

Крашение с гетерокоагуляцией магнетита на волокне

Экспериментально установлена и обоснована возможность создания волокнистых материалов, обладающих магнитными свойствами, на базе синтетических волокон путем синтеза дисперсии магнетита в красильной ванне и осаждения частиц коллоидной степени дисперсности на поверхность полиамидных волокнистых материалов с использованием механизма гетерокоагуляции.

Ключевые слова: дисперсия магнетита, наночастицы, механизм гетерокоагуляции, полиамидный волокнистый материал, процесс крашения.

Нанесение магнитных слоев на натуральные немагнитные материалы (шерсть, кетгут) без разрушения их структуры возможно методом гетерокоагуляции [1, 2]), поскольку остальные методы получения магнитных волокон из полимерных материалов включают операцию введения магнитных частиц на стадии формования. Представляет интерес разработка технологии получения синтетических волокнистых материалов, обладающих магнитными свойствами, в рамках нанотехнологий.

Цель работы: 1) экспериментально установить и обосновать возможность создания волокнистых материалов с магнитными свойствами на базе синтетических волокон по механизму гетерокоагуляции, 2) определить влияние технологических параметров (концентрации солей железа, концентрации поверхностно-активных веществ (ПАВ)) на содержание частиц с магнитными свойствами в волокнистом материале.

Методы и объекты исследования

В данной работе в качестве волокнистого материала использовалось трикотажное полиамидное полотно из комплексной полиамидной нити. Дисперсию магнетита получали соосаждением солей железа (Fe(II) и Fe(III)) раствором водного аммиака при pH=10 [3] в присутствии полиамидного волокнистого материала и ПАВ в красильной ванне. Для решения поставленных задач применялись: классические методы химической технологии текстильных материалов.

Основные результаты и их обсуждения

Одним из методов получения наносистем является осаждение частиц дисперсной фазы путем синтеза нерастворимого соединения в жидкой среде. В этом случае необходимо остановить процесс образования дисперсной фазы на стадии обращения наночастиц. Общим приемом является использование ПАВ, которые с одной стороны за счет адсорбции на поверхности новой фазы, которая образуется, препятствуют увеличению ее размеров, а с другой – препятствуют агрегации частиц дисперсии и увеличивают агрегативную устойчивость коллоида.

Поскольку действие ПАВ в красильной ванне многогранно: с одной стороны ПАВ влияет на дисперсную структуру магнетита, который образуется в процессе синтеза, а с другой стороны – за счет адсорбции на поверхности волокна на возможность осуществления процесса гетерокоагуляции и на прочность взаимодействия наночастиц с поверхностью волокнистого материала. В связи с этим исследовалось влияние, как концентраций солей железа, так и влияние концентраций ПАВ различной природы на сорбцию дисперсии магнетита по механизму гетерокоагуляции на поверхность полиамидного волокнистого материала.

В данном случае использовалась методика синтеза магнетита при стабилизации частиц ПАВ, которая предусматривала синтез наночастиц магнетита наноразмеров: от

10 до 30 нм [3]. В работе исследовалось влияние концентраций сернокислого и хлорного железа (от 5 до 60 г/л) в присутствии ПАВ различной природы с концентрациями до и после критической концентрации мицеллообразования (ККМ) [4] на процесс синтеза наночастиц магнетита и формирования слоя наночастиц путем гетерокоагуляции на поверхности полиамидного волокнистого материала.

Для классической гетерокоагуляции [5–7] характерно осаждение разноименно заряженных частиц за счет нейтрализации их зарядов при взаимодействии частиц. В щелочной среде ($\text{pH} > 5$) полиамидное волокно имеет отрицательный ξ - потенциал, а частицы диспергированного магнетита, при стабилизации дисперсии катионоактивным поверхностно-активным веществом (алкамон ОС-2), – положительный ξ - потенциал. Поэтому при синтезе магнетита при pH красильной ванны порядка $10 \div 11$ в присутствии алкамона ОС-2 положительно заряженные частицы магнетита осаждаются на отрицательно заряженной поверхности волокна за счет электростатического взаимодействия наночастиц магнетита с поверхностью полиамидного волокнистого материала по механизму гетерокоагуляции. В связи с этим получены экспериментальные данные, которые описываются обратной квадратичной функцией (Reciprocal Quadratic) и уравнением с коэффициентом корреляции 0,999, полученными с использованием программы CurveExpert 1.3: $D=1/(a+bC+cC^2)$, $a = -62,587$, $b = 2,931$, $c = -0,025$. D – оптическая плотность раствора волокнистого материала, окрашенного магнетитом; C – концентрация сернокислого железа (г/л) в красильной ванне.

