### № 1 (373) ТЕХНОЛОГИЯ ТЕКСТИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ 2018

УДК 677.02; 677.027

# РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ГИДРОФОБИЗИРОВАННОГО ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ВОЛОКНА

## X-RAY MICROANALYSIS OF CHEMICAL STRUCTURE OF HYDROPHOBIZATED CELLULOSIC FIBER SURFACE

А.К. БАДАНОВА, А.Ж. КУТЖАНОВА, К.И. БАДАНОВ A.K. BADANOVA, A.ZH. KUTZHANOVA, K.I. BADANOV

(Алматинский технологический университет, Республика Казахстан, Таразский государственный университет им. М. Х. Дулати, Республика Казахстан) (Almaty Technological University, Republic of Kazakhstan, Taraz State University named after M. Kh. Dulati, Republic of Kazakhstan)

E-mail: aika.e-mail@mail.ru

В статье представлены результаты научных исследований по изучению химической структуры поверхности гидрофобизированного целлюлозного волокна, модифицированного новым способом водоотталкивающей отделки. Проведен рентгеноспектральный микроанализ химической структуры поверхности волокна с использованием автоэмиссионного сканирующего растрового электронного микроскопа сверхвысокого разрешения. Проведены исследования морфологических особенностей гидрофобизированного волокна. Установлено, что водоотталкивающие свойства достигаются за счет синтеза на волокне непрерывной, тонкой полиуретановой пленки, предохраняющей от попадания внутрь волокна влаги с сохранением межволоконного пространства, следовательно, и воздухопроницаемости ткани.

The article presents the results of scientific researches of studying the chemical structure of the hydrophobized cellulose fiber surface modified by the new way of water-repellent finishing. X-ray microanalysis of chemical structure of fiber surface were conducted using the field emission scanning electron microscope with ultrahigh resolution. The researches of morphological features of hydrophobized fibers were conducted. It was found that the water-repellent properties are achieved due to the synthesis on fiber a continuous, thin polyurethane film, which protects it against penetration of moisture into the fiber maintaining inter-fiber spaces, and hence, air permeability of fabric.

Ключевые слова: целлюлозное волокно, гидрофобность, гидрофобизация, рентгеноспектральный микроанализ, сканирующий электронный микроскоп, химическая модификация, реакция полиуретанирования, хлопчатобумажная ткань.

Keywords: cellulosic fiber, hydrophobicity, hydrophobization, x-ray microanalysis, scanning electron microscope, chemical modification, the polyurethane formation reaction, cotton fabric.

Легкая восприимчивость целлюлозы к воде связана со сложным строением растительных волокон, состоящих из элементарных волокон (фибрилл) и цепеобразных агрегатов молекул целлюлозы (мицелл), имеющих воздушные промежутки размером от 10 до 1000Å [1]. Эти промежутки вполне доступны для проникновения воды. Высокое влагопоглощение целлюлозных волокон объясняется еще гидрофильностью молекул целлюлозы, содержащих в химической структуре гидроксильные группы –ОН [2].

Наличие в макромолекуле целлюлозы большого числа гидроксильных групп, прочность глюкозидной связи и суммарная энергия межмолекулярных водородных связей определяют специфические свойства хлопкового волокна [3]. Оно устойчиво к действию органических растворителей, набухает в водных растворах, особенно при нагревании, выдерживает кратковременное воздействие температуры 200°С. При длительном нагревании (при температуре >100°С) происходят необратимые структурные изменения.

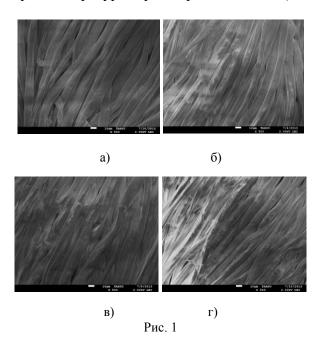
В предложенном способе гидрофобной отделки с применением реакции полиуретанирования водоотталкивающие свойства достигаются за счет синтеза непрерывной, тонкой упругой полиуретановой пленки на волокне, сглаживающей поверхность волокон, предохраняющей ее от истирания, попадания внутрь волокна влаги и упрочняющей окраску с сохранением межволоконного пространства и воздухопроницаемости ткани [4].

