

На правах рукописи



ДЕГТЯРЕВ СЕРГЕЙ ВИКТОРОВИЧ

**НАПРАВЛЕННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ СВОЙСТВ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА КОМПЛЕКСНЫМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ ХРОМА(III)**

Специальность 05.17.06

«Технология и переработка полимеров и композитов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2006

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии
Московского государственного текстильного университета им. А.Н. Косыгина

Научный руководитель:

доктор технических наук
профессор

Н.Н. Павлов

Официальные оппоненты:

доктор химических наук
профессор

В.Е. Гуль

доктор химических наук
профессор

Т.В. Дружинина

Ведущая организация:

Московский государственный университет
дизайна и технологий

Защита состоится « 13 » ноября 2006 года в 10 часов
на заседании диссертационного совета Д 212.139.01 в Московском
государственном текстильном университете им. А.Н. Косыгина по адресу:
119071, ГСП-1, Москва, ул. Малая Калужская, д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского
государственного текстильного университета им. А.Н. Косыгина.

Автореферат разослан « 13 » октября 2006 года

Ученый секретарь
диссертационного совета:
доктор химических наук
профессор



Н.С. Зубкова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время производство полимерных материалов на основе полиэтилентерефталата – волокон, пленок и пластиков представляет одно из важнейших направлений полимерной индустрии и смежных с ней отраслей, во многом определяя развитие современной техники. По объему производства полиэфирные волокна прочно занимают первое место в мире. Тем не менее, для волокон и нитей на основе полиэтилентерефталата помимо большого количества ценных эксплуатационных свойств характерен и ряд отрицательных качеств, таких, как гидрофобность, электризуемость, склонность к пиллингу, трудности при колорировании и др., осложняющие их применение в текстильных изделиях бытового назначения. Поэтому разработка эффективного способа модифицирования свойств полиэтилентерефталата является достаточно актуальной. Актуальность исследований в этом направлении подтверждается и большим количеством научно-исследовательских работ в этой области, проводимых в России и за рубежом.

Данная диссертационная работа выполнена в соответствии с основными направлениями научных исследований кафедры общей и неорганической химии МГТУ им. А.Н. Косыгина в рамках Тематического плана Федерального агентства по образованию на проведение фундаментальных исследований по приоритетному направлению – Новые материалы и химические технологии (темы №03-607-41, №06-634-41), 3 грантам молодых ученых МГТУ им. А.Н.Косыгина.

Целью работы является научное обоснование и разработка способа модифицирования волокон из полиэтилентерефталата с помощью комплексных соединений хрома(III). Для достижения поставленной цели было необходимо:

- изучить процессы сольватации и комплексообразования между компонентами модифицирующего состава для установления их влияния на связывание полиэтилентерефталатом катионов хрома(III);
- исследовать закономерности хемосорбции полиэтилентерефталатным волокном катионов хрома(III) и установить природу взаимодействия комплексных катионов хрома(III) с полимером;
- установить влияние катионов хрома(III), введенных в полиэфирные волокна, на их состояние (морфологию; термомеханические, электроповерхностные, деформационно-прочностные свойства);
- исследовать способность хрома(III) в полимере к комплексообразованию с веществами-модификаторами для направленного изменения свойств полиэтилентерефталатных волокон.

Методы исследования. При выполнении экспериментальной части диссертационной работы были использованы химические и физические методы исследования (спектрофотометрия, УФ- и ИК-спектроскопия, электронная сканирующая микроскопия, термогравиметрический и дифференциальный термический анализ); методы математического моделирования и оптимизации эксперимента, квантово-химические расчеты.

Научная новизна работы:

- установлено влияние процесса комплексообразования (в модифицирующем растворе) на хемосорбцию полиэтилентерефталатом катионов хрома(III) и определены его термодинамические и кинетические параметры;
- установлено, что взаимодействие полиэтилентерефталата с катионами хрома(III) происходит с концевыми карбоксильными и гидроксильными группами и гетероатомом кислорода в макроцепи полимера; найдены устойчивости связей в получаемых при этом комплексах;
- показана возможность получения в полиэтилентерефталатной матрице комплексных солей хрома(III), содержащих в качестве лигандов вещества органической и неорганической природы, играющих роль модификаторов полимерных композиций.

Практическая значимость результатов исследования:

- в работе доказана целесообразность и универсальность применения комплексных катионов хрома(III) для направленного модифицирования свойств полиэтилентерефталата; продемонстрирована возможность увеличения влагопоглощения модифицированными волокнами, появления биоцидных свойств и усиления окрашиваемости дисперсными красителями, а также появления сродства анионоактивных красителей к модифицированным волокнам и управления термолизом;
- определены условия получения полиэтилентерефталатных волокон, модифицированных комплексами хрома(III); показана целесообразность применения микроволнового излучения для интенсификации процесса обработки волокна;
- показано, что обработка полиэтилентерефталатных волокон комплексными катионами хрома(III) значительно влияет на их основные эксплуатационные свойства (электроповерхностные, термомеханические, деформационно-прочностные).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Внутривузовской научной конференции МГТУ им. А.Н. Косыгина (Москва, 2001), Всероссийской научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (ТЕКСТИЛЬ – 2002) (Москва, 2002), Международном ИНТЕРНЕТ форуме ЮНЕСКО молодых ученых, аспирантов и студентов «Инженерные и технологические исследования для устойчивого развития» (Москва, 2006), Межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Молодые ученые – развитию текстильной и легкой промышленности» (ПОИСК – 2006) (Иваново, 2006), Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Проблемы экономики и прогрессивной технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности» (ДНИ НАУКИ – 2006) (Санкт-Петербург, 2006), Международной научно-технической конференции «Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой

промышленности» (ПРОГРЕСС – 2006) (Иваново, 2006), научных семинарах МХО им. Д.И. Менделеева.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей в журналах и сборниках, тезисы докладов на 4 научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, методической части, экспериментального раздела, выводов, списка литературы.

