

**ГАРАНІНА О.О., ВАРДАНЯН А.О.,
ОСТАПЧЕНКО В.М.**

Київський національний університет технологій та дизайну

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ НАНОМОДИФІКОВАНИХ ПОЛІАКРИЛОНІТРІЛЬНИХ ВОЛОКОН МЕТОДОМ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ

Мета. Дослідити зміну структури поліакрилонітрільних волокон після їх функціоналізації в результаті проведення реакції Раздзішевського методом ІЧ-спектроскопії. **Методика.** Для отримання функціоналізованого поліакрилонітрільного волокнистого матеріалу проведено реакцію Раздзішевського в рамках опоряджувального виробництва при варіації величини рН. Для дослідження структурних характеристик отриманих зразків та визначення повноти проведення експерименту в роботі використано метод ІЧ-спектроскопії. **Результати.** Встановлено, що в процесі проведення поверхневої модифікації поверхні поліакрилонітрільного волокна, при незмінному вмісті метиленових груп, які не беруть участі в реакції Раздзішевського, спостерігається істотне зменшення кількості нітрільних груп по відношенню до метиленових. Це доводить безпосередню участь нітрільних груп з утворенням амідних груп на поверхні досліджуваних матеріалів у прийнятих умовах експерименту. Встановлено, що дана реакція при певних умовах відбувається безпосередньо на поверхні волокон з утворенням амідних груп, що робить можливим проведення функціоналізації з наданням нових властивостей волокнистому матеріалу. **Наукова новизна.** Досліджено зміну поверхні поліакрилонітрільних волокон після їх поверхневої модифікації методом ІЧ-спектроскопії. Встановлено, що після поверхневої модифікації відбувається утворення амідних груп на поверхні досліджуваних матеріалів у прийнятих умовах експерименту. **Практична значимість.** Поліакрилонітрільні волокнисті матеріали після поверхневої модифікації з використанням реакції Раздзішевського в результаті зміни функціональних груп призведуть до збільшення гідрофільності і зменшення, відповідно, електризуємості в процесі опоряджувального виробництва за рахунок утворення амідних груп на поверхні досліджуваних матеріалів у прийнятих умовах експерименту.

Ключові слова: поліакрилонітрільні текстильні матеріали, функціоналізація, ІЧ-спектроскопія, нанопрошарки.

RESEARCH OF STRUCTURE OF NANOMODIFIED POLYACRYLONITRILE FIBERS WITH IR-SPECTROSCOPY METHOD

GARANINA O.O., VARDANIAN A.O., OSTAPCHENKO V.M.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. To investigate the change of the structure of polyacrylonitrile fibers after their functionalization as a result of the Radzyshevsky reaction by the method of IR spectroscopy. **Methodology.** For obtaining functionalized polyacrylonitrile fibrous material was carried Radzyshevsky reaction within the framework of the finishing production at variation of the pH value. In order to study the structural characteristics of the samples obtained and to determine the completeness of the experiment in the work used the method of IR spectroscopy. **Results.** Was established that in the process of surface modification of the surface of polyacrylonitrile fiber, with a constant content of methylene groups that do not participate in the reaction of Radzyshevsky, there is a significant decrease in the number of nitrile groups in relation to methylene. This proves the direct involvement of nitrile groups with the formation of amide groups on the surface of the materials in accepted the experimental conditions. It is established that this reaction under certain conditions occurs directly on the surface of the fiber with the formation of amide groups, which makes it possible to perform functionalization with the provision of new properties of fibrous material. **Scientific novelty.** Was investigated the change of the surface of polyacrylonitrile fibers after their surface modification by the IR-spectroscopy method. It was established that after surface modification, formation of amide groups on the surface of the investigated materials occurs in the accepted conditions of the experiment. **Practical significance.** Polyacrylonitrile fibrous materials after surface modification using Radzyshevsky reaction as a result of functional group changes will lead to increased hydrophilicity and, accordingly, reduction of electrizability in the process of finishing by the formation of amide groups on the surface of the materials in the accepted experimental conditions.

Keywords: polyacrylonitrile textile materials, functionalization, IR spectroscopy, nanolayers.

Вступ. Синтетичні волокна широко використовуються у сучасному суспільстві. Властивості волокнистих матеріалів безпосередньо залежать від природи сировини, способу виробництва, структури та визначають область їх застосування. Виробники текстильної продукції використовують хімічні волокнисті матеріали для покращення фізико-механічних та підкреслення естетичних властивостей готової продукції. Негативним наслідком використання синтетичної сировини в текстильній продукції є її низька гігроскопічність. Це якісно впливає на електрофізичні, антибактеріальні та гігієнічні властивості [1,2].