Эффект гидрофобизации при образовании полиуретановой пленки на поверхности целлюлозного волокна с химической точки зрения сводится к прикрыванию молекул целлюлозы молекулами гидрофобного водоотталкивающего полиуретана и к частичной этерификации гидроксильных групп, вследствие чего резко уменьшается гидрофильность целлюлозы. Кроме того, действующие водоотталкивающие силы гидрофобного покрытия на поверхности

волокон материала уменьшают смачиваемость его, и влага не может проникать в те поры, капилляры и промежутки, в которые она легко проникает при хорошей смачиваемости и притяжении молекулами целлюлозы [5].

В работе проведены исследования морфологических особенностей гидрофобизированного целлюлозного волокна с использованием автоэмиссионного сканирующего растрового электронного микроскопа JSM-7500F производства фирмы JEOL (Япония) [6].

На рис. 1 представлены микрофотографии волокон, модифицированных при одинаковой концентрации 2,4-ТДИ и ПЭГ (6000), но при разной температуре термообработки (микрофотографии волокон хлопчатобумажной ткани: а) необработанной; б) модифицированной 2,4-ТДИ и ПЭГ (6000) при температуре термообработки 120°С; в) модифицированной 2,4-ТДИ и ПЭГ (6000) при температуре термообработки 150°С; г) модифицированной 2,4-ТДИ и ПЭГ (6000) при температуре термообработки 180°С).



Из рис. 1 видно, что при всех указанных температурах термообработки образуется пленка на волокне. Изменение наблюдается

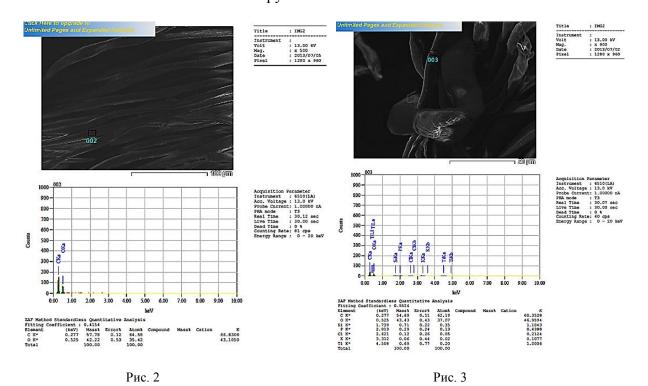
при температуре термообработки 180°C, где видна незначительная деструкция волокон.

Таким образом, при отверждении полимера (полиуретана) путем термообработки при высокой температуре на поверхности волокна образуется полимолекулярный слой, обладающий высокой адгезией к волокну и придающий ему водоотталкивающие свойства [7], [8].

Для исследования химической структуры поверхности волокна был проведен рентгеноспектральный микроанализ с применением автоэмиссионного сканирую-

щего растрового электронного микроскопа JSM-6490LA с системой рентгеноспектрального микроанализатора JED-2300 Analysis Station.

Исследование элементного состава структуры поверхности хлопкового волокна необработанной хлопчатобумажной ткани показало, что волокно содержит основные элементы, из которых построена молекула целлюлозы (рис. 2 — рентгеноспектральный микроанализ химической структуры поверхности необработанного хлопкового волокна).



Водород на графике не отображается в

связи с тем, что рентгеноспектральным микроанализом не удается определить легкие элементы с порядковым номером меньше 4. Возникают такие трудности и с выявлением элементов, когда на линии Ксерии одного элемента накладываются линии L- или М-серии другого элемента. Например, на линию К<sub>L</sub> азота практически накладывается линия Lj титана [9]. На рис. 3 представлены результаты РСМА гидрофобизированного ПЭГ (6000) и 2,4-ТДИ хлопкового волокна (рентгеноспектральный микроанализ химической структуры поверхности гидрофобизированного ПЭГ (6000) и 2,4-ТДИ хлопкового волокна).

