

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЛИЯНИЯ ОТДЕЛОЧНЫХ ПРЕПАРАТОВ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ХЛОПКОВЫХ ВОЛОКОН В ПРОЦЕССЕ ПРИДАНИЯ ТКАНЯМ КИСЛОТОЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ

У статті наведено результати рентгеноструктурних досліджень надмолекулярної структури целюлози бавовняних волокон, оброблених кислотозахисними оздоблювальними складами. Наведено розшифрування дифрактограм та розраховано показники, які характеризують надмолекулярну структуру целюлози волокон зразків бавовняної тканини, оброблених фтор- і кремнійорганічними препаратами в процесі надання текстильному матеріалу кислотозахисних властивостей.

The results of X-ray structural researches of molecular structure of cellulose of cotton fibres are given in the article, processed with acid proof finishing compositions. The Decoding of diffractogrammes are resulted and indexes, characterizing the molecular structure of cellulose fibres of sample of cotton fabric, processed with fluorine- and silicon organic preparations in the process of giving to the textile material of acid proof properties are calculated.

Ключові слова: рентгеноструктурний аналіз, фтор- та кремнійорганічні оздоблювальні препарати, кислотозахисна обробка.

Введение

Метод рентгеноструктурного анализа основан на том, что кристаллическая фаза материалов, имеющих кристаллическую или анизотропную структуру, имеет индивидуальную по форме и размерам кристаллическую решетку, которой на дифрактограмме соответствует своя система линий. Рентгеноструктурный анализ, основанный на явлении дифракции рентгеновских лучей вследствие рассеяния их веществом, по дифракционной картине дает возможность исследовать влияние внешних факторов на надмолекулярную структуру волокнообразующего полимера.

Анализ предыдущих исследований и постановка проблемы

Как показали исследования [1], для решения задачи повышения качества аппретированного материала определения физико-механических показателей (например, прочность на разрыв) после отделки, характеризующих изменения, происходящие в макро- и микроструктуре волокна, не достаточно. Необходимо также использование физико-химических и физических методов, позволяющих исследовать надмолекулярную структуру волокнообразующего полимера и его структурных элементов.

При изучении влияния процессов подготовки ткани к колорированию на кристаллическую структуру волокон хлопка авторами [2] использовался рентгеноструктурный анализ, который проводился на дифрактометре «Дрон-3» с излучением K_{α} меди. По результатам анализа полученных данных был сделан вывод, что расшлихтовка, отварка и беление незначительно влияют на степень кристалличности, однако изменение угла ориентации и уширение рефлексов показывают, что эти операции способствуют увеличению разупорядоченности структуры волокна.

В работе [3] показано применение рентгеноструктурного анализа с целью изучения характера структурно-физических процессов, происходящих в результате модифицирования волокон хлопка предконденсатами термореактивных смол. Авторы отмечают, что незначительное изменение степени кристалличности указывает на то, что смола не затрагивает кристаллов, а располагается в межфибрилярном пространстве, однако увеличение угла разориентации свидетельствует о происходящих в целлюлозе процессах деструкции.

Таким образом, в научно-технической литературе имеются данные использования рентгеноструктурного анализа для решения технологических задач, направленных на повышение эффективности различных процессов отделочного производства целлюлозосодержащих текстильных материалов [2-4], однако, отсутствуют сведения о применении этого метода для изучения влияния на надмолекулярную структуру целлюлозы препаратов фтор- и кремнийорганической природы в процессе придания им кислотозащитных свойств.

Цели исследования

Целью исследования являлось определение влияния различных по химической природе отделочных препаратов на надмолекулярную структуру целлюлозы в процессе придания тканям кислотозащитных свойств.

Объекты и методы исследований

Для определения степени и характера воздействия отделочных препаратов, применяемых в качестве кислотозащитных, на надмолекулярную структуру волокон хлопка нами использовалась хлопчатобумажная ткань арт. 5014 производства АОЗТ «Черкасский шелковый комбинат» (Украина), аппретированная

препаратами фтор- и кремнийорганической природы.

