

Lidija Fras, univ. dipl. inž.

doc. dr. Karin Stana-Kleinschek, univ. dipl. inž.

dr. Simona Strnad, univ. dipl. inž.

Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Inštitut za tekstilno kemijo, ekologijo in koloristiko, Laboratorij za obdelavo in preskušanje polimernih materialov, Smetanova 17, SI-2000 Maribor; e-pošta: lidija.fras@uni-mb.si, karin.stana@uni-mb.si, simona.strnad@uni-mb.si

red. prof. dr. Volker Ribitsch

Karl-Franzes Universität Graz, Institut für Chemie, Rheology und Kolloidforschung, Graz, Avstrija, e-pošta: volker.ribitsch@kfunigraz.ac.at

Disociacijsko – adsorpcijske značilnosti PA 6 vlaken z uporabo titracijskih metod

Različni postopki obdelave orientiranih polimerov lahko povzročajo spremembe nadmolekulske strukture in tako spreminjajo njihovo morfologijo. S strukturnimi spremembami vlaken se spreminjajo tudi površinske lastnosti, ki so bistvenega pomena za njihov adsorpcijski značaj. Osredotočili smo se na raziskave disociacijsko-adsorpcijskih značilnosti strukturno modificiranih tekstilnih vlaken, ki smo jih opredelili s titracijskimi metodami. Uporaba različnih titracijskih metod za spremljanje disociacijsko-adsorpcijskih sposobnosti tekstilnih vlaken v polarnem mediju predstavlja novost na področju raziskav vlaken. Namen prispevka je ocenitev količine značilnih disociacijskih skupin na PA 6 vlaknih, strukturno modificiranih z različnimi postopki visokotemperaturne obdelave in z obdelavo v raztopini fenola, v primerjavi z ostalimi fizikalno-kemijskimi lastnostmi vlaken (molekulska masa, pokazatelji nadmolekulske strukture vlaken, jodovo adsorpcijsko število ...). Na podlagi rezultatov smo želeli ugotoviti vpliv strukturnih modifikacij na disociacijsko-adsorpcijske značilnosti vlaken in posledično na njihovo reaktivnost. Spoznanja o številu in dostopnosti reaktivnih skupin vlaken vodijo k razjasnitvi reakcijskega mehanizma v procesih predobdelave, obdelave in ostalih proizvodnih procesih, hkrati pa lahko dajejo pomembne informacije o spremembah, ki se dogajajo pri degradaciji vlaken.

Ključne besede: strukturna modifikacija PA 6 vlaken, reaktivnost vlaken, titracijske metode, adsorpcija

Dissociation/adsorption Character of Structurally Modified Fibres Determined by Titration Methods

Changes in the fine structure influence the fibre morphology and consequently the surface properties which define the adsorption character. In this present work the dissociation/adsorption character and the adsorption capacity of structurally modified PA 6 fibres (high temperature and phenol PA 6 fibres) were studied using the titration method and correlated with other fibre characteristics (molecular mass, fine structure, iodine number). The use of titration methods for the characterisation of the fibres dissociation/adsorption characteristics is a new approach for determining the fibres behaviour in polar environments. On the basis of our results the influence of the fibres structural modifications on their dissociation – adsorption properties were determined and, therefore, their reactivity.

Keywords: structurally modified PA 6 fibres, titration method, dissociation/adsorption characteristics, fibres reactivity

1.0 UVOD

Vse večje potrebe po racionalizaciji, produktivnosti in ekološki neoporečnosti narekujejo v tekstilni industriji razvoj novih materialov in tehnoloških postopkov. Razvoj novih, izboljšanih materialov in metod pa zahteva poglobljeno poznavanje lastnosti obstoječih. Ena izmed pomembnih uporabnih lastnosti tekstilnih vlaken je njihova adsorpcijska sposobnost, ki je v veliki meri odvisna od dostopnosti in narave funkcionalnih skupin v vlaknu in pogojena s strukturo vlaken. Za razumevanje medsebojnih odnosov – interakcij med dostopnimi funkcionalnimi skupinami in tekočo fazo je torej potrebno podrobno poznavanje fizikalno-kemijskih lastnosti vlaken in medija. Z natančnim poznavanjem interakcijskih mehanizmov je tako mogoče razviti učinkovitejše pogoje obdelave in s tem povečati izkoristek dodanih pomožnih sredstev in kemikalij, ob povečani kakovosti končnega izdelka [1]. V predloženem delu je poseben poudarek na preučevanju disociacijsko-adsorpcijskih značilnosti različno strukturno modificiranih PA 6 vlaken. Strukturne modifikacije so bile izvedene s postopki visokotemperaturne obdelave ter obdelavo v raztopini fenola. Spremembe v vsebnosti kristalinih področij in urejenosti ter orientaciji amorfnih področij vodijo do sprememb v dostopnosti funkcionalnih skupin, kar vpliva na spremembo reaktivnosti PA 6 vlaken.