Элементный состав гидрофобизированного хлопкового волокна показал, что в химической структуре присутствуют L- и Kлинии титана. Как было сказано выше, на линию К<sub>L</sub> азота практически накладывается линия Lj титана, поэтому линии азота перекрываются линиями титана, и прибор показывает элемент Ті вместо N. Азот входит в химическую структуру исходного вещества 2,4-ТДИ и образующегося полиуретана, следовательно, отображается в РСМА гидрофобизированного ПЭГ (6000) и 2,4-ТДИ хлопкового волокна. Элементы Si, P, Cl, K являются примесями на поверхности волокна и имеют относительно малую массовую долю.

Предложенный способ гидрофобной отделки путем реакции полиуретанирования с применением ПЭГ (6000) и 2,4-ТДИ обеспечивает эффективную гидрофобизацию текстильного материала. Модифицированный материал практически не увеличивается в весе, сохраняет внешний вид, пористость и воздухопроницаемость, чем он выгодно отличается от материалов, обработанных другими водоотталкивающими покрытиями или пропитками. Молекулы полиэтиленгликоля ПЭГ (6000) и толуилен-2,4-диизоцианата, проникая глубоко во все поры, трещины, капилляры, соединяясь друг с другом при термообработке, а также этерифицируя гидроксильные группы молекул целлюлозы, образуют стойкую, химически фиксированную гидрофобную полиуретановую пленку [10].

## ВЫВОДЫ

- 1. Проведены исследования морфологических особенностей гидрофобизированного волокна. Установлено, что водоотталкивающие свойства достигаются за счет синтеза на волокне непрерывной, тонкой полиуретановой пленки, предохраняющей от попадания внутрь волокна влаги с сохранением межволоконного пространства, следовательно, и воздухопроницаемости ткани.
- 2. Проведен рентгеноспектральный микроанализ химической структуры поверхности волокна с использованием автоэмиссионного сканирующего растрового электронного микроскопа с системой рентгеноспектрального микроанализатора. По результатам исследований установлено, что в микроанализе гидрофобизированного волокна выявлен азот, который содержится в структуре образующегося в процессе синтеза полиуретана.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. *Кричевский Г.Е.* Нано-, био-, химические технологии в производстве нового поколения волокон, текстиля и одежд. Изд. 1-е. М., 2011.
- 2. Алентьев А.А., Куштченков И.И., Пащенко А.А. Кремнийорганические гидрофобизаторы. Гидрофобизация целлюлозных материалов. Киев: Гос. изд-во технич. литературы УССР, 1962.
- 3. Badanova Aigerim Kenzhebekovna, Badanova Roza Ryskeldievna, Badanov Kenzhebek Isabekovich.

- Changes of Superficial Properties of Cotton Cellulose in Processes of Preparation and Finishing of Textile Materials // American-Eurasian Journal of Sustainable Agriculture: Scopus. V. 8, № 9, 2014. P. 1...6.
- 4. Баданова А.К., Таусарова Б.Р., Кутжанова А.Ж., Буркитбай А. Гидрофобная отделка целлюлозных текстильных материалов // Междунар. научн.техн. конф.: Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности. М.: МГУДТ, 2013. С. 133...134.
- 5. Badanova Aigerim, Burkitbai Assemgul, Taussarova Bizhamal, Kutzhanova Aiken. Application of composite structure for water-repellent finishing of textiles // Aachen Dresden International Textile Conference. Aachen-Dresden, 2013, November 28-29. P. 147, CD, poster № P 22.
- 6. Баданова А.К., Баданов К.И. Изучение поверхности хлопкового волокна с помощью сканирующего электронного микроскопа // Механика и моделирование процессов технологии. Тараз, 2012, №1. С. 45...48.
- 7. Баданова А.К. Придание водоотталкивающих свойств целлюлозным текстильным материалам // Materiály X mezinárodní vědecko praktická conference"Dny vědy–2014". Díl 26. Chemie a chemická technologie. Praha: Publishing House "Education and Science", 2014. P.60...63.
- 8. Баданова А.К., Баданов К.И., Касымова Г.А. Изучение состояния поверхности целлюлозного волокна при отделке текстильных материалов // Вестник Алматинского технолог. ун-та. Алматы, 2014. Вып. 2 (103). С. 30...36.
- 9. Микроанализ и растровая электронная микроскопия / Под ред. Ф. Морис, Л.Мени, Р.Тиксье. М.: Металлургия, 1985.
- 10. Баданова А.К., Кричевский Г.Е., Таусарова Б.Р., Кутжанова А.Ж. Применение реакции полиуретанирования для придания гидрофобных свойств целлюлозным текстильным материалам // Вестник ТарГУ имени М.Х. Дулати "Природопользование и проблемы антропосферы": международный научный журнал. – Тараз, 2014, №1. С. 192...200.

