

УДК677.027:862

О.Л.Ткачук

Луцький національний технічний університет

ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМУ ВЗАЄМОДІЇ МЕТИЛСИЛІКОНАТУ КАЛІЮ З ЦЕЛЮЛОЗНИМ ВОЛОКНОМ

В статті в результаті ІЧ-спектроскопічних досліджень запропоновано механізм взаємодії метилсиліконату калію з целюлозою індивідуально, в присутності каталізатора і в композиції з реакційноздатною кремнійорганічною сполукою.

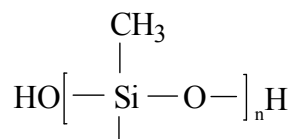
Постановка проблеми. Дія більшості гідрофобізаторів заснована на водовідштовхувальному ефекті довгих нерозгалужених вуглеводневих ланцюгів жирних речовин або парафінів. Перфторовані вуглеводні діють аналогічно вуглеводням. Okремо серед гідрофобізаторів стоять силікони.

Незвичайна поведінка силіконів в оздобленні є наслідком їх будови, що відрізняється від будови інших органічних гідрофобізаторів. Ендерс і Нойвіртх [1] пов'язують цей факт з відмінністю енергії зв'язку між макромолекулами силіконів і сполук з вуглецевим ланцюгом.

Гідрофобність повністю полімеризованої на волокні силіконової плівки, за загальноприйнятою думкою, пояснюється розміщенням метильних груп над поверхнею плівки, а кисневих атомів з боку, зверненого до волокна.

Як показав Хаушильд [2], плівки органосилоксанів здатні підвищувати крайовий кут змочування водою. Крім того, при використанні відповідних каталізаторів існує можливість безпосередньої хімічної взаємодії з ОН-групами целюлозного волокна.

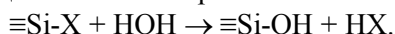
Алкілсилікони, наприклад метилсиліконат, в процесі поліконденсації відщеплюють воду і утворюють поліалкілсилоксани:



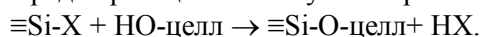
На думку Ендерса і Нойвіртха [1] разом з фіксацією плівки на волокні «інклюдзією» (тобто в результаті включення її ділянок в пори волокна і заклинювання полісилоксана в них), яке, ймовірно, забезпечує велику частину міцності зв'язку з волокном, можлива наявність зв'язку в результаті «побічних валентностей», наприклад, водневих зв'язків між Н-атомами гідроксильних груп волокна і О-атомами кремній-кисневих ланцюгів, а також зв'язків під дією сил Ван-дер-ваальса, обумовлених більшою полярністю силоксанових ланцюгів в порівнянні з полярністю вуглеводневих.

Найімовірніше у фіксації полісилоксанової плівки на волокні в рівній мірі беруть участь всі названі чинники.

Автор [2] показав, що поверхня целюлозних волокон завжди покрита мономолекулярним шаром води, що міцно утримується навіть при нагріванні до 100°C. Цей шар адсорбований за рахунок взаємодії з гідроксильними групами волокон. Саме тому взаємодії кремнійорганічної сполуки з текстильним матеріалом може передувати частковий або повний гідроліз з утворенням силанольних груп, які вступають в реакцію ангідроконденсації з поверхневими гідроксильними групами целюлози, переважно в процесі теплової обробки:



Разом з цим можлива безпосередня реакція силікону з поверхневими групами целюлози:



В результаті здатності утворювати просторові сітчасті структури, полісилоксани можуть повністю обволікати волокно плівкою.

Оброблене силіконом поліамідне волокно, поміщене під мікроскопом в мурашину кислоту, розчиняється, але при цьому виразно видно, що залишається силіконова плівка [1].

Утворення водовідштовхувальних плівок приписується реакції окислення зв'язків Si-H з подальшим зшиванням поліалкілсилоксанових ланцюгів (для поліалкілгідросилоксанів) або просто процесом їх полімеризації і фізичної адсорбції без участі зв'язку Si-H (для поліалкілсилоксанів).

Зниження гідрофільності целюлози може бути здійснене або шляхом заміщення атомів водню, які входять в склад гідрофільних груп, на гідрофобні радикали, або екранізацією цих груп шаром гідрофобного полімеру або, нарешті, їх поперечним «зшиванням», що перешкоджає проникненню між целюлозними макроланцюгами молекул води (особливо в аморфних ділянках волокна).

