

**В.М. Горчакова,
В.А. Баталенкова,
Б.А. Измайлов**
*Московский государственный
текстильный университет
им. А.Н. Косыгина*

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН НА СВОЙСТВА НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 677.026.4.03:677.494.044

Кремнийорганические соединения иммобилизованы к поверхности химических волокон для изготовления нетканых материалов посредством обработки различными химическими реагентами, среди которых олигоэтоксид[алкил(C_3-C_6)окси]силоксаны. На свойства волокон и нетканых материалов оказывает влияние не только способ поверхностной обработки, но и тип модификатора. Показано, что физико-механические свойства нетканых материалов зависят от количества модификатора и способа его распределения на волокне. В случае использования кремнийорганических модификаторов разрывная прочность нетканого материала возрастает до 15 раз и сохраняется после 20 стирок.

В связи с возрастающей потребностью в развитии экологически чистых технологий нетканых материалов с повышенными физико-механическими и функциональными свойствами одной из актуальных научно-технических задач является разработка технологии аутогезионного скрепления химических волокон.

Промышленные химические волокна, применяемые в производстве нетканых материалов, обладают низкой аутогезионной способностью. Клеящую способность волокон активируют обработкой химическими реагентами, плазмой, модификаторами и т.д.

В данной работе изучено влияние обработки поверхности полиэфирных (ПЭТ), полиамидных (ПА) и полиакрилонитрильных (ПАН) волокон щелочью NaOH, катамином-АБ, плазмой, кремнийорганическими соединениями типа полиорганосилоксанов на физико-механические свойства нетканых термоскрепленных материалов.

Волокна, отмытые от замасливателя, подвергали соответствующей обработке, сушке, при необходимости воздействию повышенной температуры, затем из них изготавливали холсты поверхностной плотностью 70 г/м² и нетканые материалы способом аутогезионного скрепления на каландре.

Оценивали по стандартным методикам удельную разрывную нагрузку, удлинение при разрыве, модуль, жесткость и другие свойства нетканых материалов.

Обработка ПЭТ волокон проходила в кипящем растворе NaOH и катамина-АБ. Концентрация щелочи изменялась от 10 до 30 г/л, катамина-АБ – 0,5-3 г/л. Модуль ванны составлял 50.

Была установлена экстремальная зависимость физико-механических свойств нетканых материалов от содержания щелочи и катамина-АБ на волокне (рис.1, 2). Оптимальное содержание щелочи составляло 10 г/л, при этом удельная разрывная нагрузка нетканого материала ($R_{уд}$) увеличивалась в 3-4 раза; оптимальное содержание катамина-АБ – 1 г/л, $R_{уд}$ увеличивалась в 4-4,5 раза. Температура плавления обработанных волокон снижается на 2-9 °С.

Недостатками этих двух способов модификации является нарушение структуры волокна, образование дефектов на его поверхности – «ямочек» травления и шероховатостей, что приводит к потере массы (до 20%), к утонению волокна и снижению его прочности. Но при такой обработке увеличивается общая поверхность волокна и площадь контакта волокон и, следовательно, растет аутогезия, что должным образом сказывается на прочности нетканых материалов.

