ჰიდროქსიბენზოფენონი (უია 2); 2,2,6,6-ტეტრამეთილ-4-ოქსიპიპერიდინ-1-ოქსილი (ნრ-1); 2,2-აზო-ბისიზობუტირონიტრილი (ნრ-2). აღნიშნული ნივთიერებები პოლიმერულ მატრიცაში შეგვქონდა წყლის ან ორგანული გამხსნელების ხსნარებიდან, კონცენტრაციით 4 გ/ლ.

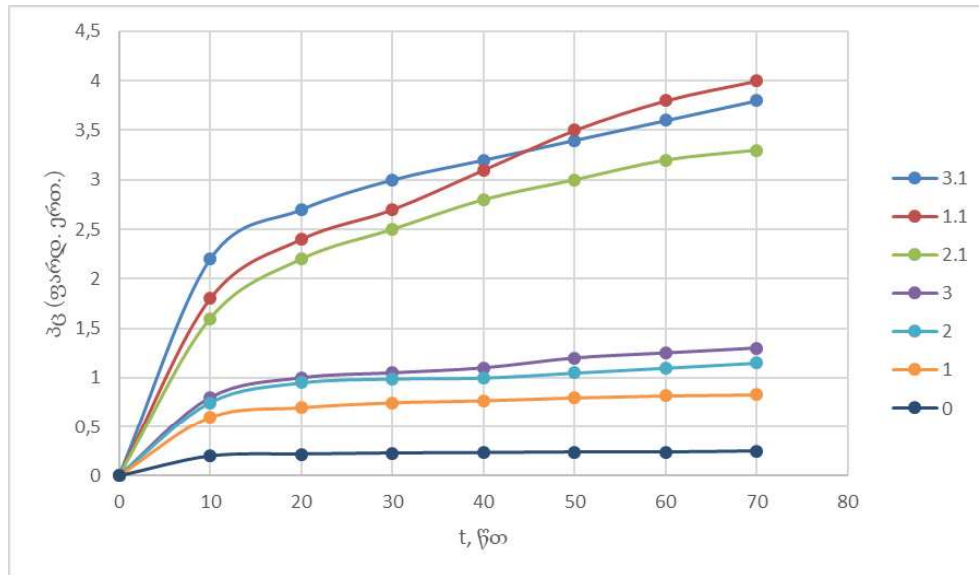
კინეტიკური კვლევები ჩატარდა საღებრებზე: კაშკაშა წითელი 5BX, კაშკაშა წითელი 6B და ნარინჯისფერი GT, რომლებიც ქიმიური აღნაგობით წარმოადგენენ ჰეტეროფუნქციურ აქტიურ აზოსაღებრებს.

კვლევები ჩატარდა ბუდაპეშტის ტექნოლოგიისა და ეკონომიკის უნივერსიტეტის ორგანული ქიმიური ტექნოლოგიის დეპარტამენტისა და აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტის დიზაინისა და ტექნოლოგიის დეპარტამენტის ლაბორატორიებში.

ექსპერიმენტული ნაწილი. ექსპერიმენტის საწყის ეტაპზე, პოლიმერულ მატრიცაში თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნისა და დაგროვების კინეტიკის შესწავლის მიზნით გამოყენებულ იქნა ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსის მეთოდი. ექსპერიმენტი ჩატარდა შეუღებავ და სხვადასხვა საღებრებით შეღებულ ბამბის ქსოვილებზე და ჰიდრატცელულოზის აბსკზე. საცდელი ნიმუშების დასხივებას ვახდენდით ბუნებრივი ინსოლიაციის პირობებში და ხელოვნური შუქ-ამინდის ხელსაწყოში “Xenotest 450”, ხოლო თავისუფალი რადიკალების რეგისტრაცია ვახდენდით სპექტრომეტრით Radiopan ESR.

დასხივებამდე საცდელ ნიმუშებზე ეპრ სიგნალი არ შეიმჩნეოდა, ან შეიმჩნეოდა ძალიან სუსტი სინგლეთური სპექტრები. შეღებილი ბამბის ქსოვილების “Xenotest 450” ხელსაწყოზე დასხივების შემდეგ დარეგისტრირებული იქნა სხვადასხვა ინტენსივობის ეპრ-ის სინგლეთური სპექტრების, რომელთა განი შეადგენდა 10-13 გაუსს.