Среди фторорганических препаратов были выбраны Олеофобол SL, Олеофобол С производства фирмы «Siba» (Швейцария) и Диполит 450 производства фирмы «Rotta» (Германия). Для сравнения использовали кремнийорганические составы на основе кремнийорганической жидкости ГКЖ-11К производства ЗАО «Кремнийполимер» (Украина), как индивидуально, так и в композиции с ацетатом циркония и амосиликоновой эмульсией Н 21637.

Технологический режим обработки текстильного материала исследуемыми составами был следующим: пропитка на двухвальной плюсовке со степенью отжима 80 %; сушка при температуре 90-120°C (в зависимости от применяемого препарата); термообработка при температуре 150°C продолжительностью 5 мин.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре «ДРОН-3». Съемка велась в режиме «на просвет» в CuK_{α} -излучении с никелевым фильтром. Рентгенограммы получали в режиме «записи» дифрактограммы. Образцы ткани закрепляли на гониометрической приставке ГП-13. Для увеличения чувствительности метода перед детектором излучения помещали обратный коллиматор из двух щелей с целью повышения отражательной способности атомных плоскостей искомой фазы.

Результаты исследований и их обсуждение

Дифрактограммы, полученные в результате исследования, представлены на рис. 1, 2.

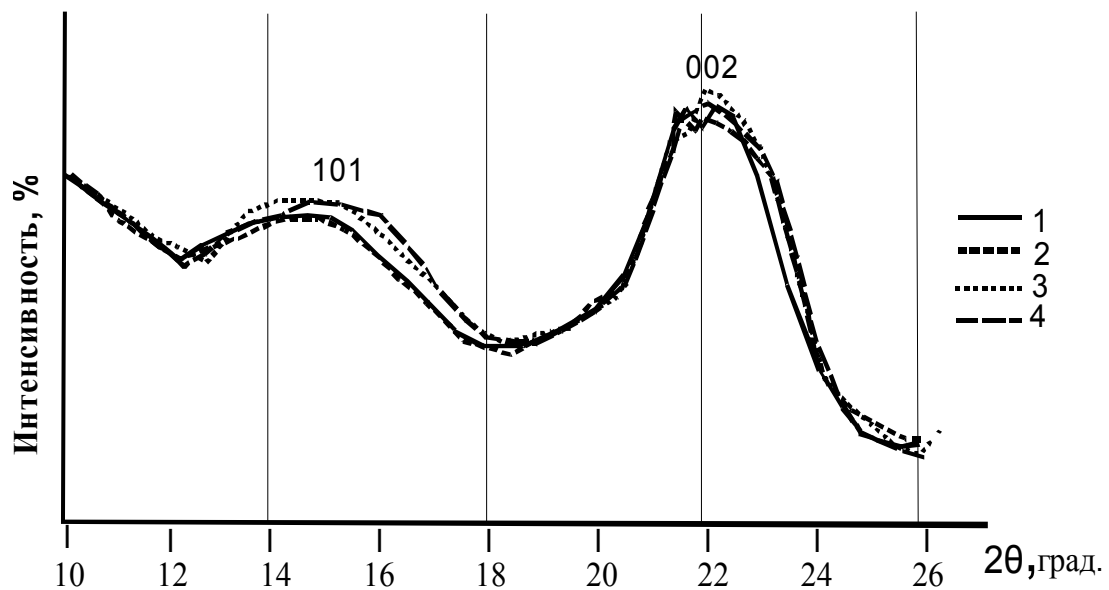


Рис. 1. Дифрактограммы:

1 – неаппретированная хлопчатобумажная ткань арт. 5014; 2 – ткань, аппретированная Олеофоболом SL, конц. 100 г/л; 3 – ткань, аппретированная Олеофоболом С, конц. 100 г/л; 4 – ткань, аппретированная Диполитом 450, конц. 30 г/л.