В данном случае при синтезе магнетита «на холоду» в присутствии катионоактивного ПАВ с концентрацией равной ККМ наблюдалось более равномерное распределение наночастиц магнетита на поверхности волокнистого материала, достигающееся за счет осуществления процесса гетерокоагуляции. Максимальная величина сорбции практически одинакова при использовании катионоактивного и анионоактивного ПАВ, однако, синтез магнетита в присутствии анионоактивного ПАВ приводил к осаждению гидроокисей и окислов железа «ржавого» цвета и волокнистый материал не взаимодействовал с постоянным магнитом.

Растворы магнетита в серной кислоте подчиняются закону Ламберта-Буггера-Бера, как следствие, оптическая плотность раствора окрашенного волокнистого материала пропорциональна концентрации красителя на волокне. Поскольку максимальное количество магнетита на волокнистом материале соответствует величине оптической плотности (D) раствора волокнистого материала, окрашенного магнетитом, равной 0,1, то следующий этап работы был направлен на выяснение условий, способствующих увеличению количества магнетита на полиамидном волокнистом материале. В связи с этим изучалось влияние предварительной обработки полиамидного волокнистого материала растворами электролитов, а также исследовалось влияние технологических параметров получения магнитных волокнистых материалов: природа и концентрация ПАВ, температура синтеза наночастиц магнетита в красильной ванне с последующей гетерокоагуляцией на поверхность полиамидного волокнистого материала.

Сопоставление экспериментальных данных (рис. 1, рис. 2) показывает, что наиболее эффективно синтез наночастиц магнетита осуществлялся в присутствии катионоактивного ПАВ – алкамона ОС-2 (с концентрацией равной ККМ = 1 г/л) и полиамидного волокнистого материала, предварительно обработанного раствором электролита – хлористого натрия (использовался 10%-ный раствор NaCl), при концентрации сернокислого железа равной 40 г/л на «кипу» ($t=95 \div 98$ °C) с дальнейшей промывкой окрашенного полиамидного волокнистого материала 10%-ным раствором NaCl. Таким образом, использование катионоактивного ПАВ позволило достичь

максимальное количество магнетита на волокнистом материале, которое соответствовало величине оптической плотности равной $D = 0,14$

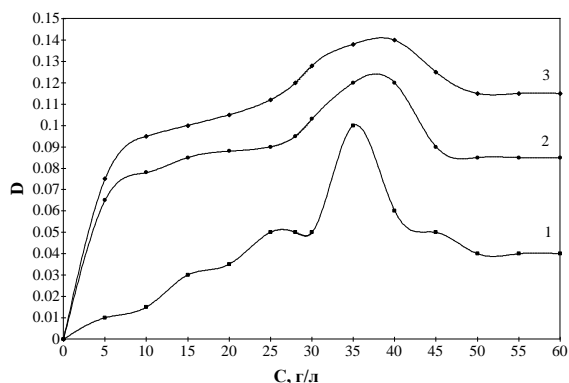


Рис. 1. Зависимость оптической плотности (D) растворов полиамидных волокнистых материалов, окрашенных магнетитом в присутствии катионактивного ПАВ, от концентрации сернокислого железа (C , г/л) в красильной ванне: 1) без предварительной обработки, синтез магнетита «на холоду»; 2) без предварительной обработки, синтез магнетита на «кипу»; 3) с предварительной обработкой, синтез магнетита на «кипу».

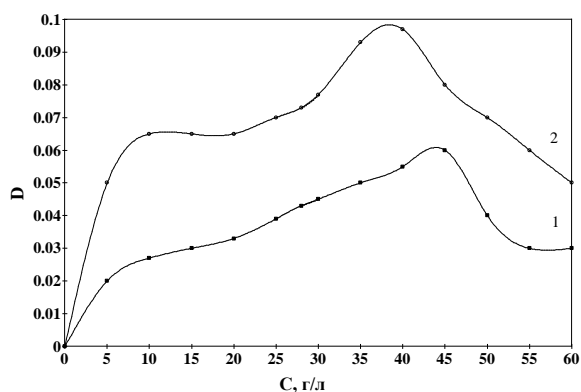


Рис. 2. Зависимость оптической плотности (D) растворов полиамидных волокнистых материалов, окрашенных магнетитом в присутствии анионактивного ПАВ, от концентрации сернокислого железа (C , г/л) в красильной ванне: 1) без предварительной обработки, синтез магнетита «на холоду»; 2) с предварительной обработкой, синтез магнетита на «кипу».

