

6.2 Surface modification of functional iron oxide pigment particles with anion active substance for improved dispersion stability and processing textile materials

Нині інтенсивно вивчаються унікальні фізичні властивості наночастинок. Особливе місце серед них займають електропровідні і магнітні властивості, в яких найвиразніше проявляються відмінності між масивним (об'ємним) матеріалом і наноматеріалом.

Наносистемам з магнітними частинками приділяється велика увага, але процесам отримання магнітних текстильних матеріалів (ТМ) на основі синтетичних волокон з використанням нанотехнологій присвячені одиничні роботи на рівні патентів, існують матеріали рекламного характеру, в яких описуються позитивні результати при використанні магнітних волокон, наприклад, в одязі. У європейських країнах робиться акцент на розвиток наукомістких, обмежених за обсягами випуску продукції, текстильних виробництв, для яких вартість наукових розробок становить істотну частину у собівартості. Зокрема, подібною продукцією є медичні ТМ, текстильні матеріали з особливими фізичними властивостями, наприклад, з електропровідністю або (і) магнітними властивостями. За останні роки в області розробки магнітних наноматеріалів відбулися зміни, які пов'язані з розробкою ефективних методів отримання і стабілізації магнітних частинок нанорозмірів, так і з розвитком фізичних методів дослідження таких частинок [291–293].

Перспективним напрямком в області досліджень наночастинок магнетиту є створення магнітних матеріалів шляхом нанесення магнітних покриттів на поверхні твердих (волокнистих) немагнітних тіл, включаючи натуральні волокна і тканини. Нанесення магнітних шарів на натуральні немагнітні матеріали без руйнування їх структури можливо здійснити методом гетерокоагуляції [294, 295], тому що решта методів включають операцію введення магнітних частинок на стадії формування волокна. Використання натуральних волокон складає незначний об'єм виробництва текстильних матеріалів, переважно основна частка

виробництва текстильних матеріалів припадає на виробництво хімічних волокон, зокрема синтетичних волокнистих матеріалів. Тому виникає необхідність у створенні текстильних матеріалів з магнітними властивостями на основі синтетичних волокон.

Процес гетерокоагуляції наночастинок з розмірами менше 100 нм дозволяє наносити на поверхню волокна компоненти, які надають текстильним матеріалам важливі для технічних областей застосування властивості. Такий процес включає декілька стадій, основними з яких є стадія отримання нанодисперсії необхідного компонента з достатньою агрегативною стійкістю і стадія сорбції наночастинок на поверхні текстильного матеріалу за механізмом гетерокоагуляції. Ці дві стадії самі по собі являються актуальними для розвитку нанотехнологій з позицій фундаментальної науки. В роботі передбачається використання цих двох стадій для створення текстильних матеріалів з магнітними властивостями. З позицій прикладної науки проблема створення магнітних текстильних матеріалів з використанням методів нанотехнології являється актуальною, зважаючи на ряд унікальних властивостей, що набуваються текстильним матеріалом у процесі нанообробки.

Представляє інтерес розробка нанотехнології створення синтетичних текстильних матеріалів з магнітними властивостями, у рамках нанотехнологій, а саме встановлення впливу технологічних параметрів процесу синтезу на утворення наночастинок магнетиту в присутності поверхнево-активних речовин (ПАР) і поліамідного текстильного матеріалу за механізмом гетерокоагуляції.

6.2.1.1 Теоретичне обґрунтування застосування поверхнево-активних речовин при синтезі магнетиту у присутності текстильного матеріалу

По суті синтез магнетиту в присутності ПАР являє собою магнітну рідину, властивості якої визначаються сукупністю характеристик компонентів, які входять у її склад (твердої фази, рідини-носія і стабілізатора), варіюючи якими можна у досить широких межах змінювати фізико-хімічні параметри МР в залежності від конкретних умов їх застосування. Процес синтезу МР включає в

себе основні стадії: отримання високодисперсних частинок магнетиту і їх стабілізацію у водному розчині ПАР. Стійкість колоїдних систем – це ключове завдання колоїдної хімії, і її вирішення має велике практичне значення, для, наприклад, отримання магнітних колоїдних систем стабільних у часі зі збереженням магнітних властивостей. У даному випадку, агрегативна стійкість колоїдних систем визначається балансом сил відштовхування і притягання між частинками, серед яких є сили електростатичної взаємодії [294–296].

Внаслідок малих розмірів частинки колоїду є однодоменними і мають власний магнітний момент. Взаємодія між магнітними частинками призводить до їх злипання в агрегати, що призводить до седиментації магнітних частинок і їх злипання. Для запобігання коагуляції частинок їх поверхня покривається шаром з молекул ПАР. Оболонка з молекул ПАР запобігає зближенню частинок, тому що при її стисканні виникають сили відштовхування. І, нарешті, між частинками виникають електростатичні сили, завдяки взаємодії подвійних електричних шарів, що оточують магнітні частинки. Протидія агрегації і коагуляції частинок визначає агрегативну стійкість колоїдних систем і залежить від балансу сил, що діють між феромагнітними частинками (сили Ван-дер-Ваальса, диполь-дипольної та електростатичної взаємодії) [297–299]. Так як розглянуті нами рідини є колоїдними системами, то для них будуть справедливі закони колоїдної хімії. Важливою особливістю і основною відмінністю магнітних рідин від звичайних колоїдних систем є наявність у них магнітних властивостей. Стійкість є однією з найважливіших характеристик магнітних рідин що у великій мірі визначає можливість їх успішного застосування. Причому тривалість агрегативної стійкості, як і для будь-якої колоїдної системи, буде залежати від розмірів частинок дисперсної фази, хімічного складу і фізичних характеристик колоїду, зовнішніх умов (наприклад, температури, величини магнітного поля) і може тривати від декількох секунд до декількох років.

Між частинками, покритими адсорбованими молекулами ПАР, при їх зіткненні виникає сила відштовхування [297], що попереджає злипання

(агрегацію) частинок між собою. Проте достатня міцність адсорбційного шару не означає відсутності коагуляції взагалі, так як дві частинки, розділені адсорбційним шаром 2δ , де δ – товщина шару молекул ПАР (рис. 1), можуть утримуватися разом силами магнітного тяжіння. Такий агломерат може бути зруйнований тепловим рухом частинок. Оскільки з ростом товщини адсорбційного шару відстань між частинками зростає, то енергія диполь-дипольної взаємодії зменшується і, як наслідок, збільшується вплив теплового руху частинок на їх агрегацію.