1-ელ ნახაზზე წარმოდგენილია შეუღებავ და შეღებილი ბამბის ქსოვილებზე პარამაგნიტური ცენტრების დაგროვების კინეტიკა დასხივებამდე და დასხივების შემდეგ. კინეტიკური პროცესის ანალიზი გვიჩვენებს, რომ წარმოქმნილი თავისუფალი რადიკალების რაოდენობა შეღებილ ქსოვილებზე გაცილებით მაღალია, ვიდრე შეუღებავ ქსოვილებზე. გამოიკვეთა, ასევე, მატრიცაში საღებრის კონცენტრაციის მნიშვნელოვანი გავლენა წარმოქმნილი პარამაგნიტური ცენტრების რაოდენობაზე და იზრდება ბამბის ქსოვილში საღებრის მოლეკულების კონცენტრაციის გაზრდით.



ნახ. 1. აქტიური საღებრებით შეღებილ და შეუღებავ ქსოვილებში დასხივების შედეგად პარამაგნიტური ცენტრების დაგროვების კინეტიკა.

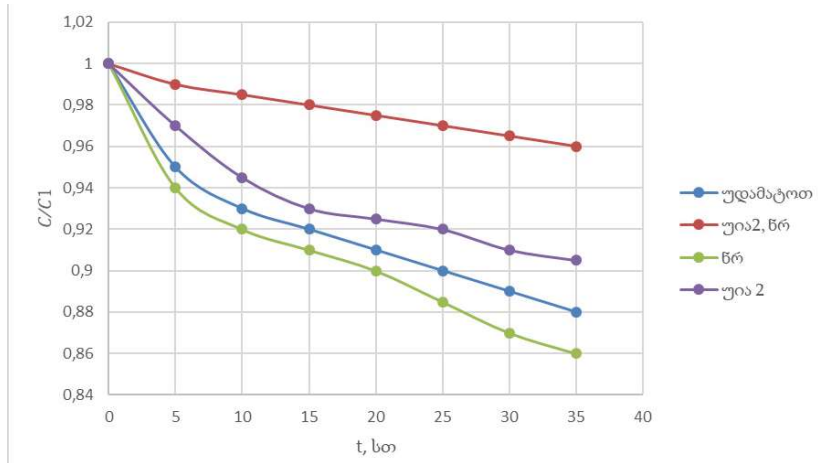
0-შეუღებავი ქსოვილი; 1 და 1.1- აქტიური კაშკაშა წითელი 5BX; 2 და 2.2- აქტიური კაშკაშა წითელი 6B; 3 და 3.3 აქტიური ნარინჯისფერი GT (საღებრის კონცენტრაცია $C=2 \cdot 10^{-2}$ მოლი/კგ და $C=5 \cdot 10^{-2}$ მოლი/კგ)

ექსპერიმენტებით დადგინდა, რომ დასხივების შემდეგ მატრიცაში აქტიურად მიმდინარეობს თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნა და ეს პროცესი განპირობებულია საღებრის მოლეკულის მიერ სინათლის ქვანტის შთანთქმით. აქედან გამომდინარე შემდგომი კვლევა დაეთმო რადიკალურ-ჯაჭვური პროცესის მიმდინარეობაზე უი გამოსხივების ინტენსიურად მშთანთქმელი ორგანული ნაერთებისა და სტაბილური ნიტროქსილის რადიკალების ზეგავლენის შესწავლას. დადგინდა, რომ გამოყენებული ბენზოფენონები და ნიტროქსილის თავისუფალი რადიკალები ცვლის შესწავლილი სისტემების ფოტოდესტრუქციის კინეტიკას. მათი მოქმედების დადებითი ეფექტი არასტაბილურია და აიხსნება მისი არათანაბარი განაწილებით პოლიმერულ სუბსტრატში.

