

## ACTIVATING EFFECT OF THE INORGANIC SALT ON THERMOFIXATION OF DISPERSE DYES USING UREA

*N.S.Dymnikova, A.V.Baranov and A.P.Moryganov*

Activating effect of the inorganic salt on thermofixation of disperse dyes by a polyethylene terephthalate fiber has been investigated. Amount of the salt to modify the dye, intensifying agent and polymer has been measured.

УДК 677.21.023:75.044.234

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ШЛИХТУЮЩИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА И ПАВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

*А.Е.Завадский, И.В.Куликова, И.А.Леднева*

Рентгенографическим методом изучена структура нативного крахмала, а также структурные изменения, происходящие в процессе набухания, клейстеризации и окислительной обработки полисахарида, проводимой в присутствии различных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Выявлена избирательность воздействия ПАВ на поверхностные или объемные свойства пленок шлихты.

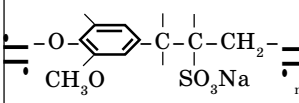
Шлихтующая композиция представляет собой сложную систему, процесс приготовления которой включает в себя несколько стадий: набухание крахмальных зерен в воде, клейстеризацию полисахарида и деполимеризацию макромолекул крахмала для увеличения клеящей способности. После нанесения шлихты на пряжу проводится операция сушки для получения полимерной пленки на текстильном материале. Природный полимер должен претерпевать при этом существенные структурные изменения, определяющие его новые свойства. Однако анализ литературы показал отсутствие данных по систематическому исследованию структурных изменений крахмальных систем, происходящих в ходе перечисленных операций, что в значительной степени затрудняет обоснование новых подходов к управлению указанным процессом и его модернизацию. Так, ранее установлено [1], что введение некоторых ПАВ приводит к значительным изменениям физико-химических и структурно-механических показателей шлихты. Для объяснения специфического влияния поверхностно-активных препаратов на свойства указанных систем предложен механизм образования комплексов полисахарида с ПАВ, характеризующихся различной стабильностью в зависимости от химического строения добавок, что требует экспериментально-

го подтверждения. Обоснование возможности модифицирования структуры шлихтующих композиций поверхностно-активными веществами может быть осуществлено лишь на основе детального изучения структурных превращений крахмала в ходе перечисленных выше операций. Настоящее исследование направлено на решение указанной задачи.

В качестве основного компонента шлихтующих систем использовали кукурузный крахмал. Традиционно процесс приготовления шлихты включает в себя обработку клеящего вещества щелочью (гидроксидом натрия) - 2 % от веса крахмала при комнатной температуре и затем хлорамином - 1 % от веса крахмала при кипении. Проведенный ранее анализ позволил выделить из числа всех исследованных ПАВ, вводимых на заключительной стадии окислительной обработки крахмала, три группы препаратов, оказывающих различное влияние на структурно-механические свойства шлихты: анионоактивные ПАВ - НТС и лигносульфонаты, существенно различающиеся по длине молекул, а также неионогенный - неонол АФ 9/10 (табл. 1). Концентрация исследуемых ПАВ составляла 4 % от веса крахмала.

Для изучения тонкой структуры крахмала на различных стадиях получения шлихты и оценки

**Основные характеристики используемых в работе ПАВ**

Тип препарата	Название, содержание основного вещества, %	Химический состав	Химическая формула
Анион-активный	НТС, 30%	натрий триэтаноламинавая соль моноэфиров сульфоянтарной кислоты и этоксилатов первичных жирных спиртов	$C_{14}H_{29}O(C_2H_4O)_3-CO-CH_2-CH-COOM$ $SO_3Na \rightarrow$ $M=HN(C_2H_4O)_3$
Анион-активный	ЛСТ А, 38%	лигносульфонаты натрия	
Неионогенный	неонол АФ 9/10, 32%	оксиэтилированные алкилфенолы на основе тримеров пропилена	$C_9H_{19}(C_6H_4O)-(C_2H_4O)_{12}H$

**Примечание:** *Используемые концентрации вводимых препаратов означают количество основного компонента, а не технического продукта.*

