

Министерство образования и науки Российской Федерации

**Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«ИВАНОВСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ ТЕКСТИЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ»**

ИНСТИТУТ ХИМИИ РАСТВОРОВ РАИ

НИИ «НАНОМАТЕРИАЛЫ»

КОНЦЕРН «НАНОИНДУСТРИЯ»

XIV международный научно-практический семинар

**«ФИЗИКА ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ: СТРУКТУРА,
СВОЙСТВА, НАУКОЕМКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ»
(SMARTEX-2011)**

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

11 – 12 мая 2011 года

Иваново 2011

Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SmarTex-2011) [Текст]: сборник материалов XIV международного научно-практического семинара (11-12 мая 2011 года). – Иваново: ИГТА, 2011. – 100 с.

Рецензенты:

Д-р техн. наук, проф. К.Е. Перепелкин (Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна), д-р техн. наук, проф. М.В. Шаблыгин (Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина), канд. техн. наук, доц. Ю.В. Коноплев (Ивановская государственная текстильная академия), д-р техн. наук, проф. Н.П. Пророкова (Институт химии растворов РАН), д-р хим. наук, проф. Н.В. Усольцева (Ивановский государственный университет), д-р техн. наук, проф. Ю.В. Павлов (Ивановская государственная текстильная академия), канд. физ.-мат. наук, проф. В.Н. Виноградова (Ивановская государственная текстильная академия), д-р техн. наук, проф. А.К. Изгородин (Ивановская государственная текстильная академия).

Научный комитет

Проф. Чистобородов Г.И. – председатель, ректор Ивановской государственной текстильной академии (ИГТА), Россия.

Проф. Изгородин А.К. – зам. председателя (ИГТА), Россия.

Проф. Астахов М.В. – научный руководитель информационно-аналитического центра «Наноматериалы и нанотехнология», Россия.

Проф. Беляев И.В. – научно-производственное объединение «Магнетон», Россия.

Проф. Мизеровский Л.Н. – Институт химии растворов РАН, Россия.

Проф. Нечкар Богуслав – Либерецкий технический университет, г. Либерец, Чехия.

Проф. Перепелкин К.Е. – Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия.

Проф. Патрушева Т.Н. – Красноярский государственный университет, Институт химии и химической технологии, Россия.

Проф. Пророкова Н.П. – Институт химии растворов Российской академии наук, Россия.

Сысоев В.В. – управляющий Ивановским отделением Национального банка ТРАСТ, Россия

Проф. Тарасов В.П. – руководитель межведомственного научного центра, директор Московского института стали и сплавов, Россия.

Проф. Усольцева Н.В. – руководитель НИИ «Наноматериалы», Ивановский государственный университет, Россия.

Проф. Шаблыгин М.В. – Московский государственный текстильный университет, Россия.

Проф. Цуй Ши Зун – Чжонюаньский технологический университет, г. Чженьчжоу, Китай.

ПЕРЕЧЕНЬ ДОКЛАДОВ И РЕЦЕНЗЕНТЫ

№ п/п	Название доклада и авторы	Рецензент	Стр.
1	ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ВОЛОКНИСТОЙ ОСНОВЕ И ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ПРОГРАММА ЭТОГО НАПРАВЛЕНИЯ В НАНОИНЖЕНЕРИИ А.К. Изгородин, Г.И. Чистобородов, А.В. Петелин	Шаблыгин М.В.	6
2	СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА А.Т.Пономаренко, В.Г.Шевченко	Изгородин А.К.	14
3	ОЦЕНКА СПЕЦИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ЗАМАСЛИВАТЕЛЕЙ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К НИТЯМ НА ОСНОВЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛА М.П. Михайлова, Г.Б. Складорова, М.В. Шаблыгин	Пророкова Н.П.	19
4	ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В ГЕКСА-ФТОРАЦЕТОНЕ И ГЕКСАХЛОРАЦЕТОНЕ Е.А. Кухтина, В.Н. Виноградова, А.А. Виноградов, М.И. Годнева	Шаблыгин М.В.	24
5	О ВЛИЯНИИ СЛАБЫХ ИМПУЛЬСНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ПРОЦЕССЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ В ПРЕЦИЗИОННЫХ СПЛАВАХ Г.А. Шипко, М.А. Степович, М.Н. Шипко, М.А. Солунин	Изгородин А.К.	29
6	ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ НИТЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ Н.П. Пророкова, С.Ю. Вавилова	Изгородин А.К.	32
7	ОСОБЕННОСТИ АКТИВАЦИИ ХЛОПЧАТО-БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПОЛИМОРФНОМ ПЕРЕХОДЕ ЦЕЛЛЮЛОЗА I → ЦЕЛЛЮЛОЗА III А.Е. Завадский	Коноплев Ю.В.	37
8	СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЛИГНИНА В УСЛОВИЯХ ФЕРМЕНТАТИВНО-ПЕРОКСИДНОЙ ПОДГОТОВКИ ЛЬНЯНОЙ РОВНИЦЫ И ТКАНЫХ ПОЛОТЕН О.В. Лепилова, С.А. Кокшаров	Виноградова В.Н.	40

9	ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ ПРИ ИСПЫТАНИИ ТВВ ДЛЯ АРАМИДНЫХ НИТЕЙ М.В.Петрова, М.В. Шаблыгин	Виноградова В.Н.	46
10	ГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОКРЫТИЕМ НА ОСНОВЕ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОР-ЭТИЛЕНА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ РАЗНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ Т.Ю. Кумеева, Н.П. Пророкова	Усольцева Н.В.	52
11	ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭФИРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ГИДРОКСИАПАТИТА О.В. Алексеева, Н.А. Багровская	Изгородин А.К.	56
12	РЕГУЛИРОВАНИЕ УПРУГОДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОНСТРУКЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНО-ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОРТОПЕДИЧЕСКИХ КОРСЕТНЫХ ИЗДЕЛИЙ Н.Л. Корнилова, С.А. Кокшаров	Пророкова Н.П.	59
13	ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ В ДИСПЕРСИИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ НА СВОЙСТВА ШЕРСТЯНОГО ВОЛОКНА Е.Л. Владимирцева, Л.В. Шарнина, А.С. Желнова	Кокшаров С.А.	66
14	ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПРОЦЕСС УЛЬТРАЗВУКОВОГО БЕЛЕНИЯ С.Ю. Шибашова	Пророкова Н.П.	69
15	ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ В КРАШЕНИИ И ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОЙ ОТДЕЛКЕ ТКАНЕЙ ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ Е.В. Меленчук, О.В. Козлова, А.С. Захарченко	Кокшаров С.А.	72
16	ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ХИТОЗАНА И ПЛЕНКАХ НА ИХ ОСНОВЕ Н.В. Лосев, Н.А. Якунин, И.М. Липатова	Алексеева О.В.	74
17	КОМПОЗИТНЫЕ ХИТОЗАН-МИНЕРАЛЬНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ВОЛОКНИСТЫХ НОСИТЕЛЯХ И.М.Липатова	Алексеева О.В.	80

18	ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ В ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОЙ ОТДЕЛКЕ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ А.С. Захарченко, Е.В. Меленчук, О.В. Козлова	Алексеева О.В.	83
19	ТЕХНОЛОГИЯ БИОМОДИФИКАЦИИ ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА: ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИУРОНИДОВ СЕЛЕКЦИОННЫХ СОРТОВ ЛЬНА-ДОЛГУНЦА С.В. Алеева	Изгородин А.К.	85
20	РЕТРОГРАДАЦИЯ КРАХМАЛА В КОЛЛОИДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНОТЕРМИЧЕСКИМ И ТЕРМИЧЕСКИМ СПОСОБАМИ Н.Е. Кочкина, В.А. Падохин	Кокшаров С.А.	91
21	ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНО-ТКАНЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПВХ-ПОКРЫТИЕМ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО НАГРЕВА О.Г. Циркина, А.Л. Никифоров	Кокшаров С.А.	94
22	КОЛОРИРОВАНИЕ ШЕРСТЬСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ВЫТРАВНОЙ ПЕЧАТИ С.В. Смирнова	Пророкова Н.П.	97
23	РАЗРАБОТКА БЕССИЛИКАТНОГО СТАБИЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА ПЕРОКСИДНОГО БЕЛЕНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ М.Н.Кротова, О.И.Одинцова	Алексеева О.В.	99

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ВОЛОКНИСТОЙ ОСНОВЕ И ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ПРОГРАММА ЭТОГО НАПРАВЛЕНИЯ В НАНОИНЖЕНЕРИИ

А.К. Изгородин, Г.И. Чистобородов, А.В. Петелин

Ивановская государственная текстильная академия

Современное состояние nanoиндустрии позволяет проводить исследования и разработку композиционных материалов, в том числе полимерных нанокomпозитов, используемых в наноэлектронике, в качестве сенсоров, катализаторов и т.д. [1-6].

Исследования последних лет продемонстрировали важную роль наноструктур в различных областях науки, в формировании различных свойств веществ: физических, химических, биологических. Например, было обнаружено, что углеродные нанотрубки на порядок прочнее стали, имея при этом в шесть раз меньший удельный вес; наночастицы способны избирательно проникать в раковые клетки и поражать их, некоторые наноструктуры могут в миллионы раз повысить быстродействие ЭВМ. Используя наноструктуры, можно изготовить запоминающее устройство с объемом памяти, эквивалентным тысяче компьютерных дисков, а размером с наручные часы. В этом устройстве может храниться библиотека на всю жизнь [1].

В конечном итоге, все природные материалы и системы построены из nanoобъектов. Именно в интервале наноразмеров на молекулярном уровне природа «программирует» основные характеристики веществ, явлений и процессов. Нанотехнологический подход означает такое же целенаправленное регулирование свойств объектов на молекулярном уровне – в диапазоне 10^{-9} – 10^{-7} м, соответствующем средним размерам молекулы.

Свойства материалов, образованных структурными элементами с размерами в нанометровом интервале, зависят от многих факторов. Изменения характеристик обусловлены не только уменьшением размеров структурных элементов, но и проявлением квантовомеханических эффектов, волновой природой процессов переноса, доминирующей ролью поверхностей раздела. Управляя размерами и формой наноструктур материалов можно придавать им новые функциональные свойства, резко отличающиеся от свойств в монолитных образцах.

Материалы, содержащие наноразмерные структуры, важны как с точки зрения фундаментальных наук, так и практического их использования в качестве функциональных. Технология получения нанокomпозитов и изучение их свойств являются актуальными задачами по следующим причинам: уменьшение размера частицы ведет, согласно соотношению неопределенностей Гейзенберга, к появлению вырожденных энергетических уровней, особенности заполнения которых существенно изменяются с изменением размера и формы наночастиц. Квантование уровней обуславливает и значительное изменение поляризуемости частиц, что очень важно при создании композитов на полимерной основе, т.к. при этом возрастает роль релаксации поверхностных атомов, изменяется электронная структура точечных дефектов, увеличивается значение поверхностной энергии, изменяются термодинамические условия фазовых равновесий. Уменьшение размеров наночастиц сдвигает фоннный спектр в область коротких длин волн. Перечисленные факторы обуславливают в материалах с наночастицами появление не только уникальных физико-химических свойств, но и повышение их каталитической активности, активности в твердофазных реакциях. Эти изменения могут сопровождаться смещением границ существования фаз, структурной релаксацией матрицы композита.

Полимерные композиционные наноматериалы могут быть, например: конструкционными с повышенными деформационно-релаксационными характеристиками;

пьезоэлектриками; электропроводниками, обладающих собственной (внутренней) электропроводностью; электро- и магнитоотрицательными; интеллектуальными самодиагностирующимися и адаптирующимися к внешним воздействиям. Весьма обширна сфера применения композиционных и, особенно, интеллектуальных композиционных материалов - это сенсоры и микросенсоры, оптические волокна, актюаторы в микромеханике с быстродействием до гигагерц, устройства с магнитомеханической памятью, пьезодвигатели, шумо- и вибропоглотители, носители информации, наномембраны, биочипы, защита от: электромагнитного излучения, высокоскоростного воздействия, воздействия теплового потока и пламени.

На кафедре физики и нанотехнологий ИГТА ведутся работы по созданию магнитных наноконструкций на волокнистой основе, а также защитных материалов от воздействия электромагнитных, акустических и механических волн. Первостепенное внимание уделено разработке магнитных тканей, поскольку создание магнитного поля в зоне расположения человека обуславливает как усиление регенерационно-адаптационных функций различных систем человека, что очень важно в экстремальных ситуациях, так и для реализации магнитотерапии.

В соответствии с литературными данными [7-10] магнитное поле может оказывать фундаментальное воздействие на организм человека. В результате воздействия магнитного поля изменяется структурное и энергетическое состояние электронов, атомов, диполей, молекул, мембран и клеток; возникают заряды и изменяется магнитная восприимчивость ферментов, нуклеиновых кислот и протеинов; происходит ориентационная перестройка жидких кристаллов, входящих в состав клеточных мембран и внутриклеточных структур, а также активизация ионов в тканях. По степени чувствительности различных систем организма человека к воздействию магнитного поля их располагают в следующей последовательности [9,10]: нервная, эндокринная, органы чувств, сердечнососудистая, кровь, мышечная, пищеварительная, выделительная, дыхательная и костная. Наиболее эффективное воздействие магнитного поля на нервную систему обуславливает целесообразность использования его в экстремальных условиях, например при ликвидации чрезвычайных ситуаций.

Схема технологии изготовления магнитной наноструктурированной ткани представлена на рисунке 1. Изготовленные магнитные ткани позволяют создать у поверхности человека, магнитное поле индукцией до 70 мТл, что обеспечивает использование их, как в случае ликвидации чрезвычайных ситуаций, так и при реализации магнитотерапии.

По данным литературных источников [11] ведущая роль в развитии nanoиндустрии принадлежит nanoобразовательным центрам, число которых в мире составляет много сотен. Только в США таких центров более пятисот.

В таблицах 1-3, на основе данных, работы [11], представлены сведения по вопросам финансирования, видам деятельности научно-образовательных центров (НОЦ) и критериям оценки их деятельности.

Основой для создания НОЦ обычно являются университеты, крупные исследовательские центры, типа наших бывших отраслевых НИИ, лаборатории, промышленные образования, кафедры. НОЦ могут быть созданы для выполнения национальных или региональных программ.

С позиции организационно-научно-экономических есть центры, представляющие собой совокупность университетов, общей научно-технологической базы и инфраструктуры, кластеров, выполняющих полный цикл научных исследований и опытных конструкторско-технологических работ, а также, структурных образований, выполняющих конкретные прикладные задачи. Есть НОЦ, которые выполняют ограниченный объем работ как по содержанию, так и по финансированию. Этот вид НОЦ, как правило, является начальным этапом создания наноматериалов и нанотехнологий. Между указанными свыше двумя моделями существуют промежуточные, например кластерная, актуальная для нашей области.

Финансирование НОЦ, как видно из таблицы 1 на 65-80 % осуществляет государство, за исключением Франции и Израиля, которые финансируют НОЦ из госбюджета только на 10% и 20% соответственно. После госбюджета, по объему финансирования НОЦ, далее следуют заказы промышленности, а также гранты, проекты, программы. Кредиты используются в очень небольшом количестве.

Венчурное финансирование не превышает 5%, наблюдается уменьшение поступлений из этого источника.

Очень важная отличительная черта зарубежных нанотехнологических научно-образовательных центров – сотрудничество с НОЦ внутри страны и за рубежом, число сотрудничающих НОЦ достигает двадцати.

Научные направления, которыми занимаются зарубежные НОЦ представлены в таблице 2. Видно, что лидирующее место принадлежит тем исследованиям которые в полной или в значительной мере направлены на жизнеобеспечение и сохранение здоровья человека: нанобиоинженерия, медицина, медицинские инструменты, приборы и оборудование. Большинство НОЦ – 70 % занимаются в области наноэлектроники, далее следует энергетика, нанокompозиты, наномagnetизм и магнитные нанокompозиты, наноструктурированные монолиты, нанобезопасность.

Все НОЦ ведут образовательную деятельность, в некоторых НОЦ запрещено выполнять научные исследования, которые не могут быть использованы, в учебном процессе. Кроме студентов, магистров и аспирантов разработаны образовательные программы для школьников, населения в целом и потребителей продукции наноиндустрии, в частности.

Представляют интерес такие данные: Япония и Китай продолжает готовить специалистов вместо бакалавров и магистров; обучающиеся, как правило, проходят стажировку за рубежом, например во Франции доля таких обучающихся составляет 75%; при подготовке магистров значительная доля учебного времени отводится на выполнение дипломной работы, например в университете Утрехта (Нидерланды), эта доля составляет 50%.