У першому і третьому випадках досягти високої гідрофобності целюлози важко, оскільки кисневі атоми етерифікованих і вільних гідроксильних груп, що залишилися доступними молекулам води, утворюють з ними водневі зв'язки, що приводить до сорбції волоконм води. Хімічний зв'язок (хемосорбція) реакційноздатних кремнійорганічних мономерів, олігомерів і полімерів з гідроксильними групами поверхні целюлозних волокон доведено одним із зарубіжних авторів [3] методом ІЧ-спектроскопії, вивченням модельних хімічних реакцій і деякими іншими методами.

Автором [2] висловлена думка, що використання водних розчинів і емульсій кремнійорганічних з'єднань в порівнянні з використанням силіконів в органічних розчинниках приводить до нижчого ефекту апретування, оскільки сорбований волоконм разом з апретом надлишок води перешкоджає хемосорбції з целюлозою.

Оскільки в даній роботі для отримання на целюлозному волокні гідрофобного ефекту використовувалися водні розчини силікону, виникла необхідність з'ясування механізму взаємодії алкілсиліконатуа калію з целюлозним волоконм.

З цією метою проведені дослідження ІЧ-спектрів зразків бавовняної тканини: необробленої, обробленої алкілсиліконатом калію без каталізатора, з каталізатором і в композиції з реакційноздатним силіконом – вінілтриетоксисиланом. ІЧ-спектри представлені на рис. 1.

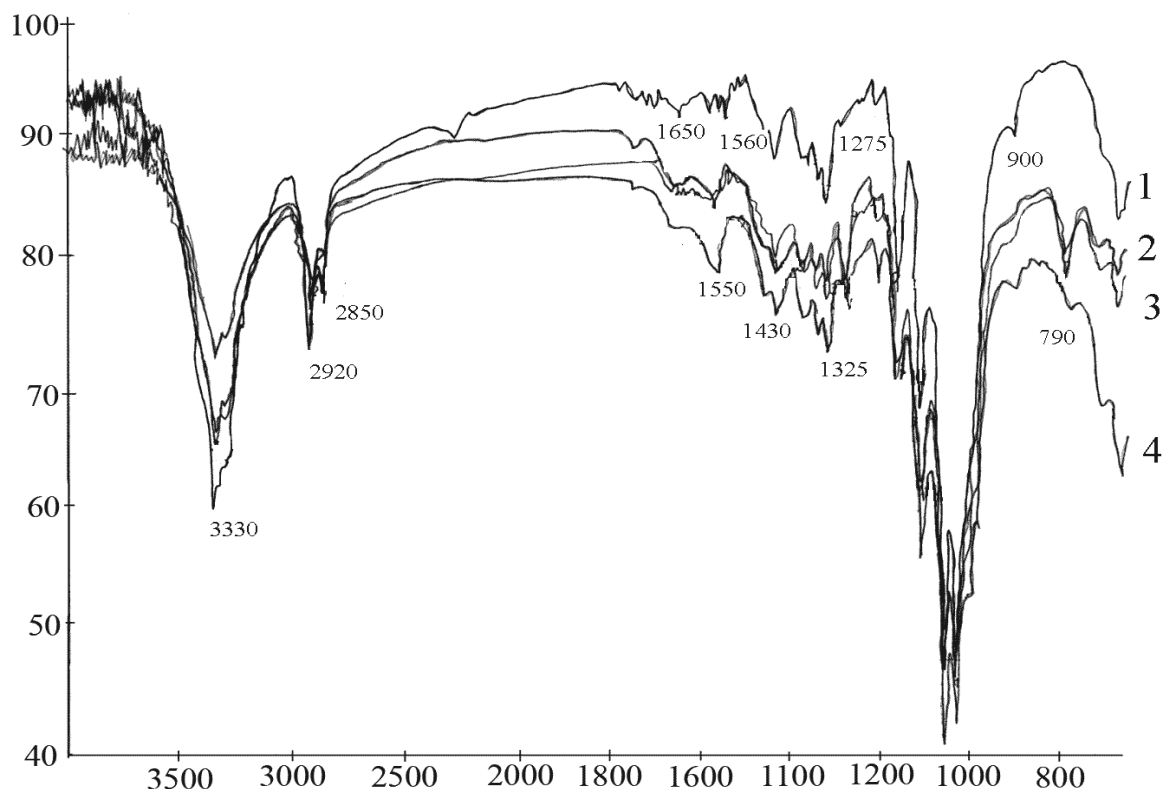


Рис. 1. ІЧ-спектри бавовняної тканини:

- 1 – необробленої;
- 2 – обробленої препаратом ГКР-11К;
- 3 – обробленої препаратом ГКР-11К з каталізатором;
- 4 – обробленої препаратом ГКР-11К в композиції з ВТЕС.

