

УДК 677.862.52: 677.016.67

У статті наведені результати досліджень методом ІЧ-спектроскопії структурної взаємодії фторорганічних опоряджувальних препаратів з целюлозою, а також наведені розшифровки ІЧ-спектрів досліджуваних текстильних матеріалів

Ключові слова: ІЧ-спектроскопія, фторорганічні препарати, кислотозахисна обробка

В статье приведены результаты исследований методом ИК-спектроскопии структурного взаимодействия фторорганических отделочных препаратов с целлюлозой, а также представлены расшифровки ИК-спектров исследуемых текстильных материалов

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, фторорганические препараты, кислотозащитная отделка

The results of studies by IR spectroscopy of the structural interactions of fluororganic finishing preparations with cellulose are presented in the article, and also decryptions of IR spectra of the studied textile materials are presented.

Key words: IR spectroscopy, fluororganic preparations, acid-resistant finishing

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ МЕХАНИЗМА ПРИДАНИЯ КИСЛОТОЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ФТОРОРГАНИЧЕСКИМИ ПРЕПАРАТАМИ

Д. Г. Сарбекова

Доктор технических наук, доцент, профессор
Кафедра химической технологии и дизайна
волоконных материалов
Херсонский национальный технический университет
Бериславское шоссе, 24, г. Херсон, 73008
Контактный тел.: 050-589-32-42
E-mail: dina15box@mail.ru

Г. А. Скрипко

Кандидат технических наук, ведущий эксперт отдела
Отдел специальных видов исследования НИЭКЦ при
УМВД Украины в Николаевской области
Научно-исследовательский экспертно-криминалистический центр при УМВД Украины в
Николаевской области
ул. Акима 2а, г. Николаев, 54003
Контактный тел.: 050-391-61-94
E-mail: mikroskop56@mail.ru

Введение

Расширение возможностей современной ИК-спектроскопии связано с появлением ИК-комплекса AVATAR 360 – CONTINUUM, в комплект которого входят микроскоп, ИК-Фурье спектрометр, компьютер с программой математического преобразования интерферограмм, полученных на Фурье-спектрометре. Комплекс дает возможность проводить исследования с большой точностью и скоростью сканирования. Использование поляризованного ИК-излучения расширяет возможности ИК-спектроскопии. Применение приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), имеющейся в комплекте, позволяет проводить съемку ИК-спектров с поверхности волокон и исключить этап подготовки препаратов.

Анализ предыдущих исследований

Исследование ИК-спектров фторорганических препаратов, используемых для кислотозащитной отделки, позволило установить наличие в молекулярной формуле фторсодержащих препаратов характеристических групп, определяющих их химическую активность, что позволяет предположить о различном характере и степени взаимодействия с целлюлозным волокном при отделке текстильного материала [1].

Цель исследования

Целью исследования являлось изучение характера взаимодействия отделочных препаратов с макромолекулой целлюлозы с применением современного

аппаратного метода – инфракрасной спектроскопии, что позволит определить условия придания кислото-защитных свойств целлюлозосодержащим текстильным материалам некоторыми гидрофобизирующими препаратами.

Объекты и методы исследований

Исследование проводилось на ИК-спектрометрическом комплексе AVATAR 360 – CONTINUUM.

Предмет исследования – хлопчатобумажная ткань арт. 5014 (производства АОЗТ «Черкасский шелковый комбинат»), аппретированная фторсодержащими отделочными препаратами: Олеофобол SL, Олеофобол С (фирма «Ciba», Швейцария) и Диполит 450 и 481 (фирма «Rotta», Германия).

Технологический режим обработки текстильного материала был следующим: пропитка на двухвальной плюсовке со степенью отжима 80%; сушка при температуре 90 – 120°C (в зависимости от применяемого препарата); термообработка при температуре 150°C продолжительностью 5 мин.

Результаты исследований и их обсуждение

Съемку ИК-спектров аппретированных образцов ткани проводили в режиме «нарушенного полного внутреннего отражения», позволяющего снимать спектры с верхних слоев волокна, непосредственно с фрагмента материала, то есть без подготовки пробы.

Полученные ИК-спектры с образцов исходной и аппретированной ткани представлены на рис. 1 – 4.