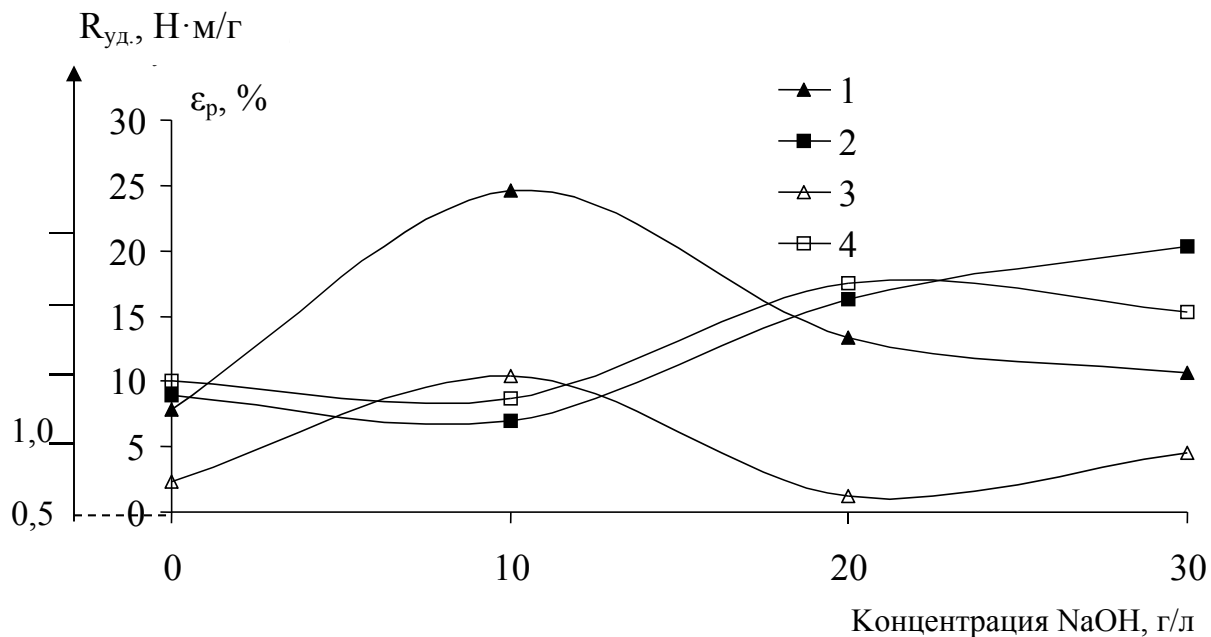


Рис.1 Зависимость физико-механических свойств нетканого материала от концентрации NaOH в пропиточной ванне: 1 – $R_{уд}$, Н*м/г, 2 – ϵ_p , % – по длине материала, 3 – $R_{уд}$, Н*м/г – по ширине материала, 4 – ϵ_p , %

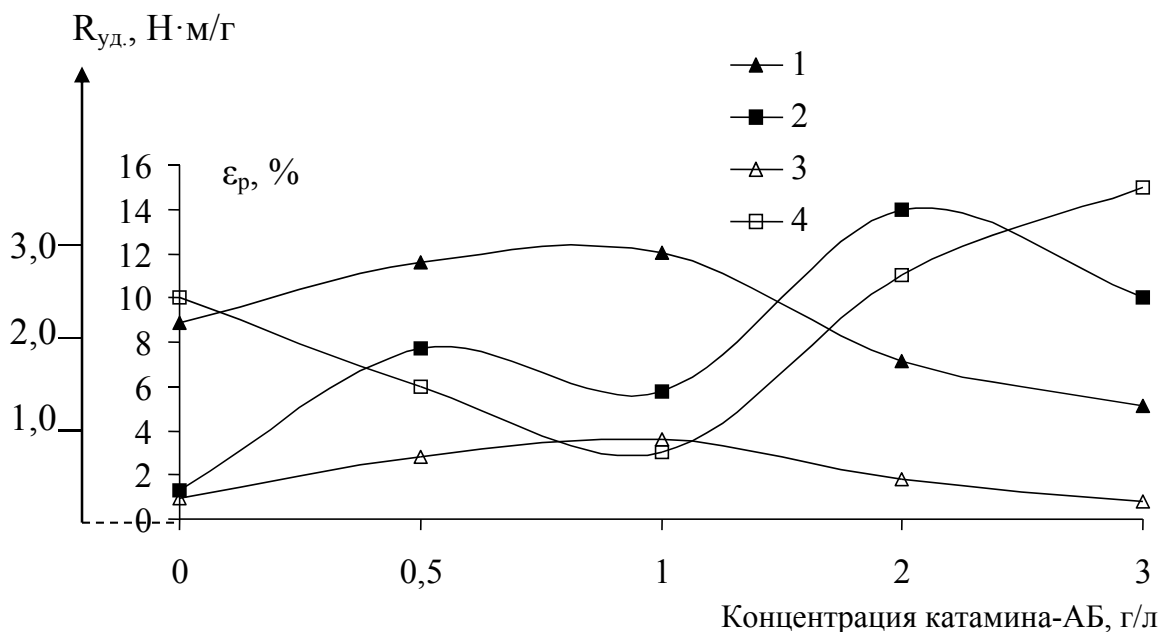


Рис. 2. Зависимость физико-механических свойств нетканого материала от концентрации катамина-АБ в пропиточной ванне: 1 – $R_{уд}$, Н*м/г, 2 – ϵ_p , % – по длине материала, 3 – $R_{уд}$, Н*м/г – по ширине материала, 4 – ϵ_p , %