S titracijskimi metodami smo različno strukturno modificiranim PA 6 vlaknom določili vsebnost značilnih funkcionalnih skupin, ki v vodi ali drugih medijih disociirajo in vplivajo na potek in vrsto (fizikalne ali kemijske vezi) vezave komponent (tenzidi, barvila, laki, premazi, itd.) tekoče faze.

Z naštetimi analizami smo želeli razjasniti, kako se zaradi strukturnih sprememb spreminjata vsebnost in dostopnost funkcionalnih skupin, posledično pa njihova adsorptivnost oziroma reaktivnost.

2.0 EKSPERIMENTALNO DELO

2.1 Materiali in njihova obdelava

Pri raziskavi je bila uporabljena monofilamentna PA 6 preja, izdelana po klasičnem postopku (nazivna finost: 22 dtex, premer monofilamenta: 52,7 μm). Izhodni vzorec smo oprali in nato dodatno toplotno obdelali – temprali po naslednjih postopkih:

- v vakuumu ($T = 195\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 3,5\text{ h}$) in nato počasno ohlajanje-normaliziranje,
- v silikonskem olju ($T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 3\text{ min}$), hitro ohlajanje v acetonu-kaljenje,
- vzorec, tempran v vakuumu, je bil v nadaljevanju po posebnem postopku obdelan še v raztopini fenola (izboljšanje alfa kristaline oblike) [2].

Oznake ter postopki priprave posameznih vzorcev so zbrani v preglednici 1, vrednosti za gostoto ter molsko maso posameznih vzorcev pa se nahajajo v preglednici 2.

Preglednica 1: Oznake in opis priprave posameznih vzorcev

Oznaka vzorca	Priprava vzorca, obdelava izhodne PA 6 filamentne preje
STD	Izhodna PA 6 monofilamentna preja
V	Izhodni vzorec (navit na valje iz nerjaveče žice), tempran v vakuumu ($195 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3,5 ure) in nato ohlajen v eksikatorju.
S	Izhodni vzorec (navit na valje iz nerjaveče žice), tempran v silikonskem olju ($210 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 minute) in nato na hitro ohlajen v acetonu ($3\text{ }^{\circ}\text{C}$). Po ohladitvi v acetonu smo vzorce nekaj ur spirali z vodo in jih nato nekaj dni sušili v vakuumskem sušilniku pri temperaturi $20 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$.
V-F	Vzorec V (navit na valje iz nerjaveče žice), obdelan v raztopini fenola ($w_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 4\%$) 2 dni ter 2 dni spiran s tekočo vodo. Po obdelavi je bil vzorec sušen v vakuumu pri $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Preglednica 2: Gostota in molska masa vzorcev

Vzorec	ρ_{vz} [g/cm ³]	M_{η} [g/mol]	CV [%]
STD	1,1356	23820	3,3
V	1,1569	23404	2,4
S	1,1629	24387	2,2
V-F	1,1658	27150	3,3

M_{η} – molska masa (viskozimetrična metoda),

ρ_{vz} – gostota (metoda s kolono z gradientom gostote po DIN 53479).

Rezultati molskih mas so podani kot srednje vrednosti petih paralelnih meritev, kar je razvidno iz podanih variacijskih koeficientov (CV).

2.2 Analizne metode

2.2.1 Potenciometrična titracijska metoda

Za določitev vsebnosti disociacijskih skupin PA 6 vlaken smo uporabili nevodno potenciometrično titracijsko tehniko, ki temelji na kislinsko-bazni nevtralizacijski reakciji (acidimetrija in alkalimetrija).

Indikacija ekvivalentne točke končnih skupin, ki so šibke baze ali šibke kisline, je izredno zahteven proces. Uporabljajo se nevodna topila, ki imajo slabo izražen kislinski ali bazični značaj ali pa ga sploh nimajo, kajti čim šibkejša kislina oziroma baza je topilo, tem izrazitejši bo skok potenciala v ekvivalentni točki [3].