Товщина оболонки, що перешкоджає агрегації частинок з урахуванням їх теплової енергії і диполь-дипольної взаємодії, залежить від температури, розмірів частинок, їх магнітних характеристик. Зокрема [300, 301], для магнітних частинок магнетиту при кімнатній температурі:

$$\delta \gg 3,2 \cdot 10^7 d^2 - 0,5d = \delta_{кр}$$

δ – довжина молекул ПАР.

Якщо в якості ПАР для магнітних частинок використовується олеїнова кислота ($\delta = 20\text{\AA}$), то умова $\delta_{кр} \ll \delta$ говорить про те, що в цьому випадку від коагуляції будуть захищені частинки, діаметр яких істотно менше $190\text{\AA}$. З іншого боку, дуже малі частинки ($1 \div 2$ нм) втрачають свої магнітні властивості внаслідок малості енергії обмінної взаємодії у порівнянні з тепловою енергією. Тому найбільш прийнятним, з точки зору агрегативної стійкості, є розмір частинок магнетиту $4 \div 16$ нм, а застосування ПАР з більшою, ніж у олеїнової кислоти, довжиною молекул, забезпечить стабілізацію більших частинок магнетиту.

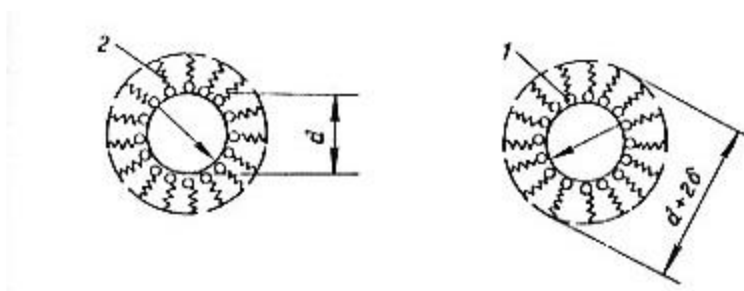


Рис. 1. Товщина адсорбованих шарів ПАР на двох магнітних наночастинках [296, 300, 301]

Отже, стійкість магнітної рідини (МР) визначається рівновагою усіх можливих факторів взаємодії (міжмолекулярної, магнітної, електростатичної) між частинками дисперсної фази. Якщо над силами тяжіння переважають сили відштовхування, система знаходиться у стійкому агрегативному стані. У протилежному випадку – система прагне до руйнування колоїдної структури. На підставі викладеного вище можна зробити висновок, що найоптимальнішим варіантом колоїдного розчину МР є наносистема магнітних частинок розміром $5 \div 20$ нм з адсорбованими на їх поверхні молекулами ПАР, що присутні у водному середовищі оброблювальної ванни. Таким чином, ПАР, по-перше, стабілізує систему найефективнішим чином, і МР в цілому являє собою найбільш стабільну в часі та просторі колоїдну систему із нанорозмірами, а, по-друге, сприяє протіканню коагуляції частинок магнетиту на поверхню текстильних матеріалів за механізмом гетерокоагуляції.

6.2.1.2 Встановлення можливості створення текстильних матеріалів з магнітними властивостями за механізмом гетерокоагуляції

У якості текстильного матеріалу використовувалося трикотажне поліамідне полотно і комплексна поліамідна нитка. Дисперсію магнетиту отримували співосадженням солей заліза (Fe(II) і Fe(III)) розчином водного аміаку [296, 302-304] при pH=10 у присутності поліамідного текстильного матеріалу і поверхнево-активної речовини в фарбувальній ванні з використанням гетерокоагуляційного механізму з метою отримання магнітних текстильних матеріалів.

Методи отримання наносистем осадження частинок дисперсної фази шляхом синтезу нерозчинної сполуки у водному середовищі описані в [305, 306], за умови припинення процесу утворення дисперсної фази на стадії нанорозмірів частинок. Загальним прийомом є використання ПАР, які з одного боку за рахунок адсорбції на поверхні нової фази, яка утворюється, перешкоджають збільшенню її розмірів через зростання частинки, а з іншого – перешкоджають агрегації частинок дисперсії і збільшують агрегативну стійкість колоїду. Тому введення ПАР при синтезі магнетиту в присутності ТМ не тільки впливатиме на

дисперсну структуру магнетиту, який утворюється у процесі синтезу, а й при адсорбції на поверхні ТМ впливатиме на можливість здійснення процесу гетерокоагуляції і міцність взаємодії наночастинок магнетиту з поверхнею ТМ. У зв'язку з цим досліджувався вплив як концентрацій солей заліза, так і вплив концентрацій ПАР різної природи на сорбцію магнетиту за механізмом гетерокоагуляції на поверхню текстильного матеріалу.

У роботі проводився синтез магнетиту при стабілізації частинок ПАР, що передбачало синтез наночастинок магнетиту нанорозмірів. У роботі досліджено вплив концентрацій сірчанокислового та хлорного заліза (від 5 до 60 г/л) в присутності ПАР різної природи з концентраціями до і після ККМ на процес синтезу наночастинок магнетиту і формування шару наночастинок шляхом гетерокоагуляції на поверхні текстильного матеріалу.

Оскільки процес синтезу магнетиту «на холод» у присутності поліамідного текстильного матеріалу при відсутності ПАР не забезпечував фарбування текстильного матеріалу і зразки в присутності різних типів ПАР з концентрацією вище ККМ, що дорівнює 2 г/л, відрізнялися нерівномірним забарвленням з незначною кількістю магнетиту на поверхні ТМ, то було доцільним проводити подальші дослідження, використовуючи ПАР з концентрацією рівній ККМ. Необхідно зазначити, що після промивання забарвлених текстильних матеріалів, магнетит частково змивався, тому нами було передбачене промивання зразків, забарвлених магнетитом, 10%-вим розчином хлористого натрію (NaCl) для мінімізації пептизації (десорбції) магнетиту нанорозмірів з текстильного матеріалу.