В процессе анализа кривых спектрограмм была проведена интерпретация полос поглощения и измерения их интенсивность. Результаты исследования представлены в табл. 1.

Интенсивность полос поглощения характеристических групп области ИК-спектра 3330 – 785 см⁻¹ целлюлозы до и после отделки фторорганическими препаратами

Вариант отделки, концентрация препарата, г/л	Волновое число полосы спектра, см ⁻¹									
	3330	2920	2850	1740	1650	1600	1540	1450	1430	1200
	Внутриплоскостные валентные колебания							Внутриплоскостные деформационные колебания		
	ОН	СН	СН ₂	С=О	Н ₂ O	NH ₂ , NH, N	СН ₂	СН ₂	ОН	
Интенсивность пропускания, %										
Без аппрета	20,4	13,0	10,8		2,0				4,0	1,8
Олеофобол SL, 50	3,0	1,2	0,8		0,8				2,4	1,0
Олеофобол SL, 100	2,0	0,8	0,5		0,6				2,0	2,8
Диполит 450, 30	7,0	2,8	2,5		1,2				3,4	1,2
Диполит 481, 20	5,4	4,8	3,6		1,8				4,2	1,6
Олеофобол С, 50	6,2	4,0	2,8	4,0		2,6	5,6	4,4	3,6	8,2
Олеофобол С, 100	6,6	5,4	4,4	7,2		5,4	9,0	5,0	4,2	9,0*

Примечание: *спектр поглощения при 1200 см⁻¹ смещен влево до 1225 см⁻¹.

Анализ данных табл. 1 свидетельствует о том, что в кривых спектров целлюлозы всех образцов аппретированной ткани отсутствуют полосы поглощения 3475 см⁻¹, характерные для ν(ОН) группы фторорганических препаратов, что может указывать на переход ОН групп из свободного состояния в связанное. Отсутствие в кривых спектрограмм целлюлозы полос поглощения, характерных деформационным колебаниям, в ИК-спектрах препаратов и сравнительно низкая интенсивность полос поглощения, характерных валентным колебаниям, позволяет утверждать, что изучаемые спектры не являются результатом прямого наложения спектральных кривых препарата и целлюлозы, а являются результатом их взаимодействия.

Анализ ИК-спектров исходного образца и аппретированных тканей способом наложения позволил обнаружить ряд особенностей, характеризующих взаимодействие препарата с целлюлозой. В спектрах, снятых с аппретированной препаратами Олеофобол SL, Диполит 450, Диполит 481 ткани, наблюдается значительное снижение интенсивности полос поглощения при 3330 см⁻¹, характерной для валентных колебаний гидроксильных групп, включённых в межмолекулярную водородную связь. Одновременно наблюдается снижение интенсивности полос поглощения при 2920 см⁻¹ и 2850 см⁻¹, характерных для групп ν(СН) и ν(СН₂), так же участвующих в образовании водородной связи через ОН группу. Согласно работам Деханта И. [2] отмеченное, вероятно, связано с перераспределением водородных связей в результате вовлечения части их во взаимодействие с реакционноспособными группами препарата. Необходимо отметить, что наиболее значительное снижение интенсивности в области волновых чисел 3330 см⁻¹, 2920 см⁻¹ и 2850 см⁻¹ наблюдается в спектрах ткани, аппретированной препаратом Олеофобол SL, которое увеличивается с повышением концентрации препарата.

Дехантом И. [2] была отмечена симметричность валентных колебаний ν(СН₂) групп при 2920 см⁻¹ и 2850 см⁻¹ с деформационными при 1430 см⁻¹. Согласованное изменение интенсивности полос поглощения в области валентных и деформационных колебаний указывает на увеличение связанных СН₂ групп и образование новых водородных связей. При сравнении интенсивностей указанных полос спектров установлено, что наибольшее влияние на целлюлозу волокон оказывает препарат марки Олеофобол SL.

Другой причиной резкого снижения интенсивности полос поглощения при 3330 см⁻¹, отнесенных к валентным колебаниям ОН группы межмолекулярных водородных связей, вероятно, является уменьшение процента «связанной» воды. Необходимо отметить, что на снижение воды в структуре целлюлозы также указывает уменьшение интенсивности полосы поглощения при 1650 см⁻¹ [2, 5].