Экспериментальные данные, представленные на рис. 1 и рис. 2, описываются полиномом четвертой степени (4th Degree Polynomial Fit) (коэффициент корреляции 0,998): $D = a + bC + cC^2 + dC^3 \dots$, $a = 0,001$, $b = 0,018$, $c = -0,001$, $d = 4,028e-005$, $e = -4,1115e-007$, и обратной квадратичной функцией (Reciprocal Quadratic) (коэффициент корреляции 0,995) $D = 1/(a + bC + cC^2)$, $a = -256,652$, $b = 9,785$, $c = -0,083$ соответственно, полученными с использованием программы CurveExpert 1.3. D – оптическая плотность раствора волокнистого материала, окрашенного магнетитом; C – концентрация сернокислого железа (г/л) в красильной ванне.

В работе изучалось влияние типа и концентрации солей электролитов на эффективность предварительной обработки растворами электролитов полиамидного волокнистого материала перед проведением процессов синтеза магнетита и его гетерокоагуляции на волокне. В качестве растворов электролитов использовались: растворы хлористого натрия, хлористого кальция и хлористого алюминия.

На рис. 3 представлена зависимость оптической плотности (D) растворов полиамидных волокнистых материалов, окрашенных магнетитом, синтезированного в присутствии: 1) катионактивного ПАВ – алкамона ОС-2 и 2) анионактивного ПАВ – сульфанола от концентрации хлористого натрия ($NaCl$) (C , г/л) в ванне для предварительной обработки.

Кривые, представленные на рис. 3 описываются функцией Exponential Association и уравнением с коэффициентом корреляции 0,997, полученными с использованием программы CurveExpert 1.3: $D = a(1 - \exp(-bC))$, $a = 0,138$, $b = 0,102$. D –

оптическая плотность раствора волокнистого материала, окрашенного магнетитом; C – концентрация сернокислого железа (г/л) в красильной ванне .

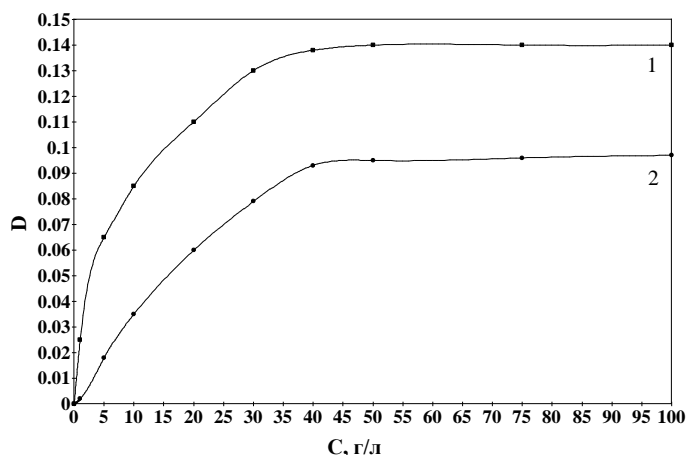


Рис. 3. Зависимость оптической плотности (D) растворов полиамидных волокнистых материалов, окрашенных магнетитом, синтезированного в присутствии: 1) катионного ПАВ; 2) анионного ПАВ от концентрации хлористого натрия (C , г/л) в ванне для предварительной обработки.

На рис. 4 и рис. 5 представлены зависимости оптической плотности (D) растворов полиамидных волокнистых материалов, окрашенных магнетитом, синтезированного в присутствии: 1) катионного ПАВ – алкамона ОС-2 и 2) анионного ПАВ – сульфонола от концентрации хлористого кальция ($CaCl_2$) (C , г/л) (рис. 4) и хлористого алюминия ($AlCl_3$) (C , г/л) (рис. 5) в ванне для предварительной обработки.

Кривые, представленные на рис. 4 и рис. 5 описываются рациональной функцией (Rational Function: $y=(a+bx)/(1+cx+dx^2)$, $R = 0,997$), полученной с использованием программы CurveExpert 1.3.