Для класичної гетерокоагуляції характерним є осадження різнойменно заряджених частинок за рахунок нейтралізації їх зарядів при взаємодії частинок. В лужному середовищі ($\text{pH} > 5$) поліамідний ТМ має від'ємний ξ - потенціал, а частинки диспергованого магнетиту, при стабілізації дисперсії катіоноактивною ПАР (алкамон ОС-2), – позитивний ξ - потенціал. Тому при синтезі магнетиту при рН фарбувальної ванни біля 10 – 11 в присутності алкамону ОС-2 позитивно заряджені частинки магнетиту осідали на негативно зарядженій поверхні ТМ за

рахунок електростатичної взаємодії наночастинок магнетиту з поверхнею поліамідного текстильного матеріалу за механізмом гетерокоагуляції, що підтвердило наше припущення в конкретному експерименті (рис. 2). Необхідно зазначити, що синтез магнетиту в присутності аніонактивної ПАР призводить до осадження гідрооксиду та окислів заліза іржавого кольору і текстильний матеріал в даному випадку не взаємодіє з постійним магнітом. При синтезі магнетиту в присутності катіонактивної ПАР з концентрацією, що дорівнює ККМ, спостерігався більш рівномірний розподіл наночастинок магнетиту на поверхні ТМ, досягнутий за рахунок здійснення процесу за механізмом гетерокоагуляції. Оскільки максимальна кількість магнетиту на ТМ відповідає величині оптичної густини (D) розчину ТМ, забарвленого магнетитом, і дорівнює 0,1, що становить 8,6 % від ваги поліамідного ТМ, то наступним етапом роботи стало з'ясування умов, які сприяли б збільшенню кількості магнетиту на поліамідному ТМ, а саме дослідження впливу попереднього оброблення поліамідного ТМ розчинами електролітів, дослідження впливу типу ПАР і температури синтезу на утворення наночастинок магнетиту на поверхні ТМ.

6.2.1.3 Дослідження впливу типу електроліту на ефективність попереднього оброблення розчином електроліту

У роботі вивчено вплив типу і концентрації солей електролітів на ефективність попереднього оброблення розчинами електролітів ТМ перед проведенням процесів синтезу магнетиту і його гетерокоагуляції на ТМ (рис. 2, рис. 3). У якості розчинів електролітів використано: водні розчини хлористого натрію, хлористого кальцію і хлористого алюмінію.

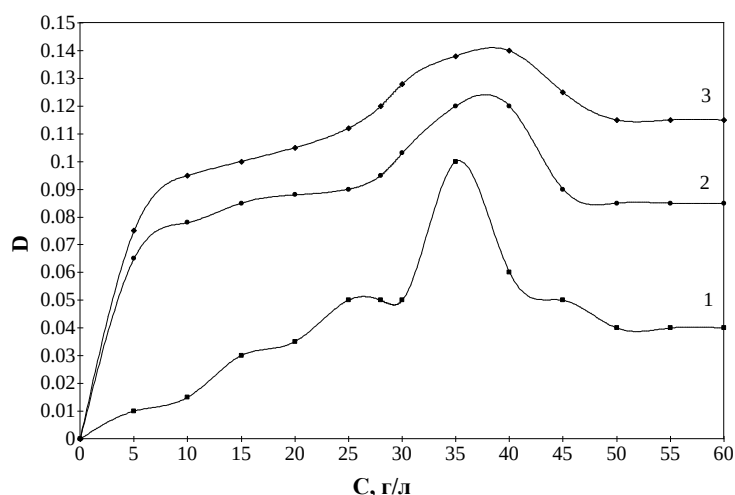


Рис. 2. Залежність оптичної густини (D) розчинів ПА ТМ, забарвлених магнетитом в присутності КПАР, від концентрації солі заліза (C, г/л: 1) без попереднього оброблення, синтез магнетиту «на холод»; 2) без попереднього оброблення, синтез магнетиту на «кипу»; 3) з обробленням, синтез магнетиту на «кипу»

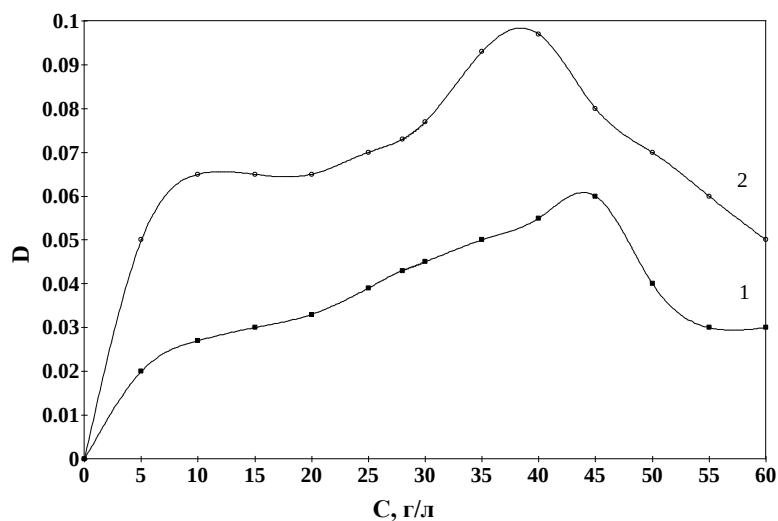


Рис. 3. Залежність оптичної густини (D) розчинів ТМ, оброблених магнетитом в присутності АПАР, від концентрації солі заліза (C, г/л) в ванні: 1) без попереднього оброблення, синтез магнетиту «на холод»; 2) з обробленням, синтез магнетиту на «кипу»

Співставлення експериментальних даних (рис. 2, рис. 3) показує, що найбільш ефективно синтез магнетиту відбувався на попередньо обробленому

поліамідному ТМ розчином електроліту – хлористого натрію (використовувався 10%-вий розчин NaCl)) при введенні катіонактивної ПАР – алкамону ОС-2 з концентрацією, що дорівнює ККМ (ККМ= 1 г/л) і солі заліза (II) з концентрацією, що дорівнює 40 г/л на «кіпу» ($t = 95 \div 98$ °C) з промиванням забарвленого поліамідного ТМ 10%-вим розчином NaCl.