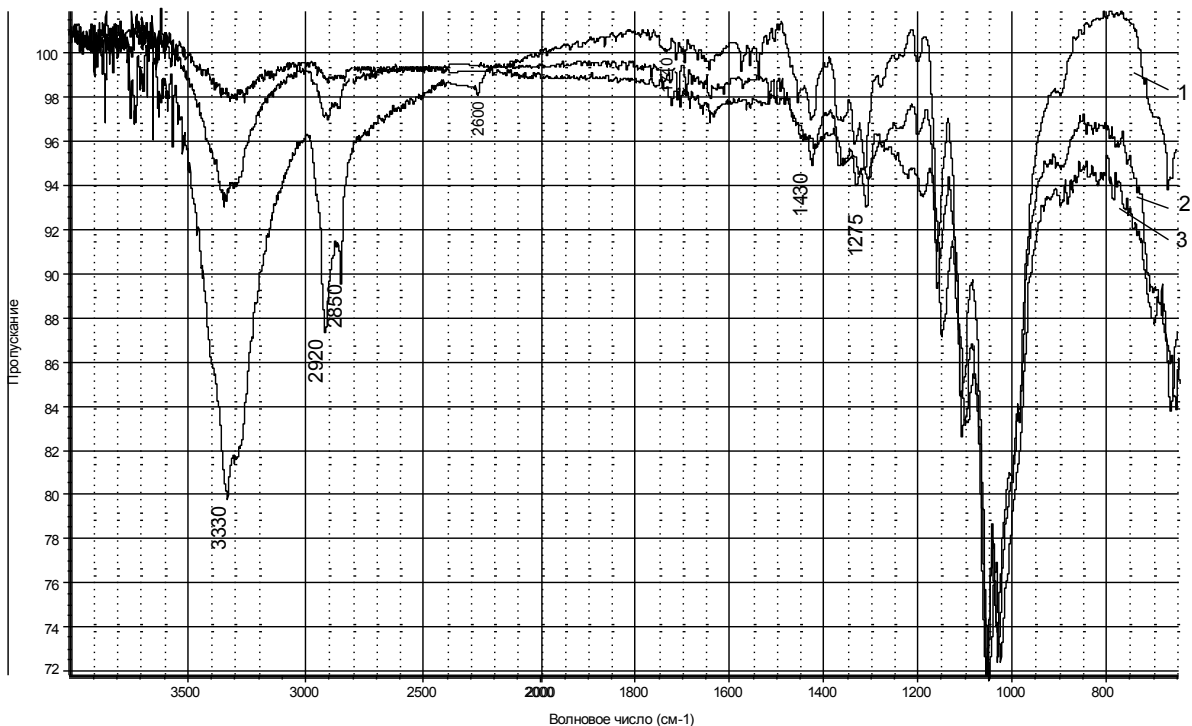


Рис. 1. ИК-спектры образцов хлопчатобумажной ткани арт. 5014: 1 – неаппретированная ткань; 2 – ткань, аппретированная Диполитом 450, конц. 30 г/л; 3 – ткань, аппретированная Олеофоболом SL, конц. 100 г/л.