Постановка завдання. Волокнисті матеріали на основі акрилонітрилу є одними з найбільш перспективних синтетичних волокон, з огляду на широту їх використання: вуглецеві волокна, текстиль для побутового використання, штучне хутро і т.і. Створення текстилю з поліпшеним комплексом споживчих властивостей шляхом поверхневої модифікації, який наближає виробу з синтетичного волокна на основі акрилонітрилу до натуральних (підвищена гідрофільність, зниження електризуємості) є актуальним і перспективним напрямком.

Результати дослідження. Для поліпшення якісних споживчих характеристик хімічних волокнистих матеріалів, а також для формування нового комплексу властивостей волокон з використовуються методи їх поверхневої модифікації. При цьому поверхню волокна можна віднести до наноструктур за наступними ознаками: розмір міжфазного шару волокна - зовнішнє середовище варіюється залежно від того, яка зміна властивостей береться до уваги [3,4]. Для процесів хімічного опорядження розмір міжфазного шару розглядається як нанорозмірна система [5,6]. Поперечні розміри кристалічних ділянок волокноутворюючого полімеру як в об'ємі, так і на поверхні природних (мікрофібрили волокон вовни товщиною близько 7 нм) і синтетичних волокон лежать в межах нанощкали [2,4], як наслідок, поперечні розміри аморфних ділянок (сорбція барвників) в орієнтованих волокнах з досить високим ступенем кристалічності знаходяться в нанобласті.

Зміна морфології поверхні та хімічної природи волокнистих систем на нанорівні може бути проведена в кількох напрямках:

- функціоналізація поверхні волокна з наданням нових властивостей;

- зміна морфології поверхневого наношару волокна (травлення - видалення компонентів волокноутворюючого полімеру з поверхні);

- обробка реакційноздатними препаратами поверхні волокна;

- здійснення прищепленої кополімеризації з участю ланок волокноутворюючого полімеру на поверхні волокна;

- утворення покриття у вигляді наноплівки на поверхні волокон у вигляді моношару (нанесення моношару за методом Лангмюр - Блоджет, застосування золь - гель технології, конденсація пари на поверхні);

- осадження наночастинок різної природи на поверхню волокон, зокрема, фарбування наночастинами металів або їх окислами з використанням наноефектів при поглинанні світла, надання антибактеріальних та фунгіцидних властивостей, створення ієрархічних поверхонь з самоочисними властивостями, магнітних, електропровідних волокон, фарбування наночастинами барвників.

Для покращення споживчих властивостей текстильних матеріалів на основі кополімерів акрилонітрилу в роботі використано спосіб поверхневої модифікації (функціоналізації) за реакцією Радзигівського. Реакцію проводили без застосування спирту, варіюючи кількість пероксиду гідрогену водню при різних рН середовища. Функціоналізацію попередньо підготовлених зразків волокнистого матеріалу на основі кополімерів акрилонітрилу проводили при температурі 70°C при модулі ванни 1:30, варіюючи кількість пероксиду гідрогену водню при рН середовища 8,0 і рН = 10,5. Пероксид гідроген вводили поетапно в попередньо нагрітий робочий розчин. Тривалість обробки - 90 хв. Після процесу функціоналізації проводили промивку теплою і холодною дистильованою водою до нейтральної лужної реакції.

Для дослідження впливу функціоналізації на поверхню поліакрилонітрильного (ПАН) волокнистого матеріалу проводили дослідження за допомогою ІЧ спектроскопії. ІЧ-спектроскопія є одним з найбільш інформативних методів, який дозволяє визначити наявність і характер хімічних перетворень як обсягу в цілому, так і поверхні зразків. На рис. 1 представлені ІЧ-спектри зразків волокнистого матеріалу на основі ПАН після функціоналізації при різних величинах рН середовища (8 та 10,5) та концентрацією пероксид гідрогену 50 г/л. Інтерпретація ІЧ-спектрів ПАН волокнистих матеріалів на основі ускладнена [7,8].