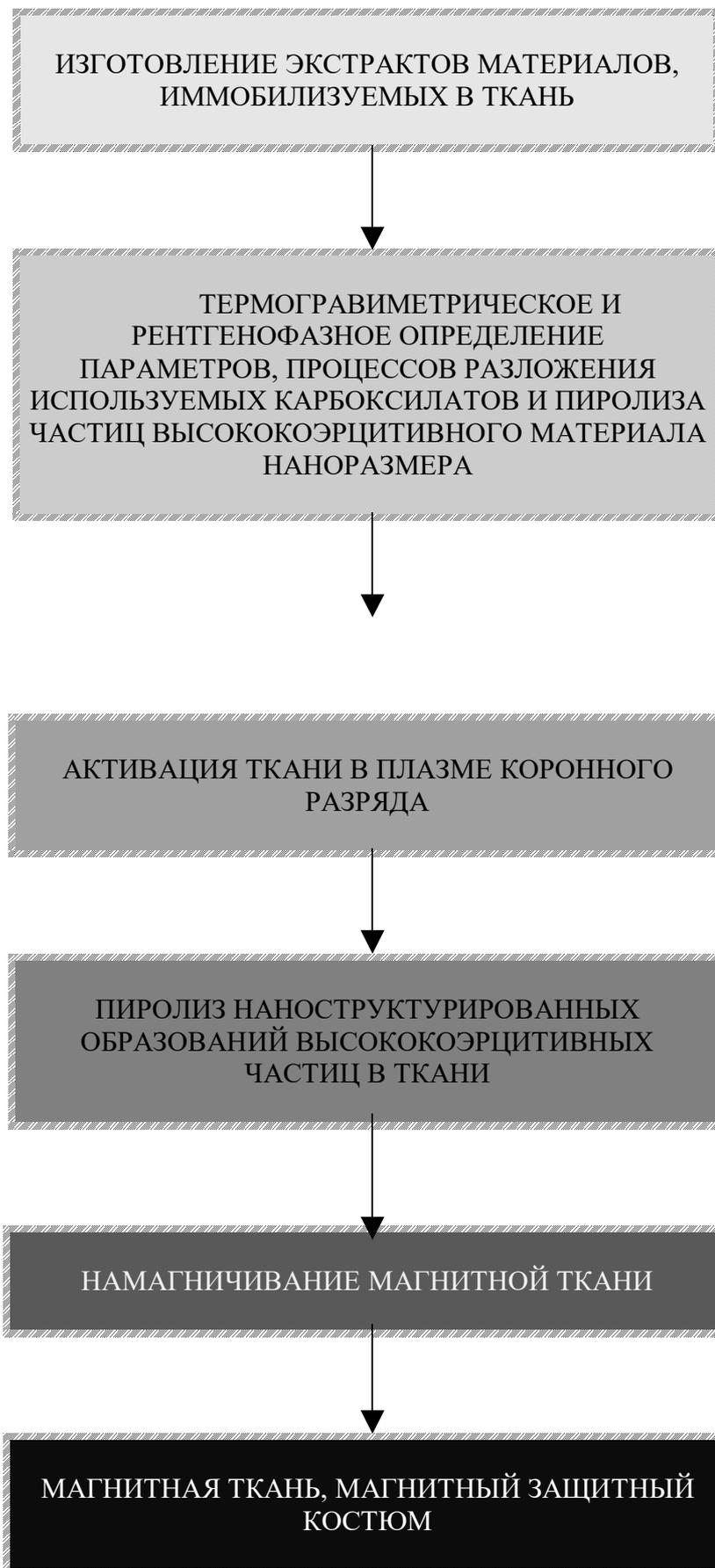


Рис. 1. Технология изготовления магнитного нанокompозита на волокнистой основе

№	Перемены в жизни общества
1	Возникает новый – шестой технологический уклад, в основе которого будет нанотехнология.
2	Работа человека в значительной мере будет связана с формированием и применением знаний.
3	Возрастет понимание и использование когнитивных процессов, развитие физического и чувственного восприятия действительности.
4	Образовательные программы в учебных заведениях различных уровней будут обеспечивать получение, комплекса знаний, позволяющие понимать, развивать и использовать достижения нанонауки и нанотехнологии. Возникнут новые естественнонаучные, а также естественнонаучно-гуманитарные, дисциплины.
5	Медицина обеспечит: уменьшение заболеваний, новые диагностические аппараты, новые лекарственные аппараты, замену органов, бимолекулярные и генетические методы лечения, увеличение продолжительности жизни.
6	Окружающие людей системы станут «интеллектуальными», одежда научится «говорить», жизнь будет более здоровой и продолжительной.
7	Нанотехнология позволит использовать нетрадиционные природные энергетические ресурсы, возникнут новые двигатели и транспортные средства.
8	Потребительские товары будут компактней, эффективней, более долговечными и дешевле.
9	Возникнут новые пищевые продукты

Рис. 2. Перемены в жизни общества, обусловленные нанотехнологией*

* За основу взяты данные работы [1].

Финансирование нанотехнологических научно-образовательных центров различных стран в процентах [1]

Источники финансирования	Страны										
	Австрия	Великобритания	Германия	Израиль	Индия	Китай	Нидерланды	Респ. Корея	США	Финляндия	Франция
Государственные	80	80	65	20	80	75	70	40	65	80	10
Поддержка, заказы, совместные проекты компаний	10	10	25	30	10	10	10	35	20	10	25
Физические лица	-	-	-	5	2	-	-	-	-	-	-
Кредиты	-	-	-	10	5	5	-	5	5	-	-
Программы, проекты, гранты	10	10	10	35	3	10	20	20	10	10	65

Количество нанотехнологических научно-образовательных центров, из 100 обследованных, выполняющих работы в различных направлениях

№, п/п	Научные направления	Число центров
1	Нанобиоинженерия	78
2	Нанoeлектроника	70
3	Медицина	68
4	Наноманипуляторы, микророботы, наноинструменты, оборудование, устройства, медицинские приборы	52
5	Энергетика	44
6	Нанокomпозиты	36
7	Магнитные нанокomпозиты, наномaгнетизм	21
8	Наноструктурированные монолиты	18
9	Нанобезопасность	12
10	Образовательная деятельность:	100
10.1	Студенты, магистры, аспиранты	
10.2	Школьники	
10.3	Население	
10.4	Потребители продукции наноиндустрии	

* За основу взяты данные работы [11].

Критерии оценки исследовательской и образовательной деятельности научно-образовательных нанотехнологических центров

№ п/п	Критерии
1	Научные достижения и известность их в научном мире
2	Объем финансирования выполненных НИР и ОКР
3	Выполнение работ, определенных государственными и другими крупными программами
4	Объем и количество коммерческих договоров
5	Объем привлеченного частного капитала
6	Количество проданных лицензий
7	Количество зарегистрированных патентов
8	Количество изданных монографий и учебников, а также статей в признанных научных журналах
9	Награды и премии за научные достижения
10	Количество публикаций студентов и молодых ученых
11	Количество защит диссертаций
12	Количество обучающихся учащихся, студентов, аспирантов

* За основу взяты критерии в работе [11].

Список используемой литературы

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии/ Под. ред. М.К. Рокко, Р.С. Уильямса и П.А. Аливесатоса. Перевод А.В. Хачояна, под. ред. Р.А. Андриевского. М.: Мир, 2002. - 212 с.
2. Бучаченко А.Л. Новая изотопия в химии и биологии. М.: Наука, 2007. - 187 с.
3. Губин С.П. Нанометаллизация ультрадисперсного политетрафторэтилена / С.П. Губин, М.С. Коробов, Г.Ю.Юрков, А.К. Цветников, В.М. Бузник // Доклады Академии наук. Химия. 2003. V.388 №4. С.493-496.
4. Юрков Г.Ю. Электрофизические и магнитные свойства наноматериалов, содержащих наночастицы железа и кобальта / Г.Ю. Юрков, А.С. Фианов, Ю.А. Кокшаров, В.В. Колесов, С.П. Губин // Неорганические материалы. 2007. Т.43. №8. С.936 -947.
5. Кособудский И.Д. Физическая химия наноразмерных объектов: композиционные материалы / И.Д. Кособудский, В.В. Симаков, Н.М. Ушаков, Г.Ю. Юрков.- Саратов: СГТУ, 2009. 230 с.
6. Aurica P. Chiriac. Polymerization in a Magnetic Field. XV. Some Azo-Initiators Behavior in a High Magnetic Field. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 98,1025-1031 (2005).
7. Сагдеев Р.З., Салихов К.М., Молин Ю.Н. Влияние магнитного поля на процессы с участием радикалов и триплетных молекул в растворах // Успехи химии. 1977, т. 46. - С. 569-599.
8. Зальдовия Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л., Магнито-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике // Успехи физических наук.- 1988.- №1. - С. 3-42.
9. Боголюбов В.М., Скурихина Л.А. Лечебное применение постоянного и низкочастотного магнитного поля // Вопросы курортологии физиотерапии и лечебной физической культуры.- 1979.- №2. - С. 65-72.
10. Ананьев А.А., Башлыкова Т.М., Марзеева Г.И. Ультразвук и магнитные поля в медицине. – М., 1976. С. 48-50.
11. Материалы проекта: «Опыт создания и развития зарубежных нанотехнологических научно-образовательных центров». М.: Государственный университет управления, руководитель д.э.н., профессор Г.Л. Азоев. 2011. – 267 с.

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

А.Т.Пономаренко, В.Г.Шевченко

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН

Введение

При вытяжке волокон на основе полимеров и различных наполнителей при данной объемной доле наполнителя в полимерной матрице относительная пористость определяется, главным образом, характером распределения частиц наполнителя по размерам и их морфологией [1]. Увеличение пористости сопровождается изменениями электродинамических и механических свойств, причем последние резко снижаются с увеличением концентрации наполнителя. В работе исследовался процесс формирования наполненных волокон на основе поливинилового спирта (ПВС). При этом были получены пленочные нити на основе ПВС и магнитных наполнителей и исследована структура и пористость нитей, а также электродинамические свойства тканей на основе таких нитей.

Методика получения наполненных волокон на основе ПВС

В качестве матрицы использовали следующие марки ПВС фирмы Hoechst: MOWIOL 40-88 (ММ 205,000, степень омыления 87.7) и MOWIOL 66-100 (ММ 200,000, степень омыления 99.4). В качестве растворителя использовали смесь диметилсульфоксида и воды в соотношении 80:20. Концентрация ПВС в формовочной композиции составляла 9, 14 и 16% вес., концентрация наполнителя в нити 60% об. В процессе использовалась осадительная ванна с метиловым спиртом. Метиловый спирт обладает промежуточной осадительной способностью по отношению к ПВС, соответственно, полученные волокна имели круглое сечение. К тому же оказалось, что доля оболочки в волокнах, осажженных метиловым спиртом, составляет 5-10%, тогда как в случае ацетона эта доля достигает 50-55%, причем сечение волокна чечевицеобразное.

В качестве наполнителей использовали гексаферриты различных структурных типов (Co_2Z , CoTiM , $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{W}$, CoSiW , Ni_2W с частотой ЕФМР 1-40 ГГц).

Раствор ПВС и наполнителя охлаждали от 140°C до 40°C со скоростью 2.5-3 град/мин, затем выдерживали при 40°C в течение 40 мин. При этом вязкость существенно возрастала, что обеспечивало возможность стабильного формования волокон круглого сечения при скорости истечения через фильеру диаметром 3.2 мм 7 мм/с. Растворитель экстрагировали двойным инклюдированием в метиловом спирте, затем высушивали при комнатной температуре. Пленочные нити получали прокаткой исходных волокон в канавке при 125°C .

Структура наполненных волокон на основе ПВС

Влияние типа наполнителя и размера частиц на морфологию и пористость наполненных нитей ПВС исследовали с помощью электронной микроскопии, ртутной порометрии и гидростатического взвешивания в CCl_4 и вазелиновом масле [2]. Полная пористость слабо зависит от концентрации ПВС в формовочной композиции и от типа и структуры наполнителя. При этом обнаружена отчетливая зависимость пористости (γ_{Hg} , γ_{vo} , γ_{geom}) от размера частиц наполнителя, а именно, пористость возрастает с увеличением размера частиц наполнителя:

Размер частиц, микрон	5	60	100
γ_{Hg} , %	14	15-19	25

Полная пористость и внутренняя пористость (поры, недоступные для CCl_4), зависят от типа осадителя. В случае 100% метилового спирта наблюдается образование полимерной оболочки, препятствующей проникновению CCl_4 во внутренние поры, доля которых составляет 0.2-0.3 при общей пористости 37-40%. Наличие микропористой оболочки следует из анализа порограмм Рис. 1-3, демонстрирующих узкое распределение пор по размерам, где основной вклад дают поры микронного размера. При прокатке оболочка разрушается, как показывают микрофотографии волокон, снижаются полная пористость и доля закрытых пор, при этом возникает некоторое число больших пор, нивелирующих неоднородности структуры (Рис. 1,4). Значительный разброс данных по плотности и пористости пленочных нитей объясняется как неомогенностью структуры, так и распределением частиц по размерам и форме. Данные электронной микрофотографии также указывают на то, что исходные поры схлопываются при прокатке. Свойства нитей приведены в Табл. 1.

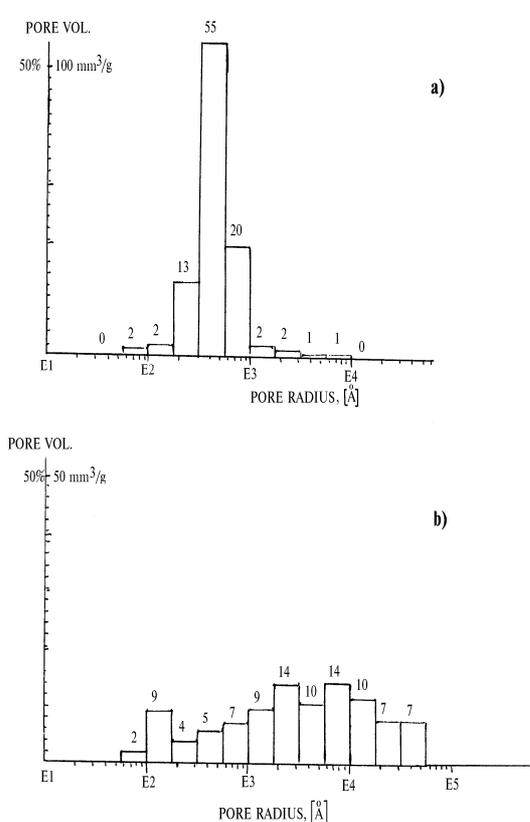


Рис. 1. Гистограммы распределения пор по размерам по данным ртутной порометрии. Волокна на основе MOWIOL 66-100 с 46% об. феррита $Ni_2BaSc_{0.6}Fe_{15.4}O_{27}$ (размер частиц ~60 микрон). а- исходное волокно, полный объем пор 0.191 cm^3/g , удельная поверхность 9.706 m^2/g ; б- пленочная нить, полный объем пор 0.064 cm^3/g , удельная поверхность 2.018 m^2/g

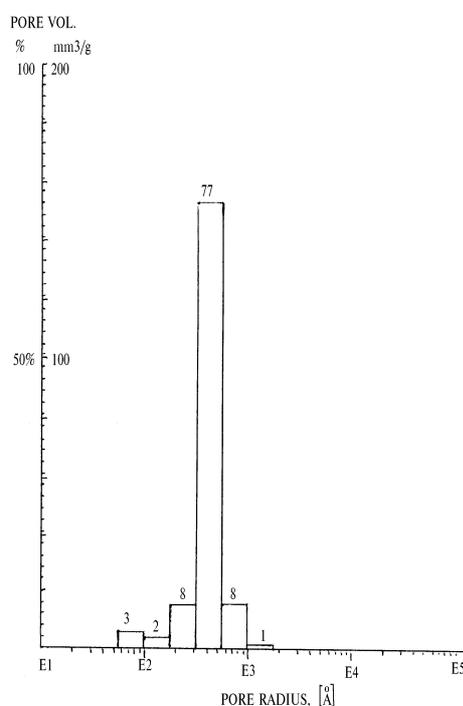


Рис. 2. Гистограммы распределения пор по размерам по данным ртутной порометрии. Волокна на основе MOWIOL 66-100 с 53% об. феррита $Ni_2BaSc_{0.2}Fe_{15.8}O_{27}$ (размер частиц ~60 микрон). Полный объем пор 0.169 cm^3/g , удельная поверхность 18.193 m^2/g

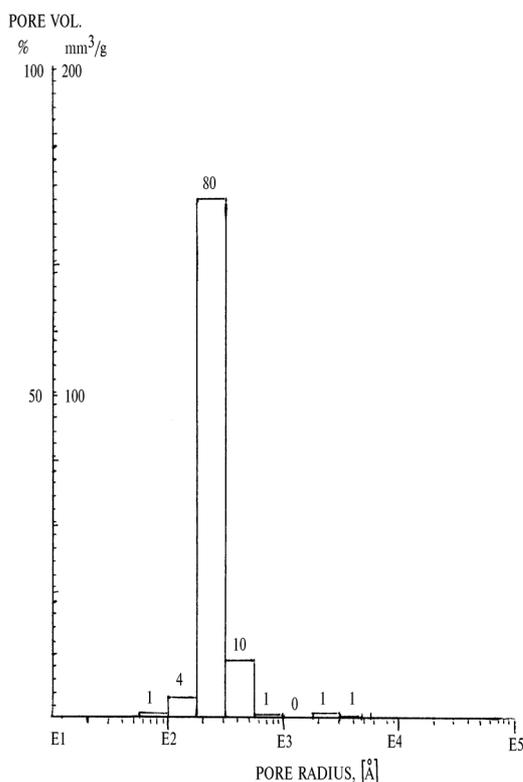


Рис. 3. Гистограммы распределения пор по размерам по данным ртутной порометрии. Волокна на основе MOWIOL 66-100 с 56% об. Ni-Zn феррита типа шпинель (размер частиц ~60 микрон). Полный объем пор 0.149 см³/г, удельная поверхность 12.037 м²/г

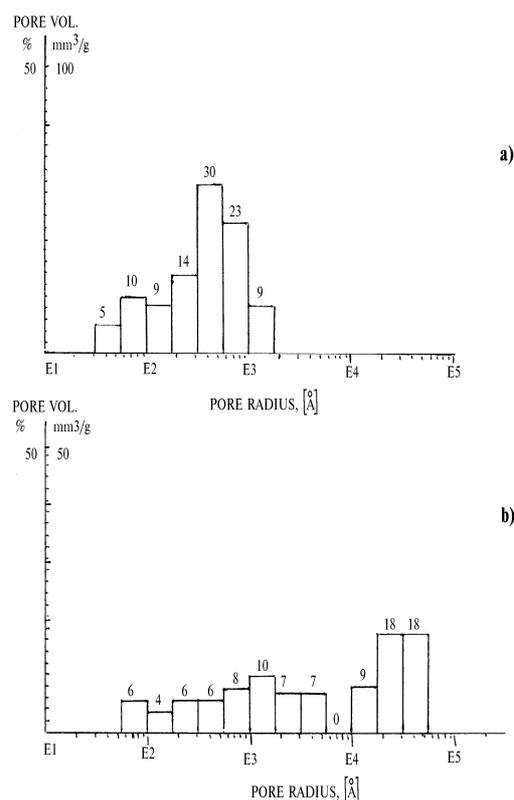


Рис. 4. Гистограммы распределения пор по размерам по данным ртутной порометрии. Волокна на основе MOWIOL 40-88 с 48% об. Co₂Z феррита (размер частиц ~5 микрон). а- исходное волокно, полный объем пор 0.138 см³/г, удельная поверхность 13.565 м²/г; б- пленочная нить, полный объем пор 0.088 см³/г, удельная поверхность 3.17 м²/г

Таблица 1. Свойства наполненных пленочных нитей на основе ПВС. Концентрация наполнителя 48% об., $\rho_{filler} = 5.23$ г/см³, $\rho_{add} = 3.21$ г/см³.