В литературном обзоре диссертации рассмотрены структура и свойства волокон из полиэтилентерефталата, приведены общие сведения о соединениях хрома(III), рассмотрены принципы модифицирования полимерных материалов с использованием неорганических соединений.

В методической части приведены характеристики объектов исследования и описаны методики, применяемые в работе.

Экспериментальная часть работы состоит из 3 разделов. В заключении работы сделаны выводы, приводится список использованной литературы.

Диссертация изложена на 135 страницах машинописного текста, содержит 19 таблиц, 23 рисунка, 111 наименований библиографических ссылок.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Закономерности получения полиэтилентерефталатного волокна, содержащего катионы хрома(III)

Одним из способов модифицирования свойств полимерных материалов является введение в него различных неорганических веществ. В работе было проведено исследование закономерностей получения модифицированного волокна за счет обработки нитей и волокон из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) комплексными соединениями Cr(III) и анализ достигаемых эффектов при таком воздействии. Особенностью ПЭТФ в виде волокон и нитей является высокая степень упорядоченности макромолекул, высокая степень кристалличности полимера, а также ряд других факторов, осложняющих диффузионные и сорбционные процессы в нем. В связи с этим, в работе изучали влияние совместной обработки волокон из ПЭТФ хлоридами хрома(III) в композициях с интенсификаторами (бензойной и салициловой кислотами), которые качественно улучшают протекание диффузионных процессов в полимере.

Кривые сорбции катионов Cr^{3+} в зависимости от состава ванны приведены на рис. 1. Как видно, введение в раствор пластификаторов, резко увеличивает сорбционную способность ПЭТФ по отношению к катионам хрома(III), однако получаемый эффект зависит от того какой интенсификатор использован. Для объяснения этого нами было проведено исследование процессов комплексообразования между компонентами растворов, используемых при обработке. С помощью УФ-спектроскопии и метода молярных соотношений было установлено образование комплексов с переносом заряда, имеющих различный стехиометрический состав. При этом максимальное количество лигандов во внутренней сфере комплекса как для бензоатных так и для салицилатных анионов будет равно трем. Методом трилонометрии найдены

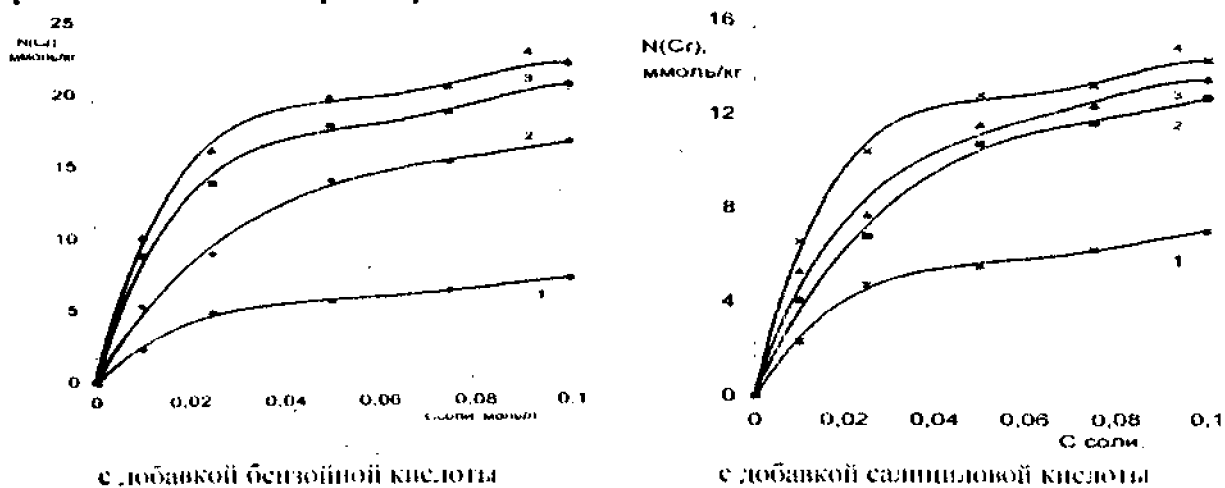
ступенчатые константы нестойкости указанных комплексных ионов. Общая константа нестойкости для салицилатного комплекса равна $K_{нест} = 6,43 \times 10^{-26}$, а для бензоатного $K_{нест} = 6,38 \times 10^{-14}$.