Використання катіонактивної ПАР сприяло осадженню більшої кількості магнетиту на ТМ і відповідно більшій величині оптичної густини ($D = 0,14$), що складає 12,1 % від ваги забарвленого поліамідного ТМ магнетитом нанорозмірів. У той час як при застосуванні аніонактивної ПАР оптична густина розчинів волокнистих матеріалів, забарвлених магнетитом, при синтезі магнетиту в аналогічних умовах дорівнює $D \approx 0,1$. Експериментальні дані, представлені на рис. 2, в основному, описуються поліномом четвертого ступеню (4th Degree Polynomial Fit) і рівнянням з коефіцієнтом кореляції 0,998, отриманими з використанням програми CurveExpert 1.3: $D = a + bC + cC^2 + dC^3 \dots$, де D – оптична густина; C – концентрація сірчаноокислого заліза (г/л) в ванні; $a = 0,001$ $b = 0,018$ $c = -0,001$, $d = 4,028e-005$, $e = -4,1115e-007$. Експериментальні дані, представлені на рис. 3, в основному, описуються зворотною квадратичною функцією (Reciprocal Quadratic) і рівнянням з коефіцієнтом кореляції 0,995, отриманими з використанням програми CurveExpert 1.3: $D = 1/(a + bC + cC^2)$, де $a = -256,652$, $b = 9,785$, $c = -0,083$.

Найбільш ефективно синтез магнетиту здійснювався в присутності катіонактивної ПАР – алкамону ОС-2 при попередньому обробленні поліамідного ТМ розчином NaCl з концентрацією $40 \div 50$ г/л, величина оптичної густини розчинів забарвленого поліамідного ТМ, що відповідає даній концентрації NaCl, дорівнює $D = 0,14$ (рис. 4). Для синтезу магнетиту в присутності АПАР і поліамідного текстильного матеріалу концентрація NaCl для попереднього оброблення співпадає і дорівнює $40 \div 50$ г/л, але величина оптичної густини розчинів обробленого поліамідного ТМ, що відповідає концентрації NaCl, дещо нижча і дорівнює $D = 0,092$. Експериментальні дані, представлені на рис. 4 описуються функцією Exponential Association і рівнянням з коефіцієнтом

кореляції 0,997, отриманими з використанням програми CurveExpert 1.3: $D=a(1-\exp(-bC))$, де D – оптична густина; C – концентрація сірчанокислового заліза (г/л) в ванні; $a = 0,138$, $b = 0,102$.

На рис. 5 представлені залежності оптичної густини (D) розчинів поліамідних ТМ, оброблених магнетитом, синтезованого в присутності: 1) КПАР – алкамону ОС-2 і 2) АПАР – сульфонолу від концентрації хлористого кальцію (CaCl_2) (C , г/л) (рис. 5 (а)) і хлористого алюмінію (AlCl_3) (C , г/л) (рис. 5 (б)) у ванні для попереднього оброблення.

У порівнянні з попереднім обробленням розчинами хлористого кальцію і хлористого алюмінію найбільш ефективно синтез магнетиту здійснювався в присутності катіонактивної ПАР – алкамону ОС-2 і поліамідного ТМ, за умови попереднього оброблення поліамідного ТМ розчином CaCl_2 з концентрацією $4 \div 5$ г/л. Величина оптичної густини розчинів оброблених поліамідних ТМ при цьому становить $D = 0,095 \div 0,01$. Спільним є те, що криві на рис. 5 описуються раціональною функцією (Rational Function $y=(a+bx)/(1+cx+dx^2$, $R = 0,997$), отриманою з використанням програми CurveExpert 1.3.

Отримані експериментальні дані (рис. 4, 5) свідчать про різний вплив солей електролітів, що застосовувалися для попереднього оброблення, на кількість магнетиту, синтезованого в присутності ПАР і поліамідного ТМ, що може бути пов'язано з:

1) десорбція солі з волокна в об'єм може викликати зниження агрегативної стійкості частинок з коагуляцією в об'ємі дисперсії, що утворені більш великі частинки магнетиту повинні недостатньо міцно утримуватися на поверхні ТМ і видаляються при промиванні, що повинно працювати при великих концентраціях електроліту. Однак, при зростанні концентрації для трьох використаних нами електролітів (рис. 4, рис. 5) відсутнє зменшення кількості магнетиту на текстильному матеріалі (включаючи операцію промивання). У відповідності з правилом Шульце–Гарді коагуляційна здатність електроліту істотно залежить від заряду іонів. Однак, у нашому випадку найбільша кількість магнетиту осідає на ТМ в присутності хлористого натрію, що також дозволяє

припускати, що зменшення агрегативної стійкості в об'ємі дисперсії магнетиту з ростом концентрації електроліту у даному випадку не грає ролі;

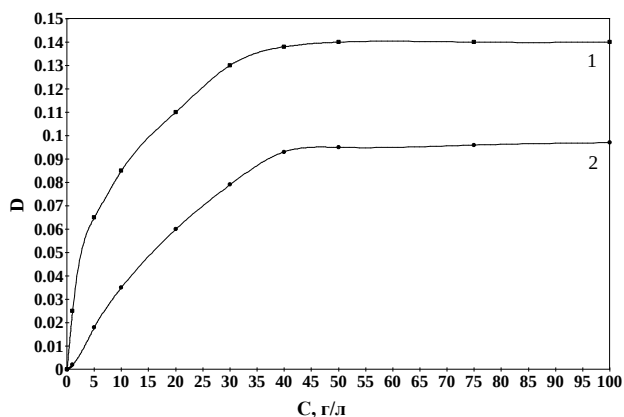


Рис. 4. Залежність оптичної густини (D) розчинів ПА ТМ, оброблених магнетитом, синтезованого з: 1) КПАР; 2) АПАР від концентрації хлористого натрію (C, г/л) при попередньому обробленні