Наполнитель	Толщина нитей, мкм	$\rho_{сст4}$, г/см ³	σ , МПа	ϵ , %	Пористость $\gamma_{сст4}$, %
BaCo _{1.0} Zn _{1.0} Fe ₁₆ O ₂₇	280	2.74	25.5	7	14.6
BaCo _{0.7} Zn _{1.3} Fe ₁₆ O ₂₇	350	2.72	20.8	19	15.3
BaCo _{0.8} Zn _{1.2} Fe ₁₆ O ₂₇	400	2.73	29.5	28	14.9
BaCo _{1.2} Zn _{0.8} Fe ₁₆ O ₂₇	330	2.79	36.2	33	13.1
Ni ₂ BaSc _{0.8} Fe _{15.2} O ₂₇	400	2.80	28.8	1	12.8
Co ₂ Z	290	2.73	28.9	27	14.9
Ni ₂ BaSc _{0.4} Fe _{15.6} O ₂₇	330	2.67	24.9	40	16.8

Магнитная текстура в наполненных волокнах на основе ПВС

Данные рентгеновской дифракции и определенная из них по методу Лотгеринга магнитная текстура [3] в пленочных нитях на основе ПВС, наполненных различными типами гексаферритов, позволяют сделать следующие выводы.

1. Для наполнителей, обладающих магнитной анизотропией типа “легкая плоскость”, таких как $\text{BaCo}_x\text{Zn}_{2-x}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ - Co_2ZnW при $x < 1.2$, $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_{0.8}\text{Fe}_{22.9}\text{O}_{41}$ - Co_2Z , и т.д. получаются пленочные нити с планарной текстурой, достигающей ~60%.
2. В случае наполнителей, обладающих магнитной анизотропией типа “легкая ось”, такие как $\text{BaCo}_{0.6}\text{Zn}_{1.4}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ - Co_2ZnW , $\text{Ni}_2\text{BaSc}_x\text{Fe}_{16-x}\text{O}_{27}$ - Ni_2W при $0.2 < x < 0.8$, и т.д., получаются пленочные нити, обладающие осью легкого намагничивания, нормальной к поверхности нити и магнитной текстурой, равной ~20%.
3. При использовании наполнителей, обладающих магнитной анизотропией типа конус, такие как $\text{Ni}_2\text{BaSc}_{1.2}\text{Fe}_{14.8}\text{O}_{27}$ - Ni_2W , $\text{BaCo}_{0.7}\text{Zn}_{1.3}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ - Co_2ZnW , и т.д. получаются пленочные нити, не обладающие заметной текстурой и магнитно изотропные. Пленочные нити, содержащие гексаферриты, также магнитно изотропны.

Спектры отражения для многослойных структур на основе пленочных нитей ПВС и ферритов различного типа

Пленочные нити с высокими магнитной проницаемостью и потерями в диапазоне частот 2,5-20 ГГц использовали для изготовления тканей, которые, в свою очередь, использовали в 3- и 4-слойных тканевых структурах.

Структура первого типа (Рис. 5) состоит из слоев планарной текстуры, так что в соседних слоях векторы намагничивания ортогональны. Коэффициент отражения для такой структуры менее -8 дБ в диапазоне частот 2-12 ГГц.

Структура второго типа (Рис. 6) состоит из слоев с различными типами анизотропии. Слои, обращенные к свободному пространству, имеют аксиальную текстуру, и направления векторов намагничивания в соседних слоях противоположны. Слои, обращенные к металлу, имеют планарную текстуру. Коэффициент отражения для такой структуры 7-10 дБ в диапазоне частот 3-25 ГГц.

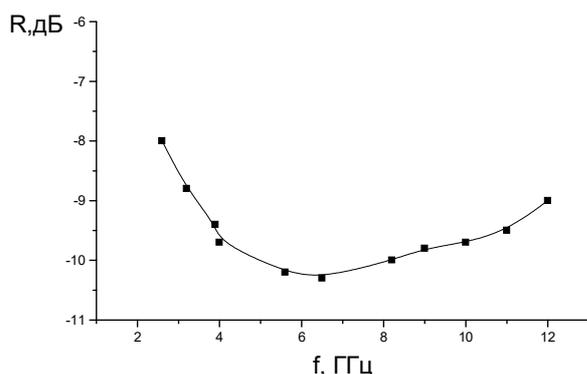


Рис. 5. Спектры коэффициента отражения для 4-слойной тканевой структуры. Волокна на основе ПВС MOWIOL 66-100 и гексаферритов Ni_2W , $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{W}$ [47% об. ($\rho \sim 3$ г/см³)], общая толщина 1,88 мм

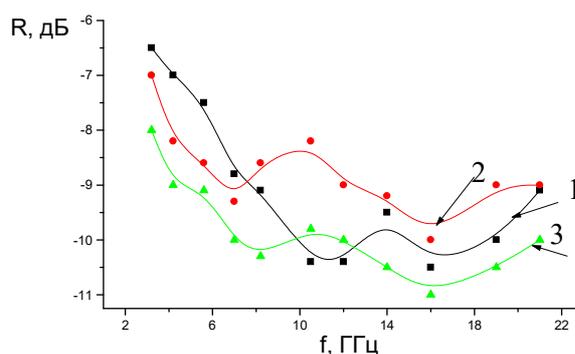


Рис. 6. Спектры коэффициента отражения для 3- и 4-слойных тканевых структур. Волокна ПВС MOWIOL 6-100 и гексаферритов Ni_2W , $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{W}$, Co_2Z [47% об. ($\rho \sim 3$ г/см³)]: 1- 3 слоя, толщина 1,78 мм. 2- 4 слоя, толщина 1,88 мм. 3- 3 слоя, толщина 1,78 мм.

Термическая и термоокислительная деструкция волокон на основе поливинилового спирта

Поливиниловый спирт обладает низкой термостойкостью. В вакууме при 197⁰С происходит его разложение по цепному механизму с выделением H₂O. Механизм деструкции заключается в следующем: после образования двойной связи в полимерной цепи (за счет отрыва ОН группы и атома водорода от соседнего углеродного атома) происходит снижение прочности связи С-ОН, находящейся в β-положении по отношению к ней, что существенно облегчает термодеструкцию ПВС с образованием полиеновых цепочек сшитого полимера (при отрыве атома водорода от другой макромолекулы) и H₂O. Далее, при высоких температурах происходит образование H₂, СО, С₂H₄, С₂H₆, СО₂ - являющихся продуктами вторичного глубокого распада продуктов деструкцию

Термоокислительная деструкция ПВС характеризуется наличием различных механизмов термоокисления ПВС на отдельных стадиях процесса. Порядок реакции, вычисленный из начальных участков кинетических кривых низкий ($n < 0,5$), что свидетельствует о диффузионном характере процесса окисления на начальной стадии. Порядок реакции на глубоких стадиях разложения близок к единице.

Исследование термоокислительной деструкции волокон на основе ПВС и карбонильного железа показали, что происходит повышение термоокислительной стабильности ПВС. Повышение термоокислительной стабильности связано с образованием хелатных соединений с железом:

Возможно также сшивание молекул ПВС через многозарядные ионы металла, что подтверждается уменьшением растворимости полимера и уменьшением концентрации в нем ОН-групп.

Выводы

В результате выполненных на данном этапе работ получены следующие основные результаты:

- Разработана лабораторная технология изготовления высоконаполненных волокон на основе поливинилового спирта с молекулярной массой ~200,000. Исследован процесс формирования структуры волокон при вытяжке из раствора полимера в зависимости от типа магнитного наполнителя.
- Получены пленочные нити на основе волокон ПВС, наполненных 47-50% об. гексаферритов различного типа. Пленочные нити имеют следующие параметры механических свойств: прочность при растяжении ~25 МПа, удлинение при разрыве ~20%, пористость ~15%.
- Измерены магнитные и диэлектрические спектры пленочных нитей на основе ПВС, наполненных гексаферритами Co₂Z, Co_{2-x}Zn_xW, Co-TiM, CoSiW в диапазоне 2,5-30 ГГц. Горячая прокатка наполненных волокон ПВС приводит к возникновению магнитной анизотропии в получаемых пленочных нитях, что существенно улучшает их электродинамические параметры.
- На основе полученных пленочных нитей изготовлены ткани простого плетения. Трех- и четырехслойные структуры из таких тканей обеспечивают коэффициент отражения -7 -10 дБ в диапазоне частот 2,5-25 ГГц.

Литература

1. Пономаренко А.Т. , Шевченко В.Г. Высокомол. соед., т.46А, №3, с.461-471 (2004).
2. Плаченков Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. М: Химия, 1988. - 176 с.
3. Lotgering F.K. J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, v.9, p.113.

ОЦЕНКА СПЕЦИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ЗАМАСЛИВАТЕЛЕЙ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К НИТЯМ НА ОСНОВЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛА

М.П. Михайлова, Г.Б. Складорова, М.В. Шаблыгин

ОАО ЦНИТИ, ОАО «Каменскволокно», МГТУ им. А.Н.Косыгина

В связи с развитием направления в России по применению высокопрочных термостойких арамидных волокон для изготовления специзделий и спецодежды работников различных отраслей арамидные нити серии Русар привлекают большое внимание специалистов.

Технология получения указанных комплексных нитей предусматривает стадию финишной обработки нитей замасливателями.

Ранее в наших сообщениях были освещены проблемы, касающиеся этой стадии переработки отечественных бензимидазольных волокон, и изложены результаты некоторых наших исследований отечественных замасливающих композиций.

Данное сообщение посвящено исследованиям этой же проблемы.

Актуальность этих исследований объясняется тем, что препарат марки А-1, который активно, к сожалению, используется в финишной обработке арамидных нитей на российских и белорусских предприятиях, обладает возможным воздействием на центральную нервную систему через органы дыхания человека и при попадании на кожу, оказывает умеренно выраженное сенсibiliзирующее действие при контактах с кожей.

Замасливатель Н-02, иногда применяющийся в рассматриваемых процессах, также оказывает раздражающее действие на слизистые оболочки глаз и слабое кожно-раздражающее действие.

В зоне работы с этими препаратами наблюдается наличие резкого неприятного запаха.

В соответствии с поставленной целью было проведено исследование свойств замасливающих препаратов нового поколения отечественных ведущих производителей текстильно-вспомогательных веществ ОАО «Ивхимпром» и ОАО «Пигмент».

В табл. 1 приведены некоторые характеристики исследованных препаратов.

Таблица 1. Характеристики замасливателей

№	Наименование замасливателя	Основа замасливателя	Тип использованного антистатика	Содержание воды, %
1	Замасливатель А-1	Минеральное масло	анионоактивный	не более 0,3
2	Замасливатель НО-2	Минеральное масло	анионоактивный	не более 0,6
3	Замасливатель СВ	Минеральное масло	неионогенный	не более 0,7
4	Синтокс Т	Минеральное белое масло	неионогенный	не более 12
5	Водорастворимый	<i>Синтетическое масло на основе алкоксилированных жирных спиртов</i>	анионоактивный	31-29
6	Авиваж НТП	<i>Синтетическое масло</i>	катионоактивный	не более 20
7	Аравив ОГ	<i>Синтетическое масло</i>	анионоактивный	не более 20
8	Аравив О	Полиэтиленгликоли	анионоактивный	не более 1,2

Исследовано изменение физико-механических показателей (разрывная нагрузка и относительное удлинение при разрыве) комплексной нити Русар 29 текс на различных стадиях технологического процесса переработки и при истирании нити в петле, а именно:

- до замасливания;
- после замасливания серией препаратов ;
- после истирания нитей в петле;
- после прохождения по гарнитуре ткацкого станка (скало, компенсирующий пруток, галево, бердо, ремиз, вальян при натяжении 30-35гс).

Среднее значение показателей определено из выборки 50 с расчетом коэффициентов вариации отдельных показателей.

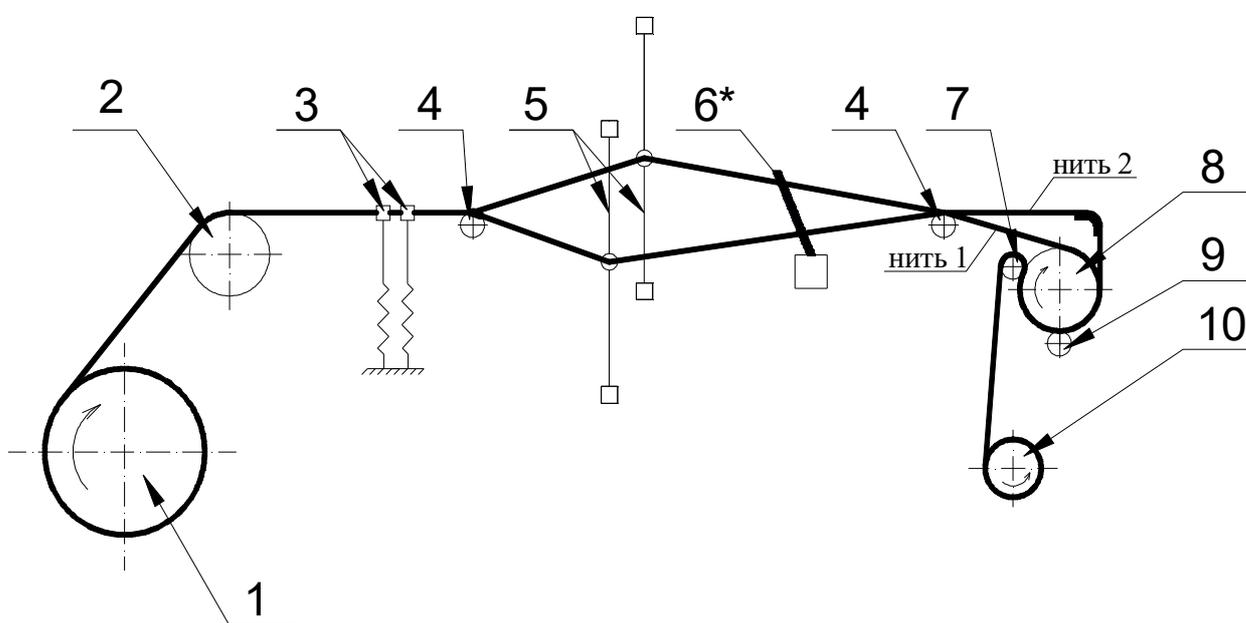


Рис. 1. Схема заправки нитей на ткацком станке:

1 – навой; 2 – скало; 3 – компенсирующий глазок; 4 – направляющий пруток; 5 – галева; 6 – бердо; 7 – направляющий валик; 8 – вальян, 9 – прижимной валик; 10 – товарный вал

На рис. 1 представлена схема заправки нитей на ткацком станке.

Результаты исследований свойств нитей в процессе испытаний представлены на диаграммах (рис.2-рис.5).