ეს შედეგები შეიძლება შეფასდეს როგორც ბამბის ქსოვილის, ასევე ჰიდრატცელულოზური აბსკის ფოტოდესტრუქციის კინეტიკური მრუდების ანალიზით (ეს უკანასკნელი წარმოდგენილია ნახ. 2-ზე), სპექტროფოტომეტრზე HP UV-VIS 8452 A გადაღებული კინეტიკური მრუდები გვიჩვენებს, რომ საღებრის კონცენტრაციის მნიშვნელოვანი ცვლილებები არ შეინიშნება. საღებრის მოლეკულების დაშლის შეყოვნების

კ. სირბილაძე, ა. ვიგი, ქ. სირბილაძე

კუთხით უკეთესი შედეგი მიიღება 4-ჰიდროქსიბენზოფენონისა და ნიტროქსილის რადიკალის ერთდროულად გამოყენების შემთხვევაში.



ნახ. 2. აქტიური კაშკაშა წითელი 6B ($C=10^{-2}$ მოლი/კგ) საღებრით შეღებილი ჰიდრატცელულოზოვანი ფირის ფოტოდესტრუქციის კინეტიკური მრუდები „Xenotest 450“-ის დასხივების ქვეშ უდანამატო და სხვადასხვა დანამატებით.

ანალოგიური შედეგები მივიღეთ სხვადასხვა აქტიური საღებრებით შეღებილი ბამბის ქსოვილების ფოტოდესტრუქციის კინეტიკის კვლევისას, რომლის შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 1. შეღებილი ქსოვილების დასხივება განხორციელდა ხელოვნური შუქამინდის ხელსაწყოში „Xenotest 450“, ხოლო შუქმდეგობა შეფასდა ლურჯი სკალის ეტალონებთან შედარებით, 8 ბალიანი სისტემით. ცხრილის ანალიზი გვიჩვენებს, რომ შუქსტაბილიზაციის უკეთესი ეფექტი მიიღწევა უია 2 და ნრ 2-ის ნაზავის გამოყენების შემთხვევაში.

ცხრილი 1. სხვადასხვა აქტიური საღებრით შეღებილი ბამბის ქსოვილის შუქმდეგობა სხვადასხვა დანამატის თანაობისას

#	აქტიური საღებარი	შუქმდეგობა (ლურჯი ეტალონის 8 ბალიანი სისტემით)						
		დანამატების გარეშე	უია 1	უია 2	უია 1 ნრ 1	უია 1 ნრ 2	უია 2 ნრ 1	უია 2 ნრ 2
1	კაშკაშა წითელი 5BX	3	3	3	3-4	3	3-4	3
2	კაშკაშა წითელი 6B	3	3	3	3-4	3	4	3-4
3	ნარინჯისფერი GT	3	3	3	3	3	3-4	3-4

მართალია კვლევის პროცესში გამოყენებული საღებრების შუქმედებობის გაზრდა 0,5-1 ბალით მნიშვნელოვანია და შეესაბამება საფეიქრო მასალის ექსპლუატაციის ხანგრძლივობის 15-20%-ით ზრდას, მაგრამ უკეთესი შედეგის მიღება შესაძლებელია შუქსტაბილიზატორების პოლიმერულ მატრიცაში უფრო თანაბარი განაწილების პირობებში.

დანამატების თანაბარი განაწილება შესაძლებელია მიღწეული იქნას სუბსტრატებში მათი ორგანული გამხსნელებიდან შეყვანით. ექსპერიმენტმა დაადასტურა, რომ პოლიმერულ მატრიცაში ნრ-ის ჰეპტანის ხსნარიდან შეტანის შემდეგ აქტიური კაშკაშა წითელი 6B საღებრით შეღებილი პოლიმერის ფოდოდესტრუქციის სიჩქარე მნიშვნელოვნად შენედა (დაახლოებით 4-ჯერ) და შუქსტაბილიზაციის ეფექტი კიდევ უფრო გაიზარდა სისტემაში უია 2-ის დამატების შემთხვევაში.

ანალოგიური შედეგები მივიღეთ კაშკაშა წითელი 5BX და ნარინჯისფერი GT აქტიური საღებრების ფოტოქიმიური დესტრუქციის კინეტიკის კვლევის შედეგად.

დასკვნები. დადგენილია, რომ:

1. ექსპერიმენტში გამოყენებული აქტიური აზო-საღებრები პოლიმერულ სუბსტრატში იწვევენ რადიკალურ-ჯაჭვური პროცესის ინიცირებას და სისტემაში წარმოქმნილი რადიკალების რაოდენობა საღებრის კონცენტრაციისა და დასხივების დროის პირდაპირ პროპორციულია.