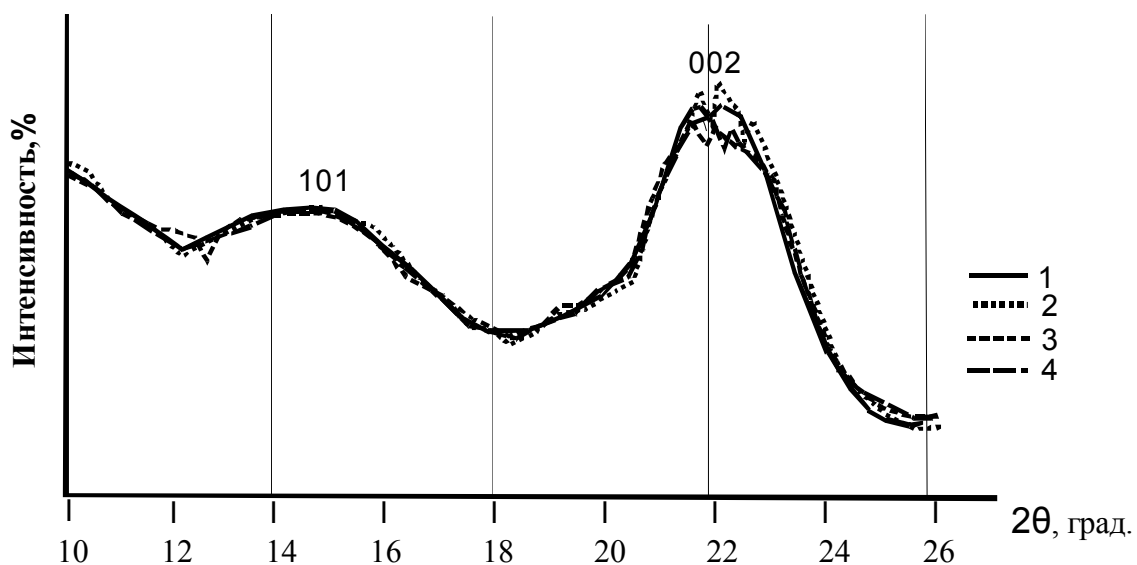


Рис. 2. Дифрактограммы:

1 – неаппретированная хлопчатобумажная ткань арт. 5014; 2 – ткань, аппретированная ГКЖ-11К, конц. 100 г/л; 3 – ткань, аппретированная ГКЖ-11К, ацетат циркония, конц. 100: 10 г/л; 4 – ткань, аппретированная ГКЖ-11К, ацетат циркония, КЭН21637, конц. 100: 10 г/л.

Идентификацию фаз в анализируемой системе проводили по экваториальному рефлексу, который отвечает рассеянию рентгеновских лучей от плоскостей с индексом 002 и отличается большей интенсивностью (рис. 3-6).