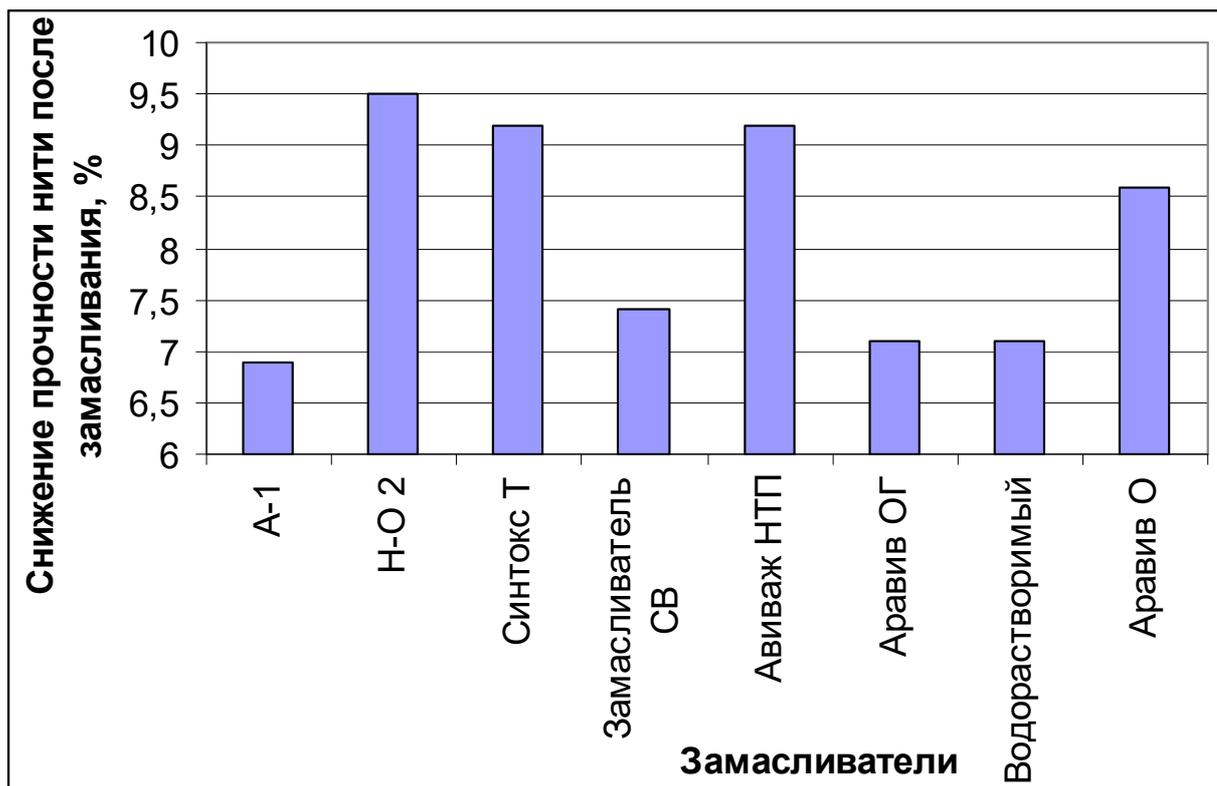


Рис. 2. Снижение прочности нити после замасливания, %

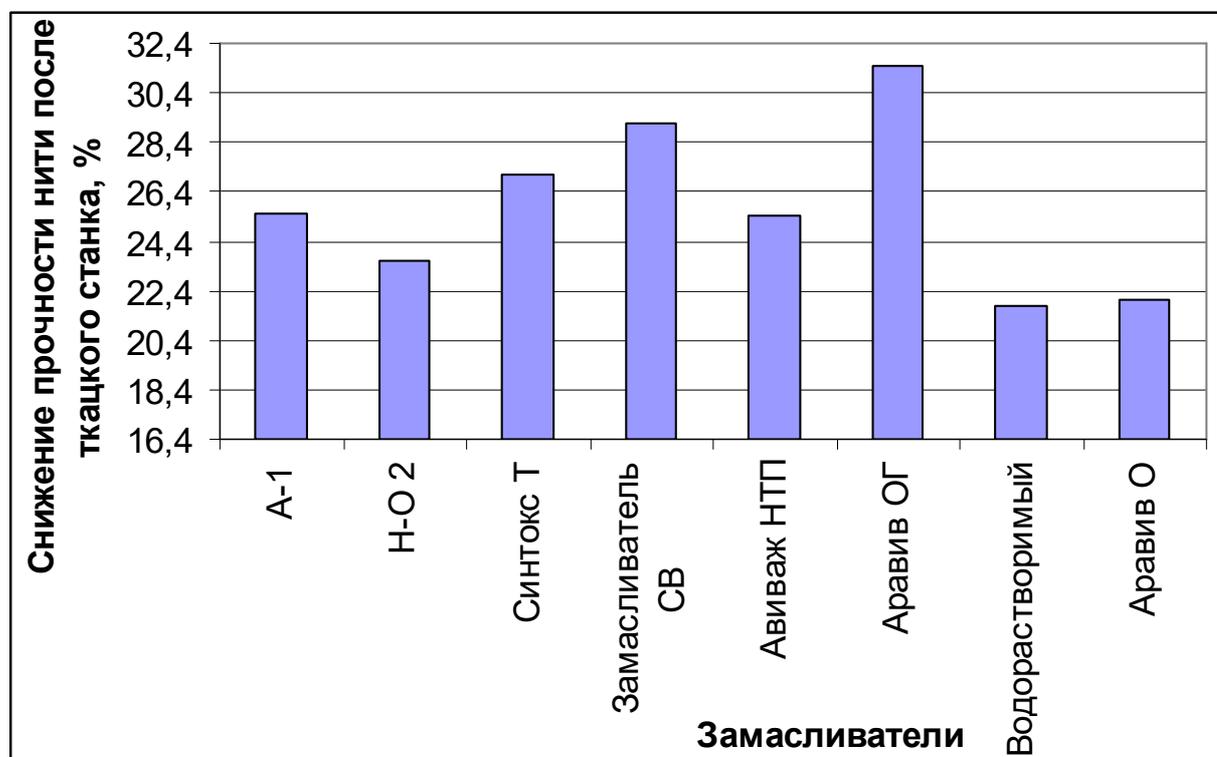


Рис. 3. Снижение прочности нити после ткацкого станка, %

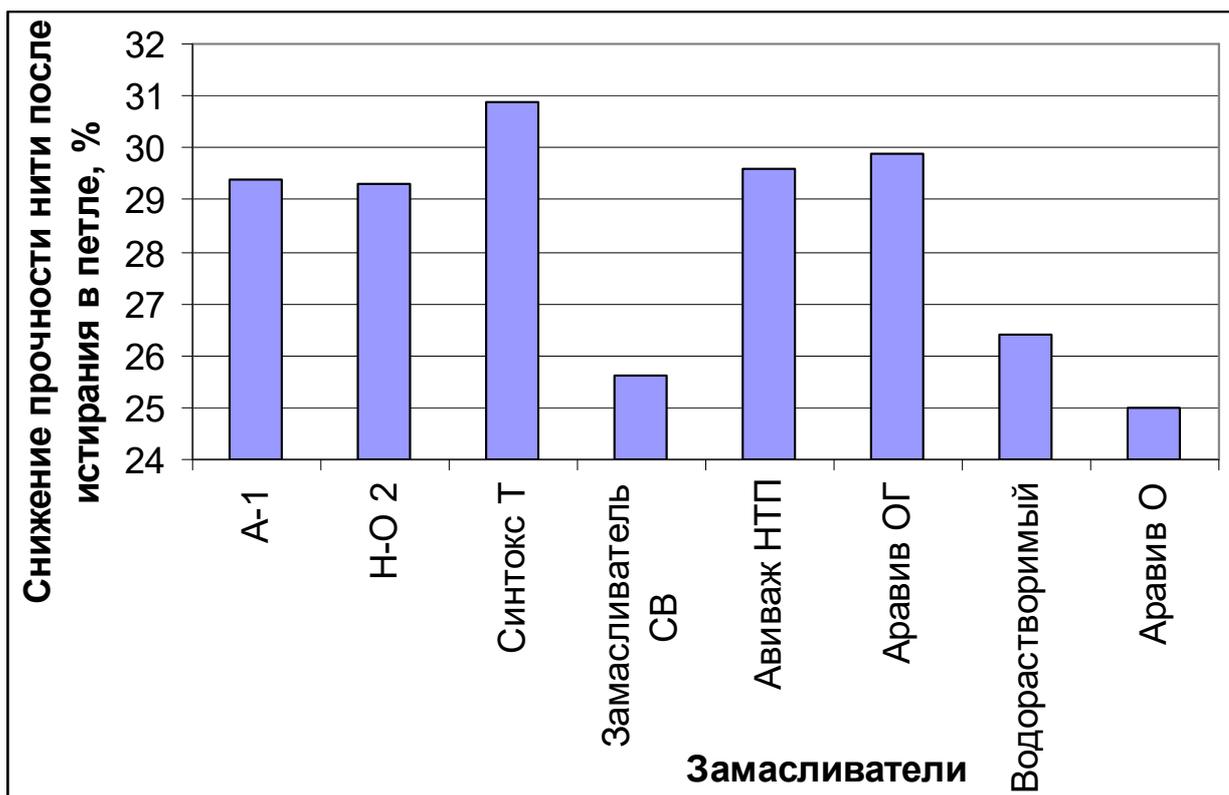


Рис. 4. Снижение прочности нити после истирания в петле

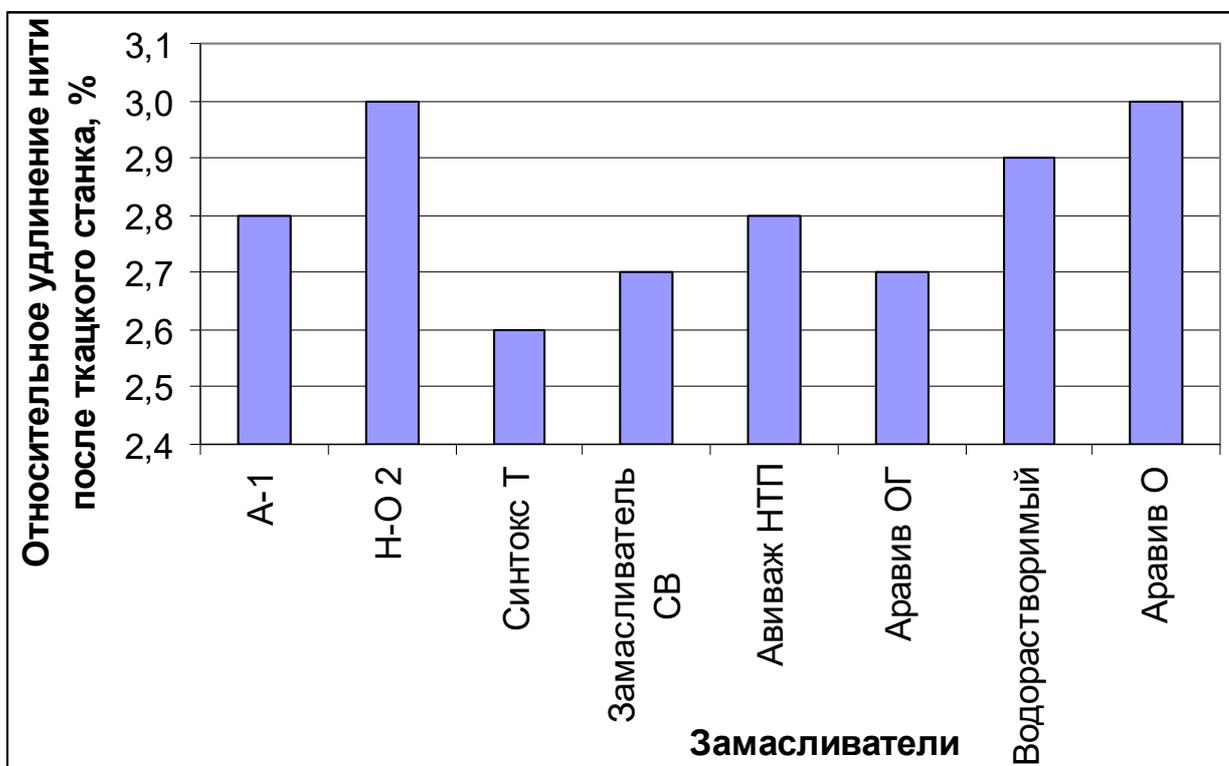


Рис. 5. Относительное удлинение нити после ткацкого станка, %

Анализ прочности нити, обработанной выбранной серией замасливателей, показал, что снижение прочности после замасливания находится в пределах 10%. При этом наименьшее снижение при использовании замасливателей: водорастворимого ((7,0%), ОГ (7,1%), А-1 (6,9%).

После прохождения по гарнитуре ткацкого станка наименьшее снижение этого показателя в вариантах водорастворимого замасливателя и марки О (около 22%). Самое значительное снижение этого показателя наблюдается в вариантах замасливателей СВ и ОГ.

Рассмотрение изменений этого показателя после истирания нитей в петле (100 циклов) указывает на то, что наименьшее снижение этого показателя аналогично ткацкому станку также наблюдается для вариантов водорастворимого замасливателя и марки О (25-26,4 %).

При этом выбранные условия истирания комплексных нитей на ткацком станке и в петле достаточно корреляционны, о чем свидетельствует уровень самих величин (21-31% для станка и 25-30% для прибора по истиранию в петле).

В процессах замасливания относительное удлинение снижается незначительно во всех вариантах до величин 3,2-3,3 %.

Наиболее важно изменение этого показателя в процессе ткачества. Наибольшее сохранение этого показателя на уровне 2,9-3,0 % наблюдается в вариантах водорастворимого замасливателя и марок О и Н-О2.

Измерение электрического сопротивления комплексных нитей во всех вариантах замасливателей выявило наибольшую эффективность замасливателей марок водорастворимый, О, ОГ, НТП (снижение сопротивления на 4 порядка).

Таблица 2. Диэлектрические показатели комплексной нити Русар

№	Марка замасливателя	Электрическое сопротивление, Ом	Количество замасливателя, %
1	Без замасливателя	$5,15 \times 10^{13}$	0.59
2	А-1	$1,6 \times 10^{10}$	1.56
3	НО-2	$1,2 \times 10^{12}$	0.51
4	Синтокс Т	5.15×10^{10}	1.88
5	Замасливатель СВ	$1,3 \times 10^{10}$	1.0
6	Авиваж НТП	$3,9 \times 10^9$	1.1
7	Аравив ОГ	$2,0 \times 10^9$	0.58
8	Водорастворимый	$1,4 \times 10^9$	0.82
9	Аравив О	$3,9 \times 10^9$	1.25

На основании обобщения и обработки полученных данных сделан выбор отечественных замасливающих препаратов для финишной обработки нитей серии Русар в производственных условиях с последующей переработкой их в изделия.

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В ГЕКСАФТОРАЦЕТОНЕ И ГЕКСАХЛОРАЦЕТОНЕ

Е.А. Кухтина, В.Н. Виноградова, А.А. Виноградов, М.И. Годнева

Ивановская государственная текстильная академия

Для создания экологически чистых технологий, в том числе и нанотехнологий, для разработки методов борьбы с промышленными выбросами при производстве ряда химикатов и красителей весьма важным является исследование молекулярной структуры хлор- и фторсодержащих соединений.

В настоящем сообщении представлены результаты квантово-механического изучения внутреннего вращения в молекулах гексафторацетона $(CF_3)_2CO$ и гексахлорацетона $(CCl_3)_2CO$, которые относятся к молекулам с тяжелыми идентичными волчками и высоким потенциальным барьером внутреннего вращения (ВВ).

Молекулярная структура этих соединений неоднократно исследовалась электронографическими методами [1,2,3]. Так, в одной из последних работ [3] проведено повторное определение геометрических параметров молекулы $(CCl_3)_2CO$ методом газовой электронографии, предприняты неэмпирические расчеты ее конформационной структуры и оценена высота потенциального барьера внутреннего вращения. Молекула гексафторацетона, кроме того, исследовалась также методом ИК-спектроскопии [4]. В далекой ИК-области ($350\text{ см}^{-1} - 40\text{ см}^{-1}$) был снят спектр этой молекулы, в котором были идентифицированы две широкие торсионные полосы при 39 см^{-1} и $72,5\text{ см}^{-1}$. В этой же работе дана оценка высоты потенциального барьера и некоторых потенциальных констант, отражающих взаимодействие волчков.

Ниже приводятся данные по геометрическим параметрам гексафторацетона и гексахлорацетона и вид потенциальных функций, которые были использованы нами для вычисления обратных моментов инерции, характеризующих ВВ молекул, нижних торсионных энергетических уровней и соответствующих волновых функций:

молекула $(CF_3)_2CO$ [1,4,5]:

$$r(C-C) = 1,549 \text{ \AA}; r(C-F) = 1,335 \text{ \AA}; r(C=O) = 1,246 \text{ \AA}; \\ \angle CCF = 110,3^\circ; \angle CCC = 121,4^\circ; \angle FCF = 108,7^\circ; \angle CCO = 119,3^\circ;$$

$$1) V_1(\tau_1, \tau_2) = \frac{V_0}{2} (2 - \cos 3\tau_1 - \cos 3\tau_2); \quad (1)$$

$$2) V_2(\tau_1, \tau_2) = \frac{V_0}{2} (2 - \cos 3\tau_1 - \cos 3\tau_2) + V'_{12} \sin 3\tau_1 \sin 3\tau_2, \quad (2)$$

где $V_0 = 1032\text{ см}^{-1}$; $V'_{12} = -112,5\text{ см}^{-1}$;

молекула $(CCl_3)_2CO$ [2,3]:

$$r(C-C) = 1,590 \text{ \AA}; r(C-Cl) = 1,772 \text{ \AA}; r(C=O) = 1,202 \text{ \AA}; \\ \angle CCCl = 109,5^\circ; \angle CCC = 123,5^\circ; \angle CCO = 118,2^\circ; \angle ClCCl = 109,5^\circ;$$

$$V(\tau_1, \tau_2) = \frac{V_0}{2} (2 - \cos 3\tau_1 - \cos 3\tau_2), \text{ где } V_0 = 1808,2\text{ см}^{-1}.$$

Системы энергетических уровней ВВ рассматриваемых молекул были получены путем приближенного решения операторного уравнения Шредингера вариационным методом Ритца, а коэффициенты уравнения и собственные волновые функции были заданы суммами кратных рядов Фурье. Примененный метод изложен в [6-7].