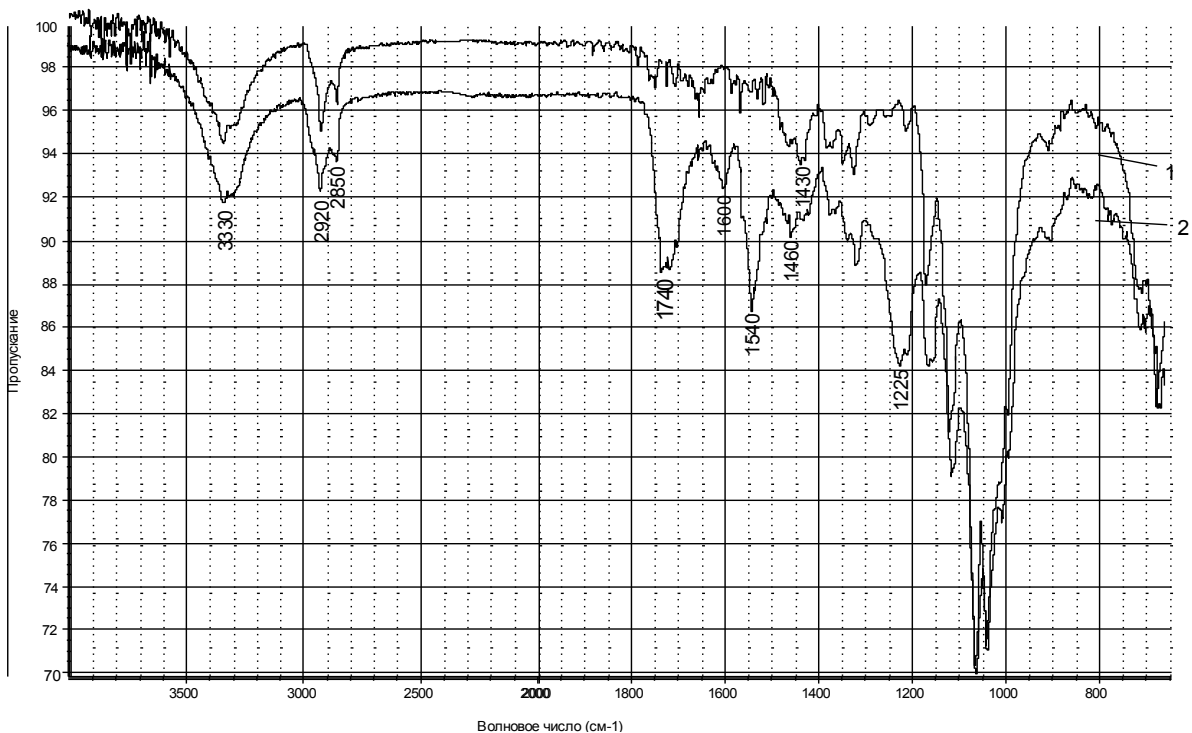


Рис. 2. ИК-спектры образцов хлопчатобумажной ткани арт. 5014: 1 – ткань, аппретированная Диполитом 481, конц. 20 г/л; 2 – ткань, аппретированная Олеофоболом С, конц. 100 г/л.