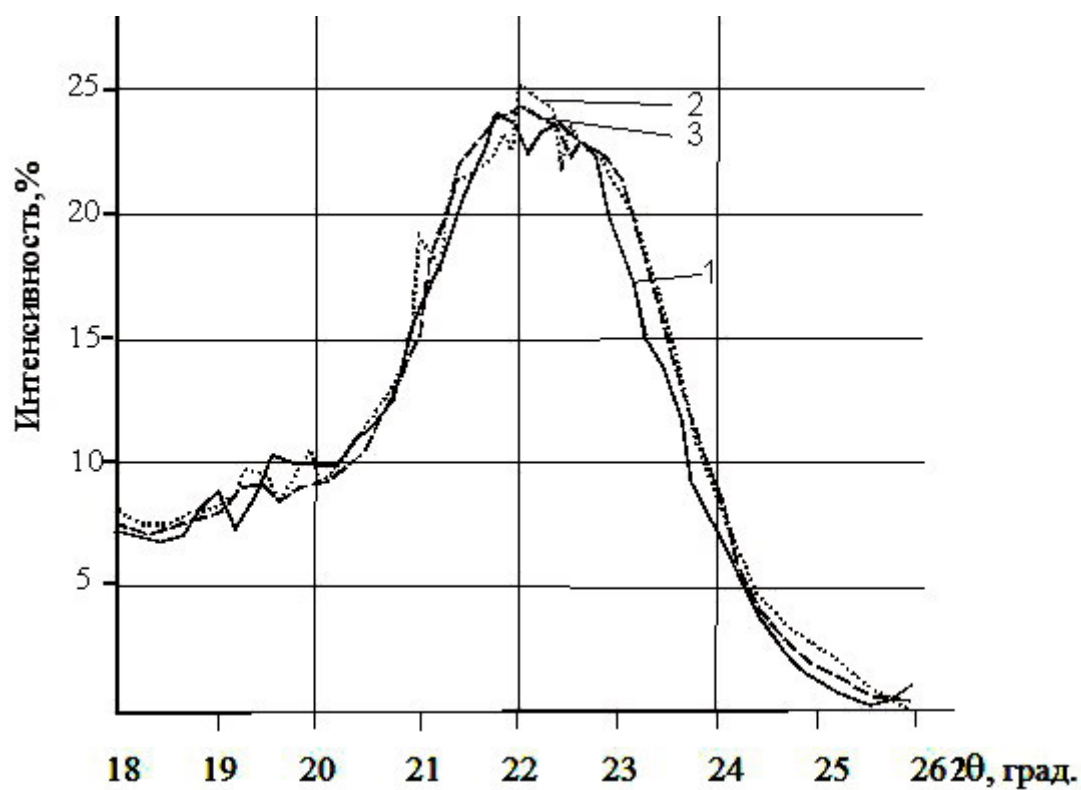


Рис. 3. Фрагмент дифрактограммы (рефлекс 002):
 1 – неаппретированная хлопчатобумажная ткань арт. 5014;
 2 – ткань, аппретированная Олеофоболом SL, конц. 100 г/л;
 3 – ткань, аппретированная Диполитом 450, конц. 30 г/л

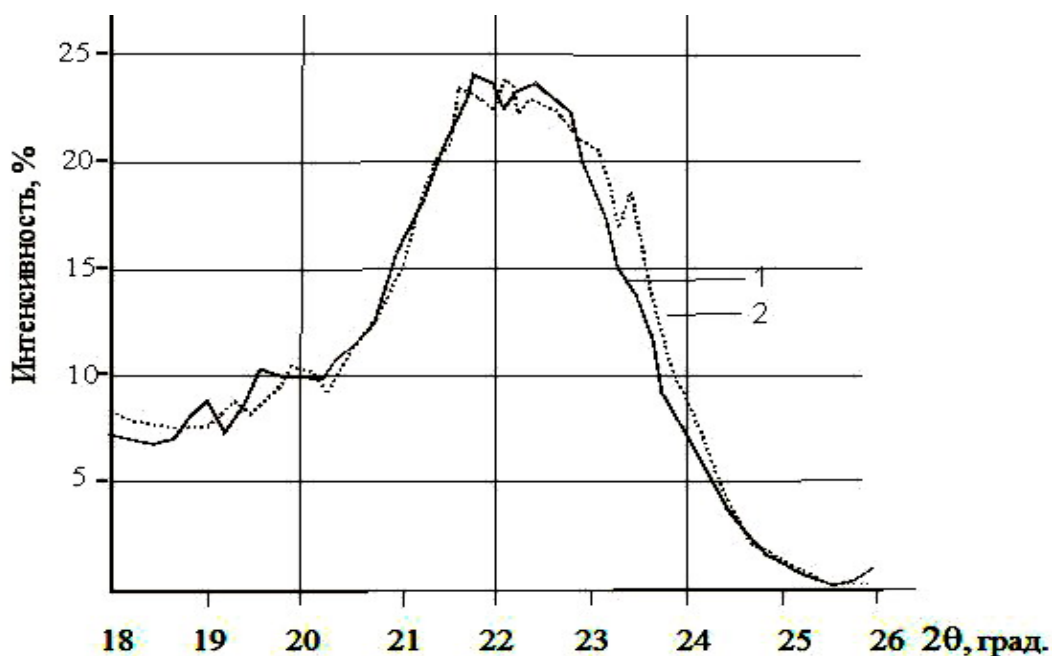


Рис. 4. Фрагмент дифрактограммы (рефлекс 002):
 1 – неаппретированная хлопчатобумажная ткань арт. 5014;
 2 – ткань, аппретированная Олеофоболом С, конц. 100 г/л;