Для оценки устойчивости результатов квантово-механических расчетов предварительно была определена минимальная размерность базиса в разложении Фурье, обеспечивающая достаточную надежность в воспроизведении энергетических уровней молекул с тяжелыми волчками.

С этой целью для молекулы $(CF_3)_2CO$ проведена серия расчетов торсионных уровней энергии E_n с различным, постепенно увеличивающимся числом базисных функций, входящих в разложение собственных функций молекулы. При этом число базисных функций задавалось максимальной кратностью N частот гармоник, содержащихся в сумме кратных рядов Фурье.

Сравнение результатов вычисления E_n при $N = 7, 10, 14, 22, 24, 25$ показало, что численные значения нижних энергетических уровней практически не меняются, начиная с $N=20$, однако более высокие значения энергии воспроизводятся с достаточной точностью лишь при $N=24$ и $N=25$. Поэтому в последующих расчетах нами использовалось число базисных функций, соответствующих $N=25$.

Аналогичные исследования были сделаны ранее для молекул с одной степенью свободы ВВ [8] и для простейших молекул с двумя вращающимися группами CH_3 [9].

Оказалось, что в случае молекул $(CH_3)_2S$ и $(CH_3)_2CO$ собственные значения оператора Гамильтона воспроизводятся с достаточной точностью уже при $N=10$, что значительно меньше, чем для молекул с тяжелыми волчками. Подобный результат был получен и в [8] для молекул с одним волчком.

Перейдем теперь к анализу систем торсионных энергетических уровней молекул $(CF_3)_2CO$ и $(CCl_3)_2CO$. В таблице представлены результаты расчетов нижних уровней энергии этих молекул в базисе с $N=25$ по геометрическим параметрам, приведенным выше. Уровни расположены в порядке возрастания энергии. В первых двух столбцах таблицы даются значения E_n , вычисленные с использованием потенциальной функции простейшего вида

$$V(\tau_1, \tau_2) = \frac{V_0}{2}(2 - \cos 3\tau_1 - \cos 3\tau_2),$$

которая не отражает взаимодействие волчков (см. (1)). Их связь друг с другом учитывается только недиагональным элементом в матрице обратных моментов инерции, характеризующих ВВ молекулы. В третьем столбце таблицы приведены численные значения энергии E_n молекулы гексафторацетона, рассчитанные с потенциальной функцией более сложной структуры, в которой влияние волчков друг на друга учтено введением коэффициента V'_{12} (см. ф-лу (2)). Эта функция с учетом литературных данных для молекулы $(CF_3)_2CO$ [4,5] имеет вид:

$$V = \frac{1032}{2}(2 - \cos 3\tau_1 - \cos 3\tau_2) - 112,5 \sin 3\tau_1 \sin 3\tau_2. \quad (3)$$

**Нижние уровни энергии внутреннего вращения молекулы
(CF₃)₂CO и (CCl₃)₂CO в см⁻¹**

n	Тип волновой функции	(CF ₃) ₂ CO	Тип волновой функции	(CCl ₃) ₂ CO	Тип волновой функции	(CF ₃) ₂ CO [3,4]
1	2	3	4	5	6	7
0	pp	54,044	pp	46,499	pp	54,844
	p	54,044	p	46,541	p	54,844
1	pp	97,354	pp	78,628	pp	93,260
	p	97,354		78,948	p	
	pp	118,091	p			
	p	118,092				
2	pp	140,420	pp	107,658	pp	125,335
	p	140,422	p	107,842	p	125,335
	pp	160,690	pp	112,035	pp	131,627
	p	160,693	p	113,181	p	131,627
3	pp	181,616	pp	140,902	pp	163,023
	p	181,617	p	141,959	p	163,025
	pp	183,245	pp	147,971	pp	169,940
	p	183,258	p	150,622	p	169,948
4	pp	203,037	pp	168,879	pp	195,023
	p	203,056	p	169,357	p	195,024
	pp	223,501	pp	177,627	pp	200,659
	p	223,514	p	180,518	p	200,673
	pp	225,841	pp	187,388	pp	208,201
	p	225,891	p	192,122	p	208,232
5	pp	244,611	pp	204,390	pp	231,968
	p	244,615	p	206,662	p	231,979
	pp	245,158	pp	218,944	pp	238,257
	p	245,246	p	224,244	p	238,318
6	pp	265,147	pp	230,410	pp	246,427
	p	265,226	pp	230,766	p	246,524
	pp	268,242	p	231,423	pp	263,901
	p	268,401	p	238,045	p	263,904
	pp	285,787	pp	245,937	pp	275,863
		285,831	p	251,144	p	276,068
		287,133				
		287,427				
7	pp	306,655	pp	264,713	pp	284,661
	p	306,960	pp	269,784	p	284,913
	pp	307,073	p	272,657	pp	300,096
	p	307,085	p	273,894	p	300,134
	pp	310,531	pp	278,302	pp	305,818
	p	310,937	p	288,541	p	306,055
8	pp	326,786	pp	292,571	pp	313,588
	p	327,009	pp	293,273	p	314,126
	pp	329,136	p	294,493	pp	322,986
	p	329,890	p	301,505	p	323,543

1	2	3	4	5	6	7
9	pp	347,560	pp	314,505	pp	331,964
	p	347,672	pp	317,619	p	331,976
	pp	348,252	p	325,302	pp	336,312
	p	349,102	p	325,626	p	336,502
	pp	352,849	pp	330,125	pp	342,951
	p	353,714				
10	pp	367,848	p	343,714	pp	351,625
	p	368,583	p	344,686	p	352,776
	pp	368,997	pp	345,066	pp	361,533
	p	396,027	pp	355,808	p	365,608
	pp	371,438	p	356,268	pp	367,416
	p	373,000	p	359,288	p	367,520
11	pp	388,010	pp	368,099	pp	372,730
	p	388,507	pp	371,029	p	373,342
	pp	390,301	p	382,033	pp	380,547
	p	392,134	p	382,230	p	381,994
	pp	395,386	pp	386,353	pp	390,223
	p	396,985	pp	392,828	p	392,321
12	pp	408,837	pp	400,511	pp	399,208
	p	409,080	p	403,523	p	399,239
	pp	409,398	p	403,860	pp	400,470
	p	411,562	pp	409,543	p	402,326
	pp	414,347	p	414,760	pp	403,018
	p	417,076				
13	pp	428,865	pp	425,151	pp	409,675
	p	430,289	pp	425,412	p	411,137
	pp	430,383	p	427,706	pp	418,930
	p	430,450	pp	428,260	p	421,556
14	pp	433,195	p	442,540	pp	429,637
	p	436,435	p	442,866	p	433,022
	pp	438,360	pp	447,039	pp	433,945
	p	441,002	pp	451,592	p	434,182
15	pp	448,891	pp	459,307	pp	439,120
	p	449,837	p	465,758	pp	439,286
	pp	451,928	p	468,720	p	440,370
	p	455,238	pp	470,418	p	442,915
	pp	458,120	p	476,836	pp	447,548
	p	462,305	p	481,992	p	450,336

Рассматриваемые нами молекулы содержат одинаковые и симметричные волчки, поэтому, как показано в [7], их обратные моменты инерции не зависят от углов τ_1 и τ_2 вращения волчков относительно остова молекулы, а собственные волновые функции оператора Гамильтона могут быть либо периодическими по τ_1 и τ_2 , либо полупериодическими по этим параметрам. Это позволило указать тип волновой функции, соответствующий каждому значению энергии E_n молекулы. В таблице буквой p обозначена периодическая функция, pp – полупериодическая.

Анализ таблицы позволяет отметить следующее:

1. Для каждой из рассматриваемых молекул число энергетических уровней, лежащих внутри потенциальной ямы, очень велико, поэтому в таблице мы вынуждены ограничиться значениями энергии, не превышающими 480 см^{-1} , что значительно ниже высоты потенциальных барьеров.

2. Сопоставление численных значений энергии E_n обеих молекул позволяет отметить одинаковую структуру их торсионных уровней. Действительно, первые два торсионных состояния каждой молекулы характеризуется одинаковыми численными значениями энергии, но волновыми функциями различной периодичности. На наш взгляд, их естественно объединить в невырожденный уровень с торсионным квантовым числом $n=0$. Нижние уровни с $n \geq 1$ можно считать состоящими из четырех или шести невырожденных подуровней. Подуровни, в свою очередь, группируются в пары с различной периодичностью волновых функций и одинаковыми (гексафторацетон) или близкими значениями энергии (гексахлорацетон).
3. С увеличением квантового числа n торсионные уровни сближаются, разности энергии между соседними уровнями и подуровнями уменьшаются до 10 и менее обратных сантиметров. Происходит перегруппировка подуровней типов r и rr : объединяются в пары с близкими значениями энергии подуровни с одинаковой периодичностью волновых функций, что позволяет отнести их к вырожденным типам симметрии. В области потенциального барьера и за его пределами уровни также распадаются на пары вырожденных подуровней.
4. Сравнение двух вариантов расчета торсионных уровней молекулы гексафторацетона, выполненное с использованием потенциальных функций (1) и (3), показывает, что структура уровней остается неизменной: при $E_n \ll V_0$ уровни содержат несколько пар невырожденных подуровней с одинаковой или близкой энергией, при более высоких значениях энергии появляются вырожденные подуровни, которые обнаруживаются и за пределами потенциальной ямы.
5. Представляет интерес сопоставить полученные нами разности энергий между нижними торсионными уровнями с частотами, наблюдаемыми в ИК-спектре молекулы $(CF_3)_2CO$ [4,5]. Легко видеть (см. третий столбец таблицы), что при переходе $n=1 \rightarrow n=0$ обнаруживается разность энергий в 39 см^{-1} , а при переходе $n=2 \rightarrow n=0$ – в $72,5 \text{ см}^{-1}$, что совпадает с экспериментальными данными [4]. Следует заметить, что указанные частоты переходов получены при расчетах E_n с использованием потенциальной функции (3). Потенциальная функция (1), не учитывающая взаимодействие волчков, дает $\Delta E (1 \rightarrow 0) = 43,3 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta E (2 \rightarrow 0) = 64,4 \text{ см}^{-1}$, что хотя и отличается от экспериментальных значений [4], но лежит в пределах допустимой погрешности в 10-15%. Это позволяет оценить с той же степенью точности частоты нижних торсионных переходов для молекулы $(CCl_3)_2CO$: $\Delta E (1 \rightarrow 0) = 38,4 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta E (2 \rightarrow 0) = 70,5 \text{ см}^{-1}$.

Проведенные расчеты показывают, что в случае тяжелых волчков влияние их взаимодействия на частоты торсионных переходов более существенно, чем для молекул с легкими волчками (см. [9]).

Литература

1. Hilderbrandt R.L., Andreassen A.L., Bauer S.H. // J. Phys. Chem. – V.74.-1970. – P.1586-1592.
2. Andersen P., Astrup E.E., Borgan A. // Acta Chem. Scand. – V. A28. – 1974. – P.239.
3. Yohansen T.H., Muren S., Hagen K. // J. Mol.Struct., 2001.-V. 567-568. – P. 113-126.
4. Möller K.D., De Meo A.R., Smith D.R., London L.H.// J. Chem. Phys. – V. 47. – 1967. – P. 2609-2616.

5. Внутреннее вращение молекул / под. ред. В Дж. Орвилл – Томаса. – М.: Мир, 1977. – 510 с.
6. Кухтина Е.А. и др. / Иван. гос. текст. академия. – Иваново, 2003. – Деп. в ВИНТИ, №2318, В-2003.
7. Виноградов А.А. и др. / Иван. гос. текст. академия. – Иваново, 2005. – Деп. в ВИНТИ, №1479. – В 2005.
8. Беломытцева Е.А. и др. // Молекулярная структура: межвузов. сб. науч. трудов. – Иваново: ИХТИ, 1990. – с. 72-76.
9. Кухтина Е.А. и др. // Физика волокнистых материалов (Smartex-2010): сб. материалов XIII Междун. научно-практического семинара. – Иваново: ИГТА, 2010. – С. 36-41.

УДК 541.182

О ВЛИЯНИИ СЛАБЫХ ИМПУЛЬСНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ПРОЦЕССЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ В ПРЕЦИЗИОННЫХ СПЛАВАХ

Г.А. Шипко*, М.А. Степович**, М.Н. Шипко**, М.А. Солунин**

*Ивановская государственная текстильная академия

** Российский государственный торгово-экономический университет

Прецизионные сплавы на основе системы Fe-Si-Al находят применение в узлах приборов точной механики работающих в динамическом режиме. Из-за их высокой склонности к хрупкому разрушению могут происходить неконтролируемые разрушения или ухудшение качества узлов этих устройств в процессе эксплуатации. Поэтому актуальной проблемой является снижение склонности сплавов к хрупкому разрушению.

Как показали проведенные нами исследования, повышение инженерной прочности материалов, находящихся в хрупком состоянии, можно достигнуть в результате импульсного магнитного воздействия [1]. Такое воздействие оказывает влияние на спиновое состояние атомов и на локальные характеристики кристаллической решетки материалов [2].

В работе изучен механизм влияния импульсного магнитного поля на локальные особенности кристаллической структуры сплава Fe₃(SiAl) (сендаст). Обработка проведена в установке с системой автоматического управления параметрами импульсов. В процессе обработки регулировали амплитуду импульсов, их длительность, а также интервалы между импульсами. Исследование локальных характеристик кристаллической решетки выполнено методом Мессбауэровской спектроскопии. Для исследования был использован ЯГР-спектрометр MS-1104EM с автоматической обработкой ЯГР-спектров по программе UnivemMS. Изомерный сдвиг спектров определяли относительно α-Fe. Микротвердость, пористость образцов и распределение пор по размерам выполнены стандартным методом.

На рис. 1 показаны спектры исходного образца $\text{Fe}_3(\text{SiAl})$ (рис. а) и его же после магнитноимпульсной обработки (рис. б). Оба спектра были разложены на составляющие секстеты по вышеуказанной программе. Наилучшая сходимость экспериментального и расчетного спектров оказалась при варианте разложения спектра, как исходного образца, так и его же после электроимпульсной обработки на 5 секстетов. Для лучшей сопоставимости образцов до и после магнитоимпульсной обработки при разложении спектров для всех секстетов задавалась равная ширина линий.

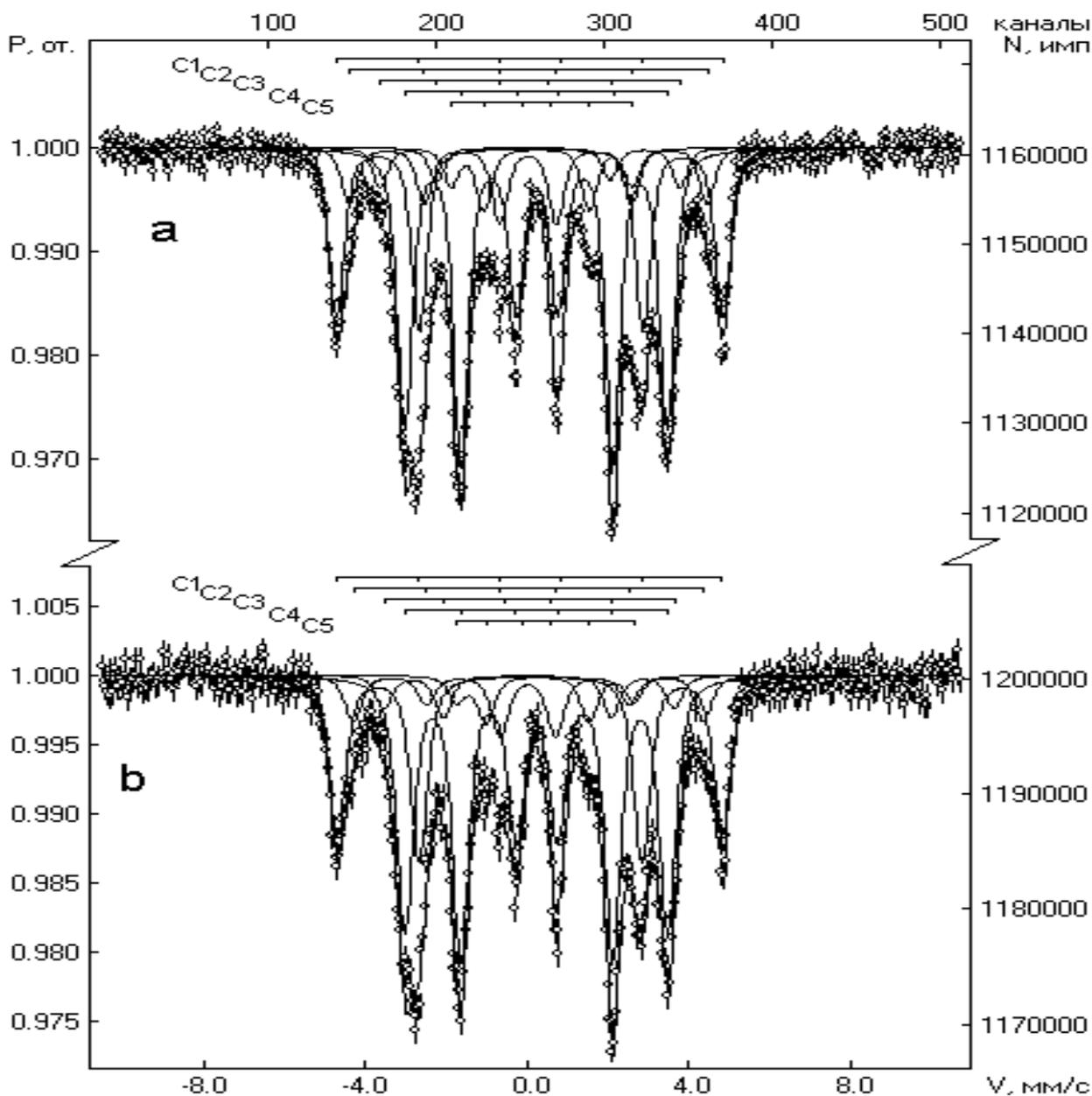


Рис. 1. Мессбауэровские спектры исходного Fe_3Si (рис. а) и после его электроимпульсной обработки (рис. б)

В таблице приведены параметры компонентов спектров (изомерный химический сдвиг (δ), квадрупольное расщепление (Δ), магнитное поле на ядрах Fe^{57} (H), ширина резонансных линий и площади секстетов, соответствующих неэквивалентным положениям ионов железа в структуре $\text{Fe}_3(\text{SiAl})$.