Ugotovili smo, da je za določanje šibkih amino in karboksilnih končnih skupin PA 6 vlaken primerno nevodno topilo benzil alkohol. Za določanje vsebnosti karboksilnih končnih skupin PA 6 vlaken smo kot titracijsko sredstvo uporabili raztopino tetrabutil amonijevega hidroksida v isopropanolu, za določanje amino skupin pa raztopino perkloratne kisline v očetni kislini. Pri uporabi nevodnih topil je zaradi velike hlapnosti potrebno redno nadzorovati njihovo koncentracijo. Tako smo tetrabutil amonijev hidroksid v isopropanolu

pred vsako posamezno analizo standardizirali z benzojsko kislino, raztopino perkloratne kisline v očetni kislini pa s tris (hidroksimetil) aminoetanom [4].

Na natančnost določitve ekvivalentne točke vpliva tudi pravilna izbira in uporaba elektrode. Kombinirano stekleno elektrodo, nasičeno z raztopino litijevega klorida v etanolu, smo po vsaki posamezni analizi spirali z vodo, pri čemer se obnavlja hidratiziran sloj na površini membrane steklene elektrode. Paziti je potrebno, da vstopa v titracijski sistem posušena elektroda, kajti prisotnost vode v nevodnih topilih lahko povzroči nepravilni odziv elektrode in s tem titracijsko napako [3, 5].

Za vsak posamezni vzorec smo izvedli serijo meritev (deset paralel) pri enakih analiznih pogojih. Ustrezno maso vlaken smo prelili z benzil alkoholom in postopoma segrevali. Pri temperaturi 80 °C smo izvedli avtomatsko potenciometrično titracijo vzorcev z ustreznim titracijskim sredstvom. Pri segrevanju benzil alkohola nastane majhna količina benzojske kisline, zato je obvezna izvedba slepega poskusa pri enakih analiznih pogojih [3-4].

Karakteristični profil titracije je klasična S titracijska krivulja in podaja funkcijsko odvisnost potenciala od volumna dodanega titranta. Reprodukcijska $E = f(V)$ krivulje glede na potencial ni tako dobra kot pri titraciji v vodnih medijih, zato posnamemo celotno potenciometrično krivuljo za določitev ekvivalentne točke, ne pa samo del do ekvivalentnega potenciala.

Ekvivalentna točka je bila določena avtomatsko z uporabo nelinearne regresije [5].

Množina amonijevih in karboksilnih končnih skupin PA 6 vlaken pa je bila določena po sledeči formuli(1)[4]:

$$\text{mmol/kg [COOH / NH}_2\text{]} = \frac{(V_{\text{eqa}} - V_{\text{eqb}}) \cdot C}{m} \quad (1)$$

V_{eqa} – poraba titracijskega sredstva v ravnotežni točki za vzorec [ml]

V_{eqb} – poraba titracijskega sredstva v ravnotežni točki pri slepem poskusu [ml]

C – dejanska koncentracija titracijskega reagenta [mol/l]

m – masa PA 6 vzorca [g]

Uporabljena analizna oprema: titrator Mettler Tolleo DL 53, kombinirana steklena elektroda DG 113 za nevodne titracije.

2.2.2 Jodovo adsorpcijsko število

Jodovo adsorpcijsko število je bilo določeno po metodi po Schwertasseku [6].

2.2.3 Stopnja kristalinitosti

Stopnja kristalinitosti (x_k) in vsebnosti posameznih strukturnih modifikacij (x_α , x_γ) so bile določene z rentgensko strukturno analizo. Natančnejši opis metode je moč najti v literaturi [2].

3.0 REZULTATI Z RAZPRAVO

Različne obdelave PA 6 preje povzročijo povečanje gostote vzorcev za približno 2 % (največje povečanje pri vzorcu V-F in sicer za 2,6 %). Molske mase se po obdelavah v vakuumu in silikonskem olju ne spremenijo bistveno, medtem ko se molska masa po obdelavi v fenolu poveča (ob upoštevanju standardne deviacije) za 10 % (preglednica 2).

Takšno povečanje je lahko posledica minimalnega ostanka fenola v vlaknu, kljub nadzorovanemu vodenju postopka obdelave in temeljitem spiranju z vodo.