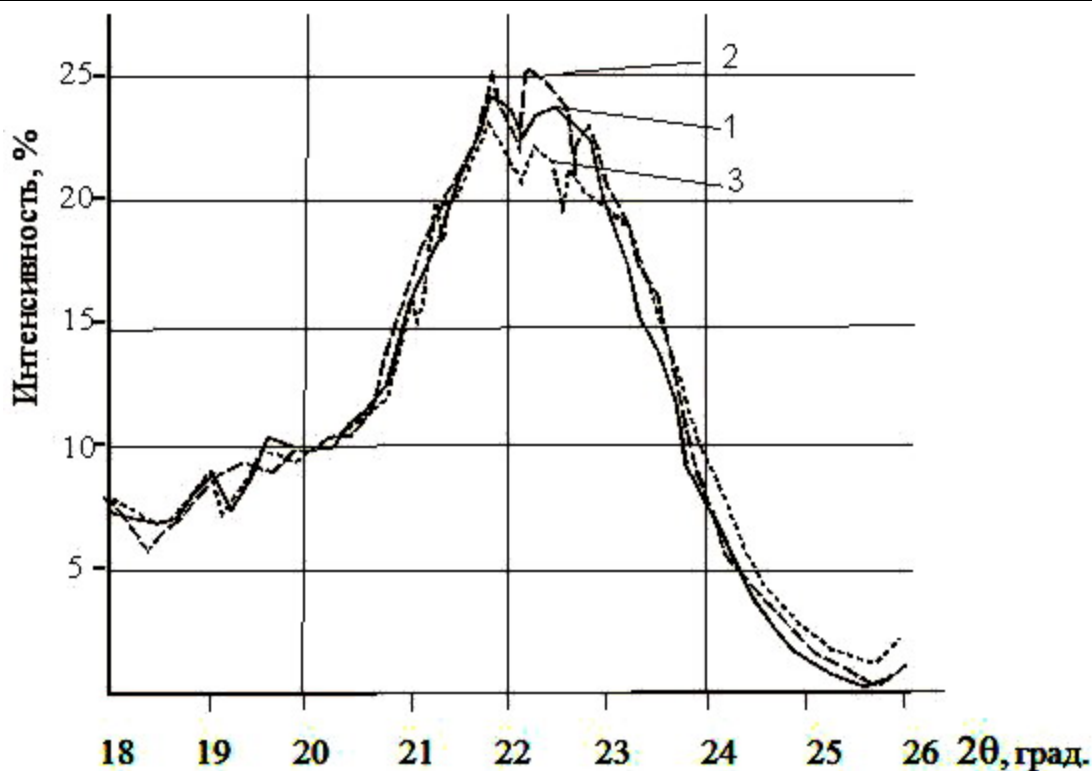


Рис. 5. Фрагмент дифрактограммы (рефлекс 002):
 1 – неаппретированная хлопчатобумажная ткань арт. 5014;
 2 – ткань, аппретированная ГКЖ-11К, конц. 100 г/л;
 3. – ткань, аппретированная ГКЖ-11К с ацетатом циркония, конц. 100: 10 г/л