Можно предложить следующие формулы комплексов хрома(III) с ароматическими кислотами (учитывая, что бензойная кислота является моноденатным лигандом, за счет карбоксильной группы ($K_{дисс} = 6,30 \times 10^{-5}$), а салициловая кислота биденатным, за счет карбоксильной ($K_{дисс,1} = 1,10 \times 10^{-3}$) и гидроксильной ($K_{дисс,2} = 2,60 \times 10^{-14}$) групп, находящихся в бензольном кольце в орто-положении):



Как видно, при различных мольных соотношениях бензоатные комплексы, даже при максимальной нагрузке не имеют отрицательный заряд в то время как, уже при соотношении 1:2 комплексы с салициловой кислотой несут отрицательный заряд, что должно проявиться на первоначальной стадии взаимодействия полимера с ионами хрома(III) – адсорбции частиц на поверхности ПЭТФ-волокна, которая будет затруднена из-за отрицательно заряженной поверхности волокна. С другой стороны салицилатные комплексы, являются более устойчивыми по сравнению с бензоатными, что должно влиять на дополнительное пластифицирование полимера молекулами интенсификаторов, не вступившими в комплекс или протиссоциировавших из него. Таким образом можно объяснить более выгодное применение, с точки зрения сорбции катионов хрома(III) ПЭТФ, бензойной кислоты по сравнению с салициловой кислотой, несмотря на то, что её пластифицирующее воздействие на ПЭТФ по литературным данным более эффективно, чем у бензойной кислоты.

Рис. 1. Зависимость сорбции катионов Cr^{3+} ПЭТФ от соотношения хлорида хрома(III) и органических кислот в растворе



1 - $CrCl_3$ без добавок; 2 - $CrCl_3$ и кислота, мольное соотношение 1:1; 3 - $CrCl_3$ и кислота, мольное соотношение 1:2; 4 - $CrCl_3$ и бензойная кислота, мольное соотношение 1:3

При математическом моделировании нами была найдена нелинейная модель второго порядка, описывающая влияние концентраций основных компонентов, входящих в состав ванны обработки. Оптимизация этого уравнения (с учетом ограничения концентрационных интервалов) позволило найти наиболее эффективный состав раствора. Для системы, содержащей бензойную кислоту, эти параметры составили: концентрация соли хрома(III) – 0,1 моль/л, бензойной кислоты – 0,134 моль/л. Данные математического моделирования и оптимизации, в общем, согласовываются с высказанными ранее предположениями о доминировании на двух основных стадиях сорбционного процесса – адсорбции на поверхности и диффузии внутрь волокна – различных факторов: наличия положительно заряженных частиц, способствующих протеканию первой стадии этого процесса, и присутствия в растворе пластификатора, который облегчает прохождение второй стадии процесса – диффузию катионов хрома(III) в волокна.

Для исследования в работе были выбраны два термодинамических параметра, характерных для сорбции вещества из раствора: сродство сорбата к полимерному материалу и энергия активации сорбционного процесса. Сродство комплексных соединений хрома(III) с различными лигандами в зависимости от их состава, а также коэффициенты корреляции линейной зависимости для выбранной модели приведены в таблице 1.

Для исследования в работе были выбраны два термодинамических параметра, характерных для сорбции вещества из раствора: сродство сорбата к полимерному материалу и энергия активации сорбционного процесса. Сродство комплексных соединений хрома(III) с различными лигандами в зависимости от их состава, а также коэффициенты корреляции линейной зависимости для выбранной модели приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Сродство комплексов Cr^{3+} к ПЭТФ в зависимости от их состава

Комплекс Cr^{3+}	Координационное соотношение	Сродство $-\Delta\mu^\circ$, кДж/моль	Кэф. корреляции
Аквакомплекс	1 : 6	9,2	0,9924
Бензоатный	1 : 1	17,6	0,9966
	1 : 2	14,2	0,9947
	1 : 3	12,7	0,9820
Салицилатный	1 : 1	13,1	0,9834
	1 : 2	11,8	0,9980
	1 : 3	10,3	0,9963

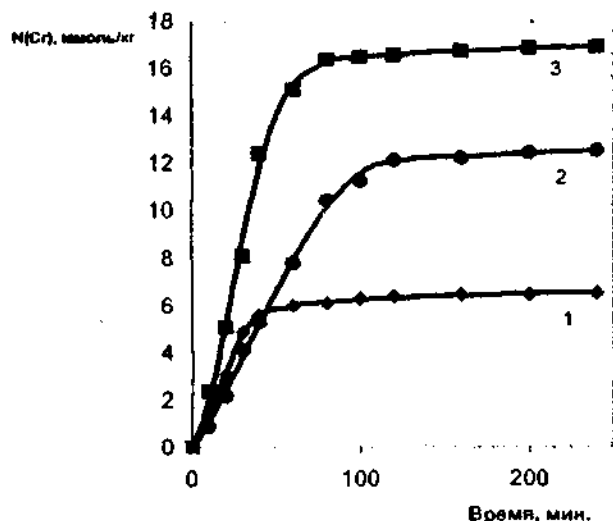
Как видно, сродство аквакомплексов к ПЭТФ намного меньше, чем комплексов с участием органических лигандов. Однако существенное различие можно отметить и в ряду бензоатных и салицилатных комплексов, первые из которых, по величине сродства значительно превышают и аква- и салицилатные комплексы хрома(III). При этом комплексные соединения, имеющие в своем составе органические лиганды по абсолютному значению сродства могут быть отнесены к веществам, образующим с макромолекулами полимера сетку водородных и ионных связей.