Аналіз спектрів показує, що в спектрах целюлози, обробленої препаратом ГКР-11К індивідуально, з каталізатором і в композиції з вінілтриетоксисиланом спостерігається посилення смуги поглинання в області 2910-2920 см^{-1} в порівнянні з необробленою тканиною, але в різній

мірі. Найбільшою інтенсивністю характеризується смуга у випадку обробки з препаратом ГКР-11К індивідуально і рівна 8, у присутності каталізатора - 4, а при використанні композиційного складу оптична щільність складає 3,4. Зміна інтенсивності у вказаних областях валентних і деформаційних коливань вказує на виникнення нового водневого зв'язку.

У спектрах зразків оброблених тканин в порівнянні з необробленою підвищується інтенсивність смуг поглинання в областях 3330 см^{-1} і $2800\text{-}3000\text{ см}^{-1}$, обумовлених валентними коливаннями гідроксильних груп, які входять у водневий зв'язок, і груп C-H_2 , що вказує на збільшення міжмолекулярних водневих зв'язків між гідроксильними групами целюлози і силанольними групами апретуючого шару.

Таблиця 1

Оптична щільність смуг поглинання

Варіанти оздоблення тканини	Оптична щільність поглинання	
	$D_{3330}\text{ см}^{-1}$	$D_{2920}\text{ см}^{-1}$
Неоздоблена	10,0	2,8
Оздоблена ГКР-11К	20,0	8,0
Оздоблена ГКР-11К з каталізатором	1,3	4,0
Оздоблена ГКР-11К в композиції з ВТЕС	10,5	3,4

У спектрі вихідної целюлози смуга поглинання при 900 см^{-1} значно слабша ($D_{900} = 4,2$), ніж у целюлози після обробки ГКР-11К ($D_{900} = 7$).

На думку автора [3] смуга при 900 см^{-1} викликана двома різними коливаннями, одне з яких пов'язане з глюкозидним зв'язком. Це коливання відносять до комбінації симетричного валентного коливання глюкозидного містка з деформаційним коливанням C-H -групи.

При обробці гідрофобізатором спостерігається також посилення смуги поглинання в області 1430 см^{-1} . Так, якщо оптична щільність у початкової целюлози складає 1,9, то у оздобленої препаратом ГКР-11К вона зростає до 3. Смуги при 1430 см^{-1} і 900 см^{-1} прийнято вважати смугами кристалічності і аморфності. Відношення оптичної щільності D_{1430}/D_{900} називають індексом впорядкованості [118-120]. Так $D_{1430}/D_{900} = 1,9/4,2$ у необробленої целюлози і $D_{1430}/D_{900} = 3/7$ після процесу гідрофобізації.

Проте у присутності каталізатора (ацетату цирконію) в оздоблювальному складі співвідношення оптичної щільності, навпаки, приводить до ослаблення інтенсивності смуг поглинання 1430 см^{-1} і 900 см^{-1} і складає $D_{1430}/D_{900} = 2/3,8$ в порівнянні з необробленою целюлозою $1,9/4,2$, що свідчить про зміну ступеню бічної впорядкованості. При обробці тканини композиційним складом на основі ГКР-11К і емульсії вінілтриетоксисилана спостерігається посилення інтенсивності смуги 1430 см^{-1} , а інтенсивність смуги 900 см^{-1} залишається на рівні початкової целюлози, у зв'язку з чим можна відзначити, що в даному випадку особливих змін в ступені бічної впорядкованості не відбувається.

Збільшення інтенсивності смуги поглинання при 1275 см^{-1} , яка відповідає внутрішньоплощинному деформаційному коливанню OH -груп, і симетричному деформаційному коливанню групи Si-CH_3 в зразках, оздоблених ГКР-11К індивідуально, а також при 785 см^{-1} , яка відповідає зовнішньоплощинному коливанню OH -груп і коливанню груп Si-CH_3 , вказує на розрив існуючих в целюлозі і утворення нових водневих зв'язків препарату з целюлозою.