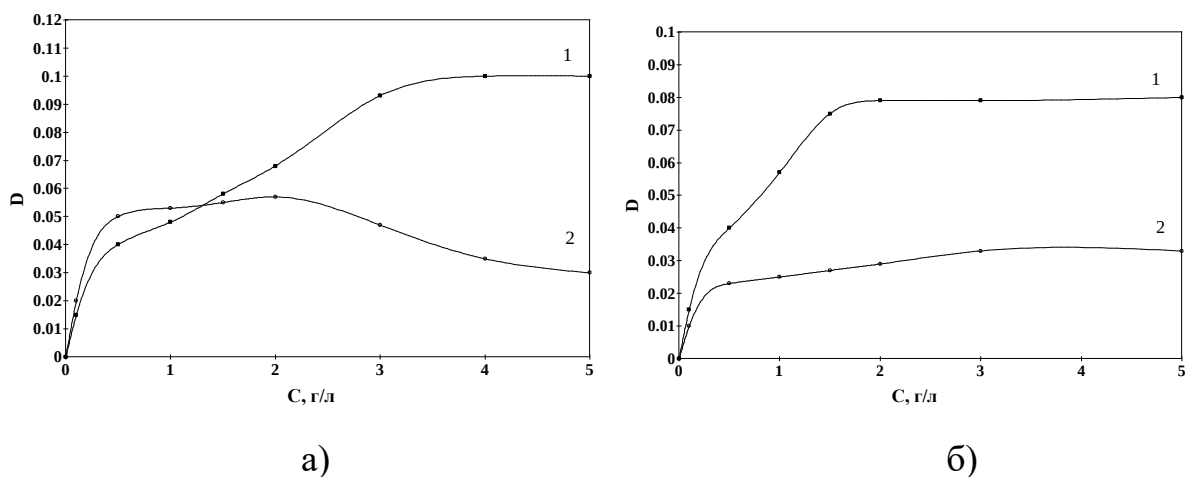


Рис. 5. Залежність оптичної густини (D) розчинів ПА ТМ, оброблених магнетитом, синтезованого в присутності: 1) КПАР; 2) АПАР від концентрації хлористого кальцію (CaCl_2) (а) та хлористого алюмінію (AlCl_3) (б) (C, г/л) у ванні для попереднього оброблення

2) зниження заряду, але це при різноіменних зарядах може зменшувати коагуляцію на поверхні ТМ, а при однойменних – прискорювати коагуляцію магнетиту за рахунок зменшення електростатичного заряду поверхні текстильного матеріалу;

3) можливе перезарядження поверхні частинок магнетиту за рахунок адсорбції позитивних іонів тривалентного алюмінію на негативно зарядженій поверхні поліамідного текстильного матеріалу.

Однозначно встановлено, що вплив електроліту при гетерокоагуляції частинок магнетиту з поверхнею поліамідного ТМ не збігається з правилом Шульце–Гарді і носить протилежний характер.

Ефективність впливу попереднього оброблення NaCl на кількість магнетиту на поверхні поліамідного ТМ з використанням механізму гетерокоагуляції можна пояснити наступним. Чим вище валентність електроліту, тим більше він буде знижувати ξ - потенціал, тому згідно класичної гетерокоагуляції при різнойменних зарядах колоїдних частинок магнетиту і поверхні ПА ТМ, на якій відбувається гетерокоагуляція, зниження заряду ξ - потенціалу попередньо обробленого $AlCl_3$ ТМ буде приводити до зменшення кількості сорбованого магнетиту на ПА ТМ за механізмом гетерокоагуляції у порівнянні з електролітом NaCl.

Таким чином, для попереднього оброблення поліамідного ТМ перед синтезом магнетиту доцільно використовувати водний розчин електроліту NaCl з концентрацією 40÷50 г/л при синтезі магнетиту на «кіпу» у присутності КПАР – алкамону ОС-2 з концентрацією, що дорівнює ККМ (ККМ = 1 г/л). Концентрація сірчанокислового заліза залишається постійною.

У роботі визначено технологічні параметри процесу попереднього оброблення, що сприяють досягненню максимальної кількості наночастинок магнетиту, осаджених на поліамідному текстильному матеріалі (таблиця 1).

У роботі визначено умови синтезу наночастинок магнетиту в присутності КПАР і поліамідного ТМ, попередньо обробленого NaCl.

Отримана крива потенціометричного титрування розчину солей заліза розчином гідроксиду натрію (рис. 6).

Таблиця 1

Умови оброблення ПА текстильного матеріалу

Попереднє оброблення поліамідного ТМ:	
Концентрація NaCl, г/л	40÷50
Тривалість попереднього оброблення (τ), хв	30÷40
Температура попереднього оброблення (t), $^{\circ}\text{C}$	95÷98
Модуль ванни	1:30

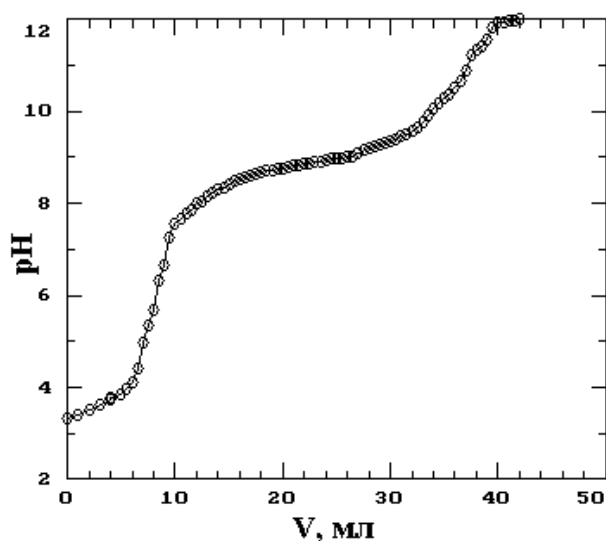


Рис. 6. Крива потенціометричного титрування розчину солі заліза розчином гідроксиду натрію

Ступінчасте плато на кривій титрування відповідає процесу зникнення суміші солей двовалентного і тривалентного заліза у розчині і переходу їх до погано розчинних у воді сполук – $\text{FeCl}(\text{OH})_2$, $\text{FeCl}_2(\text{OH})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{FeCl}(\text{OH})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ і магнетиту. Крива потенціометричного титрування показує, що процес взаємодії солей заліза з розчином гідроксиду амонію з утворенням магнетиту, зрештою, завершується в області pH 11÷12.