Найденное значение энергии активации сорбции для аквакомплексов хрома(III) составило 49,3 кДж/моль, а для бензоатных и салицилатных

комплексов соответственно 27,4 и 30,1 кДж/моль. Как видно, комплексы, содержащие в своем составе органические лиганды, имеют энергию активации почти в полтора раза ниже, чем этот же показатель для аквакомплексов.

На рисунке 2 представлены кинетические кривые сорбции ПЭТФ-волокнами катионов хрома(III).

Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ПЭТФ-волокном катионов хрома(III) в зависимости от состава ванны. 1 – аквакомплекс, 2 – салицилатный (1:1), 3 – бензоатный (1:1)



Эти зависимости показывают, что при переводе катионов хрома(III) в комплексы с ароматическими кислотами время достижения равновесия заметно увеличивается, но по эффективности — конечному содержанию в волокне катионов Cr^{3+} этот подход может быть вполне оправдан. Из кинетических кривых видно, что для достижения насыщения ПЭТФ-волокна катионами хрома(III) при использовании модифицирующего состава из водного раствора комплексов Cr^{3+} с органическими лигандами необходимо проводить процесса не менее 1,5-2 часов.

Рассчитанные коэффициенты диффузии комплексов хрома(III) в ПЭТФ имеют значения: для аквакомплексов $1,2 \times 10^{-10}$ см²/с; а для бензоатных и салицилатных соответственно $2,4 \times 10^{-11}$ и $1,9 \times 10^{-11}$ см²/с.

Анализ термодинамических и кинетических параметров сорбции комплексов хрома(III) ПЭТФ-волокнами, можно, по-видимому, говорить о том, что при достаточной доступности полимера в объеме, достигаемого при использовании комплексов хрома(III) с органическими лигандами, происходит процесс хемосорбции за счет образования атомных донорно-акцепторных связей между катионом металла, играющим роль акцептора, и функциональными донорными группами ПЭТФ.

Для исследования характера взаимодействия полиэтилентерфталата с комплексными катионами хрома(III) использовали методы ИК-спектроскопии и квантово-химического моделирования. На основании данных полученных с помощью ИК-спектроскопии можно предположить наиболее вероятные функциональные группы ПЭТФ, с которыми взаимодействуют катионы хрома(III). В таблице 2 приведены частоты пиков, которые изменились при введении в полимер Cr^{3+} , и соответственно отнесения их к известным по справочнику частотам, характеризующим функциональную группу ПЭТФ. Как правило, образование донорно-акцепторной связи в комплексных соединениях ведет к смещению частоты колебаний, связанной группировки в область более низких частот ИК-спектра. На основании полученного, можно предположить,

что катион хрома(III) взаимодействует с ПЭТФ путем образования связей с концевыми гидроксильными и карбоксильными группами, а также за счет неподеленной пары электронов гетероатома кислорода в макромолекуле. Следует отметить, что более вероятная донорная группы, такая как карбонильная в сложноэфирной связи, соединенная с бензольным кольцом, имеющая частоты пика 1735-1720 см^{-1} , не проявляет себя в качестве возможных центров взаимодействия, о чем свидетельствует неизменность положения этой полосы в спектре.

Таблица 2 – Анализ ИК-спектров ПЭТФ, обработанного комплексом хрома(III)

Характеристическая частота необработанного ПЭТФ ν , см^{-1}	Отнесение по справочнику		Изменение частоты при введении Cr^{3+} $\Delta\nu$, см^{-1}
	Частота ν , см^{-1}	Функциональная группа	
3440	3500-3200	-OH гидроксильная	-16
2336	3000-2500	-COOH карбоксильная	-10
1096	1095	R-O, кислород в простых эфирах	-12
728	742-734	-CH ₂ -O- метиленовые группы, соединенные кислородным мостиком	-8

Для изучения характера связи катион «хрома(III) – функциональные группы макромолекулы ПЭТФ», установленные ИК-спектроскопией, нами с помощью квантово-химических методов расчета и геометрической оптимизации структуры молекул, что в последнее время широко применяется в компьютерной химии, были найдены энергии координационной связи в комплексах, представляющих собой упрощенные модели, где в качестве одного из лигандов присутствует молекула, структура которой соответствует элементарному звену ПЭТФ. Для концевых карбоксильных групп энергия связи имеет значение 97,2 и 150,9 кДж/моль соответственно для салцилатных и бензоатных комплексов; для концевых гидроксильных групп – 108,5 и 180,5 кДж/моль и для гетероатома кислорода в макроцепи полимера для таких же комплексов энергия связи будет равна соответственно 48,1 и 86,4 кДж/моль. По значению энергии связи можно судить о стабильности комплекса. Как видно из таблицы, функциональные группы в ПЭТФ обладают разной способностью химически связывать катионы хрома(III). Наиболее сильными лигандными группами в макромолекуле ПЭТФ по отношению к Cr^{3+} являются концевые, при этом, как показал расчет, координационная связь с гидроксильной группой в полимере вероятно более прочная. При сравнении салцилатных и бензоатных комплексов хрома(III) можно отметить, что при взаимодействии с ПЭТФ устойчивость салцилатных комплексов состава 1:1 значительно уступает бензоатным такого же стехиометрического состава, что, вероятно, связано с