Таблиця 2

Оптична щільність смуг поглинання

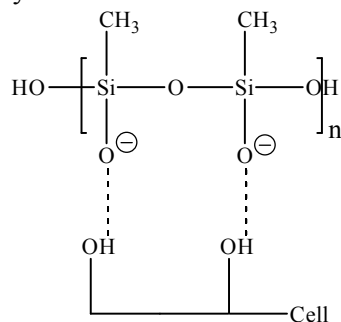
Вид оздоблення	Оптична щільність поглинання		
	$D_{1430}\text{ см}^{-1}$	$D_{1275}\text{ см}^{-1}$	$D_{900}\text{ см}^{-1}$
Неоздоблена	1,9	11,2	4,2
Оздоблена ГКР-11К	3,0	24,0	7,0
Оздоблена ГКР-11К з каталізатором	2,0	16,0	3,8
Оздоблена ГКР-11К в композиції з ВТЕС	3,0	6,0	4,2

При введенні до складу ацетату цирконію прослідковується зменшення піків при 1275 і 785 см^{-1} , що імовірно пов'язане із залученням частини гідрофільних груп ГКР-11К до взаємодії з сіллю цирконію, внаслідок чого можливе утворення хімічного зв'язку типу ГКР-11К – ацетат цирконію – целюлоза.

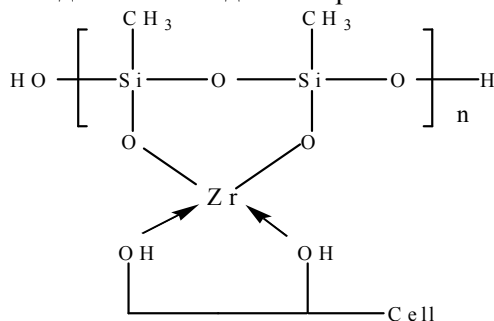
Аналіз ІЧ-спектрів зразків целюлозних волокон, оздоблених композицією з реакційноздатним силіконом, показує, що інтенсивність смуг поглинання при 1275 см^{-1} і 790 см^{-1}

збільшується. Це можливо пов'язано з взаємодією ГКР-11К і ВТЕС, етоксігрупи якого гідролізуються в лужному середовищі з утворенням гідроксильних груп.

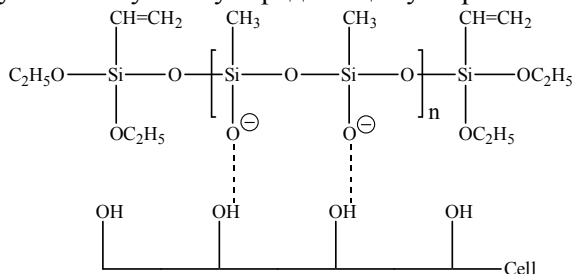
Таким чином, метилсиліконат калію закріплюється на волокні механічним шляхом в результаті утворення при термофіксації нерозчинного полімеру у вигляді плівки, яка обволікає елементарні волокна, і хімічним, що обумовлено міжмолекулярним притягуванням між полярними гідроксильними групами поверхні волокна і киснем силоксанової групи внаслідок чого можливе утворення водневого зв'язку:



У присутності каталізатора можливе утворення координаційних зв'язків, чим і пояснюється підвищення стійкості оздоблення до мильно-содових обробок:



При використанні метилсиліконата калію в композиції з реакційноздатною кремнійвмісною сполукою – вінілтриетоксісианом, можлива взаємодія метилсиліконата калію з ВТЕС, етоксігрупи якого гідролізуються в лужному середовищі з утворенням гідроксильних груп:



При цьому відбувається подовження полімерного ланцюга гідрофобізуючого силоксана, внаслідок чого підвищуються водовідштовхувальні властивості.

Висновки.

Запропоновано механізм взаємодії целюлозного волокна з метилсиліконатом калію індивідуально, у присутності каталізатора і в композиції з реакційноздатною кремнійвмісною сполукою. Показано, що метилсиліконат калію утворює з целюлозним волокном водневі зв'язки, у присутності каталізатора утворюються координаційні зв'язки, при використанні композицій, вінілтриетоксісиан вступає у взаємодію з метилсиліконатом калію, подовжуючи ланцюг гідрофобізуючого силоксана.

1. Текстильные вспомогательные вещества/ А. Хвала, В. Ангер. – М.: Легпромбытиздат, 1991. – 342 с.
2. Вельтцин В., Хаушильд Г. О силиконах и их применении в отделке текстильных изделий. - М.: Гизлегпром, 1958.
3. Инфракрасная спектроскопия полимеров/ И.Дехант, Р.Данц, В.Кимер, Р. Шмольке. – М., Химия, 1776. - 472с.