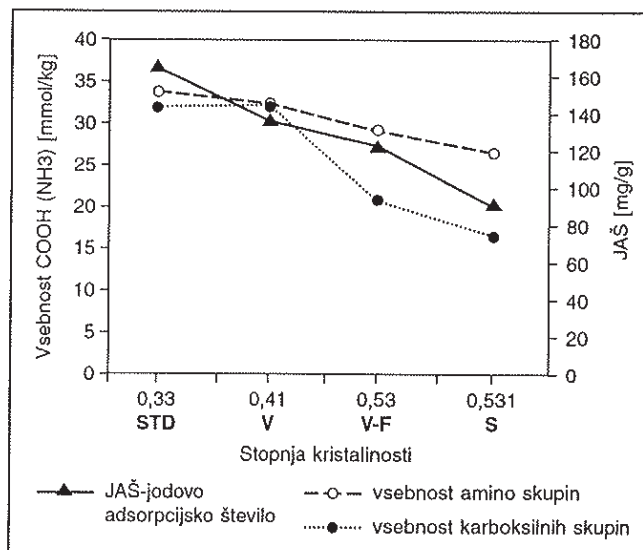
V preglednici 3 so zbrani rezultati vsebnosti karboksilnih (COOH) in amonijevih (NH₃) skupin, v primerjavi z vrednostmi jodovega adsorpcijskega števila (JAŠ) in stopnjo kristalinitosti (x_k) ter vsebnostjo posameznih kristalinih deležev (x_α , x_γ) za različno strukturno modificirana PA 6 vlakna. Rezultati so podani kot srednje vrednosti desetih paralelnih meritev, zato so v preglednici podani tudi variacijski koeficienti (CV).

Rezultati slepega poskusa:

V_{eqb} – pri določanju COOH skupin: 0,2676 ml

V_{eqb} – pri določanju NH₃ skupin: 0 ml

Slika 1 prikazuje primerjavo vrednosti JAŠ in vsebnosti končnih funkcionalnih skupin PA 6 vlaken s spreminjanjem stopnje kristalinitosti.



Slika 1: Vrednosti JAŠ in vsebnosti končnih funkcionalnih skupin s spreminjanjem stopnje kristalinitosti PA 6 vlaken

Stopnja kristalinitosti, določena s širokokotno rentgensko analizo [2], po termičnih obdelavah narašča (slika 1). Največji vpliv na povečanje stopnje kristalinitosti ima visoka temperatura, saj ima vzorec V (obdelan pri 195 °C) v primerjavi s STD za 22,4 % višjo kristalinitost, vzorec S (obdelan pri 210 °C) pa kar za 57,6 %.

Preglednica 3: Rezultati titracijskih metod, rentgenske strukturne analize in določanja JAŠ

Vzorec	Metoda								
	Potenciometrična titracija				Rentgen			Klasična titracija	
	COOH [mmol/kg]	CV [%]	NH ₃ [mmol/kg]	CV [%]	x_k	x_α	x_γ	JAŠ [mg/g]	CV [%]
STD	32,037	2,12	33,819	1,28	0,337	0,303	0,034	163,5	11,6
V	32,002	3,87	32,135	0,64	0,413	0,404	0,009	135,8	3,4
S	17,976	1,89	28,507	0,42	0,532	0,532	0,000	90,8	11,4
V-F	21,160	2,27	30,05	2,71	0,531	0,531	0,000	121,8	4,5

Pri višjih temperaturah imajo molekule zadostno gibljivost in dovolj energije za rekristalizacijo. Obdelava v fenolu še dodatno poveča kristaliničnost po termični obdelavi, saj se po obdelavi v fenolu stopnja kristalinitve poveča iz 0,413 (vzorec V) na 0,531 (V-F). Fenol z nabrekanjem povečuje gibljivost in učinkuje podobno kot visoka temperatura. Molekule imajo zaradi povečane gibljivosti možnost preurejanja, povratnega gubanja in rekristalizacije. Porast stopnje kristalinitve se tako po termični, kot tudi po obdelavi v raztopini fenola, dogaja predvsem na račun porasta deleža stabilnejše α -kristaline oblike.

Adsorpcija joda se znižuje s povečanjem stopnje kristalinitve in naraščanjem vsebnosti stabilnejše α -modifikacije. Po obdelavi v vakuumu (V) se adsorpcija joda zmanjša za 17 %, po obdelavi v fenolu pa še dodatno za 8,2 %. Najnižjo adsorpcijo joda beležimo pri vzorcu, tempranem v olju (S), ki ima JAŠ kar za 44 % nižji od STD. S povečanjem urejenosti strukture se zmanjšuje količina dostopnih končnih skupin, na katere bi se lahko vezal jodidni ion.