Досліджено залежність оптичної густини розчинів ПА ТМ, оброблених магнетитом, від тривалості синтезу магнетиту. Синтез магнетиту проводився протягом 10 годин на «кипу», потім до завершення першої доби синтезу

оброблювальний розчин з ТМ при кімнатній температурі залишався на 5 діб для досягнення рівноваги хімічної реакції утворення магнетиту в системі МР – білковий ТМ згідно даних [294]. Зміна типу функціональної залежності кількості магнетиту від тривалості синтезу можна розглядати як свідчення протікання різних за механізмом процесів у досліджуваному часовому інтервалі: 1) рівновага хімічної реакції утворення магнетиту в системі МР – поліамідний ТМ настає лише на 5 добу; 2) здійснення повноти протікання гетерокоагуляції наночастинок у результаті втрати дисперсією магнетиту сорбційної стійкості. Тому синтез магнетиту доцільно проводити у присутності КПАР і ПА текстильного матеріалу протягом 2÷3 годин на «кипу», тому що насичення відбувається на першому «добовому» етапі процесу синтезу магнетиту (таблиця 2).

Таблиця 2

Умови створення текстильних матеріалів з магнітними властивостями

Концентрація $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, г/л	40–60
Концентрація катіонактивної ПАР, г/л	1
Тривалість синтезу магнетиту (τ), хв.	180÷360
Температура ($t, ^\circ\text{C}$)	95÷98
Модуль ванни	1:30
рН середовища	10÷11

6.2.1.4 Рентгено-фазовий аналіз текстильних матеріалів, що містять частинки магнетиту

Методом РФА досліджено зразок магнетиту, синтезованого за відсутності ТМ за аналогічною технологією. Дифрактограми записані в цифровому вигляді в файл у форматі 2θ (град) – I (інтенсивність, с^{-1}) і зображені на рис. 7. Деталі проведення розрахунків і параметри рентгенооптичної схеми наведені в [307]. Фазовий склад і віднесення дифракційних піків наведені в таблиці 2, згідно якої зразок представлений магнетитом. Проте міжплоскісні відстані в зразку близькі для маггеміту. Разом з тим на дифрактограмі досліджених зразків відсутні піки в

області кутів 10–35 град, які зазвичай спостерігаються для фази маггеміту. Дифракційні піки вказують на те, що в результаті синтезу отримали наночастинки магнетиту. Відносний розмір синтезованих наночастинок розраховано за допомогою формули Дебая-Шеррера і становить $12\text{nm} \pm 0,1\text{ nm}$

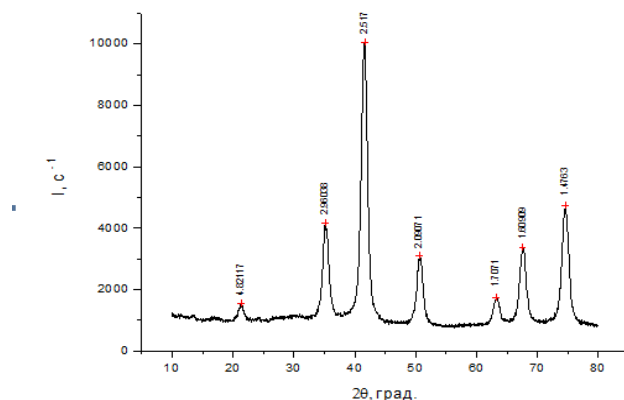


Рис. 7. Дифрактограма зразка магнетиту з КПАР

Отже, розроблено метод одержання текстильних матеріалів з магнітними властивостями на основі синтетичних волокон з використанням гетерокоагуляційного механізму обробки магнетитом колоїдного ступеню дисперсності (нанорозмірів) (таблиця 3) [307].

Таблиця 2

Фазовий склад і віднесення дифракційних піків

Вид зразка	№ піку	2θ,град.	D _{hkl} , Å	Fe ₃ O ₄ JCPDS #19-29
Зразок магнетиту, синтезованого з КПАР	1	21,4	4,82117	*
	2	35,2	2,96038	*
	3	41,65	2,51784	*
	4	50,7	2,09071	*
	5	63,25	1,7071	*
	6	67,6	1,60909	*
	7	74,65	1,4763	*

Таким чином, експериментально встановлена можливість створення текстильних матеріалів з магнітними властивостями на основі синтетичних волокон шляхом синтезу магнетиту в оброблювальній ванні і осадження

частинок колоїдного ступеню дисперсності на поверхню поліамідних ТМ з використанням механізму гетерокоагуляції.

Теоретично обґрунтовано введення ПАР при синтезі наномагнетиту у присутності текстильного матеріалу; експериментально показана необхідність оброблення текстильного матеріалу розчином електроліту перед проведенням процесів синтезу магнетиту і його гетерокоагуляції на текстильний матеріал. Досліджено вплив типу електроліту на ефективність попереднього оброблення розчином електроліту; розроблено метод отримання текстильних матеріалів з магнітними властивостями шляхом обробки з наносистем, що включає паралельний синтез нанодисперсій магнетиту в присутності ПАР та поліамідного текстильного матеріалу і гетерокоагуляції наночастинок на поверхні синтетичних текстильних матеріалів; визначено технологічні параметри отримання текстильних матеріалів з магнітними властивостями на основі синтетичних волокон, які забезпечують максимальну кількість нанодисперсного магнетиту, осадженого на текстильному матеріалі.

6.2.2.1 Дослідження магнітних характеристик синтетичного магнетиту

Розроблений матеріал має ряд спеціальних властивостей, пов'язаних з технологічністю і функціональним призначенням, наприклад, з виготовленням бар'єрної одягу для захисту людини від електромагнітних полів, отриманням ТМ медичного призначення, що, безсумнівно, підкреслює актуальність застосування створених магнітних ТМ. Однак, не досліджено питання визначення магнітних характеристик для композиції наномагнетит-текстильний матеріал.

Для дослідження використано зразок поліамідного ТМ, на поверхні якого було осаджено наночастинки синтетичного магнетиту за механізмом гетерокоагуляції із застосуванням нанотехнологій. Також визначено магнітні характеристики порошку наномагнетиту, синтезованого без ТМ за тією ж самою технологією.

