

УДК [677.494.674:677.017.632]+546.763+546.814

**О СТРУКТУРЕ ВЫСОКОЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ,
МОДИФИЦИРУЮЩИХ СВОЙСТВА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН**

О.В. МИХАЙЛОВА, Н.Н. ПАВЛОВ, В.М. БАРАНЦЕВ, С.В. ДЕГТЯРЕВ

(Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина)

Основным направлением технического прогресса в промышленности химических волокон в настоящее время является разработка не только новых типов волокнообразующих полимеров, но и модифицирование свойств существующих химических волокон. С помощью химического модифицирования волокнам придают такие специальные свойства, как например, по-

вышенная крашиваемость и гигроскопичность, малосминаемость, негорючесть, бактерицидность и другие.

Модифицированию свойств текстильных материалов из синтетических волокон солями металлов посвящены многие работы. Изучение влияния обработки тканей растворами неорганических солей на их эксплуатационные и технологические

свойства показало перспективность таких обработок. Ранее были установлены закономерности влияния обработки поликапроамидных волокон растворами солей на их гигроскопичность и электризуемость, а также эффективность применения хлоридов лития, кобальта(II), цинка, кальция, меди, хрома(III), и алюминия на окрашиваемость ткани из таких волокон кислотными красителями [1...5].

В случае тканей из полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) волокон после их обработки растворами комплексных солей некоторых металлов происходит не только увеличение их окрашиваемости традиционными дисперсными красителями, но и наблюдается появление способности у ПЭТФ волокон окрашиваться другим классом красителей, а именно кислотными [6].

При обработке полимерного материала растворами солей металлов конечный модифицирующий эффект зависит от интенсивности протекания трех стадий процесса:

1 – адсорбции катионов из раствора отрицательно заряженными участками поверхности волокна;

2 – диффузии адсорбированных катионов внутрь волокна;

3 – установления прочных донорно-акцепторных связей между катионами и электроотрицательными атомами кислорода или азота макромолекул полимера.

Плотная структура волокон создает значительные трудности для осуществления второго этапа – внутренней диффузии катионов металлов в глубь волокон, возможность которой зависит от величины положительного заряда катиона и числа молекул воды, входящих в его гидратную оболочку.

В принципе все катионы по этим признакам могут быть разделены на 2 группы [7]:

1) катионы типа кальция(II) с зарядом, не превышающим $2+$, и содержащих в своем ближнем гидратном окружении не более 12 молекул воды [8], что позволяет им достаточно легко диффундировать в толщу синтетических волокон;

2) катионы типа хрома(III) с зарядом $3+$ или $4+$, который притягивает до 27...30 молекул воды, делая гидратную оболочку катиона слишком объемной, что препятствует его проникновению в глубь волокон.

В последнем случае гидратированные катионы металла $[Me(H_2O)_n]^{z+}$ хемосорбируются поверхностью волокон, образуя в процессе сушки материала, его нагрева и, особенно, под влиянием полей СВЧ многоядерные (полимерные) соединения, состоящие из линейных, двух- или трехмерных макромолекул, которые состоят из многих ионов металла, соединенных вначале мостиковыми гидроксо (ол)-группами, а затем после отщепления молекул воды – атомами кислорода. В результате моноволокна покрываются слоем неорганического полимерного оксида металла, придающего им новые свойства.

На примере лавсановой ткани, обработанной раствором соли олова(IV), нами были рассчитаны толщины слоев оксида олова, образующихся на поверхности моноволокон из ПЭТФ. Это было вызвано тем, что в результате названной обработки, в первую очередь, меняется весь комплекс электрофизических свойств ткани, которые зависят от толщины и сплошности образующейся оксидной "оболочки" полиэфирных волокон.

Образец сухой ткани с известной массой (m_1) помещали на определенное время в раствор соли олова(IV) с молярной концентрацией 0,05 моль/л, затем его подвергали отжиму и определяли привес его массы (m_2), после чего влажный образец помещали в микроволновую печь с мощностью 600 Вт. Теоретически в готовом образце содержание в молях (n) образовавшегося оксида олова(IV) находят по формуле $C \cdot V / m_1$, где C – молярная концентрация раствора соли, а V – его объем в л во влажном образце, равный m_2 / ρ , где ρ – плотность раствора. Как оказалось, $m_2 = m_1$, и, следовательно, в 1 г ткани остается $5 \cdot 10^{-5}$ моль соли.

Для проверки приведенного расчета количество соли, связываемой волокнами ткани, было определено методом трилонометрии [9], для чего образец ткани кипя-

тился в определенном объеме 0,01-молярного раствора трилона Б, часть которого связывалась катионами олова, а остаток трилона Б оттитровывался раствором хлорида кальция с известной концентрацией. Этим методом было найдено, что 1 г исследованной полиэфирной ткани связывает $3 \cdot 10^{-5}$ моль оксида олова(IV), что практически соответствует приведенному теоретическому расчету.