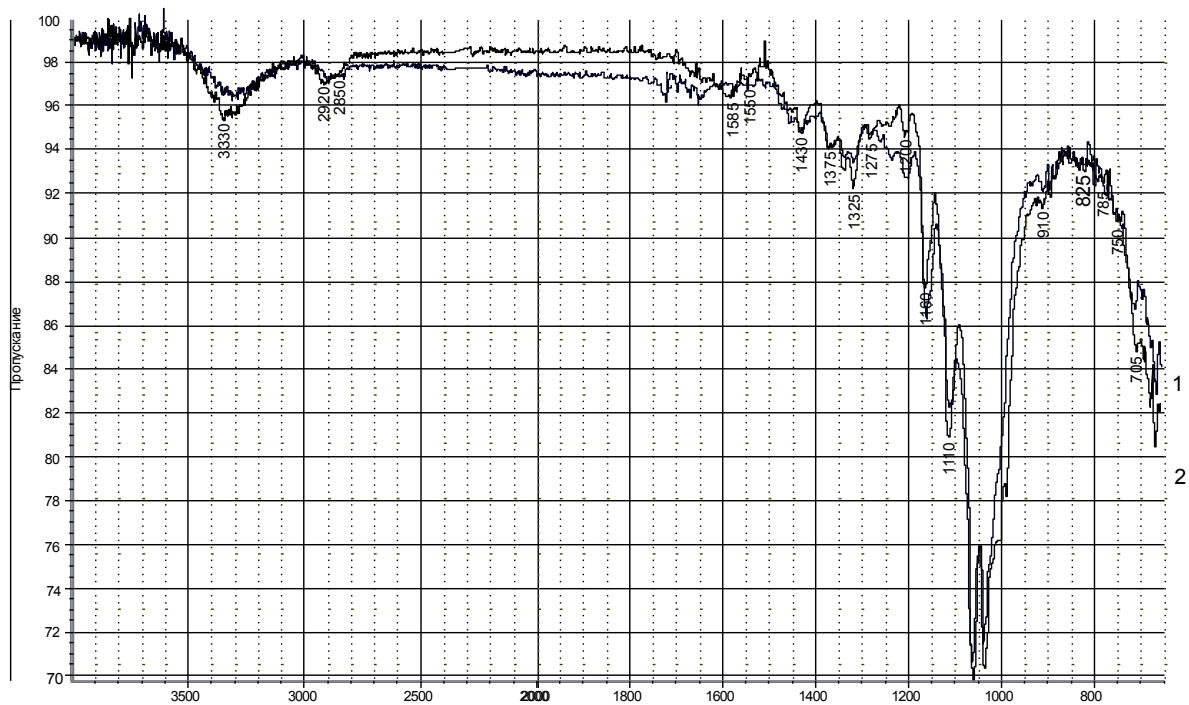


Рис. 3. ИК-спектры образцов хлопчатобумажной ткани арт. 5014: 1 – ткань, аппретированная Олеофоболом SL, конц. 100 г/л; 2 – ткань, аппретированная Олеофоболом SL, конц. 50 г/л.

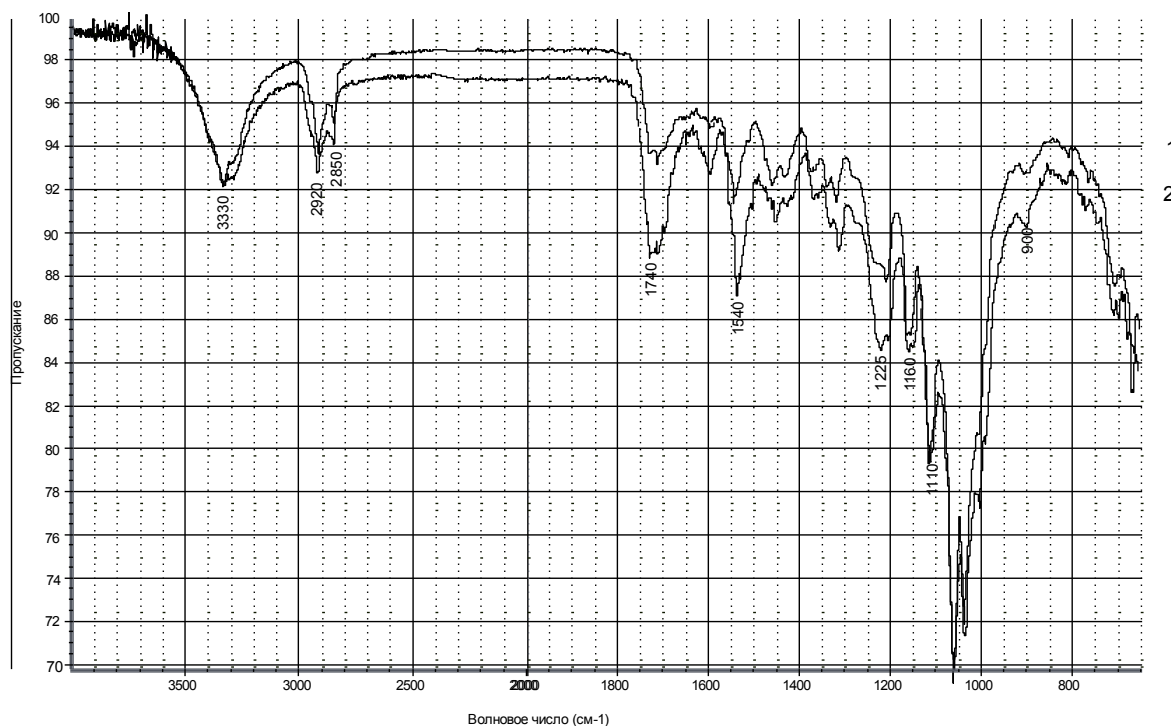


Рис. 4. ИК-спектры образцов хлопчатобумажной ткани арт. 5014: 1 – ткань, аппретированная Олеофоболом С, конц. 50 г/л; 2 – ткань, аппретированная Олеофоболом С, конц. 100 г/л.

При сравнительном анализе спектров, полученных с образца ткани, аппретированной препаратом марки Олеофобол С, также отмечено уменьшение интенсивности в области волновых чисел 3330 см^{-1} , 2920 см^{-1} и 2850 см^{-1} , но в меньшей степени.