Це, перш за все, пояснюється відмінностями в складі (тип і кількість використовуваних сомономерів), у способі формування волокна. При дослідженні методом ІЧ впливу умов функціоналізації ПАН - волокон на результат реакції Раздзішевського необхідно враховувати, що на спектрах у областях $3550-3340\text{ см}^{-1}$, $1720-1615\text{ см}^{-1}$ і $1550-1520\text{ см}^{-1}$ після проведення реакції Раздзішевського повинні з'являтися смуги, що відносяться до появи первинних і вторинних амідів, і зменшуватися інтенсивність смуги поглинання нітрильної групи (2244 см^{-1}) [7].

На спектральній кривій вихідного зразка (рис.1 (а)) спостерігається характерна смуга валентних коливань CN-групи з максимумом 2244 см^{-1} . В області $3600-3350\text{ см}^{-1}$ чітко виражена смуга деформаційних коливань з максимумом при 3436 см^{-1} , що відповідає за присутність амідних груп. Наявність вже в початковому зразку амідних груп пояснюється вмістом кополімера в складі волокна. Амідна група характеризується, перш за все, двома смугами поглинання - валентних коливань зв'язку $C = O$ (смуга «Амід I») і деформаційними коливаннями зв'язку $N-H$ (смуга «амід II») [8].

При концентраціях H_2O_2 50 г/л , 100 г/л , 120 г/л при $pH = 8,0$ і 50 г/л , 100 г/л при $pH 10,5$ інтенсивність піку, відповідної нітрильної групи практично не змінюється. Однак, при підвищенні концентрації H_2O_2 вище $100-120\text{ г/л}$ характер спектра змінюється (рис. 2).

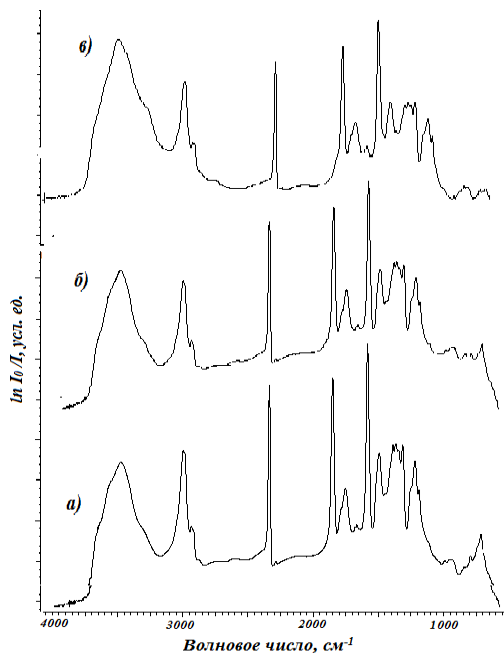


Рис. 1 ІЧ-спектри поліакрилонітрильних волокнистих матеріалів:
а) без функціоналізації; б) $pH 8$; в) $pH 10,5$.

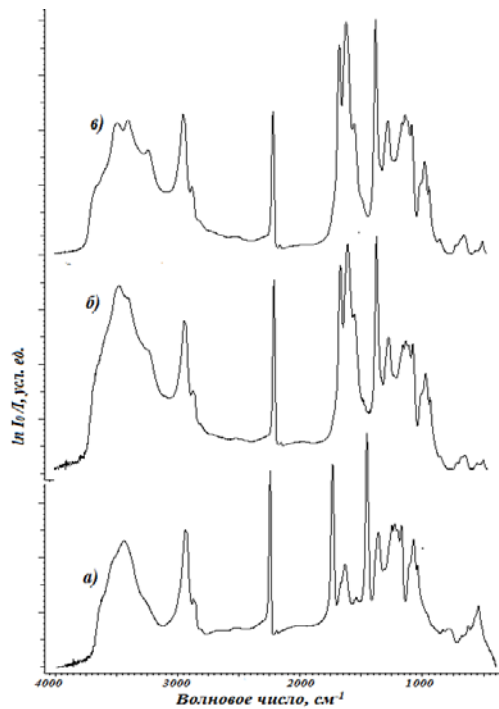


Рис. 2 ІЧ-спектри поліакрилонітрильних волокнистих матеріалів:
а) без функціоналізації; б) $pH 8$, конц. H_2O_2 140 г/л ; в) $pH 10,5$, конц. H_2O_2 120 г/л .

Аналіз спектральних кривих на рис. 2 показує, що у ході проведення реакції функціоналізації при досить високому вмісті H_2O_2 проходять зміни і безпосередньо у обсязі волокна, про що свідчить прояви нових піків у області $3600-3300\text{ см}^{-1}$ і $1750-1500\text{ см}^{-1}$. Практичний інтерес становить процес функціоналізації тільки поверхні, так як у ході проведення полімераналогічних перетворень у об'ємі волокон втрачаються його цінні властивості.