Параметры мессбауэровских спектров до и после электроимпульсной обработки Fe₃ (SiAl)

Образец	Компонента спектра	Изомерный сдвиг δ , мм/с	Квадрупольное расщепление Δ , мм/с	Магнитные поля на ядрах Fe ⁵⁷ H, кЭ	Площади компонент S, %.	Ширина линии
Fe ₃ (SiAl) исходный	C1	0,08	-0,04	298	23,2	0,45
	C2	0,02	0,00	476	13,0	0,45
	C3	-0,01	0,16	230	5,6	0,45
	C4	0,23	-0,03	202	50,9	0,45
	C5	0,30	0,14	140	7,3	0,45
Fe ₃ (SiAl) после обработки	C1	0,07	-0,02	295	26,4	0,49
	C2	0,02	0,01	269	10,2	0,49
	C3	0,03	0,05	223	5,7	0,49
	C4	0,23	-0,01	202	52,2	0,49
	C5	0,35	0,21	136	5,5	0,49
Погрешность		$\pm 0,01$	$\pm 0,03$	± 3		

Из таблицы видно, что в процессе магнитоимпульсной обработки происходит изменение ближайшего окружения атомов железа. В частности увеличивается число атомов Fe имеющих в ближайшем окружении 8 и 4 атома железа (секстеты C1 (β - узлы) и C4 (γ - узлы) соответственно). Одновременно уменьшается число атомов железа, имеющих в первой координационной сфере 7 и 3 атома Fe. Это свидетельствует об увеличении заселенности положений β - и γ - атомами железа и соответственно уменьшении вакансий в узлах γ и β вследствие дополнительного упорядочения сплава.

Обработка спектров не позволила обнаружить больших изменений параметров их сверхтонкой структуры: магнитного поля на ядрах Fe⁵⁷ (H) и изомерного сдвига (δ). Незначительные изменения этих параметров наблюдаются для секстиплета C3 (ближайшее окружение 6 атомов Fe и вакансии). Вместе с тем для таких атомов железа заметно уменьшается величина квадрупольного расщепления (с 0,16 до $0,05 \pm 0,03$ мм/с). Одновременно наблюдаются изменения прочностных характеристик (твердости и нагрузки появления трещин). В исходном сплаве трещины появляются при нагрузке 50 н. После обработки трещины появляются при нагрузке 150 н. При этом микротвердость сплава увеличивается с $426,0 \cdot 10^{-7}$ н/м² до $501 \cdot 10^7$ н/м². Изменение этих величин связано с перераспределением внутренних напряжений вследствие упорядочения вакансий и изменения дислокационной структуры сплава или магнитострикционным упрочнением [3].

Суть магнитострикционного упрочнения заключается в следующем.

В исходном состоянии ферромагнитная матрица сплава разделена на множество доменов. При смещении междоменных границ под действием внешнего магнитного поля изменяются направления спиновых моментов электронов, что сопровождается магнитострикционной деформацией и соответственно возникновением добавочных упругих напряжений. Взаимодействие упругого поля, обусловленного магнитострикцией с упругим полем дислокационной структуры приводит к появлению локальных перенапряжений межатомных связей и вследствие чего происходит перемещение дислокаций или их размножение. Чаще всего переползание дислокаций осуществляется по вакансионному механизму. В свою очередь вакансии переходят в состояние, соответствующие их устойчивому состоянию. С увеличением плотности дислокаций, их упорядочения материал претерпевает своеобразный наклеп и упрочняется.

Таким образом, магнитоимпульсная обработка представляет комплексное воздействие на сплав магнитострикционных дислокаций, термофлуктуационных

процессов, а также процессов, изменяющих ориентирующих спиновые характеристики внешних электронов атомов пограничной зоны контакта кристаллитов («перегруженных» участков кристаллитов).

Работа выполнена в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011 годы)»

Литература

1. Шипко М.Н., Помельникова А.С., Шипко Г.А. Физико-химические особенности технологий поверхностного упрочнения сталей и сплавов., ИГЭУ, Иваново, 2008, 143 с.
2. Полетаев В.А. Магнитно-импульсное упрочнение ферромагнитных материалов// Проблемы строительного материаловедения и механики./ Ивановский инженерно-строительный институт, Иваново, 1995, с. 145-147.
3. Большуткин Д.Н. Низкотемпературная пластическая деформация меди и алюминия в магнитных полях до 27 кэ/ФНТ, 1975, т. 1.- С. 1414-1416.

УДК 677.021.12

ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ НИТЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ

Н.П. Пророкова, С.Ю. Вавилова

Институт химии растворов РАН, г. Иваново

В ИХР РАН в течение ряда лет проводятся исследования модификации полипропиленовой нити в процессе её формования. Направленное изменение потребительских свойств нити осуществлялось на основе введения в расплав полипропилена ультрадисперсного политетрафторэтилена [1]. В работе использовался препарат марки «Флуралит» производства малого инновационного предприятия «Флуралит-синтез» (г. Москва). Он представляет собой ультрадисперсный порошок (размер 0,2 – 5 мкм), который состоит из смеси низкомолекулярных и высокомолекулярных перфторированных линейных цепей $(-CF_2-)_n$, в низкомолекулярной фракции длина цепей может достигать десятков звеньев [2].

Ранее было показано, что введение в полипропилен в процессе формования нити ультрадисперсного политетрафторэтилена способствует значительному возрастанию прочности нити (см. табл. 1) [3].

Разрывные полуцикловые характеристики полипропиленовой нити, сформованной с добавками препарата «Флуралит» [3]

Содержание препарата «Флуралит», % масс.	Разрывная нагрузка, сН/текс	Разрывное удлинение, %
Исходная нить	45 ± 5	41 ± 5
1	60 ± 3	35 ± 3
2	58 ± 2	40 ± 3
3	48 ± 2	42 ± 3
4	48 ± 2	50 ± 4

В существенный прирост прочности нитей, наблюдаемый при введении в полипропилен малых количеств наполнителя, вносит вклад как низко-, так и высокодисперсная фракция препарата. Как было показано ранее [3], низкодисперсные частицы политетрафторэтилена в нагретом состоянии деформируются и вытягиваются в продольном направлении, ориентируясь параллельно фибриллам волокнообразующего полимера и играя роль армирующих элементов. Частицы высокодисперсной фракции наполнителя (до 1 мкм), характеризующиеся высокой поверхностной энергией, как известно [4], распределяются в межсферолитном пространстве, причем имеют тенденцию накапливаться в менее упорядоченных, дефектных областях полимера. Это повышает степень совершенства надмолекулярных структур – происходит «залечивание» микродефектов, с которых могло бы начаться разрушение нити. Кроме того, повышается плотность упаковки сферолитов, происходит упорядочение структуры полимера, что также положительно сказывается на прочности сформованной из него нити.

Наличие частиц политетрафторэтилена в межсферолитном пространстве улучшает деформационные свойства полипропиленовой модифицированной нити, способствует повышению равномерности волокнистого материала (коэффициент вариации нити по разрывной нагрузке в результате введения в полипропилен 2% политетрафторэтилена снижается на 5-8%).

Методами ИК-спектроскопии (МНПВО) и энергодисперсионного анализа показано, что частицы политетрафторэтилена, которые равномерно распределяются по всему объему сформованной нити, частично локализируются и на её поверхности. Поскольку от наличия на поверхности модифицированной нити фторсодержащего препарата зависит уровень поверхностной энергии полимера, а, значит, и его гидрофобность, оценивали способность модифицированного материала к смачиванию водой. О ней судили по краевым углам смачивания блоков, отлитых из обычного и модифицированного полипропилена. Во втором случае они существенно больше.

Таким образом, кроме повышенной прочности, модифицированная ультрадисперсным политетрафторэтиленом полипропиленовая нить приобретает пониженную гидрофобность. При её изготовлении исчезает необходимость в использовании традиционного матирующего агента, поскольку белый порошкообразный политетрафторэтилен придает нити матовость.

Были проведены полупроизводственные и производственные испытания способа получения модифицированных полипропиленовых нитей, которые включали две стадии: 1 – изготовление гранулированного концентрата полипропилена, содержащего ~20 % препарата «Флуралит»; 2 – изготовление комплексных полипропиленовых нитей с использованием концентрата.

В производственных условиях ОАО «Московский нефтеперерабатывающий завод» получен концентрат препарата «Флуралит», с добавкой которого в гранулят полипропилена марки 01250 (ПТР-26 г/10 мин.) изготовлена в лабораторных условиях

партия комплексных полипропиленовых нитей, содержащих 2% препарата «Флуралит». Установлено, что прочность такой нити возрастает на 13,1% по сравнению с нитью, изготовленной из полипропилена без добавок. Концентрат, изготовленный на ОАО «Московский нефтеперерабатывающий завод», также был использован для получения модифицированной полипропиленовой нити на ООО «Стропа» (г. Краснодар). Разрывная нагрузка нити увеличилась до 13%. Лучшие результаты были получены при введении в нить 2% «Флуралита» и коэффициенте ориентирования нити 7,7.

Новая партия концентрата была получена в производственных условиях Щекинского ОАО «Химволокно». Полипропиленовый концентрат препарата «Флуралит» производства Щекинского ОАО «Химволокно» был использован в производственных условиях ООО «Стропа» для получения комплексной модифицированной полипропиленовой нити. Максимальное повышение прочности нити при 1%-ном содержании препарата «Флуралит» составило 8%. При проведении производственных испытаний, как особенно значимое, отмечено положительное влияние модифицирующей добавки на обрывность нити в процессе формования – она практически полностью отсутствует. При производстве окрашенной в массу нити с проблемными красителями, ранее вызывавшими повышенную обрывность нити, обрывность уменьшилась на 70-80%.

С использованием модифицированной полипропиленовой нити на ткацком станке в условиях НПО «Конверсипол» изготовлены лабораторные образцы смесовой ткани (состав ткани: основа – полиэфирная ходовая нить, уток – опытная модифицированная полипропиленовая нить. Определены основные характеристики такой ткани (см. табл. 2).

Из таблицы видно, что в результате применения опытной полипропиленовой нити на 3-6% увеличивается прочность ткани по утку при очень малом изменении разрывного удлинения. На значительную величину возрастает модуль упругости ткани (около 17%). Необходимо отметить увеличение равномерности свойств ткани, о чем свидетельствует уменьшение коэффициентов вариации по разрывной нагрузке и разрывному удлинению.

Таблица 2

Разрывные полуцикловые характеристики смесовой ткани, изготовленной с вложением по утку модифицированной ультрадисперсным политетрафторэтиленом полипропиленовой пряжи

Вид нити	Относительная разрывная нагрузка по утку		Относительное разрывное удлинение по утку		Модуль упругости по утку, Н/мм ²
	Значение, сН/текс	Коэффициент вариации, %	Значение, %	Коэффициент вариации, %	
Исходная	241	10,7	12,2	1,2	666
Модифицированная (К=8)	252	7,0	10,9	0,33	776
Модифицированная (К=7,7)	246	6,5	11,4	0,37	760

В табл. 3 приведены результаты определения таких важных потребительских свойств смесовой ткани, как выносливость к истиранию и паропроницаемости.

Выносливость к истиранию и паропроницаемость смесовой ткани (результаты получены аккредитованным испытательным центром «Полматекс», ФГУП «ИвНИИПИК», г. Иваново)

Параметр	Ткань с вложением ходовой полипропиленовой нити	Ткань с вложением модифицированной полипропиленовой нити (K=8)
Выносливость к истиранию, цикл.	5300	5650
Паропроницаемость, мг/см ² •ч	4,76	4,66

Из таблицы следует, что выносливость ткани к истиранию возрастает на 8%. Её паропроницаемость остается на исходном уровне.

Для комплексной оценки влияния модификации нитей на свойства текстильных изделий из них в условиях УПМ ГОУ ВПО «Ивановская государственная текстильная академия» осуществляли изготовление лабораторных образцов ткани, полностью состоящей из опытных модифицированных полипропиленовых нитей. Изготовление ткани осуществлялось на лабораторном ткацком станке АТ-100-5М. В качестве основы и утка использовали полипропиленовую нить 900 денье (100 текс), содержащую 1% препарата «Флуралит», характеризующуюся коэффициентом ориентирования 7,8. Получена ткань полотняного переплетения с поверхностной плотностью 476 г/м². Отмечено, что ткань, изготовленная из модифицированных нитей, при увеличении прочности и выносливости к истиранию, соизмеримых с полученными для смесовой ткани, обладает значительно более высокой паропроницаемостью.

Таким образом, использование армированных полипропиленовых нитей при изготовлении ткани приводит к возрастанию её удельной прочности, выносливости к истиранию и паропроницаемости. Увеличение модуля упругости опытной ткани является особенно важным. Комплекс характеристик ткани, изготовленной с использованием модифицированной нити, свидетельствует о том, что изделия из неё могут использоваться в более жестких условиях, чем ходовые, что расширит область применения и увеличит срок их службы.

Исходя из того, что фторсодержащие препараты являются известными регуляторами трения, было проведено изучение влияния модифицирующей добавки на протекание процесса получения неориентированной полипропиленовой нити, которая используется в производстве нетканого полипропиленового полотна типа «спанбонд», геотекстиля, геоматов и т.п..

В процессе получения полипропиленового нетканого полотна типа «спанбонд» в условиях ОАО «Щекинское химволокно» (г. Щекино Тульской области) и геоматов в условиях ОАО «Тверьстеклопластик» (г. Тверь) установлено, что введение в расплав полипропилена ультрадисперсного политетрафторэтилена торговой марки «Флуралит» не только улучшает её структуру и свойства, но и обеспечивает формирование на границе раздела фаз расплав – твердое тело (т.е. на стенках экструдера и формовочной головке) ультратонкого слоя политетрафторэтилена, который регулирует коэффициент трения, т.е. оказывает смазывающее действие. Образование такого слоя обеспечивает следующие технологические преимущества:

- снижение крутящего момента и давления в головке экструдера;
- повышение равномерности подачи расплава;

- увеличение стабильности формования;
- повышение производительности формования при снижении энергозатрат;
- уменьшение температуры переработки и энергопотребления;
- отсутствие пригаров (налипания) и засоров фильеры;
- повышение равномерности распределения концентрата красителя в массе расплава при получении окрашенных материалов;
- отсутствие обрывов при формовании окрашенных в массе текстильных нитей и спанбонда.

Установлено, что введение в расплав полипропилена ультрадисперсного политетрафторэтилена не оказывает отрицательного влияния на процесс термоскрепления полипропиленовых нитей при формировании структуры нетканого полотна. Добавка обладает очищающим действием, способствуя удалению ранее образовавшихся пригаров и налипов, а также снижает время очистки экструдера при смене цвета формируемых нитей. Суммируя сказанное, следует сделать вывод, что модифицирование полипропиленовых нитей ультрадисперсным политетрафторэтиленом на стадии формования позволяет получить полипропиленовые материалы нового поколения (нити, ткани и нетканые материалы), обладающие улучшенными потребительскими характеристиками.

Модифицированные полипропиленовые нити обладают повышенной прочностью, высоким модулем упругости, улучшенной способностью к переработке. Нити получают в матированном виде без использования концентрата диоксида титана. При получении окрашенных в массе нитей значительно снижается обрывность. Ткань из модифицированных полипропиленовых нитей отличается высокими модулем упругости и износостойкостью, повышенной гидрофобностью.

Модифицированный нетканый полипропиленовый материал (спанбонд) отличается высокой равномерностью полотна по плотности, светостойкостью, повышенной гидрофобностью, износостойкостью.

Разработка защищена патентами РФ № 2394945 от 20.06.2010 и № 2411312 от 10.02.2011 г.г., награждена медалью V Ивановского салона инноваций и инвестиций.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН «Поддержка инноваций и разработок» на 2009 и 2010 г.г.