Наличие в ИК-спектре препарата Олеофобол С [1] ряда дополнительных полос поглощения (при 3310 см^{-1} , 1700 см^{-1} , 1600 см^{-1} , 1540 см^{-1} , 1475 см^{-1} , 1450 см^{-1} , 1240 см^{-1} , 1075 см^{-1}) отразилось на образовании в спектре аппретированной ткани (рис. 2, табл. 1) полос поглощения при 1720 см^{-1} , 1600 см^{-1} , 1540 см^{-1} , 1450 см^{-1} , 1225 см^{-1} .

Значительное уменьшение интенсивности полос поглощения при 1600 см^{-1} , 1540 см^{-1} , 1450 см^{-1} в спектрах аппретированной ткани указывает на участие соответствующих характеристических групп препарата в образовании химической связи с макромолекулой целлюлозы.

Наличие полосы поглощения при 1740 см^{-1} можно отнести к колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ групп [3, 4], присутствие которой свидетельствует о процессе окисления целлюлозы, а смещение полосы поглощения в сторону коротких волн – 1720 см^{-1} свидетельствует об образовании химической связи [2]. На процесс окисления также указывает смещение полосы поглощения 1200 см^{-1} , интерпретируемой как деформационные колебания $\nu(\text{CH}_2$ и $\text{OH})$ групп, находящихся при шестом атоме углерода в элементарном звене молекулы целлюлозы, в сторону больших волновых чисел – 1225 см^{-1} [2]. Ермоленко И.Н. [5] указывает на возможность другого варианта – окисление гидроксильных групп в положении 2 или 3 или их одновременное окисление до альдегидных групп с разрывом пиранозного кольца и дальнейшим окислением альдегидных групп до карбоксильных, на что может указывать присутствие в спектре полос поглощения при 1540 см^{-1} , 1225 см^{-1} . Кроме того, отмечено, что с увеличением концентрации препарата процесс окисления целлюлозы увеличивается (рис. 4, табл. 1).

Изучение ИК-спектра ткани, обработанной препаратом Олеофобол С, позволяет сделать предположение, что отделочный препарат и макромолекулы целлюлозы химически связаны между собой.

Таким образом, анализ ИК-спектров, полученных с образцов ткани, аппретированной фторорганическими препаратами (Олеофобол SL, Диполит 450, Диполит 481), позволил установить, что их характер воздействия на структуру волокон хлопка идентичен. На это указывают ряд выявленных одинаковых характерных особенностей, а именно:

– снижение интенсивности полосы поглощения при 3330 см^{-1} , указывающее на образование новых межмолекулярных водородных связей и снижение содержания в структуре целлюлозы связанной воды;

– снижение интенсивности полосы поглощения при 1650 см^{-1} , указывающее на снижение содержания сконденсированной в капиллярах воды;

– снижение интенсивности полос поглощения при 2920 см^{-1} , 2850 см^{-1} , 1430 см^{-1} , характерных для групп $\nu(\text{CH})$ и $\nu(\text{CH}_2)$, указывающее на образование водородной связи через OH группу макромолекулы целлюлозы с функциональными группами отделочного препарата.

В связи с вышеуказанным можно предположить, что исследуемые фторорганические препараты Олеофобол SL, Диполит 450, Диполит 481 взаимодействуют с целлюлозой волокон хлопка как за счет сил механической адгезии, так и физической сорбции – за счет ван-дер-ваальсовых и водородных сил. В результате взаимодействия волокна теряют воду, что раскрывает одну из причин гидрофобизации волокон хлопка и увеличение их кислотостойкости к растворам серной кислоты.

Щадящее деструктивное воздействие препарата марки Диполит 450 на структуру волокон, вероятно, объясняется большей интенсивностью полос поглощения при 3330 см^{-1} (7,0%) и при 1650 см^{-1} (1,2%), указывающих на сохранение влаги в волокнах.

Более агрессивное воздействие препарата марки Олеофобол С на структуру волокон можно объяснить образованием химической связи препарата с целлюлозой посредством имеющихся в его составе функциональных групп.

Выводы

1. Придание кислотозащитных свойств целлюлозосодержащим тканям к растворам серной кислоты заключается не только в образовании экранирующей их внешнюю поверхность устойчивой к агрессивным средам эластичной пленки, но и за счет гидрофобизации внутренней структуры волокон.

2. Гидрофобизация волокон при отделке фторорганическими препаратами достигается за счет снижения содержания в их структуре сконденсированной в капиллярах и связанной целлюлозой воды.