Висновки. Таким чином, в процесі проведення функціоналізації поверхні ПАН-волокна, при незмінному вмісті метиленових груп, які не беруть участі в реакції Раздзішевського, спостерігається істотне зменшення кількості нітрильних груп по відношенню до метиленових. Це доводить безпосередню участь нітрильних груп з утворенням амідних груп на поверхні досліджуваних матеріалів у прийнятих умовах експерименту. Встановлено, що дана реакція при певних умовах відбувається безпосередньо на поверхні волокна з утворенням амідних груп, що робить можливим проведення функціоналізації волокна безпосередньо для збільшення гідрофільності і зменшення, відповідно, електризуємості в процесі опоряджувального виробництва без порушення цінних властивостей волокнистого матеріалу.

Список використаних джерел

1. Intelligent Textiles for Personal Protection and Safety / ed. S. Jayaraman, P. Kiekens, A. M. Grancaric - Amsterdam Netherlands: IOS Press, 2006. – 147 p.
2. Morton W. E. Physical properties of textile fibres / W.E. Morton, J.W.S. Hearle - Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited, 2008. – 746 p.
3. Glasstone S. Thermodynamics for chemists / S. Glasstone – N. Y.: Affiliated East West Press Pvt. Ltd., 1947. – 524 p.
4. Gupta V. B. Nature of the crystalline and amorphous phases in oriented polymers and their influence on physical properties // in Fakirov S. Oriented Polymer Material. - Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2002. - Chapter 11. – P. 331 – 360.
5. Schindler W. D. Chemical finishing of textiles / W. D. Schindler, P. J. Hauser - Cambridge, England: Woodhead Publishing Ltd., 2004. – 213 p.
6. Marambio-Jones C. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment / C.Marambio-Jones, E. M. V. Hoek // J. Nanopart. Res. – 2010. Vol. 12. - P. 1531–1551.
7. Ishtchenko V.V. Investigation of the mechanical and physico-chemical properties of a modified PAN fibrous catalyst / Ishtchenko V.V., Vitkovskaya R.F., Huddersmann K.D. // Applied Catalysis A: General. – 2003. – Vol. 242, № 2. - P. 123-127.
8. Rao C. N. R. Chemical applications of infrared spectroscopy. – N.Y.&London: Academic press, 1963. - 683 p.

References

1. Intelligent Textiles for Personal Protection and Safety / ed. S. Jayaraman, P. Kiekens, A. M. Grancaric - Amsterdam Netherlands: IOS Press, 2006. – 147 p.
2. Morton W. E. Physical properties of textile fibres / W.E. Morton, J.W.S. Hearle - Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited, 2008. – 746 p.
3. Glasstone S. Thermodynamics for chemists / S. Glasstone – N. Y.: Affiliated East West Press Pvt. Ltd., 1947. – 524 p.
4. Gupta V. B. Nature of the crystalline and amorphous phases in oriented polymers and their influence on physical properties // in Fakirov S. Oriented Polymer Material. - Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2002. - Chapter 11. – P. 331 – 360.
5. Schindler W. D. Chemical finishing of textiles / W. D. Schindler, P. J. Hauser - Cambridge, England: Woodhead Publishing Ltd., 2004. – 213 p.
6. Marambio-Jones C. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment / C.Marambio-Jones, E. M. V. Hoek // J. Nanopart. Res. – 2010. Vol. 12. - P. 1531–1551.
7. Ishtchenko V.V. Investigation of the mechanical and physico-chemical properties of a modified PAN fibrous catalyst / Ishtchenko V.V., Vitkovskaya R.F., Huddersmann K.D. // Applied Catalysis A: General. – 2003. – Vol. 242, № 2. - P. 123-127.
8. Rao C. N. R. Chemical applications of infrared spectroscopy. – N.Y.&London: Academic press, 1963. - 683 p.



Зроблено в Києві

Виставка-презентація промислової продукції
київських виробників



Організатор:
КИЇВСЬКА МІСЬКА
ДЕРЖАВНА АДМІНІСТРАЦІЯ



Співорганізатор:
Компанія LMT

Шановні друзі!

25-го травня в рамках святкування Дня Києва у виставковому центрі «КиївЕкспоПлаза» відбудеться виставка – презентація виробничих підприємств міста Києва – «Зроблено в Києві».