более выраженной конкуренцией сильного низкомолекулярного лиганда – аниона салициловой кислоты с лигандами-группами полимера. При прочих равных условиях низкомолекулярные салицилатные комплексы хрома(III) более прочны, чем бензоатные, что дает возможность последним значительно проще диссоциировать и, тем самым, способствовать комплексообразованию между Cr^{3+} и функциональными группами полимера. Низкое значение энергии координационной связи, катионов хрома(III) с гетероатомом кислорода в макроцепи ПЭТФ, можно объяснить, как показывает геометрическая оптимизация, стерическими затруднениями и более высокой устойчивостью хелатных комплексов, которые образуются, к примеру, в случае моделирования взаимодействия с концевой карбоксильной группой.

Полученные значения энергии связи в комплексах для моделей показывают, что наилучшими центрами фиксации Cr^{3+} в ПЭТФ-волокнах могут быть концевые группы макромолекул, что объясняет низкую равновесную сорбцию ими катионов хрома(III).

Помимо указанных выше технологических параметров, оказывающих существенное влияние на процесс сорбции нами были изучены влияние модуля ванны и температуры процесса и микроволнового излучения в качестве интенсификатора процесса обработки. Установлено, что повышение температуры оказывает существенное влияние на фиксацию катионов хрома(III) ПЭТФ-волокнами. Особенно это проявляется при изменении температуры от 90 до 100 °С. Если абсолютное увеличение прироста содержания катионов в волокне в интервалах температуры от 60 до 90 составляло примерно в среднем 5-6 % при нагревании на каждые 10 °С, то в последнем интервале 90-100 °С оно возросло вдвое, что связано с началом перехода ПЭТФ из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Модуль ванны, как показывает эксперимент, практически не влияет на связывание ПЭТФ-волокнами катионов хрома(III). Поэтому целесообразным можно считать проведение процесса при малых модулях. Проведение процесса в микроволновом поле значительно повышает его интенсивность. При наложении такого воздействия (частота 2450 МГц, мощность от 300 до 600 Вт) можно увеличить количество связанного хрома(III) ПЭТФ-волокном вдвое.

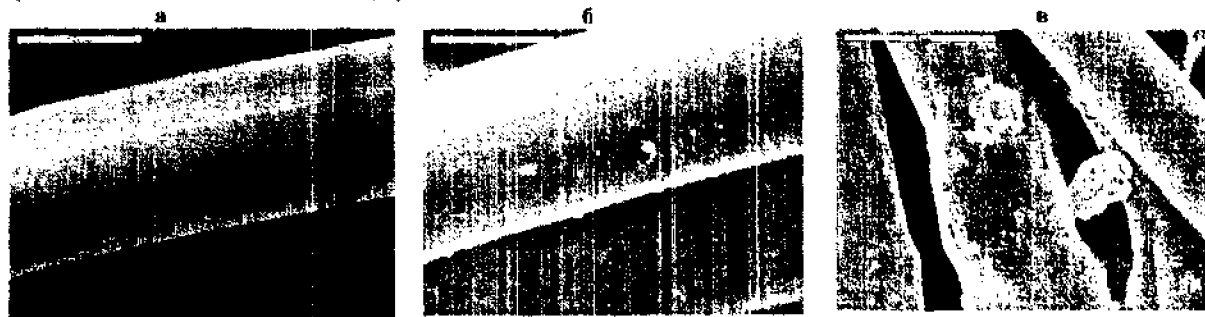
Химическая связь донорно-акцепторной природы является достаточно устойчивой, но тем не менее нами проведено исследование устойчивости катионов хрома(III) в ПЭТФ-волокне к водным обработкам. Установлено, что десорбция Cr^{3+} при водной обработке ($t=100$ °С) зависит от использованного комплекса хрома(III) и достигает 47,5% для аквакомплексов, а для бензоатного и салицилатного комплексов это значение соответственно равно 17,8 и 16,5 %, что еще раз подтверждает целесообразность проведения процесса модифицирующей обработки ПЭТФ-волокон комплексными катионами хрома(III), содержащими органические лиганды.

2. Структура и свойства полиэтилентерефталатного волокна, содержащего катионы хрома(III)

При модифицировании волокон в большинстве случаев происходит изменение в морфологии исходных волокон, поэтому нами было проведено исследование поверхности исходных и модифицированных комплексными солями хрома(III) ПЭТФ-волокон методом электронной микроскопии. Модифицирование ПЭТФ-волокна бензоатными и салицилатными комплексными катионами хрома(III) приводит в обоих случаях к изменениям вида поверхности волокна. На ней четко рассматриваются кристаллические образования низкомолекулярных веществ, адсорбированные на поверхности. Размеры кристаллов составляют в среднем $\approx 2-5$ мкм и имеют разную геометрическую форму. При использовании бензоатных комплексов в большинстве случаев это игольчатые образования, а при применении салицилатов кристаллы на поверхности волокна имеют сферическую форму.