2. ექსპერიმენტში გამოყენებული ულტრაიისფერი აბსორბერები და თავისუფალი ნიტროქსილის რადიკალები ანელებენ საღებრის ფოდოდესტრუქციის პროცესს და სტაბილიზაციის ეფექტი დიდწილად დადამოკიდებულია პოლიმერულ სუბსტრატში მათი შეტანის მეთოდზე.

3. შუქსტაბილიზაციის უკეთესი ეფექტი ვლინდება დანამატების ორგანული გამხსნელიდან პოლიმერულ სუბსტრატში შეყვანის შემთხვევაში.

4. ულტრაიისფერი მშანთქმელისა და სტაბილური რადიკალების პოლიმერულ მატრიცაში შეტანა იწვევს შეღებილი პოლიმერის შუქმედებობის ზრდას 0,5-1 ბალით, შეფასების 8 ბალიანი სისტემის მიხედვით.

ლიტერატურა

- Vig, A. H.J., Nagy. P., Aranyosi. K., Sirbiladze. I., Rusznak. P., Sallay. 2007. "The light stability of azo dyes and dyeings V. The impact of the atmosphere on the light stability of dyeings with heterobifunctional reactive azo dyes." *Dyes and Pigments*. V.72 , №1. London, 2007: 16-22.
- Sirbiladze, K. I., Rusznak. A., Vig. 2003. "The impact of UV irradiation on the radical initiating capacity of dissolved dyes." *Radiation Physics and Chemistry*. v.67. №3-4. 2003
- Sirbiladze, Konstantine. Andras, Vig. Tamara, Sirbiladze. Istvan, Rusznak. 2015. "Synthesis of New Reactive Monoazo Dyes extended by Studies of Photodestruction Mechanism and Light Stabilization." *16th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry*, Balatonalmadi, Hungary. June 14-17, 2015.

Industrial and Manufacturing Engineering

A study of the influence of phenolic compounds and stable radicals on the light stability of dyed cotton fabrics

Konstantine Sirbiladze

k_sirbiladze@yahoo.com

Akaki Tsereteli State University

Andras Vig

Budapest University of Technology and Economics

Budapest, Hungary

Ketevan Sirbiladze

Akaki Tsereteli State University

Kutaisi, Georgia

DOI: <https://doi.org/10.52340/atsu.2024.2.24.14>

The durability of dyed and printed textiles is largely determined by their resistance to the light beams. When considering this problem, it is important to analyze the light stability of all components of the system „polymer-dye-additives“. However, in most cases, special emphasis should be placed on the dye as a limiting element of the photostability resource. Photochemical transformations of the system begin as a result of the absorption of a light quantum. The coloring molecule included in the system intensively absorbs the ultraviolet (UV) and visible regions of the spectrum, from which the UV region has a special effect on the photodegradation process of the molecule. The reason for this may be that the photon energy of the UV light beam is proportional to

the photoionization energy of the covalent bond in the dye-stuff molecule. In such a case, the photodestruction of the dye-stuff molecule takes place without the formation of stable intermediate products, and it is difficult to avoid it. It has been established that in the model systems, it is possible to delay the photodestruction process through chemical screening of UV radiation, which is related to the introduction of various additives into the polymer matrix and increasing the system's light stability.

Keywords: Photochemical transformations; ultra-violet irradiation; free radicals; light-stabilizing effect.

Introduction. One of the important features of dyed and printed textiles is resistance to light and weather. When considering the light stability of the system “polymer-dye-additives”, special attention should be paid to the stability of the dye-stuff, as the weakest link of this system (Sirbiladze... 2003, Vig... 2007, Sirbiladze...2015).

Quantitative studies of the photodestruction mechanism of dyes used for textile dyeing are practically absent in the Georgian scientific literature.

The initial stage of the photochemical transformation of this system is the absorption of a light quantum. The dye-stuff molecule intensively absorbs the ultraviolet (UV) and visible regions of the light, and photochemical transformations begin that can be stopped or minimized by neutralizing the light beam.