влияния добавок на строение образующихся систем применяли рентгенографический метод. Рассеяние рентгеновских лучей анализировали на стандартном рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3», используя излучение  $CuK_{\alpha}$ , выделенное никелевым фильтром. С целью обеспечения возможности исследования твердых, жидких и гелеобразных материалов съемку проводили по схеме на просвет при одновременном повороте детектора и образца. При этом применяли плоскую герметичную ячейку с окнами из полиэтилентерефталатной пленки толщиной 5 мкм. Препараты, образующиеся при сушке клейстера, измельчали для получения сферически-симметричного рассеяния рентгеновских лучей. Ячейку с образцом закрепляли на приставке ГП 13, обеспечивающей возможность вращения объектов и дополнительного усреднения за счет этого интенсивности дифракции. Для уменьшения фона (рассеяния воздухом и держателями) перед детектором излучения устанавливали обратный коллиматор из двух щелей. Съемку проводили как в режиме «записи диаграммы», так и в режиме «регистрации по точкам» для прецизионного определения положения дифракционных рефлексов.

Рентгенографический анализ природного крахмала (рис. 1, кривая а) показал наличие резких дифракционных рефлексов при углах  $2\Theta=15,1; 17,2; 17,8; 23,1^\circ$ , что характерно для поли-

меров, содержащих области трехмерного порядка - кристаллиты. Указанное обстоятельство не противоречит литературным данным о существовании исследуемого полисахарида в кристаллическом состоянии [2]. Монотонное изменение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей крахмалом в области углов дифракции от  $7$  до  $13^\circ$  и от  $25$  до  $28^\circ$ , как показывает представленная кривая, характерно для диффузного гало, свидетельствующего также о наличии аморфной фазы в анализируемом полимере. Угловое положение дифракционных рефлексов позволило определить межплоскостные расстояния для исследуемых систем по следующей формуле:

$$d = \lambda / 2\sin \Theta,$$

где:  $\lambda$  - длина волны применяемого излучения, нм;  
 $\Theta$  - угловое положение рентгеновского рефлекса, град.

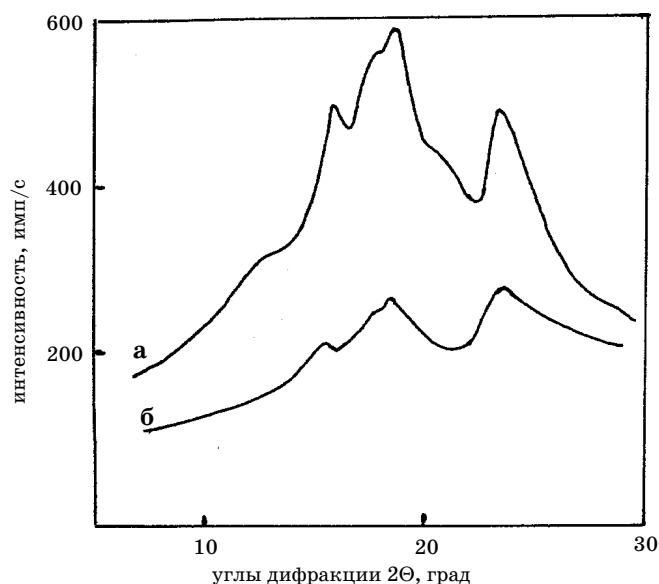
Межплоскостные расстояния, рассчитанные для крахмала (табл. 2), типичны для полимерных систем.

На рис. 1 приведена кривая (б) интенсивности рассеяния рентгеновских лучей набухшим в воде крахмалом (при  $20^\circ C$  в течение 2 часов). Анализ дифрактограммы показывает, что при взаимодействии природного полисахарида с водой система рентгеновских рефлексов, характерных для сухого полимера, сохраняется. Указанное обстоятельство свидетельствует о недоступности кристаллитных областей крахмала для молекул воды даже при длительной обработке. При этом кристаллиты играют роль армирующего каркаса, препятствующего растворе-