В случае применения для модифицирования комплексов состава 1:1, заметных изменений с волокнами не происходит, растрескиваний и других деформаций на волокнах не наблюдается. При увеличении количества лигандов в комплексе до максимального значения – 3 происходит явно выраженное изменение в структуре самого волокна (на поверхности образцов ПЭТФ-волокон, модифицированных салицилатными комплексами хрома(III), появляются фрагменты образования трещин, а в случае использования бензоатов происходит частичное набухание полимера) На рисунке 3 представлены микрофотографии различных образцов ПЭТФ-волокон, обработанных комплексными соединениями хрома(III).

Рис. 3. Электронные микрофотографии ПЭТФ-волокон: (а) необработанного, (б) обработанного комплексами хрома(III) – (б) салицилатным 1:1, (в) бензоатным 1:3.



Одним из важных показателей для полимера, является его температура стеклования. Для определения температуры стеклования ПЭТФ, получали термомеханическую кривую и по ней определяли температуру стеклования.

Таблица 3 – Зависимость температуры стеклования от состава ванны обработки

Характеристика ванны	$T_g, ^\circ\text{C}$
Раствор салициловой кислоты	65-67
Раствор бензойной кислоты	65-67
Бензоатный комплекс Cr^{3+} (1:1)	57-60
Салицилатный комплекс Cr^{3+} (1:1)	62-63

Для необработанного волокна T_g составляет 74-76 $^\circ\text{C}$. Таким образом, применение комплексов хрома(III) с органическими лигандами наиболее значительно

влияет на изменение температуры стеклования, что может быть использовано в процессах отделки таких нитей и изделий. Пластификация полимера может привести к снижению уровня прочностных свойств, поэтому нами было проведена оценка влияния обработки ПЭТФ-волокон на прочность и удлинение нити. Модифицирующая обработка комплексами хрома(III) не приводит к значительным изменениям деформационно-прочностных свойств волокон из ПЭТФ.

Для оценки поведения волокнистого материала в водных растворах, что очень важно при процессах колорирования, были исследованы электрокинетические свойства его поверхности. Установлено, что введением в ПЭТФ-волокна комплексных катионов хрома(III) можно снижать ζ -потенциала волокон до -50 мВ.

3.3. Возможности использования комплексообразующей способности хрома(III) в полиэтилентерефталате для направленного изменения его свойств.

Высокая комплексообразующая способность катионов хрома(III), иммобилизованных в полиэтилентерефталатной матрице, позволяет придавать направленно полимеру и материалам на его основе различные свойства. Этот принцип может быть реализован за счет проведения реакций комплексообразования между ПЭТФ-волокном, содержащим катионы Cr^{3+} и веществами, носителями определенных свойств. При этом получаемый комплекс будет содержать координационные связи хрома(III) с лигандогруппами ПЭТФ с одной стороны, а с другой с функциональными группами вещества-модификатора, вводимого в полимер.

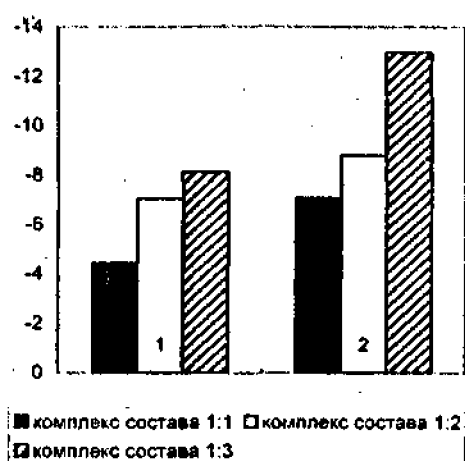
Наличие в ПЭТФ-волокне фиксированных катионов хрома(III), способных координировать вокруг себя молекулы воды и во внутренней и во внешней сфере комплекса, должно значительно повысить влагопоглощение ПЭТФ-материалов. В работе оценивали гигроскопичность и капиллярность тканей на основе ПЭТФ. В таблице 5 приведены значения эффективности повышения показателей влагопоглощения. Полученные сравнительные значения демонстрируют, что наилучшие результаты по гидрофилизации ПЭТФ получаются при использовании в качестве модифицирующего состава бензоатного комплекса хрома(III). При этом рост гигроскопичности после обработки уступает капиллярности. Это можно объяснить различной природой этих показателей.

Таблица 5 – Сравнительные значения эффективности гидрофилизации ПЭТФ-волокон комплексами хрома(III)

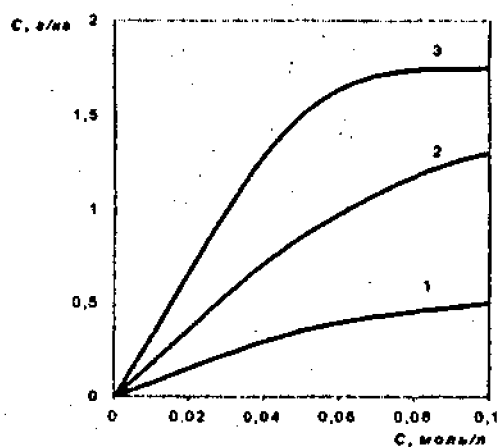
Тип комплекса, использованного при модифицировании	Кратность увеличения показателя	
	Гигроскопичность	Капиллярность
Аквакомплекс	1,4	2,0
Бензоатный (1:1)	2,8	9,3
Салицилатный (1:1)	2,2	4,7