Дослідження магнітних характеристик зразків виконані за допомогою магнітометра з датчиками Хола, який призначений для вимірювання параметрів петлі гістерезису порошкових матеріалів. Вимірювання параметрів кривих

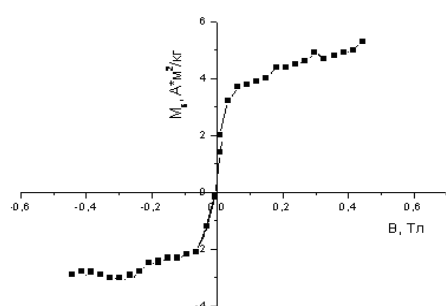
намагнічення та петель гістерезису відбуваються у розімкненому магнітному ланцюгу. Зразок, що досліджують, у формі циліндра вводять у міжполюсний простір електромагніту. У безпосередній близькості від зразка розташована диференційна пара перетворювачів Хола, магнітні вісі яких зорієнтовані паралельно вектору зовнішнього магнітного поля електромагніту. При такій орієнтації вимірювальних перетворювачів, вони не реагують на зовнішнє поле, а виникнення вимірювального сигналу пов'язано лише з нормальною до зовнішнього поля компонентою поля розсіювання зразка, яка прямо пропорційна величині його магнітного моменту. Вимірювання величини зовнішнього поля відбувається за допомогою окремого перетворювача Хола. Сигнали перетворювачів поля зразка та зовнішнього магнітного поля подаються на входи масштабуючих підсилювачів, які передають інформацію до АЦП та ПК. При цьому, оскільки перетворювачі Хола є значущими вимірювачами величини поля, схема забезпечує реєстрацію залежності величини магнітного моменту зразка від зовнішнього магнітного поля у всіх чотирьох квадрантах петлі гістерезису.

Для визначення абсолютної величини магнітного моменту (намагніченості), які досліджуються, виконують калібрування за еталонним зразком з відомою намагніченістю насичення, за умови, що його форма (розміри та маса) дорівнюють розмірам зразка, що досліджується. Зазвичай, як еталонний зразок використовують чистий металічний нікель, намагніченість насичення якого визначена з високою точністю ($54,4 \cdot A \cdot m^2/kg$ при кімнатній температурі).

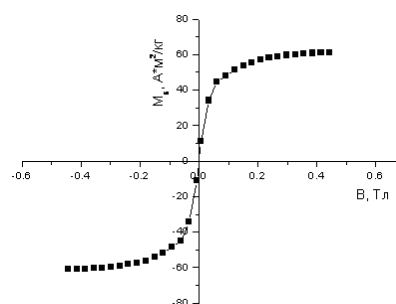
Таким чином, необхідним було розробити метод вимірювання магнітних характеристик магнітного ТМ, визначити величини намагніченості насичення та вмісту наночастинок магнетиту у текстильному матеріалі.

Виготовлення зразків ТМ з наночастинами магнетиту, які придатні для вимірів магнітних характеристик на вищеписаному магнітометрі, являє собою складну задачу. За допомогою пресування та фіксації форми нами було виготовлено циліндричний зразок ТМ з магнетитом, придатний для вимірів на магнітометрі. Маса зразка магнітного ТМ дорівнювала близько 80 мг. Для цього

зразка на магнітометрі визначена крива намагніченості яка представлена на рис. 8. Як можна бачити з цього рисунку намагніченість насичення для дослідженого зразка дорівнює $4,8 \cdot \text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$. Вигляд кривої, що представлена на рис.8, значно відрізняється від класичних кривих намагнічування. Це може бути обумовлено фазовим складом частинок дослідженого зразка, значенням його намагніченості насичення або особливостями підготовки зразка ТМ для досліджень. Також була досліджена крива намагнічування порошкоподібного синтетичного зразка, який отримано без ТМ (рис. 8).



а)



б)

Рис. 8. Крива намагніченості: а) зразку поліамідного ТМ, на поверхні якого осаджено наномagnetит за механізмом гетерокоагуляції; б) порошкоподібного зразка синтетичного магнетиту

Відповідно до даних, наведених на рис. 8, намагніченість насичення отриманого нами синтетичного порошку дорівнює $60 \cdot \text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$. Слід відзначити, що намагніченість добре закристалізованих макроскопічних зразків магнетиту дорівнює $92 \cdot \text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, що суттєво відрізняється від значення намагніченості досліджених синтетичних зразків. Різниця у значеннях намагніченості насичення синтетичних порошків та макроскопічного магнетиту може бути обумовлена багатьма факторами.

Найбільш ймовірними серед яких є наявність інших, крім магнетиту, мінеральних фаз в синтетичних порошках, наприклад, маггеміту, гематиту та гетиту, малий розмір частинок, а також низький ступень кристалічної решітки синтетичних зразків. Хоча намагніченість досліджених порошкоподібних

синтетичних зразків є меншою, ніж намагніченість добре закристалізованих макроскопічних зразків магнетиту, вона є досить великою, тому синтезовані порошки ми умовно будемо називати магнетитом.

Виходячи з порівняння магнітних характеристик ТМ з магнітними характеристиками порошкоподібних зразків, припускаючи що магнітні характеристики мінеральних частинок у ТМ та в порошках є однаковими (аналогічний метод синтезу), можна оцінити вклад магнетиту у вагу досліджених текстильних матеріалів. Ці оцінки показують, що вклад магнетиту в вагу текстильного матеріалу складає приблизно 8 %.

Кількісне визначення магнітних характеристик ТМ, на які осаджено магнітні наночастинки, є складною та нетривіальною задачею. Наведена вище методика, незважаючи на наявність багатьох припущень та методичних труднощів, дозволяє тільки оцінювати магнітні характеристики ТМ, на які осаджено магнітні наночастинки. Більш досконалі методики дозволять отримувати детальну кількісну характеристику магнітних ТМ, а також кількісно описувати залежність цих характеристик від особливостей технологій омагнічування ТМ різного типу.

6.2.2.2 Встановлення впливу умов на магнітні властивості поліамідних текстильних матеріалів, оброблених наноманетитом

Викликає інтерес до визначення умов, які впливають на магнітні властивості ТМ. Тому доцільним було дослідити магнітні властивості ТМ, які відрізняються умовами оброблення до та після процесу осадження наночастинок магнетиту на текстильному матеріалі.