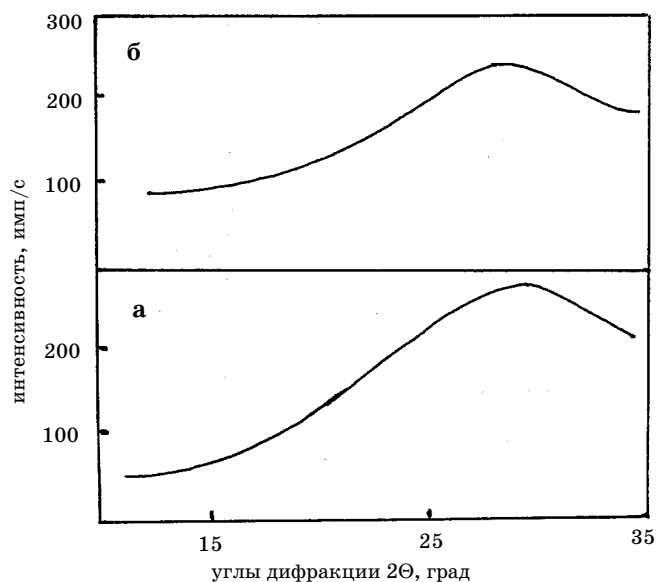
**Таблица 2**

**Результаты рентгенографического анализа шликтующих систем на основе крахмала и различных ПАВ**

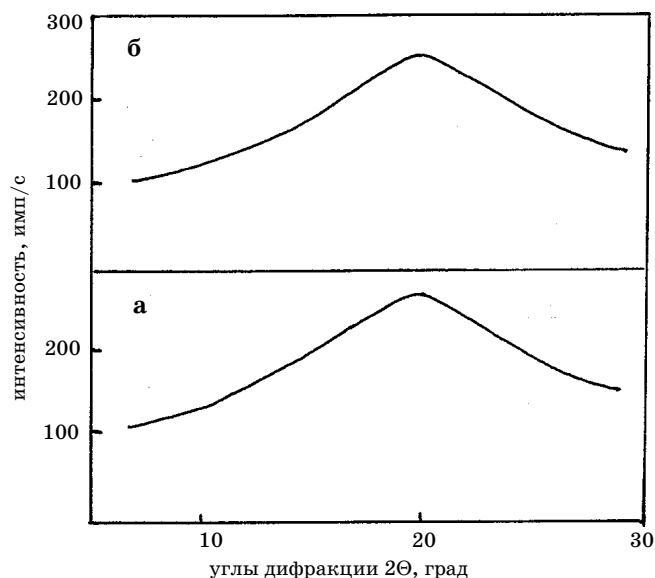
Объект исследования	Угловое положение рефлексов, град.	Межплоскостные расстояния, нм
Природный кукурузный крахмал	15,1; 17,2; 17,8; 23,1	0,590; 0,515; 0,498; 0,384
Традиционная шликта	20,0	0,443
Шликта с добавками:		
лигносульфонатов	20,0	0,443
неонола АФ 9/10	20,0	0,443
препарата НТС	7,6; 13,0; 20,0	1,162; 0,680; 0,443
Крахмал модификации типа V [3]		1,15; 0,661; 0,428



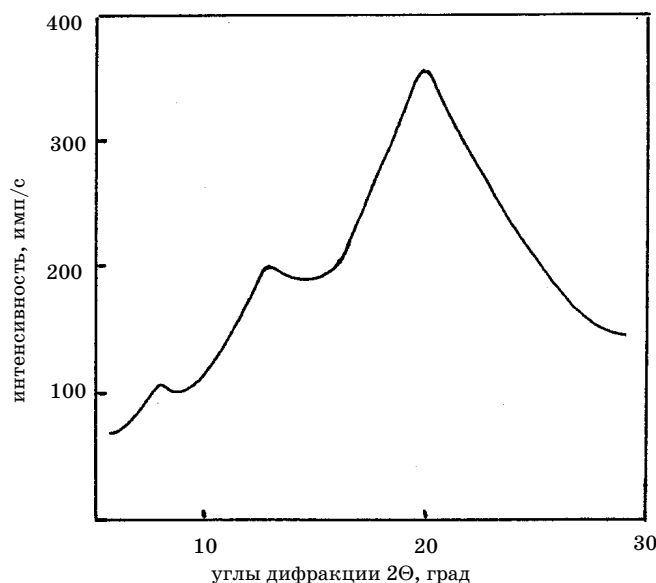
**Рис. 1.** Рентгенодифрактограммы природного крахмала в воздушно-сухом состоянии (а) и при набухании в воде (б)



**Рис. 2.** Рентгенодифрактограммы клейстера (а) из крахмала, обработанного щелочью, и воды (б)



**Рис. 3.** Рентгенодифрактограммы пленок шликты, полученной из крахмала, обработанного щелочью (а) или щелочью и окислителем (б)



**Рис. 4.** Рентгенодифрактограмма пленки, полученной из крахмальной шликты, модифицированной препаратом НТС

нию полимера. Для сравнения на рис. 2 (кривая б) представлена дифрактограмма воды.