#### REFERENCES

- 1. Krichevskij G.E. Nano-, bio-, himicheskie tehnologii v proizvodstve novogo pokoleniya volokon, tekstilya i odezhd. izd. 1-e. M., 2011.
- 2. Alentev A.A., Kushtchenkov I.I., Pashenko A.A. Kremnijorganicheskie gidrofobizatory. Gidrofobizaciya cellyuloznyh materialov. Kiev: Gos. izd-vo tehnich. literatury USSR, 1962.
- 3. Badanova Aigerim Kenzhebekovna, Badanova Roza Ryskeldievna, Badanov Kenzhebek Isabekovich. Changes of Superficial Properties of Cotton Cellulose in Processes of Preparation and Finishing of Textile Materials // American-Eurasian Journal of Sustainable Agriculture: Scopus. -V.~8,~Nolde 9,~2014~R.~1...6.
- 4. Badanova A.K., Tausarova B.R., Kutzhanova A.Zh., Burkitbaj A. Gidrofobnaya otdelka cellyuloznyh tekstilnyh materialov // Mezhdunar. nauchn.-tehn.

- konf.: Dizajn, tehnologii i innovacii v tekstilnoj i legkoj promyshlennosti. M.: MGUDT, 2013. S. 133...134.
- 5. Badanova Aigerim, Burkitbai Assemgul, Taussarova Bizhamal, Kutzhanova Aiken. Application of composite structure for water-repellent finishing of textiles // Aachen Dresden International Textile Conference. Aachen-Dresden, 2013, November 28-29. R. 147, CD, poster № P 22.
- 6. Badanova A.K., Badanov K.I. Izuchenie poverhnosti hlopkovogo volokna s pomoshyu skaniruyushego elektronnogo mikroskopa // Mehanika i modelirovanie processov tehnologii. Taraz, 2012, №1. S. 45...48.
- 7. Badanova A.K. Pridanie vodoottalkivayushih svojstv cellyuloznym tekstilnym materialam // Materialy X mezinarodni vedecko prakticka conference "Dny vedy–2014". Dil 26. Chemie a chemicka technologie. Praha: Publishing House "Education and Science", 2014. R.60...63.

- 8. Badanova A.K., Badanov K.I., Kasymova G.A. Izuchenie sostoyaniya poverhnosti cellyuloznogo volokna pri otdelke tekstilnyh materialov // Vestnik Almatinskogo tehnolog. un-ta. Almaty, 2014. Vyp. 2 (103). S. 30...36.
- 9. Mikroanaliz i rastrovaya elektronnaya mikroskopiya / Pod red. F. Moris, L.Meni, R.Tikse. M.: Metallurgiya, 1985.
- 10. Badanova A.K., Krichevskij G.E., Tausarova B.R., Kutzhanova A.Zh. Primenenie reakcii poliuretanirovaniya dlya pridaniya gidrofobnyh svojstv cellyuloznym tekstilnym materialam // Vestnik TarGU imeni M.H. Dulati «Prirodopolzovanie i problemy antroposfery": mezhdunarodnyj nauchnyj zhurnal. − Taraz, 2014, №1. S. 192...200.

Рекомендована кафедрой технологии текстильного производства ATУ. Поступила 03.06.16.

№ 1 (373) ТЕХНОЛОГИЯ ТЕКСТИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ 2018