Нами было также изучено влияние плазменной обработки на свойства нетканых материалов. Волокнистый материал обрабатывали в зоне

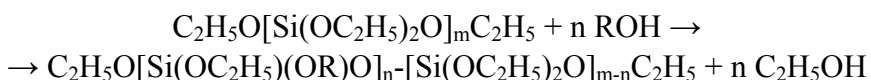
электрического разряда (в воздушной среде) при давлении $p=100$ Па. Время обработки в плазме составляло 15 сек. Было установлено, что разрывная

нагрузка нетканых материалов возрастает после обработки плазмой в 1,3-2 раза, температура плавления волокон снижается на 6⁰С. Увеличение разрывной нагрузки нетканого материала объясняется присутствием УФ-излучения в плазме, которое вызывает сшивку макромолекул полимера с образованием пространственной структуры. Присутствие в плазмообразующем газе кислорода воздуха вызывает аморфизацию поверхностных слоев ПЭТ, то есть изменение степени кристалличности полимера волокна и его микрорельефа. Это оказывает влияние на аутогезионные свойства полимера волокна и соответствующие

свойства нетканых материалов.

В течение ряда лет мы изучаем модификацию химических волокон кремнийорганическими соединениями [1-5].

Нами разработан достаточно простой, одностадийный метод синтеза новых кремнийорганических полифункциональных олигомеров заданного состава, строения и молекулярной массы - олигоэтоксид[алкил(С₃-С₆)окси]силоксанов реакцией олигоэтоксидилоксана с заданным количеством алифатического спирта (пропилового, изо-пропилового, бутилового, изо-бутилового, амилового, гексилового) (Схема 1).



где R = C₃H₇, m=4, n=1(I), 3(II); изо-C₃H₇, m=4, n=1(III), 3(IV);

C₄H₉, m=4, n=1(V), 3(VI); изо-C₄H₉, m=4, n=1(VII), 3(VIII) и

m=5, n=1(IX), 3(X);

C₅H₁₁, m=4, n=1(XI), 3(XII).

C₆H₁₃, m=4, n=1(XIII), 3(XIV).

Схема 1.

Свойства синтезированных олигомеров приведены в табл.1.

В результате исследований установлено, что олигомеры – это высокомолекулярные жидкости, хорошо растворимые в алифатических и ароматических углеводородах, эфирах, диоксане, ацетоне и нерастворимые в воде; обладающие высокой температурой кипения (выше 230⁰С при атмосферном давлении), низкой плотностью, невысокой молекулярной массой (до 829,47 г/моль) незначительной неоднородностью по длинам и молекулярным массам.

Нами установлено, что при пропитке волокон растворами олигомеров (I-XIV) при комнатной температуре этоксигруппы олигомеров вступают в химические реакции с функциональными группами полимеров волокон, а остальные легко гидролизуются влагой, которая адсорбирована на поверхности волокон, превращаясь в силанольные группы, подвергающиеся последующей конденсации.

То есть олигомеры закрепляются на поверхности волокон ковалентными связями (энергия связи 373 кДж/моль), одновременно превращаясь в гидратированную окись кремния – HO(SiO₂)_xOH.

Олигомеры I- XII наносили на волокно в количестве 0,15-035 % (масс.) в виде 1%-ной водной эмульсии или растворов в органических растворителях.

После сушки и термообработки волокон при 140⁰С в течение 10 минут из них механическим способом формировали волокнистые холсты. Термоскрепление проводили при температуре, близкой к температуре плавления полимера волокна.

Установлено, что на свойства волокон и нетканых материалов влияет природа модификатора и содержание его на волокне. Наиболее эффективным оказался препарат VII. Изменение физико-механических свойств нетканых материалов представлено на рис. 3 и в табл.2.