Далее рентгенографическим методом изучен клейстер, полученный обработкой крахмала гидроксидом натрия в течение 20 мин. Исследование клейстера показало, что уже в этих условиях достигается полное разрушение кристаллитов полисахарида. Подтверждением этому является отсутствие узких рефлексов на дифрактограмме указанной системы (рис. 2, кривая а). При этом картина рентгеновской дифракции определяется, в основном, свободной водой. Данное обстоятельство, к сожалению, исключает возможность анализа межмолекулярных расстояний в клейстеризованном крахмале.

Необходимо отметить, что проведение окисли-

тельной обработки клейстера не приводит к качественному изменению рентгенодифрактограммы. При этом, на наш взгляд, достигается лишь снижение степени полимеризации макромолекул крахмала (амилозы и амилопектина). Подтверждением этому может служить идентичность тонкой структуры полимерных пленок, образующихся при сушке клейстера, полученного указанными способами, о чем свидетельствует полное совпадение кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей (рис. 3). Диффузный характер дифракции с максимумом интенсивности при  $2\Theta = 20^\circ$  свидетельствует об аморфном строении получаемых полимеров. Таким образом, процесс клейстеризации вызывает необратимые изменения мак-

ромолекул полисахарида, что затрудняет его кристаллизацию при последующей сушке.

Рентгенографический анализ показал, что при использовании в качестве модификаторов лигносульфонатов и неонола кривые интенсивности рассеяния рентгеновского излучения не отличаются от дифрактограмм пленок традиционной шликты (табл. 2). Таким образом, указанные препараты не влияют на формирование тонкой структуры полимера при высушивании, располагаясь между элементами надмолекулярной структуры последней или на поверхности образующейся пленки, изменяя фрикционные свойства последней.

Введение в шликту анионоактивных препаратов типа НТС обеспечивает получение пленок, характеризующихся наличием четких рентгеновских рефлексов средней интенсивности при углах дифракции  $2\Theta = 7,6^\circ; 13,0^\circ; 20,0^\circ$  (рис. 4), что свидетельствует об образовании полимерной матрицы, включающей молекулы НТС. Указанное обстоятельство обусловлено, по-видимому, стерической совместимостью макромолекул полисахарида и молекул указанного ПАВ. Расчет межплоскостных расстояний (табл. 2) показал, что образующаяся система близка к структурной модификации крахмала типа V [3], представляющей собой комплекс

амилозы с молекулами этанола. Параметры указанной модификации соответствуют гексагональной упаковке макромолекул. Следовательно, можно сделать вывод о том, что при использовании в качестве модификатора шликты препарата НТС также образуется стабильный комплекс полисахарида с молекулами указанного ПАВ. Представленные данные показывают, что добавки определенных поверхностно-активных веществ в шликту-ующую систему способны изменять объемные свойства образующихся пленок.

Определенная рентгенографическим методом (табл. 2) значительная величина (1,16 нм) межплоскостного расстояния в системе с НТС должна обуславливать специфику физико-механических свойств модифицированных пленок и их повышенную растворимость на стадии удаления шликты. Так, можно отметить, что указанные материалы практически полностью растворяются в дистиллированной воде в течение 30 минут даже при комнатной температуре.

Следовательно, варьируя ПАВ, можно целенаправленно изменять либо поверхностные свойства пленок шликты, либо физико-механические свойства нанесенного покрытия, определяемые структурой полимера.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Куликова И.В., Мельников Б.Н., Леднева И.А., Лосева Л.П./ Физико-химический подход к подбору компонентов шликтующих композиций.//Текстильная химия, 1997, № 2 (11), с. 71-75.
2. Recent advances in the chemistry of cellulose and starch. Ed. by J.Honeyman.- London.: Heywood, 1959.
3. Bear R.S./The Significance of the V X-Ray Diffraction Patterns of Starches.//J.Am. Chem.Soc., 1942, vol. 64, p. 1388-1391.

*Ивановская государственная  
химико-технологическая академия,  
г. Иваново*

Получено 12.11.97 г.

## X-RAY ANALYSIS OF SIZING SYSTEMS BASED ON STARCH AND DETERGENTS OF VARIOUS NATURE

*A.E.Zavadsky, I.V.Kulikova and I.A.Ledneva*

Structure of native starch and structural changes taking place during swelling, pasting and oxidative treatment of starch in the presence of detergents have been investigated by X-ray spectroscopy. Selectivity of detergents influence on surface and bulk properties of the size films is discovered.