Литература

1. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / под ред. акад. В.М. Бузника. – Томск: Изд-во НТЛ, 2009. – 192 с.
2. <http://www.fluralit.ru>
3. Пророкова Н.П., Бузник В.М., Кирюхин Д.П., Кумеева Т.Ю., Вавилова С.Ю. Перспективные направления модификации синтетических волокнистых материалов иммобилизацией ультра- и наночастиц фторполимеров // Дизайн. Материалы. Технологии, № 4(11), 2009. С. 95-99.
4. Охлопкова А.А., Адрианова О.А., Попов С.Н. Модификация полимеров ультрадисперсными наполнителями. Якутск: ЯФ изд-ва СО РАН, 2003

ОСОБЕННОСТИ АКТИВАЦИИ ХЛОПЧАТОБУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПОЛИМОРФНОМ ПЕРЕХОДЕ ЦЕЛЛЮЛОЗА I → ЦЕЛЛЮЛОЗА III

А.Е. Завадский

Ивановский государственный химико-технологический университет

Сорбционная способность хлопковых волокон, обработанных жидким аммиаком с удалением последнего испарением в различных условиях, определяется не только степенью кристалличности полимера, но тесно связана также со степенью перехода исходной полиморфной модификации целлюлозы I в целлюлозу III [1]. Установлено, что максимальное повышение сорбции иода волокнами тканей в результате воздействия аммиака достигается при сушке их без доступа влаги, что обеспечивает полную трансформацию целлюлозы I (Ц I) в целлюлозу III (Ц III). С целью выявления причин, обуславливающих дополнительную активацию волокон в результате указанного перехода, в настоящей работе изучаются структурные изменения полимера при формировании целлюлозы III и последующем воздействии воды на текстильный материал.

В качестве объекта исследования использовали волокна основных нитей отваренной хлопчатобумажной ткани. Обработку текстильных материалов жидким аммиаком осуществляли в течение 2 секунд в фиксированном состоянии (на рамках) с последующим удалением аммиака сушкой при 90°C без доступа влаги (в сушильном шкафу между пластинами из нержавеющей стали). Набухание волокон в воде проводили в течение 1 часа при 20°C, а затем сушили их на воздухе.

Оценку структурных изменений целлюлозы осуществляли методом рентгеноструктурного анализа с использованием дифрактометра ДРОН-3. Применяли монохроматизированное излучение $\text{CuK}\alpha$ и съемку проводили по схеме на "просвет" с одновременным поворотом образца и детектора. С целью более детального анализа структурных изменений хлопковой целлюлозы исследовали экваториальное и меридиональное рассеяние рентгеновских лучей волокнами с использованием специального держателя, обеспечивающего возможность получения плоских образцов из ориентированных волокон [2]. Определение степени кристалличности образцов осуществляли по нормализованной интегральной величине диффузного гало с использованием внешнего эталона, обеспечивающего сферическую симметрию рассеяния [3]. При этом использовали компактные плоские образцы, полученные прессованием дисков ткани.

Анализ кривых экваториального и меридионального рассеяния рентгеновских лучей волокнами в исходном состоянии и после обработки тканей в указанных выше условиях позволил оценить изменения размеров кристаллитов целлюлозы. Для определения поперечных размеров кристаллитов Ц I и Ц III использовали характерные экваториальные рефлексы соответственно при $2\theta = 22,6^\circ$ и $20,5^\circ$. При анализе продольных размеров кристаллитов использовали меридиональный рефлекс при $2\theta = 34,6^\circ$.

Расчет размеров кристаллитов (L) проводили по формуле [4]

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta},$$

где λ – длина волны применяемого излучения, θ – угловое положение рефлекса, β – полуширина рефлекса, определяемая с учетом инструментального фактора, оцениваемого по поликристаллическому образцу карбамида в условиях эксперимента.

Анализ полученных данных, представленных в таблице, указывает на то, что обработка хлопчатобумажных тканей жидким аммиаком с удалением последнего сушкой без доступа влаги приводит к снижению поперечного размера кристаллитов в 2,8 раза, свидетельствующему о значительном уменьшении количества молекулярных цепей, входящих в состав кристаллитных образований полимера.

Влияние условий обработки хлопчатобумажной ткани жидким аммиаком
на размеры кристаллитов целлюлозы и соотношение интенсивностей
меридиональных рефлексов 040 и 020

Условия обработки ткани	Размеры кристаллитов, нм		I_{040} / I_{020} , отн. ед.
	Поперечные	Продольные	
1. Исходная ткань	6,1	13,9	5,70
2. Жидким аммиаком с последующей сушкой без доступа влаги	2,2	15,0	1,31
3. По режиму 2 с последующим набуханием в воде и сушкой	4,8	14,8	2,73
Коэффициент вариации, %	3,0		1,5

Необходимо отметить, что степень кристалличности целлюлозы при обработке в указанных условиях снижается с 70,4 лишь до 49,5% [1]. Следовательно, существенное снижение поперечных размеров кристаллитов при трансформации Ц I в Ц III не может быть объяснено только декристаллизацией волокон.

Значительное увеличение полуширины экваториального рефлекса в результате обработки волокон жидким аммиаком с последующей сушкой без доступа влаги свидетельствует об образовании в полимере областей, характеризующихся отсутствием строгой упорядоченности в расположении молекулярных цепей в плоскости, перпендикулярной оси волокна, но достаточно высокой ориентацией макромолекул. Последнее обстоятельство подтверждается тем, что в результате перехода Ц I → Ц III продольные размеры кристаллитов полимера не только не уменьшаются, но даже возрастают (см. таблицу). Указанные области занимают промежуточное положение между аморфной фазой и кристаллитами полимера и с этой точки зрения являются предкристаллитными.

Образование предкристаллитных областей при разрушении целлюлозно-аммиачного комплекса сушкой ткани должно быть обусловлено особенностями формирования полиморфной модификации Ц III. Согласно литературным данным, в результате перехода Ц I → Ц III наблюдается лишь некоторое смещение слоев макромолекул, образующих кристаллиты полимера, в плоскости, перпендикулярной оси волокна [5]. Авторы указанной работы делают вывод о том, что Ц III является менее стабильной модификацией, чем Ц I, но причины указанного явления остались невыясненными.

Проведенное исследование показало, что при трансформации Ц I в Ц III происходит также существенное изменение расположения макромолекул в элементарной ячейке полимера вдоль оси волокна. Подтверждением этому служит снижение соотношения интенсивностей меридиональных рефлексов 040 и 020 с 5,70 до 1,31 при обработке текстильного материала жидким аммиаком с последующей сушкой (см. таблицу), свидетельствующее о наличии продольного сдвига в расположении макромолекул при переходе от элементарной ячейки Ц I к элементарной ячейке Ц III, что,

по-видимому, и является стабилизирующим фактором получаемой структуры.

Необходимо отметить, что при разрушении целлюлозно-аммиачного комплекса прогревом трудно обеспечить согласованный сдвиг макромолекул на протяжении больших участков полимера, так как в данном случае резко снижается подвижность молекулярных цепей вследствие перехода целлюлозы в непластифицированное состояние. В результате этого, наряду с формированием кристаллитов Ц III, в полимере образуются предкристаллитные области, в которых макромолекулы достаточно хорошо ориентированы, но лишены возможности образования строгой системы межмолекулярных водородных связей. Именно наличие указанных областей должно обуславливать физико-химические особенности волокон, отмеченные в работе [1].

Воздействие воды на ткань, из которой аммиак удален сушкой без доступа влаги, приводит к повышению степени кристалличности полимера с 49,5 до 57,8% и формированию смешанной структуры (Ц I + Ц III), подтверждением чему служит появление соответствующих экваториальных рефлексов на дифрактограмме волокон. Необходимо отметить, что при этом наблюдается также возрастание соотношения интенсивностей меридиональных рефлексов с 1,31 до 2,73 (см. таблицу). Представленные результаты указывают на то, что формирование кристаллитов исходной структурной модификации целлюлозы связано с обратным продольным сдвигом макромолекул при набухании волокон в воде. Данное обстоятельство должно быть обусловлено значительным снижением температуры стеклования целлюлозы и ее пластификацией в областях волокон, доступных для воды [6].

Возрастание поперечных размеров кристаллитов полимера в результате обработки волокон водой с 2,2 до 4,8 нм и лишь незначительное повышение при этом его степени кристалличности свидетельствуют о том, что формирование Ц I протекает главным образом в предкристаллитных областях, находящихся в метастабильном состоянии. Следовательно, доступностью для молекул воды характеризуются не только аморфные участки полимера, но и предкристаллитные области, образующиеся при удалении аммиака испарением, что является дополнительным фактором активации хлопковых волокон.

Структурные изменения целлюлозы в результате воздействия воды на ткань, обработанную жидким аммиаком, указывают на стабилизирующее влияние влаги на полимер, способствующее усилению в нем межмолекулярного взаимодействия за счет частичного перехода целлюлозы в исходную структурную модификацию и, как следствие, снижению физико-химических показателей текстильного материала. Так, например, сорбция иода образцами тканей, из которых аммиак удален испарением без доступа влаги, снижается со 143,8 до 98,4 мг/г при обработке их водой и сушке.

Представленные данные указывают на то, что при изучении свойств хлопчатобумажных материалов, обработанных жидким аммиаком с удалением последнего испарением, следует учитывать достигаемое при этом метастабильное состояние полимера, обуславливающее возможность структурных изменений целлюлозы в водных средах.

Необходимо отметить, что надмолекулярная структура волокон хлопчатобумажных тканей, обработанных жидким аммиаком с последующей сушкой без доступа влаги, стабильна при выдерживании образцов на воздухе в течение 6 – 9 месяцев. При этом не обнаружено также снижения сорбционной способности текстильных материалов.

Литература

1. Завадский А.Е., Мельников Б.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т.28. № 1. С. 87–90.
2. Завадский А.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т.53. № 3. С. 90–92.

3. Завадский А.Е. // Химические волокна. 2004. № 6. С. 28.
4. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. – Л.: Химия. 1972. – 96 с.
5. Sagko A. et al. // Macromolecules. 1976. V.9. P. 857–863.
6. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. – М.: Химия, 1976. 232 с.

УДК 677.027

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЛИГНИНА В УСЛОВИЯХ ФЕРМЕНТАТИВНО-ПЕРОКСИДНОЙ ПОДГОТОВКИ ЛЬНЯНОЙ РОВНИЦЫ И ТКАНЫХ ПОЛОТЕН

О.В. Лепилова, С.А. Кокшаров

Институт химии растворов РАН, г. Иваново

Ужесточение требований к охране окружающей среды стимулирует ученых к поиску более экологичных технологий текстильного производства. В прошедшем десятилетии наблюдается тенденция роста количества исследований, направленных на совершенствование способов производства льняных текстильных материалов с использованием ферментативных методов. Применение белковых катализаторов для подготовки льноволокна к прядению в сравнении с классическими химическими реагентами имеет ряд технологических и экономических преимуществ. В частности, благодаря научно-обоснованному подбору ферментных композиций становится возможным обеспечение избирательного расщепления полиуронидных соединений и глюкопротеинов, которые составляют клеящую основу связующих веществ в структуре льняных комплексов, не затрагивая тонкие прослойки срединных пластинок между элементарными волокнами [1]. Благодаря этому достигается равномерное дробление волокна и, как следствие, повышение тонины и прочности формируемой пряжи, что является одной из главных задач стадии химической подготовки льняной ровницы к прядению. В тоже время, при ферментативных методах переработки льняного сырья с высокой степенью одревеснения межклеточных образований нерешенной проблемой является реализация биокатализируемой деструкции лигнина, придающего волокну излишнюю жесткость и окраску. Промышленный выпуск препаратов, содержащих необходимую сложную композицию ферментов-оксидоредуктаз, в настоящее время отсутствует как в нашей стране, так и за рубежом.

Предпосылкой для развития нового направления использования биокатализа для инициирования процессов делигнификации послужили сведения специалистов целлюлозно-бумажного производства [2, 3] о более эффективном удалении лигнина и повышении степени белизны целлюлозной пульпы в условиях пероксидной обработки после воздействия композиции ферментов, ускоряющих гидролиз гемицеллюлозных соединений. Предполагается, что деструкция последних в составе лигноуглеводного комплекса, связующего целлюлозные фибриллы, обеспечивает нарушение связи целлюлозы с лигнином.

Однако это не проясняет механизмы преодоления сверхвысокой гидрофобности этого полимера, повышения его растворимости в водных растворах и химической активности по отношению к белящим составам на основе пероксида водорода.

Аналогичные эффекты получены нами при проведении ферментативно-пероксидных обработок льняного волокна и суровых тканых полотен с использованием полиферментных препаратов для гидролитического разрушения нецеллюлозных полисахаридов в структуре связующих веществ льняных комплексов. Поскольку так же, как и в разработках [2, 3], применяемые биокатализаторы непосредственного влияния на лигнин не оказывают, необходимо выяснение сущности процессов, протекающих в системе и обуславливающих химические превращения этого трудноудаляемого окрашенного полимерного спутника целлюлозы.

Вероятным участником взаимодействий, обеспечивающих изменения состояния лигнина, являются продукты ферментативного расщепления полисахаридных примесей волокна – альдопиранозные соединения, химическая активность которых обусловлена проявлением восстановительных свойств. Обоснованность предполагаемой взаимосвязи подтверждается представленными на рис. 1 данными оценки изменения цветности льняной ровницы на стадиях ферментативно-пероксидного режима ее подготовки к прядению, которые сопоставлены с результатами традиционного способа щелочной варки с последующей пероксидной обработкой [4], а также при интенсификации стадии щелочной варки в соответствии с рекомендациями [5]

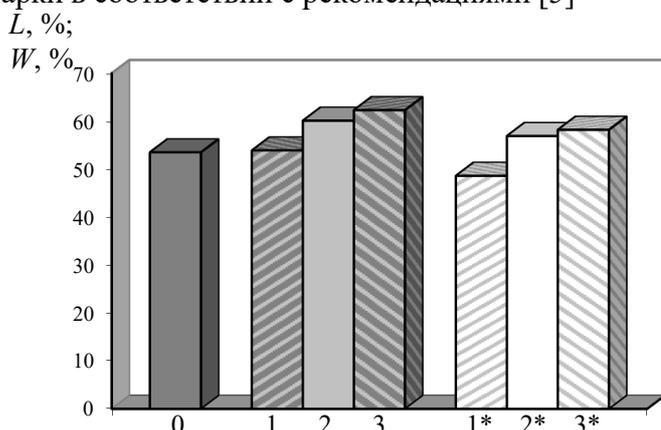


Рис. 1. Показатель светлоты (L) суровой льняной ровницы (0), его изменения после щелочной (1), ферментативной (2) и щелочно-восстановительной (3) обработок и степень белизны материала (W) после пероксидной обработки (1*,2*,3*)

введением сероокислородного восстановителя – ронгалит. Влияние ферментативного и химических способов расщепления связующих веществ в волокнистом материале на первой стадии технологических циклов оценивали по показателю светлоты окраски L . После проведения окислительной обработки пероксидом водорода, осуществляемой во всех случаях в одинаковых условиях, определяли степень белизны текстильного полуфабриката W .

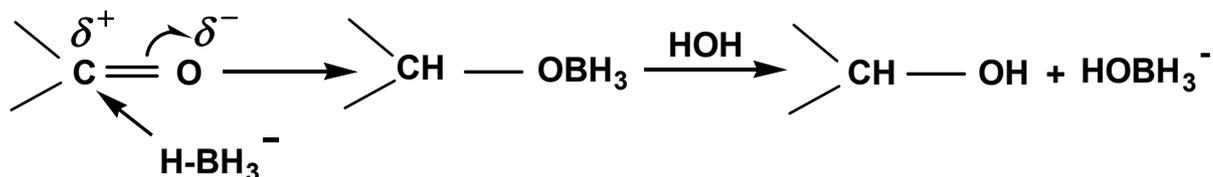
Нетрудно видеть, что ослабление окраски льняного волокна наблюдается уже на первой стадии цикла ферментативно-пероксидной обработки, связанной с биодеструкцией полиуглеводных соединений. Показатель светлоты биомодифицированного льняного волокна возрастает в 1,12 раза относительно уровня для образца суровой ровницы. В условиях щелочной обработки таких изменений не происходит. При этом активация щелочной варки посредством введения в технологический раствор восстановителя сопровождается повышением величины показателя L в 1,16 раза.

Выявленная тенденция прослеживается и при сопоставлении белизны волокнистых материалов после стадии пероксидной обработки. Установлено, что биохимический способ обеспечивает в сравнении с традиционным методом увеличение показателя W на 8,3 % , что соизмеримо с эффективностью активации процесса щелочной варки введением ронгалита.

Можно предположить, что представленные факты снижения окраски льняного полуфабриката обусловлены превращениями имеющихся в макромолекулах лигнина ненасыщенных $C=C$ и $C=O$ связей. Содержание последних достаточно велико, поскольку

более 20 % фенилпропановых звеньев полимера содержат карбонильную группировку [6]. В третьей части из них кетогруппа находится в α -положении пропанового звена, обеспечивая аукохромный эффект, то есть усиление окраски в результате формирования сопряженной системы двойных связей с ароматическими фрагментами молекулы лигнина, что придает льняному волокну специфический буроватый оттенок.