Таблица 1. Свойства синтезированных олигоэтоксид[алкил(C₃-C₆)окси]силоксанов (I-XIV)

№ олигомера (*)	M _i , г/моль	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Брутто-формула	Данные ИК-спектров, ν, см ⁻¹				
					≡Si-O-C≡	≡Si-O-Si≡	≡C-C≡	≡C-O	≡C-H
I	625,09	1,3921	0,9746	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₉ (OC ₃ H ₇)	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
II	653,15	1,3918	0,9749	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₇ (OC ₃ H ₇) ₃	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
III	625,09	1,3922	0,9745	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₉ (_{изо} OC ₃ H ₇)	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
IV	653,15	1,3917	0,9748	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₇ (_{изо} OC ₃ H ₇) ₃	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
V	639,12	1,3947	0,9765	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₉ (OC ₄ H ₉)	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
VI	695,24	1,3950	0,9749	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₇ (OC ₄ H ₉) ₃	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
VII	639,12	1,3920	0,9791	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₉ (_{изо} OC ₄ H ₉)	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
VIII	695,24	1,4300	1,0557	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₇ (_{изо} OC ₄ H ₉) ₃	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
IX	773,35	1,4110	1,0854	Si ₅ O ₄ (OC ₂ H ₅) ₁₁ (_{изо} OC ₄ H ₉)	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
X	829,47	1,4152	1,0865	Si ₅ O ₄ (OC ₂ H ₅) ₉ (_{изо} OC ₄ H ₉) ₃	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
XI	653,15	1,3945	1,0742	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₉ (OC ₅ H ₁₁)	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
XII	737,33	1,3956	1,0751	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₇ (OC ₅ H ₁₁) ₃	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
XIII	666,52	1,3986	1,0758	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₉ (OC ₆ H ₁₃)	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370
XIV	778,48	1,4010	1,0845	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₇ (OC ₆ H ₁₃) ₃	1050-1025	1120-1070	2960-2840	1345-1275	1400-1370

(*) Температура кипения олигомеров (T_{кип}) выше 210-230 °C

Таблица 2 Свойства нетканых термоскрепленных материалов из модифицированных олигоэтоксид[алкил(C₃-C₆)окси]силоксанами (I-XIV) полиэфирных волокон

Модификатор	Удельная разрывная нагрузка, R _{уд.} , Н·м/Г				Разрывное удлинение, ε, %				Воздухопроницаемость, дм ³ /м ² ·сек				Коэффициент несминаемости, K _н ,%			
	Содержание модификатора, % (масс.)															
	0	0,15	0,25	0,35	0	0,15	0,25	0,35	0	0,15	0,25	0,35	0	0,15	0,25	0,35
ЭТС-40	1,80	4,85	8,41	8,25	12	18	35	40	906,9	906,9	906,9	910,2	70	72	73	73
I		5,6	6,3	5,9		21	29	35		913,5	913,5	915,2		71	76	78
II		5,5	7,8	7,5		19	34	36		926,9	930,2	930,2		72	77	78
III		6,2	8,6	8,9		18	22	25		923,5	926,9	946,9		73	75	79
IV		7,8	8,7	9,4		19	25	29		931,9	931,9	941,9		72	79	82
V		7,9	9,1	8,7		20	26	24		931,9	936,9	936,9		74	79	85
VI		8,7	15,8	10,9		20	25	25		935,2	935,2	971,9		73	82	87
VII		10,3	28,7	11,5		22	22	34		936,9	940,2	965,2		74	84	92
VIII		7,6	16,8	10,2		13	21	23		938,5	960,2	976,9		74	83	88
IX		8,1	18,3	11,5		22	25	28		953,5	970,2	971,9		73	80	85
X		6,5	15,7	8,9		23	24	31		940,2	941,9	955,2		73	82	89
XI		6,6	11,1	5,4		25	29	38		946,9	948,5	970,2		73	81	87
XII		6,9	15,2	9,7		24	28	37		926,9	960,2	973,5		74	84	91
XIII		4,25	4,98	4,56		15	23	21		913,5	945,2	876,8		73	82	90
XIV		4,48	5,41	5,40		18	19	21		921,9	931,9	910,9		74	83	81