Полученные экспериментальные данные (рис. 3–5) позволяют утверждать о различном влиянии растворов солей электролитов, применяемых для предварительной обработки, на количество магнетита, синтезируемого в присутствии ПАВ и полиамидного волокнистого материала, что может быть связано с предполагаемыми нами возможными причинами: 1) – десорбция соли из волокна в объём может вызывать снижение агрегативной устойчивости частиц с коагуляцией в объёме дисперсии, образующиеся более крупные частицы магнетита должны недостаточно прочно удерживаться на поверхности волокнистого материала и удаляться при промывке, что должно работать при больших концентрациях электролита. Однако, при росте концентрации для трех используемых электролитов (рис. 3–5) отсутствует уменьшение количества магнетита на волокнистом материале (включая операцию промывки). В соответствии с правилом Шульце-Гарди [8] коагулирующая способность электролита существенно зависит от заряда ионов. Однако, в нашем случае наибольшее количество магнетита осаждается на волокно в присутствии хлористого натрия, что также позволяет предполагать, что уменьшение агрегативной устойчивости в объёме дисперсии с ростом концентрации электролита в данном случае не играет роли; 2) – возможно снижение заряда, но это при разноименных зарядах может уменьшать коагуляцию на поверхности, а при одноименных – ускорять коагуляцию за счет уменьшения электростатического заряда поверхности волокнистого материала; 3) – возможна перезарядка поверхности за счет адсорбции положительных ионов

трехвалентного алюминия на отрицательно заряженной поверхности полиамидного волокнистого материала.

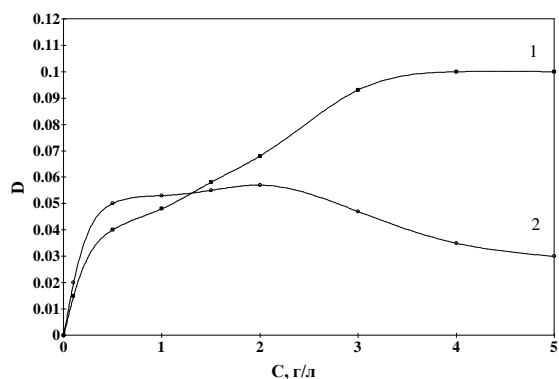


Рис. 4. Зависимость оптической плотности (D) растворов полиамидных волокнистых материалов, окрашенных магнетитом, синтезированного в присутствии: 1) катионактивного ПАВ; 2) анионактивного ПАВ от концентрации хлористого кальция (CaCl_2) (C , г/л) в ванне для предварительной обработки.

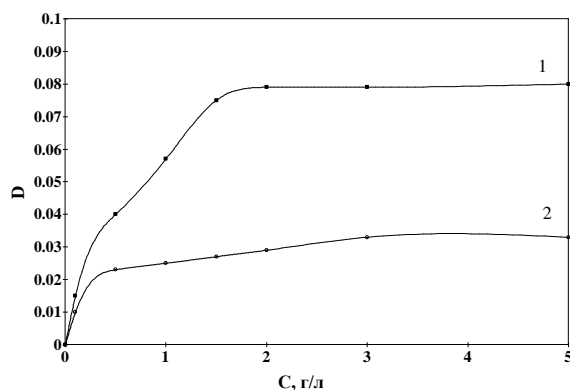


Рис. 5. Зависимость оптической плотности (D) растворов полиамидных волокнистых материалов, окрашенных магнетитом, синтезированного в присутствии: 1) катионактивного ПАВ; 2) анионактивного ПАВ от концентрации хлористого алюминия (AlCl_3) (C , г/л) в ванне для предварительной обработки.

Однозначно установлено, что влияние электролита при гетерокоагуляции частиц магнетита с поверхностью полиамидного волокнистого материала не совпадает с правилом Шульце-Гарди и носит противоположный характер.

В данном случае эффективность влияния предварительной обработки NaCl на количество магнетита на поверхности полиамидного волокнистого материала с использованием механизма гетерокоагуляции, можно объяснить следующим. Чем выше валентность электролита, тем больше он будет снижать ξ - потенциал, поэтому согласно классической гетерокоагуляции при разноименных зарядах коллоидных частиц и поверхности, на которой происходит гетерокоагуляция, снижение заряда ξ - потенциала предварительно обработанного раствором AlCl_3 полиамидного волокнистого материала будет приводить к уменьшению количества сорбируемого магнетита на волокнистом материале по механизму гетерокоагуляции по сравнению с раствором электролита NaCl .

В работе определены технологические параметры процесса предварительной обработки раствором хлористого натрия, способствующие достижению максимального количества магнетита ($D = 0,14$), осаждающегося на полиамидном волокнистом материале (таблица 1).