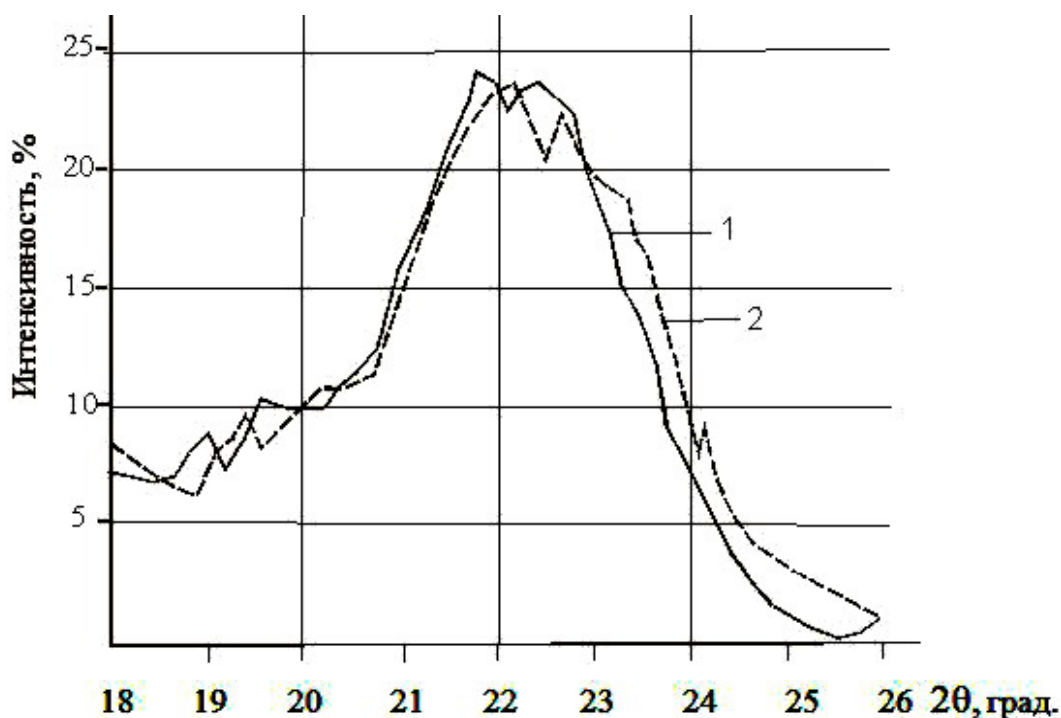


Рис. 6. Фрагмент дифрактограммы (рефлекс 002):
 1 – исходный образец хлопчатобумажной ткани арт. 5014;
 2 – ткань, аппретированная ГКЖ-11К с ацетатом циркония и КЭН21637, конц. 100: 10: 10 г/л

Характеризующие систему показатели рассчитывали по формулам и уравнениям, предлагаемым в литературе [4-7].

Экспериментальное значение межплоскостных расстояний в кристаллите (d_{hkl}) рассчитывали по формуле Вульфа-Брегга.

Полуширину рефлекса измеряли на уровне половины его высоты. Интенсивность линии определяли как разность между измеренной интенсивностью и интенсивностью фона, измерение которого в пределах линии считается линейным.

Степень кристалличности (P) целлюлозы хлопкового волокна рассчитывали по уравнению (1), характеризующему долю рассеяния (φ) рентгеновских лучей от кристаллических областей целлюлозы, предложенному [4] для растительных материалов:

$$D = \varphi = \frac{A_{\text{кр}}}{A_{\text{обр}} R} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $A_{\text{кр}}$ – интегральная интенсивность рассеяния кристаллическими областями целлюлозы;
 $A_{\text{обр}}$ – интегральная интенсивность рассеяния образцом в интервале углов дифракции $2\theta = 18^\circ \div 26^\circ$;
 R – коэффициент, учитывающий некогерентное диффузное рассеяние рентгеновских лучей.

Интегральная интенсивность рассеяния кристаллическими областями целлюлозы определялась как разность $A_{\text{кр}} = A_{\text{обр}} - A_{\text{диф}}$. Для целлюлозы хлопка $R = 0,88$.

При определении степени кристалличности погрешность измерений интенсивности составляла 0,5 %.

Среднюю величину кристаллита определяли по расширению половинной интерференционной полосы по методу Кохендерфера А [6].

Согласно методу расширения интерференционной полосы, вызванное «аппаратурными факторами», исключается из измерений половинной ширины интерференционной полосы B_n последовательным умножением на соответствующие поправочные коэффициенты.