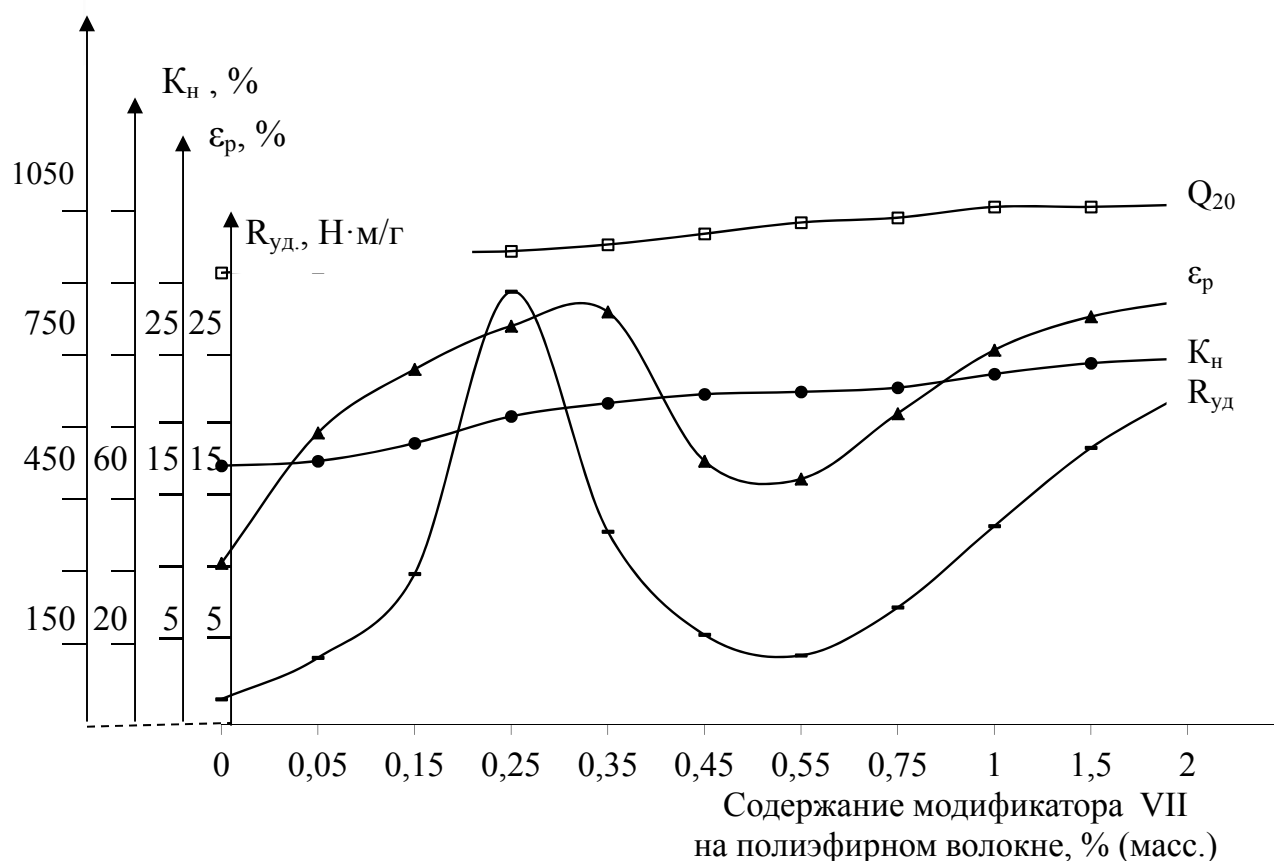
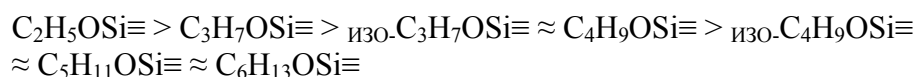


Рис.3. Зависимость удельной разрывной нагрузки нетканого материала в продольном направлении ($R_{уд}$, Н·м/г), разрывного удлинения (ϵ_p , %), коэффициента несминаемости (K_n , %) и воздухопроницаемости (Q_{20} , дм³/м²·с) от содержания модификатора VII на полиэфирном волокне.

Химические свойства новых олигомеров определяются в первую очередь наличием в их молекулах гидролитически неустойчивых при комнатной температуре $C_2H_5OSi\equiv$ групп, а также наличием более гидролитически устойчивых в сравнении с ними $C_3H_7OSi\equiv$, $C_4H_9OSi\equiv$, $C_5H_{11}OSi\equiv$, $C_6H_{13}OSi\equiv$ групп, которые гидролизуются только при повышенных (выше 100 °С) температурах и их количестве.