На рис. 9 представлено залежність величини намагніченості насичення (M_{s3} , $A \cdot m^2/kg$) від концентрації (C , г/л) сірчанокислового заліза у фарбувальній ванні при гетерокоагуляції наночастинок магнетиту на попередньо обробленому поліамідному ТМ розчином хлористого натрію (трикотажне полотно) з подальшим обробленням у вигляді промивання забарвленого ТМ розчином хлористого натрію і дистильованою водою і окремо тільки розчином хлористого натрію.

Криві, що зображені на рис. 9 (а, б) побудовані за розрахованими значеннями намагніченості насичення з використанням програми CurveExpert 1.3., описуються за допомогою емпіричних рівнянь: Rational Function: $y = \frac{a+bx}{1+ex+dx^2}$, $a = 0,0095098437$; $b = 0,23052128$; $c = 0,1029603$; $d = 0,00019969007$ (рис. 4.11) і Exponential Association (рис. 4.12): $y = a (1 - e^{-bx})$, $a = 2.2194333$; $b = 0.058811049$ з високим значенням коефіцієнту кореляції ($R = 0,993$; $R = 0,985$).

З експериментальних даних, що представлені на рис. 9 встановлено, що максимальне значення величини намагніченості насичення поліамідного ТМ досягається при концентрації сірчаноокислого заліза у фарбувальній ванні, що дорівнює 60 – 80 г/л з промиванням дистильованою водою і 40 – 60 г/л з промиванням тільки розчином хлористого натрію.

Необхідно зазначити, що отримані значення характеристики магнітних властивостей і кількості магнетиту нанорозмірів на ТМ (що характеризується величиною оптичної густини) досягаються за неоднакових концентрацій сірчаноокислого заліза у фарбувальній ванні. Таку обставину можна пояснити тим, що магнітні властивості попередньо обробленого ПА текстильного матеріалу визначаються не тільки кількістю синтезованого наноманетиту у фарбувальній ванні у присутності КПАР і гетерокоагуляцією наночастинок магнетиту на поліамідному ТМ (концентрацією наночастинок магнетиту на волокні), а і розподілом наночастинок по поверхні ТМ.

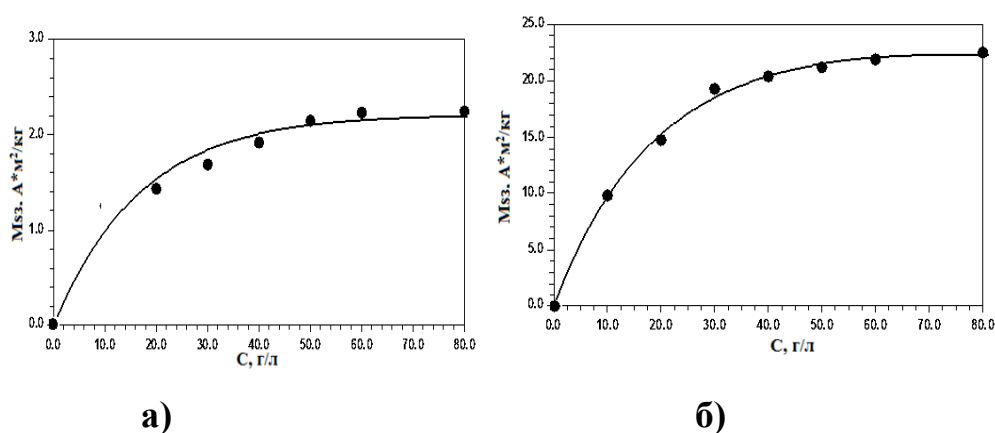


Рис. 9. Залежність величини намагніченості насичення (Ms_3 , $A \cdot m^2/kg$) від концентрації (C , г/л) сірчаноокислого заліза в оброблювальній ванні при гетерокоагуляції магнетиту на поліамідному ТМ з промиванням (а) і без промивання (б)

Також можна стверджувати, що реалізації механізму гетерокоагуляції сприяють відмінності електроповерхневих сил взаємодіючих поверхонь: позитивно заряджена поверхня наночастинок магнетиту (за умови стабілізації їх КПАР) і попередньо оброблена поверхня ПА ТМ розчином NaCl. Встановлено, що попереднє оброблення ПА ТМ і його промивання суттєво впливає на кількість і розподілення наноманетиту (магнітного коагулята), що осаджується на поверхні текстильного матеріалу за механізмом гетерокоагуляції після синтезу магнетиту у присутності КПАР. Таким чином, найвищі результати за величинами намагніченості насичення досягнуті після попереднього оброблення ПА ТМ, що сприяють посиленню заряду поверхні, її нейтралізації або призводять до зміни знаку заряду поверхні ТМ, і його промивання тільки розчином хлористого натрію.

Досліджено магнітні характеристики ТМ, отриманого у результаті реалізації розробленої нанотехнології створення магнітного матеріалу з використанням механізму гетерокоагуляції, які свідчать що магнітні текстильні матеріали технологічно прийнятні для виготовлення дослідного зразка захисного костюму та гнучкого текстильного екрану [308].

Загальний висновок. Експериментально підтверджена можливість створення текстильних матеріалів з магнітними властивостями на основі синтетичних волокон шляхом синтезу магнетиту в оброблювальній ванні і осадження частинок з використанням механізму гетерокоагуляції; експериментально показана необхідність оброблення текстильного матеріалу розчином електроліту перед проведенням процесів синтезу магнетиту і його гетерокоагуляції на текстильному матеріалі. Досліджено вплив типу електроліту на ефективність попереднього оброблення розчином електроліту і встановлено, що вплив електроліту при гетерокоагуляції наночастинок магнетиту з поверхнею текстильного матеріалу не збігається з правилом Шульце–Гарді і носить протилежний характер; розроблено метод отримання текстильних матеріалів з магнітними властивостями шляхом оброблення із наносистем, що включає паралельний синтез нанодисперсій магнетиту в присутності поверхнево-

активної речовини та поліамідного текстильного матеріалу і гетерокоагуляції наночастинок на поверхні синтетичних текстильних матеріалів; визначено технологічні параметри отримання текстильних матеріалів з магнітними властивостями на основі синтетичних текстильних матеріалів, які забезпечують максимальну кількість нанодисперсного магнетиту, осадженого на текстильному матеріалі; у результаті розробленого способу створення магнітного текстилю за механізмом гетерокоагуляції отримано текстильний матеріал, намагніченість насичення якого складає $2 \div 3 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$.