В процессе расчетов были получены следующие поправочные коэффициенты: на ширину щели детектора – 0,923; на расширение интерференционной полосы, связанной с возникновением в используемом рентгеновском излучении двойного излучения $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ – 0,995; на величину отверстия коллиматора – 0,995; на толщину образца – 0,9. Половинная ширина интерференционной полосы B_n при расчете согласно масштабу была переведена в мм.

Среднюю величину кристаллита волокна определяли по упрощенной Рушером Х. формуле Кохендерфера-Делингера А. (2):

$$\Lambda_{(hkl)} = \frac{R\lambda}{b_{h(hkl)} \cdot \cos \theta_{(hkl)}}, \quad (2)$$

где $A_{h(hkl)}$ – половина размера кристаллита в направлении, перпендикулярном плоскости (hkl) пространственной решетки кристаллита, Å;

λ – длина волны рентгеновского излучения, Å;

$b_{h(hkl)}$ – окончательное расширение (с поправкой на «аппаратурное») половинной ширины интерференционной полосы рассматриваемой плоскости (hkl) пространственной решетки кристаллита, мм.

Значения структурных характеристик надмолекулярной структуры целлюлозы волокон хлопкового образца ткани до и после аппретирования исследуемыми препаратами представлены в табл. 1

Таблица 1

Показатели, характеризующие надмолекулярную структуру целлюлозы волокон до и после аппретирования ткани арт. 5014

Характеристика рефлекса 002, ед. измерений	Неаппретированная	Вариант отделки, концентрация препарата, г/л					
		ГКЖ-11К, 100	ГКЖ-11К, ацетат циркония, 100: 10	ГКЖ-11К, ацетат циркония, КЭ Н21637, 100: 10: 10	Олеофобол С, 100	Олеофобол SL, 100	Диполит 450, 30
Положение рефлекса, 2θ , град.	21,8; 22,5	21,8; 22,2; 22,8	21,8; 22,3; 22,7	22,2; 22,8	21,7; 22,1; 22,3	22; 0; 22,7	22,0; 22,8
Межплоскостное расстояние, Å	2,08; 2,01	2,06; 2,04; 1,97	2,08; 2,04; 2,00	2,04; 1,99	2,08; 2,06	2,06; 2,00	2,06; 1,97
Интенсивность, %	20,2	21,3	18,2	18,9	20,2	21,5	19,7
Полуширина рефлекса, град.	2,60	2,83	2,73	2,78	2,69	2,65	2,63
Средняя величина кристаллита, Å	39,81	36,73	37,90	37,65	38,48	39,20	39,52
Степень кристалличности, %	75,7	74,8	75,0	75,5	74,9	77,5	76,4

Анализ данных табл. 1 показывает, что положение рефлексов в углах 2θ (21,8°, 22,5°) после

аппретирования отделочными препаратами фтор- и кремнийорганической природы сдвигается в сторону больших углов. Особенно это заметно на кривых дифрактограмм (рис. 2, 5) образцов ткани, обработанной препаратами Олеофобол SL, Диполит 450 и кремнийорганической композицией, включающей аминосилоконовую эмульсию Н21637. Характер сдвига, в свою очередь, указывает на образование кристаллических участков с более плотной упаковки, вследствие уменьшения межплоскостных расстояний. Уширение рефлекса после отделки ткани препаратами, главным образом, свидетельствует об уменьшении размера областей когерентного рассеяния и, в меньшей мере, о росте дефектности кристаллической решетки [5]. Наибольшее уширение рефлекса наблюдается на дифракционной кривой, полученной с образца ткани, аппретированной препаратом ГКЖ-11К (2,83 град), которое уменьшается с введением в состав ацетата циркония. На дифрактограммах, снятых с образцов ткани, обработанной фторорганическими препаратами, наибольшее уширение рефлекса наблюдается при отделке препаратом Олеофобол С.

Сравнение значений степени кристалличности образцов тканей до и после аппретирования (табл. 1) позволило установить, что отделочные препараты по-разному влияют на эту характеристику. Отделка фторорганическими препаратами Олеофобол SL и Диполит 450 увеличивает кристалличность структуры, а аппретирование ткани фторорганическим препаратом Олеофобол С и составами на основе метилсиликоната калия – приводит к уменьшению степени кристалличности.