При увеличении количества алкил(C_3 - C_6)оксисилильных групп в молекуле олигомера их устойчивость к гидролизу увеличивается. Так, олигомеры, содержащие три алкилоксисилильные группы в молекуле, более устойчивы к гидролизу, чем олигомеры, содержащие одну такую группу. Кроме того, чем

больше молекулярная масса алкил(C_3 - C_6)оксисилильной группы, тем олигомер более устойчив к гидролизу. Так олигомеры, содержащие амилоксисилильные группы, менее подвержены гидролизу, чем олигомеры, содержащие бутилоксисилильные группы. Последние более устойчивы к гидролизу, чем олигомеры, содержащие пропилоксисилильные группы. Кроме того, олигомеры, содержащие алкилоксисилильные группы, в которых алкильный фрагмент имеет разветвленное (изо-)строение, более стабильны при гидролизе, чем олигомеры с подобными группами, в которых алкильный фрагмент имеет линейное строение. По активности в реакциях гидролиза алкилоксисилильные группы можно расположить в ряд:



Мы полагаем, что это связано с тем, что объемные алкильные фрагменты алкилоксисилильных групп, особенно фрагменты разветвленного строения, оказывают стерические затруднения процессам конденсации промежуточных продуктов гидролиза. Такие объемные фрагменты, вероятно, экранируют образующиеся при гидролизе реакционно-способные силанольные группы как друг от друга, так и от других функциональных групп. Благодаря этому повышается стабильность силанолсодержащих промежуточных продуктов гидролиза и замедляются процессы их конденсации.

Из других реакций, в которые вступают этоксисилильные группы новых олигомеров, следует отметить реакции алкоголиза и переэтерификации; замещение этоксигрупп на галоид; отщепление этоксигрупп под действием неорганических и низших органических кислот; а также отщепление этоксигрупп при нагревании смеси нового олигомера и алкилхлорсилана в присутствии каталитических количеств хлорного железа.

Следует отметить, что в указанных реакциях активности этокси- и алкилоксисилильных групп новых олигомеров подобны их активности в реакциях гидролиза. То есть, чем больше молекулярная масса алкилоксисилильной группы в олигомере, и чем больше разветвлен ее органический фрагмент, тем труднее она вступает в реакции алкоголиза и переэтерификации; замещения на галоид; отщепления под действием неорганических и низших органических кислот.

Реакционная активность модификаторов на поверхности волокон обуславливает интенсивность адгезионного (аутогезионного) взаимодействия полимера волокон.

При содержании препарата VII на волокне в количестве 0,25 % масс. прочность нетканых материалов увеличивается в 16 раз, растет их несминаемость и воздухопроницаемость.

Результаты исследований позволили разработать эффективный способ получения нетканые термоскрепленные материалы, обладающих повышенной прочностью без использования 30-40 %(масс.) традиционных связующих.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние обработки полиэфирных волокон растворами гидроокиси Na, четвертичного аммониевого соединения – катамина-АБ, плазмы, кремнийорганических модификаторов - олигоэтокси[алкил(C₃-C₆)окси]си-локсанов на физико-механические свойства нетканых материалов.
2. Разработан метод синтеза новых кремнийорганических модификаторов для волокон, изучены их свойства. Установлено, что наиболее эффективным модификатором является олигоэтокси(изо-бутокси)силоксан.
3. Изучен механизм взаимодействия кремнийорганического модификатора с полимером ПЭТ волокна. Повышение прочности нетканого материала объясняется наличием на межфазной границе контактирующих волокон химических связей и пластифицирующим влиянием модификатора на полимер волокна.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Горчакова В.М. и др.// Известия вузов. Технология текстильной промышленности.- 1999, №5.-С.74-78.
2. Горчакова В.М. и др.// Известия вузов. Технология текстильной промышленности.- 2000, №6.- С.53-57.
3. Патент на изобретение № 2182614. Нетканый текстильный материал.- Приор. от 20.05.2002 (Горчакова В.М., Измайлов Б.А., Баталенкова В.А.).
4. Патент на изобретение № 2258778. Способ защиты шерсти, шелка, волоса, перьев, кожи от кератофагов.- Приор. от 19.03.2004 (Измайлов Б.А., Горчакова В.М., Савинкин А.В.).
5. Патент на изобретение №2263115. Модификаторы текстильных материалов - полиэтоксисилоксаны, содержащие фармакофорные органосилильные лиганды, и способ их получения.- Приор. от 19.03.2004 (Измайлов Б.А., Горчакова В.М., Курочкина Т.А., Баталенкова В.А., Савинкин А.В., Сюбаева В.Т., Бочкарев Н.Е.).