ПЭТФ не имеет активных реакционных групп для присоединения красителей. Появление в ПЭТФ-волокне катионов хрома(III), может серьезно повлиять на процессы крашения традиционным способом, благодаря изменениям в структуре и свойствах, а также обеспечить за счет комплексообразования металла и реакционных групп хемосорбцию анионоактивных красителей, что создаст возможность применения целого класса красителей, ранее не использовавшихся для колорирования полиэфирных текстильных материалов. На рисунке 4 приведены результаты исследования по крашению хромосодержащих ПЭТФ-тканей. Из них видно, что окрашиваемость дисперсными красителями улучшается и появляется сродства к анионоактивным красителям.

Рис. 4. Результаты колорирования хромосодержащих ПЭТФ-волокон



Краситель: Дисперсный синий,
контролируемый параметр: изменение
светлоты образца (ΔL); 1 – салицилатные,
2 – бензоатные комплексы



Краситель: Кислотный оранжевый,
контролируемый параметр: сорбция
красителя волокном (г/кг); 1-авакомплексы, 2
2-салицилатные, 3 – бензоатные комплексы.

Применения катионов с сильной комплексообразующей способностью дает возможность фиксации в полимере веществ антипиренов, что с успехом может быть использовано для решения прикладных задач. В работе исследовали термолит хромосодержащих ПЭТФ-волокон, обработанными неорганическими антипиренами. В таблице 6 приведены данные ТГА и ДТА полученных композиций. Применение неорганических соединений позволяет во всех случаях увеличить коксовый остаток в 6-10 раз и значительно повлиять на термоэффекты. Эндотермический эффект наблюдается при температуре ≈ 255 °С, что соответствует температуре плавления ПЭТФ. После обработки неорганическими препаратами его величина, значительно уменьшается, что может быть связано с частичной потерей плавкости, обеспечиваемой сшивкой. Для интерпретации высказанного предположения необходимо воспользоваться сведениями о специфических свойствах соединений хрома(III). Катион хрома(III) при щелочном воздействии может образовывать олсоединения – устойчивые многоядерные комплексы олигомерного характера. Особенно эффективно этот процесс идет при необратимом гидролизе некоторых солей,

что происходит, к примеру, при действии на катион хрома(III) водных растворов карбонатов щелочных металлов с последующем прогревом. Все вещества, используемые при дополнительной обработке модифицированных ПЭТФ-волокон, дают растворы pH которых находится в щелочной области из-за гидролиза. Растворы карбоната натрия по сравнению с другими веществами будут гидролизироваться сильнее и тем самым создавать более благоприятные условия протекания процессов оляции, что вероятно и приведет к частичной сшивке такими неорганическими олигомерными структурами макромолекул ПЭТФ, что в свою очередь отражается на кривых ДТА.

Таким образом, регулирование процессов термоллиза полимера может быть осуществлено за счет введения в ПЭТФ-волокна катионов хрома(III) с последующим их переводом в многоядерные олигомерные комплексы и сочетании полученной системы с различными антипиренами.

Таблица 6. Результаты ТГА и ДТА модифицированных ПЭТФ-волокон

Дополнительно использованное соединение	Температурные области основного разложения, °С	Коксовый остаток (при 500 °С), %	Термозффекты	
			Температура, °С	ΔH, Усл. Ед./кг
Не обработан	353-465	1,90	254	-32050
			431	93900
K ₄ P ₂ O ₇	354-465	19,95	254	-20250
			431	83700
Na ₂ B ₄ O ₇	353-464	19,90	257	-17750
			433	51600
NaH ₂ PO ₄	354-466	16,05	258	-8650
			428	120000
Na ₂ CO ₃	354-466	12,90	252	-3650
			433	70200

В работе исследовали возможность придания ПЭТФ-волокон биоцидных свойств, за счет комплексообразования катионов хрома(III) связанным ПЭТФ с молекулами биологически активных веществ – сульфометилмочевинной и гидантоиновой кислотой. Полученные модифицированные ткани на основе ПЭТФ проявляют активность по отношению к грибковым микроорганизмам *Aspergillius niger* и *Ulocladium ilicis*. Наилучшие результаты были получены при использовании салицилатных комплексов хрома(III) в ПЭТФ. Коэффициент торможения развития достигает значения 0,10.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы закономерности сорбции ПЭТФ-волокнами катионов хрома(III). Установлено, что для увеличения количества связанных волокон катионов, необходимо переводить хром(III) из аквакомплексов в комплексы, содержащие в качестве лигандов остатки ароматических кислот. Показана целесообразность применения микроволнового излучения для интенсификации процесса обработки.
2. Исследованы процессы сольватации и комплексообразования между компонентами модифицирующего состава, на основании чего даны