Можно предположить, что следствием разупорядочения кристаллической фазы целлюлозы после отделки хлопчатобумажной ткани фторорганическими препаратами Олеофобол SL и Диполит 450 является неравномерное уплотнение упаковки кристаллических участков в результате уменьшения в целлюлозе сорбционной и связанной воды. Снижение упорядоченности структуры целлюлозы при отделке ткани ГКЖ-11К индивидуально и композиционными составами на его основе, вероятно, связано с более глубоким прониканием препаратов в межфибрилярное пространство целлюлозы. Наблюдаемое уплотнение участков кристаллической фазы целлюлозы при введении в состав аминосилоконовой эмульсии может являться результатом перераспределения межфибрилярных связей вследствие образования новых (с функциональными группами препарата) и уменьшением в целлюлозе воды.

Выводы

1. Все исследуемые отделочные препараты в определенной степени оказывают незначительное деструктивное воздействие на кристаллическую фазу надмолекулярной структуры волокон хлопка.

2. Наблюдаемая деструкция надмолекулярной структуры целлюлозы волокон хлопка при отделке ткани фторорганическими препаратами Диполит 450 и Олеофобол SL, на наш взгляд, вызвана значительным снижением сорбционной и связанной воды. Фиксация препаратов, вероятно, происходит лишь в верхних слоях стенки волокон за счет механической инклюзии и сорбционного взаимодействия, о чем свидетельствует увеличение степени кристалличности структуры. Необходимо отметить, что среди фторорганических препаратов препарат марки Олеофобол С вызывает большую деструкцию целлюлозы.

3. При отделке ткани кремнийорганическим препаратом ГКЖ-11К индивидуально и композиционными составами на его основе деструкция надмолекулярной структуры целлюлозы происходит, вероятно, вследствие высокой щелочности метилсиликоната калия, что, однако, оказывает положительное влияние на более глубокое диффузное проникание препаратов в межфибрилярное пространство упорядоченных областей стенки волокна и увеличение поверхности контактного взаимодействия. Введение в отделочный состав ацетата циркония уменьшает процессы деструкции, а аминосилоконовая эмульсия Н21637 увеличивает плотность упаковки кристаллических участков.

Литература

1. Сарибекова Д.Г. Определение эффективности кислотозащитной отделки целлюлозосодержащих тканей при воздействии растворов серной кислоты / Д.Г. Сарибекова, Г.А. Скрипко // Вісник Хмельницького національного університету. – 2006. – № 5. – С. 204-208.

2. Сафонов В.В. Изменение сорбционных и поверхностных свойств хлопчатобумажных тканей в процессах подготовки к колорированию / В.В. Сафонов, М.К. Кошелева // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 1991. – № 3. – С. 56-59.

3. Зеллеке С. Изучение структурно-физических процессов при модификации хлопковой целлюлозы предконденсатами термореактивных смол / С. Зеллеке, В.Д. Терехов, Ю.К. Овчинников // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 1986. – № 3. – С. 67-72.

4. Коноплев Ю.В. Изменение структуры целлюлозы льна в различных технологических вариантах варки ровницы / Ю.В. Коноплев, Ю.В. Изгородин, В.Н. Галашина // Технология текстильной промышленности. – 2003. – № 2 (271). – С. 58-62.

5. Методы исследования в текстильной химии: монография / [Г.Е. Кричевский, Ю.К. Овчинников, Г.Т. Хачатурова, О.М. Анисимова, А.Г. Новородский]. – М., 1993. – 401 с.

6. Калиновски Е. Химические волокна (исследования и свойства) / Е. Калиновски, Г.В. Урбанчик. – М.: Легкая индустрия, 1966. – 319 с.

7. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: учебное пособие [для студ. высш. учеб. завед.] / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – М.: МИСИС, 1994. – 328 с.

Надійшла 7.2.2010 р.