Для определения толщины слоя полимерного оксида олова(IV), отлагающегося на поверхности волокон ПЭТФ, необходимо было найти общую площадь моноволокон, для чего с помощью микроскопии был определен их средний диаметр, составивший 50 мкм. Отсюда при плотности ПЭТФ, равной $1,4 \text{ г/см}^3$, общая поверхность 1 г его моноволокон равна $5 \cdot 10^{16} \text{ нм}^2$. Если принять, что свободная от взаимного перекрытия поверхность моноволокон составляет от 50 до 100% от их общей поверхности, то на ней помещается $3 \cdot 10^{-5} \cdot N_A$ (число Авогадро) = $1,8 \cdot 10^{19}$ структурных единиц SnO_2 . Зная [10], что пло-

щадь основания элементарной ячейки (содержащей 2SnO_2) кристаллов оксида олова равна $0,223 \text{ нм}^2$, находим общую площадь, занимаемую монослоем этих кристаллов $4 \cdot 10^{18} \text{ нм}^2$. Следовательно, на свободной площади моноволокон оксид олова(IV) образует от 80 до 160 слоев. При толщине одного слоя SnO_2 , равного $0,317 \text{ нм}$ [10], общая толщина слоя неорганического оксида составит от 25 до 51 нм при исходной концентрации раствора соли 0,05 моль/л. Наглядно механизм образования слоя оксида металла на поверхности полиэфирного волокна можно представить с помощью фотографий компьютерных моделей, приведенных на рис. 1 (компьютерные модели поверхности микроволокон из полиэтилентерефталата, покрываемой слоем олифицированных гидроксокомплексов металла (в 1 см – 0,63 нм): 1 – исходная поверхность; 2 – поверхность с отдельными гидроксокомплексами; 3 – начало процесса олификации; 4 – слой олифицированных гидроксокомплексов на поверхности микроволокна).

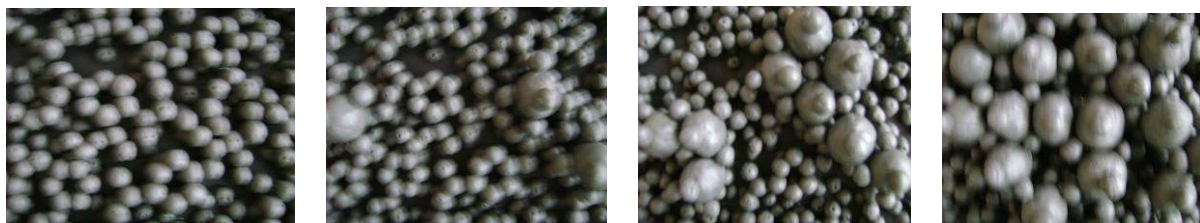


Рис. 1

Толщина слоя неорганического оксида на поверхности волокон, измеряемая нанометрами, позволяет отнести модифицирование свойств синтетических волокон и материалов из них солями металлов к области химических нанотехнологий.

По-видимому, при уменьшении концентрации исходного раствора соли толщина оксидного слоя металла становится меньше, его сплошность нарушается, что объясняет происходящее при этом резкое изменение исследуемых свойств материала.

ВЫВОДЫ

1. Обосновано предположение, что при модифицировании свойств текстильных материалов из синтетических волокон солями металлов, содержащих высокозарядные катионы, после обработки в полях СВЧ волокна покрываются многослойным сплошным полимерным оксидом металла, придающим им новые свойства.

2. Построены компьютерные модели образования таких слоев, расчет толщины которых показал, что они относятся к наносистемам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Платова Т.Е., Баранцев В.М., Кошелева С.А., Павлова В.В. Влияние солей металлов на гигроскопичность и электризуемость материалов из синтетических волокон // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1997, №5. С.55...59.
 2. Баранцев В.М., Павлова В.В., Остроус В.М. Роль катионов неорганических солей в процессах крашения полиамидных волокон // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1998, №1. С.47...51.
 3. Баранцев В.М., Ларионов О.С. Перспективы модифицирования параамидных волокон комплексными солями металлов в условиях микроволнового воздействия // Химические волокна. – 2007, №3. С.18...20.
 4. Дубанкова Н.П. Технология повышения сорбционных свойств пленочных материалов на основе полиэфируретанов с помощью солей металлов // Химическая технология. – 2001, №12. С.2...6.
 5. Кобраков К.И. Химические основы технологии направленного модифицирования свойств полимерных материалов комплексными солями металлов с органическими лигандами // Химическая технология. – 2002, №2. С.11...15.
 6. Дегтярев С.В., Аникин В.А., Баранцев В.М., Павлов Н.Н. Влияние неорганических солей на связывание красителей полиэфирными волокнами // Химическая технология. – 2002, №1. С.14...18.
 7. Платова Т.Е. Теория и практика модифицирования синтетических полимеров солями металлов // Вестник МГТА. – 1997. С. 112...117.
 8. Балданов, Лебедев Количественная оценка сольватных чисел ионов в растворах // Наука и жизнь. – 1982, №12. С.1468...1473.
 9. Платова Т.Е., Курохтина Т.М., Ковалевская Л.Н. Количественный анализ солей металлов, модифицирующих свойства капроновых тканей // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1999, №2. С.62...66.
 10. Реми Г. Курс неорганической химии. Т.1. – М., 1963.
- Рекомендована кафедрой общей и неорганической химии. Поступила 10.06.08.
-