Vsebnost COOH in NH₃ skupin PA 6 vlaken se zmanjšuje v istem zaporedju, kot pada JAŠ. Znižanje vsebnosti COOH skupin je izrazitejše kot pa znižanje vsebnosti NH₃ skupin. Po obdelavi tempranega vzorca v fenolu pade vsebnost COOH za ca. 34 %. Najnižjo vrednost ima vzorec tempran v olju (S), ki se mu vsebnost COOH skupin zniža še za dodatnih 10 %. Pade vsebnosti NH₃ skupin je občutno manjši v primerjavi z znižanjem vsebnosti COOH skupin, vendar še vedno zaznaven. Najnižjo vsebnost NH₃ skupin ima prav tako vzorec, tempran v olju (S).

S termično obdelavo v silikonskem olju in obdelavo v raztopini fenola se povečuje stopnja kristalinitve zaradi rekristalizacije. Prosti konci verig in ohlapne gube v amorfnih predelih se vključujejo v kristalite, hkrati pa se zaradi obdelave v napetem stanju vezne molekule približajo druga drugi in je verjetnost tvorbe H-vezi večja. Pri obeh omenjenih obdelavah se zaradi opisanih procesov količina stabilne gostejše α -kristaline oblike močno poveča; oba vzorca ne vsebujeta več γ -kristaline oblike. Posledično se zmanjša število prostih veznih mest, med drugim tudi število COOH in NH₃ skupin, kar potrjujejo tudi rezultati JAŠ.

4.0 ZAKLJUČEK

V predstavljenem delu smo želeli ugotoviti odvisnost med strukturnimi modifikacijami PA 6 vlaken in njihovo reaktivnostjo. Ker je vsebnost funkcionalnih skupin merilo reaktivnosti vlaken, smo s potenciometrično titracijsko tehniko določali vsebnost končnih amino in karboksilnih skupin v primerjavi z deležem kristalinitve in jodovim adsorpcijskim številom.

S povečanjem stopnje kristalinitve in vsebnosti stabilnejše ter gostejše α -kristaline oblike se vsebnost dostopnih karboksilnih in amino skupin zmanjša. Število elektropozitivnih skupin (NH₃⁺ in H⁺) se zaradi rekristalizacije in vključevanja makromolekul v kristalite zmanjšuje, kar potrjuje tudi zmanjšanje jodovega adsorpcijskega števila, saj se jodidni ion veže na dostopne elektropozitivne skupine oz. atome makromolekul.

Rezultate, ki smo jih dobili s titracijskimi metodami, smo torej potrdili s metodo določanja JAŠ [6]. Na osnovi teh rezultatov lahko trdimo, da se s povečanjem deleža kristalinitve reaktivnost PA 6 vlaken zmanjša.

Titracijske metode so primerno orodje za določanje disociacijsko-adsorpcijskega značaja oz. reaktivnosti tekstilnih vlaken.

VIRI

- [1] STANA-KLEINSCHKEK, K. in RIBITSCH, V. Electrokinetic properties of processed cellulose fibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 1998, A, 140, p. 127–138.
- [2] STRNAD, S., KREŽE, T., STANA-KLEINSCHKEK, K. in RIBITSCH, V. Correlation between structure and adsorption characteristics of oriented polymers. *Materials, Research, Innovations*, 2001, vol. 4, no. 2/3, p. 197–203.
- [3] SKOOG, DA. In LEARY, JJ. *Principles of Instrumental Analysis*. Fourth Edition: Sanders College Publishing, USA, 1992.
- [4] *Application Bulletin* : Metrohm, no. 68/1e.
- [5] *Fundamentals of Titration* : Mettler Toledo, 1998.
- [6] SCHOLZ, C. in FLATH, HJ. Zur Strukturbestimmung von Zellulosefaserstoffen mit Hilfe der Jodadsorption. *Textilveredlung*, 1991, 26, p. 188–191.
- [7] BROWNING, BL. *Methods of Wood Chemistry: Volume II*, Interscience Publishers, Copyright, 1967.

Prispelo/Received: 09–2001; sprejeto/accepted: 10–2001