- объяснения влиянию различных факторов на сорбцию волокнами катионов хрома(III).
3. Определены термодинамические и кинетические характеристики процесса сорбции ПЭТФ-волокнами катионов хрома(III), величины которых указывают на возможное протекание процесса хемосорбции.
 4. Установлены функциональные группы ПЭТФ (концевые гидроксильные и карбоксильные группы, гетероатом кислорода в макроцепи полимера) с которыми взаимодействуют катионы хрома(III) посредством образования донорно-акцепторной связи. Методами квантово-химического моделирования найдены энергии связи в получаемых комплексах.
 5. Исследовано влияние модифицирующей обработки на состояние ПЭТФ-волокон. Показано, что обработка исследуемыми комплексами не приводит к понижению уровня прочности нитей; введением в волокна комплексных катионов хрома(III) можно снизить ζ -потенциал волокон до -50 мВ. Установлено, что у модифицированных бензоатными и салицилатными комплексами хрома(III) ПЭТФ-волокон происходит более сильное снижение температуры стеклования, чем у волокон, отдельно обработанных ароматическими кислотами.
 6. Показано, что у модифицированных ПЭТФ-волокон можно достичь рост гигроскопичности и капиллярности в 2,8 и 9,3 раза, соответственно.
 7. Показано повышение окрашиваемости модифицированных ПЭТФ-волокон классом дисперсных красителей, а также появление у волокон сродства к кислотным красителям, которые не использовались ранее при колорировании полиэфирных материалов.
 8. Установлено, что регулирование процессов термоллиза может быть осуществлено за счет введения в ПЭТФ-волокна катионов хрома(III) с последующим их переводом в многоядерные олигомерные комплексы и сочетанием полученной системы с различными антипиренами.
 9. Показано, что комплексообразование катионов хрома(III), фиксированных в полимере, с молекулами биологически активных веществ приводит к появлению биоцидных свойств ПЭТФ-волокон.

Основное содержание диссертационной работы отражено в следующих публикациях:

1. Дегтярев С.В., Аникин В.А. Исследование сорбционных свойств полиэфирного волокна, обработанного солями металлов в присутствии органических пластификаторов // Сборник научных трудов, выполненных по итогам конкурса грантов молодых ученых. – М.: МГТУ, 2001. – С. 13-18.
2. Баранцев В.М., Дегтярев С.В., Аникин В.А. Изменение свойств синтетических волокон путем их обработки растворами солей металлов // Тез. докл. Внутривузовской научной конференции МГТУ им. А.Н. Косыгина, Москва, 2001. – С. 79-80.
3. Павлов Н.Н., Баранцев В.М., Дегтярев С.В., Аникин В.А., Балабанова Л.В., Павлова В.В. Комплексные катионы металлов как модификаторы свойств полиэфирных волокон // Хим. волокна. – 2001. – №6. – С. 29-32

4. Дегтярев С.В., Аникин В.А. Синтез комплексов хрома(III), содержащих производные бензойной кислоты, и исследование возможности их использования для увеличения окрашиваемости полиэфирного волокна // Сборник научных трудов, выполненных по итогам конкурса грантов молодых ученых. – М.: МГТУ, 2002. – С. 39-42.
5. Баранцев В.М., Аникин В.А., Дегтярев С.В. Использование композиций солей хрома с органическими кислотами для модификации полиэфирных волокон // Тез. докл. Всероссийской научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Текстиль – 2002) Москва, 2002. – С. 143-144.
6. Павлов Н.Н., Дегтярев С.В., Аникин В.А., Баранцев В.М., Павлова В.В. Влияние неорганических солей на связывание красителей полиэфирными волокнами // Химическая технология. – 2002. – №1. – С. 14-19.
7. Баранцев В.М., Дегтярев С.В., Дубанкова Н.П., Платова Т.Е., Павлов Н.Н. О природе взаимодействия комплексов хрома(III) с волокнами на основе полиэтилентерефталата // Хим. волокна. – 2005. – №1. – С. 38-40.
8. Чвырев А.В., Дегтярев С.В., Аникин В.А. Исследование влияния катионов металлов и микроволнового поля на сорбционные свойства полиэфирных волокон // Сборник научных трудов, выполненных по итогам конкурса грантов молодых исследователей. – М.: МГТУ, 2005. – С. 3-7.
9. Баранцев В.М., Аникин В.А., Дегтярев С.В., Чвырев А.В., Павлов Н.Н. Активация синтетических волокон солями металлов в процессах крашения анионами красителями // Хим. волокна. – 2005. – №1. – С. 40-42.
10. Дегтярев С.В., Павлов Н.Н. Химизм модифицирования волокон из полиэтилентерефталата соединениями хрома(III) // Тез. докл. Межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Молодые ученые – развитию текстильной и легкой промышленности» (ПОИСК – 2006), Иваново, 2006. – С. 124.
11. Дегтярев С.В., Павлов Н.Н. Возможности гидрофилизации волокон из полиэтилентерефталата комплексными неорганическими катионами // Тез. докл. Международной научно-технической конференции «Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности» (ПРОГРЕСС – 2006), Иваново, 2006. – С. 125.

Подписано в печать 17.10.06

Формат бумаги 60x84/16 Бумага множ.

Усл.печ.л. 1,0 Заказ 403 Тираж 80

МГТУ им. А.Н. Косыгина, 119071, Москва, ул. Малая Калужская, 1