Таблица 1

Предварительная обработка полиамидного волокнистого материала:	
Концентрация NaCl , г/л	40÷50
Длительность предварительной обработки (τ), мин	30÷40
Температура предварительной обработки (t), $^{\circ}\text{C}$	95÷98
Модуль ванны	1:30

В работе определены условия синтеза наночастиц магнетита в присутствии катионактивного ПАВ и полиамидного волокнистого материала, предварительно

обработанного NaCl. Получены кривые потенциметрического титрования раствора солей железа раствором гидроксида натрия. Ступенчатые плато на кривых титрования соответствуют процессу исчезновения смеси солей двухвалентного и трехвалентного железа в растворе и переходу их к плохо растворимым в воде соединениям – $\text{FeCl}(\text{OH})_2$, $\text{FeCl}_2(\text{OH})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{FeCl}(\text{OH})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и магнетиту. Кривые потенциметрического титрования показывают, что процесс взаимодействия солей железа с раствором гидроксида аммония с образованием магнетита, в конечном итоге, завершается в области pH 11÷12.

Исследована зависимость оптической плотности растворов полиамидных волокнистых материалов, окрашенных магнетитом, от продолжительности синтеза магнетита. Следует отметить, что синтез магнетита в течение 10 часов проводился «на кипу», потом до наступления первых суток красильный раствор с волокнистым материалом достигал комнатной температуры и оставлялся на 5 суток, потому что согласно данным [2] равновесие химической реакции образования магнетита в системе магнитная жидкость – белковый волокнистый материал наступает лишь на 5 сутки. Изменение типа функциональной зависимости количества магнетита от времени синтеза можно рассматривать в качестве свидетельства протекания различных по механизму процессов в исследованном временном интервале: 1) равновесие химической реакции образования магнетита в системе магнитная жидкость – полиамидный волокнистый материал наступает лишь на 5 сутки; 2) осуществление полноты протекания гетерокоагуляции наночастиц в результате потери дисперсией магнетита сорбционной устойчивости. Таким образом, целесообразно синтез магнетита в присутствии катионактивного ПАВ и полиамидного волокнистого материала проводить 3÷6 часов «на кипу», потому что насыщение подходит практически на первом «суточном» этапе процесса синтеза магнетита.

Таким образом, разработан метод получения синтетических волокнистых материалов, обладающих магнитными свойствами, с использованием гетерокоагуляционного механизма крашения магнетитом коллоидной степени дисперсности (таблица 2).

Таблица 2

Синтез магнетита в присутствии катионактивного ПАВ и полиамидного волокнистого материала:	
Концентрация $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, г/л	40
Концентрация $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г/л	80
Концентрация катионактивного ПАВ, г/л	1
Длительность синтеза магнетита (τ), мин	180÷360
Температура (t , °C)	95÷98
Модуль ванны	1:30
pH среды при синтезе магнетита в присутствии катионактивного ПАВ и полиамидного волокнистого материалы	10÷11

Выводы:

- экспериментально установлена возможность создания волокнистых материалов, обладающих магнитными свойствами, на базе синтетических волокон путем синтеза магнетита в красильной ванне и осаждения частиц коллоидной степени дисперсности на поверхность полиамидных волокнистых материалов с использованием механизма гетерокоагуляции;

- экспериментально показана необходимость обработки волокнистого материала раствором электролита перед проведением процессов синтеза магнетита и его гетерокоагуляции на волокне. Исследовано влияние типа электролита на эффективность предварительной обработки раствором электролита;

- разработан метод получения магнитных волокон путем крашения из наносистем, включающий параллельный синтез нанодисперсии магнетита в присутствии поверхностно-активного вещества и полиамидного волокнистого материала и гетерокоагуляции наночастиц на поверхности синтетических волокон;

- определены технологические параметры получения магнитных волокнистых материалов на базе синтетических волокон, которые обеспечивают максимальное количество нанодисперсного магнетита, осаждающегося на волокнистом материале.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю.. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук. – Москва: Успехи химии. – 2005. – № 74 (6). – С. 539–574.

2. Байбуртский Ф.С. Магнитные жидкости: способы получения и области применения: Автореф. канд. техн. наук. Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН. – М., 2006. – 13 с.

3. Пат. 4430239 США, ISM H01F 10/10, Ferrofluid composition / Wyman J.E. /USA/.

4. Редько Я.В., Романкевич О.В. Синтез поліаніліну за наявності різних типів поверхнево-активних речовин / Я.В. Редько // Вісник КНУТД. – Київ, Видавництво Київського національного університету технологій та дизайну, 2009. – № 5.– С. 168–174.

5. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.

6. Песков Н. П. Физико-химические основы коллоидной науки. – М.: ОНТИ, 1934. – 325 с.

7. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. - М.: Химия, 1975. – 512 с.

8. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1990. – 488 с.