3. Взаимодействие фторорганических препаратов марки Олеофобол SL, Диполит 450, Диполит 481, на наш взгляд, осуществляется как за счет сил механической адгезии, так и физической сорбции – ван-дер-ваальсовых и водородных сил.

4. Для количественной оценки содержания сконденсированной в капиллярах и связанной целлюлозой воды можно использовать величину интенсивности полос поглощения: 1650 см^{-1} – характеризующей наличие адсорбционной воды и 3330 см^{-1} – характерной для валентных колебаний межмолекулярной водородной связи.

Литература

1. Сарибекова Д.Г. Изучение ИК-спектров фторорганических препаратов, используемых для кислотозащитной отделки [Текст] /Сарибекова Д.Г., Скрипко Г.А. // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2011. – № 5/6 (53). – С. 33 – 36.

2. Инфракрасная спектроскопия полимеров [Текст]: монография / И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке. – М: Химия, 1976. – 472 с.
3. Гордон, А. Спутник химика [Текст] / А. Гордон, Р. Форд. – М: Мир, 1976. – 271 с.
4. Идентификация органических соединений [Текст] / Р. Шрайнер, Р. Физов, Д. Кертин, Г. Мори. – М: Мир, 1983. – 704 с.
5. Ермоленко И.Н. [Текст] / Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз : монография / И.Н. Ермоленко. – Минск: Изд. АН. БССР, 1959. – 291 с.

Здійснено математичне моделювання кінетики ферментативного ацидолізу жирів. Визначено константи швидкостей прямих і зворотних реакцій, а також їх константи рівноваги

Ключові слова: функціональні продукти, ферментативні технології, структуровані ліпіди, ацидоліз

Выполнено математическое моделирование кинетики ферментативного ацидолиза жиров. Определены константы скоростей прямых и обратных реакций, а также их константы равновесия

Ключевые слова: функциональные продукты, ферментативные технологии, структурированные липиды, ацидолиз

The mathematical kinetic modeling of enzymatic acidolysis of fats was performed. The rate constants of forward and reverse reactions and their equilibrium constants are defined

Key words: functional products, enzymatic technologies, structured lipids, acidolysis

Розвиток харчової промисловості в Україні, і зокрема олійно-жирової галузі, обумовлює необхідність формування інноваційної системи, що полягає в створенні та просуванні нових вітчизняних технологій і розробок, а також розширенні асортименту існуючих продуктів з урахуванням реального попиту та споживчого ринку лікувально-профілактичного і функціонального харчування.

Функціональні продукти – продукти, призначені для систематичного вживання в складі харчових раціонів усіма віковими групами здорового населення, які знижують ризик розвитку захворювань, пов'язаних з харчуванням, зберігають і поліпшують здоров'я за рахунок присутності в їхньому складі фізіологічно функціональних харчових інгредієнтів [1].

УДК 665:664.3

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ФЕРМЕНТАТИВНОГО АЦИДОЛІЗУ ЖИРІВ

П. О. Некрасов

Доктор технічних наук, професор*

Кафедра технології жирів та продуктів бродіння

Контактний тел.: (057) 707-63-64

E-mail: nekrasov2007@gmail.com

О. В. Подлісна

Аспірант*

Кафедра технології жирів та продуктів бродіння

E-mail: podlesnayalena@rambler.ru

О. П. Некрасов

Кандидат технічних наук, професор

Кафедра фізичної хімії

*Національний технічний університет «Харківський

політехнічний інститут»

вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61 002

Контактний тел.: (057) 707-63-64

E-mail: nekrasov@kpi.kharkov.ua

Одним із представників функціональних олійно-жирових продуктів є структуровані ліпіди (СТЛ). Структуровані ліпіди – це нове покоління жирів, які збільшують поживну цінність харчових продуктів та роблять їх корисними для здоров'я, включаючи можливість запобігання та лікування різноманітних хвороб. Вказані властивості забезпечуються за рахунок наявності у складі СТЛ довголанцюгових поліненасичених та середньоланцюгових жирних кислот [2].

Синтез структурованих ліпідів шляхом ферментативного ацидолізу жирів є інноваційною технологією, яка в останні роки плідно розробляється на кафедрі технології жирів та продуктів бродіння Національного технічного університету «ХП».