Theoretically, the most active UV part of the light beam can be neutralized by using compounds that intensively absorb UV radiation and protect a dye polymer molecule from disintegration.

The effect of UV radiation neutralization can be determined by the screening constant (γ), which depends on the absorption coefficient of the organic compound included in the system, its concentration, and the thickness of the absorbing layer of a polymer matrix.

Various types of organic compounds can be used as UV absorbers. including benzophenone derivatives, benzotriazoles, acrylonitriles, and piperidines.

The studies were conducted in the laboratories of the Department of Organic Chemical Technology of the Budapest University of Technology and Economics and the Department of Design and Technology of Akaki Tsereteli State University.

Experimental part. At the initial stage of the experiment, the electronic paramagnetic resonance (EPR) method was used to introduce the kinetics of the formation and accumulation of free radicals in a polymer matrix. The experiment was conducted on undyed and dyed cotton fabrics and hydrated cellulose film.

We irradiated the test samples under natural insolation conditions and in the artificial light and weather instrument “Xenotest 450”, and registered free radicals using a Radiopan ESR spectrometer.

No EPR signal was observed, or very weak singlet spectra were observed on the test samples before irradiation. After the dyed cotton fabrics were irradiated on the “Xenotest 450” device, EPR singlet spectra of different intensities were registered, the width of which was 10-13 gauss.

The analysis of the kinetic process revealed that the number of free radicals generated on the dyed fabrics is much higher than on the non-dyed fabrics. A significant influence of the dye concentration in the matrix on the number of generated paramagnetic centers was also revealed, and it increases with an increase in the concentration of dye molecules in the cotton fabric.

Experiments have established that after irradiation, the formation of free radicals is actively taking place in the matrix, and this process is due to the absorption of light quantum by the dye-stuff molecule. Based on this, further research was devoted to studying the influence of intensively absorbing organic compounds and stable nitroxyl radicals on the course of the radical-chain process. It was established that benzophenones and nitroxyl free radicals changed the investigated systems’ photodestruction kinetics. The positive effect of their action is unstable and is explained by its unequal distribution in the polymer substrate.

These results can be evaluated by analyzing the kinetic curves of the photodestruction of cotton fabric and hydrated cellulose film. Kinetic curves recorded on an HP UV-VIS 8452A spectrophotometer show that no significant changes in dye concentration are observed. A better result in terms of the delay of disintegration of the dye-stuff molecules is obtained if 4-hydroxybenzophenone and nitroxyl radicals are used simultaneously.

Similar results were obtained when studying the photodestruction kinetics of cotton fabrics dyed with active dyes. Irradiation of the dyed fabrics was carried out on the artificial light weather device „Xenotest 450“, and the light stability was evaluated by comparing with the blue scale reference standards, according to an 8-point system. The data analysis shows that a better effect of light stabilization is achieved when using a mixture of UVA 2 and NR 2.

Although the increase in the light stability of the dyes used in the research process by 0.5-1 points is significant and corresponds to a 15-20%-increase in the service life of the textile material, better results can be obtained with a more uniform distribution of light stabilizers in a polymer matrix.

Uniform distribution of light-stabilizing additives can be achieved by introducing them into substrates from organic solvents. The experiment confirmed that after the introduction of NR into the polymer matrix from the

heptane solution, the rate of photodegradation of the polymer dyed with active bright red 6B dye was significantly slowed down (about 4 times) and the light-stabilizing effect was further increased after adding the UVA 2 to the system.

Similar results were obtained from the study of photochemical destruction kinetics of bright red 5BX and orange GT active dyes.

Conclusions. It has been established that:

1. The dyes used in the experiment in the polymer substrate initiate a radical-chain process, and the number of radicals generated in the system is directly proportional to the concentration of the dye and the irradiation time.
2. Ultraviolet absorbers and free nitroxyl radicals used in the experiment slow down the process of photodegradation of the dyes, and their stabilizing effect largely depends on the method of their introduction into the polymer substrate.
3. A better effect of light stabilization is manifested in the case of the introduction of additives into the polymer substrate from an organic solvent.
4. The introduction of the UV absorber and stable radicals into the polymer matrix leads to an increase in the light stability of the colored polymer by 0.5-1 points, according to an 8-point system.