Карбонильную группу отличает значительная поляризуемость электронного облака кратной связи, и это обеспечивает ее повышенную химическую активность в нуклеофильных взаимодействиях, в частности в реакции восстановления гидридами



металлов, которая является типичным нуклеофильным присоединением [7]. В общем виде процесс восстановления карбонильной группы на примере ее взаимодействия с боргидридом натрия иллюстрирует схема:

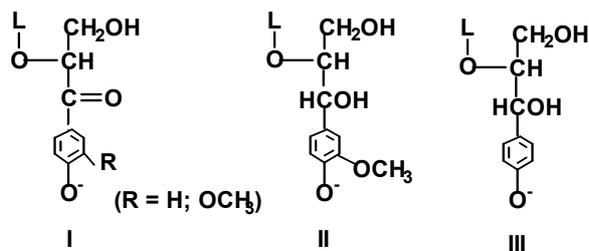
Преобразование начинается присоединением гидрид-иона к углероду карбонильной группы, а атома бора к кислороду с последующим гидролизом промежуточного борсодержащего комплекса. На большом числе модельных соединений показано [8], что восстановление сопряженных α -СО-групп всегда приводит к уменьшению и исчезновению максимумов поглощения в длинноволновой области УФ-спектра при длине волны 350 нм. Представленные литературные сведения обосновывают возможность проведения спектральной оценки изменения состояния аукохромных карбонил в растворах моносахаридов, моделирующих продукты ферментативной деструкции полиуглеводов льняного волокна в сопоставлении с действием типичных восстановителей.

Нами показано [9], что восстановительные свойства растворов альдопиранозных соединений определяются особенностями химического и стереоизомерного строения циклической формы молекулы, оказывающими влияние на устойчивость цикла и скорость таутомерного перехода молекул в линейную альдегидную форму. Редуцирующая способность повышается при нагреве и подщелачивании растворов, что обусловлено протеканием реакций ретроальдольного распада моносахаридов с разрывом связи между атомами углерода и образованием смеси полиоксальдегидов с меньшей длиной углеродной цепи. Наиболее высокие значения восстановительного потенциала зафиксированы в растворах ксилозы (Xyl), галактурановой кислоты (GA) и галактозы (Gal), что и предопределило выбор этих соединений для сопоставления с действием восстановителей – боргидрида натрия (NaBH_4) и гидроксиметилсульфината натрия (GMS), являющегося активным компонентом препарата ронгалит.

Препараты лигнина получены путем экстракционной обработки лигноцеллюлозного сырья диоксаном в аппарате Сокслета. Редокс-превращения полимера осуществлены в растворах восстановителей с эквимолекулярной концентрацией 5,6 ммоль/л в течение 60 мин при 80°C . Концентрация диоксан-лигнина подобрана с учетом пропускающей способности его раствора в условиях спектроскопического анализа.

Оценка химических превращений лигнина проведена на спектрофотометре Cary 100 Scan с использованием метода дифференциальной УФ-спектроскопии, основанного на сопоставительной оценке спектральных различий щелочных (pH 10) водных растворов диоксан-лигнина относительно нейтральных растворов (pH 6), находящихся в кювете сравнения [6]. В отличие от спектрограмм лигнина, снимаемых по отношению к растворителю и имеющих один максимум поглощения при λ 280 нм, используемый подход позволяет дифференцировать поглощение ионизирующейся в щелочной среде фенилпропановых звеньев полимера, находящихся в свободной фенольной форме.

Получаемая спектрограмма имеет три максимума при длине волны 350, 300 и 250 нм, которые характеризуют поглощение структурными фенольными единицами соответственно в форме (I), содержащей аукохромную карбонильную группу, а также звеньями, находящимися в форме кониферилового (II) и *п*-кумарового (III) спиртов.



На рис. 2 представлена трансформация спектра исходного щелочного лигнина после обработки полимера растворами восстановителей разной природы.

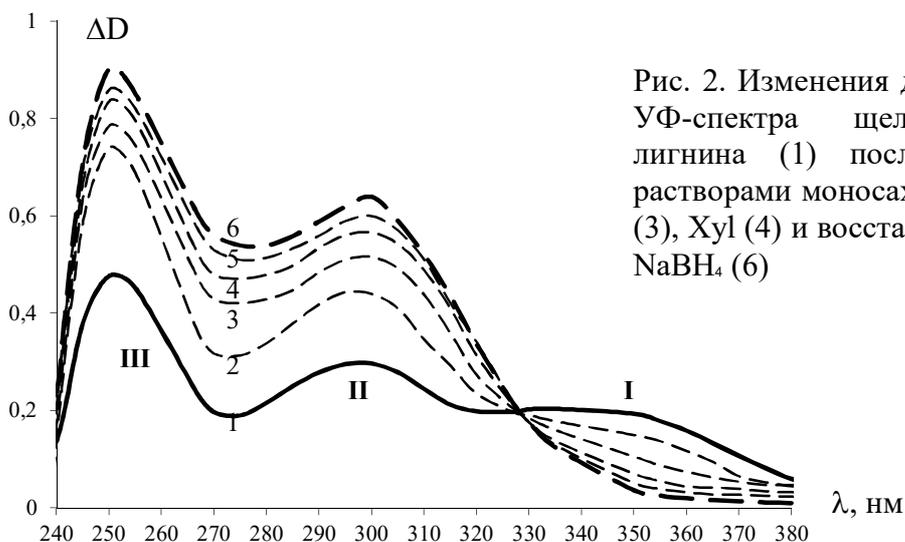
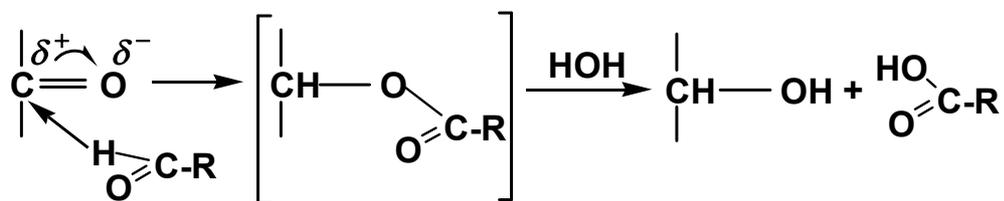


Рис. 2. Изменения дифференциального УФ-спектра щелочного раствора лигнина (1) после его обработки растворами моносахаридов Gal (2), GA (3), Xyl (4) и восстановителей GMS (5), NaBH₄ (6)

Наличие в серии спектральных кривых изобестической точки свидетельствует о взаимосогласующихся превращениях формы I в одну из восстановленных форм структурных звеньев II или III в зависимости от наличия или отсутствия оксиметильной группы в составе хромофорных циклов макромолекулы лигнина. Аналогии в изменении спектра под действием исследуемых систем убедительно свидетельствуют об однотипном характере превращений карбонильной группировки, протекающих по механизму нуклеофильного присоединения и в присутствии полиоксисальдегидов.



При этом более выраженные по амплитуде изменения максимума поглощения при $\lambda=250$ нм согласуются с литературными сведениями [10] о роли характера электронных взаимодействий карбонильного углерода с прилегающими к нему группами. Поскольку нуклеофильная атака направлена на углерод, несущий положительный заряд, заместители, способствующие его увеличению, облегчают нуклеофильное присоединение, а уменьшающие – затрудняют. В связи с этим наличие в *о*-положении ароматического ядра

оксиметильной группировки, являющейся донором электронов, затрудняет реакцию присоединения.

Амплитуда отклонений максимумов поглощения нарастает в соответствии с уровнем развиваемого системами окислительно-восстановительного потенциала, значения которого приведены в табл. 1 как для условий проведения спектрофотометрического эксперимента (80°C), так и для рекомендуемого режима осуществления термоактивируемых превращений лигнина в завершении стадии ферментативной обработки льняных волокнистых материалов (98°C). Отклик на данный вид модифицирующего воздействия восстановительных систем представлен в таблице результатами изменения реакционной способности лигнина льняной ровницы по отношению к растворам 72 %-ной серной кислоты и пероксида водорода.

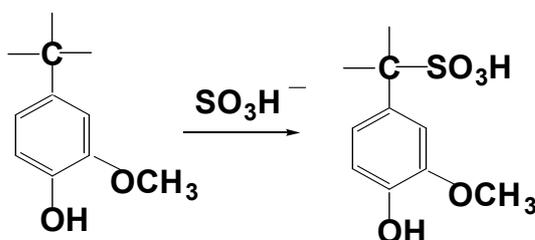
Восстано- вительная система	ОВП растворов (мВ) при температуре		Содержание кислотонерастворимого лигнина Класона, L_K^* , мг/г волокна	Степень удаления лигнина после пероксидной обработки ровницы, $\Delta L\%^{**}$
	80°C	98°C		
NaBH ₄	-1080	-1205	29,6	84
GMS	-953	-1030	30,8	79
Xyl	-906	-945	36,3	70
GA	-847	-918		
Gal	-825	-848		

Примечания:

* - показатель L_K для образцов волокна соответственно после ферментативной обработки или щелочно-восстановительной варки (в суровом волокне и после щелочной варки $L_{K(сур)} = 60,5$; $L_{K(ш/в)} = 53,2$ мг/г волокна);

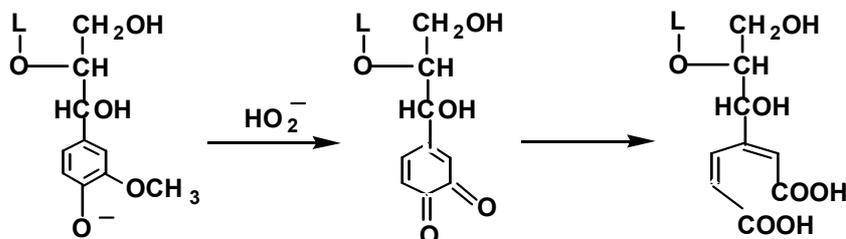
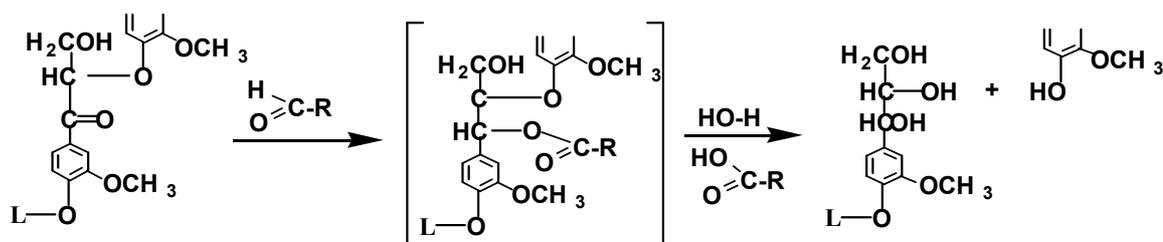
** - величина показателя ΔL для режима щелочная варка/пероксидная обработка составляет 50 %.

Восстановление аукохромого карбонила увеличивает количество реакционных центров для сульфитирования лигнина, которое, как известно [7, 10], основано на протекании нуклеофильного замещения у α -атома углерода.



Видно, что остаточное содержание кислотонерастворимого лигнина (лигнин Класона) в волокне после воздействия восстановителей снижается в 2 раза, а под влиянием продуктов ферментации полисахаридов – в 1,67 раза, в то время как традиционный режим щелочной отварки – только в 1,14 раза.

Следует учесть, что реакция проходит только в структурных звеньях, содержащих в *n*-положении к реакционному центру свободный фенольный гидроксил. Фенилпропановые фрагменты в структуре полимера, содержащие связанный фенольный гидроксил, сульфитированию не подвергаются. Это позволяет предполагать, что дополнительное количество звеньев в свободной фенольной форме в условиях восстановительной обработки (в т.ч. и под действием полиоксиальдегидов) образуется в результате дестабилизации и разрыва простой эфирной связи между звеньями, прилегающей к восстанавливаемому карбонилу.



Справедливость предположения об увеличении содержания звеньев в свободной фенольной форме подтверждается регистрируемым повышением доступности полимера к последующему протеканию окислительной атаки хромофорных центров пероксидом водорода.

Представленные в табл. данные ΔL свидетельствуют, что предлагаемый цикл ферментативной и пероксидной обработок, несколько уступая по эффективности режиму с использованием восстановителей, позволяет в 1,4 раза повысить степень окислительной деструкции лигнина в сравнении с вариантом щелочно-пероксидной подготовки льняной ровницы.

Принципиальной особенностью действия полиоксиальдегидных продуктов деструкции полисахаридов на лигнин является пространственно локализованное протекание его превращений в межклеточных пространствах, не затрагивая технологически важные образования стыковых спаек между элементарными волокнами и лигноуглеводного комплекса в клеточной стенке. Сохранность последних видов лигнинсодержащих образований при действии классических восстановителей обеспечить не возможно. Секрет биохимической технологии наноконструирования текстильных материалов заключается в ограничении зоны химических превращений лигнина областью ферментативного расщепления полиуглеводных примесей волокна и генерации редуцирующих агентов. Это обеспечивает технологические эффекты получения высококачественных полуфабрикатов и готовых льняных тканей из трудноперерабатываемого жесткого льняного сырья. В частности, проведение биомодификации льняной ровницы позволяет повысить равномерность формируемой пряжи при уменьшении в 2,3 раза количества утолщений («шишек») в ее структуре, вызванных присутствием нерасщепленных комплексов. При этом наблюдается улучшение деформационных свойств пряжи, что повышает ее перерабатываемость в процессах ткачества. Применение разработки в процессах беления тканых полотен позволяет исключить стадии гипохлоритной обработки при сокращении общей продолжительности технологического цикла в 2,5 раза и добиться необходимой степени белизны материала, а также в 2,1 раза эффективнее снизить жесткость полотна в сравнении с результатами классического режима облагораживания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кокшаров С.А., Алеева С.В. Биохимическая модификация полисахаридов в процессах текстильного производства // Научные основы химической технологии углеводов / Под ред. А.Г. Захарова. - М.: Издательство ЛКИ, 2008, С. 401-523.
2. Valchev V., Valchev I., Christova E. // Cellulose Chem. Technol. 1998. №32. P. 457–462.
3. Biotechnology in textiles Prozessen. // Textiltechnik. 1986. Bd. 94. P. 696–697.
4. Фридлянд Г.И. Отделка льняных тканей. – М.: Легкая и пищ. пром-сть. 1982. 480 с.
5. Стокозенко В.Г. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 29. №8. С. 99.
6. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. –Рига: Зинатне. 1987. 230 с.
7. Оболенская А.В. Химия лигнина. – С.-Пб.: ЛТА. 1993. 80 с.
8. Smith D.C. // Nature. 1955. Vol. 176. P. 927– 928.
9. Лепилова О.В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 64. №7. С. 69.
10. Лигнины: структура, свойства и реакции. // Под ред. К.В. Сарканена и К.Х. Людвиг. – М.: Лесн. пром-сть. 1975. 632 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ ПРИ ИСПЫТАНИИ ТВВ ДЛЯ АРАМИДНЫХ НИТЕЙ

М.В.Петрова*, М.В.Шаблыгин**

* ОАО ЦНИТИ

** Московский государственный текстильный университет им А.Н.Косыгина

Для любых лабораторных исследований важно не только достигнуть результат, но и получить его высокую достоверность и надёжность. Для этого необходимо быть уверенным в полученных данных. В этом помогают методы математической статистики.

Методы математической статистики позволяют оценить какому закону распределения соответствуют полученные данные, сравнить две независимые выборки, построить графики с уравнениями, что позволит более детально спрогнозировать поведение исследуемых материалов при эксплуатации.

В работе проведено исследование механических свойств (разрывная нагрузка, относительной разрывное удлинение) комплексной нити русар 29 текс на различных стадиях технологического процесса её переработки и после истирания нити в петле, а именно:

- до замасливания;
- после замасливания серией препаратов на трёх режимах работы замасловочного ролика;
- после истирания нити в петле;
- после прохождения по гарнитуре ткацкого станка.

Перед проведением испытаний необходимо было определить объём выборки по формуле [1]:

$$n = \left(\frac{t \cdot C}{\delta} \right)^2 \quad (1)$$

где n – объём выборки;
 t – коэффициент Стьюдента;
 C – коэффициент вариации;
 δ – относительная доверительная ошибка.

При заданном коэффициенте вариации $C = 7\%$ и относительной доверительной ошибке $\delta = 2\%$ объём выборки $n = 49$. Принимается объём выборки $n = 50$.

Для выбора количества циклов при истирании в петле в эксперименте проведён анализ изменений прочности нити при различных значениях циклов (таблица 1).

Таблица 1. Изменение прочности нити Русар 29 текс после истирания в петле

Показатель прочности	Количество циклов истирания в петле						
	0	50	100	125	150	300*	450**
Ср.знач., Н	77,90	65,11	60,58	55,75	53,66	47,59	44,35
Коеф.вар., %	7,3	5,4	8,7	12,1	17,6	21,9	25,9
Дов.инт., Н	1,57	1,30	1,89	2,41	2,70	3,05	3,75
Сниж.проч., %	0,0	16,4	22,2	28,4	31,1	38,9	43,1

При выборе значения количества циклов истирания в петле во внимание были приняты коэффициент вариации, теоретическое значение количества истирающих воздействий на нить при прохождении гарнитуры ткацкого станка в процессе тканеформирования.

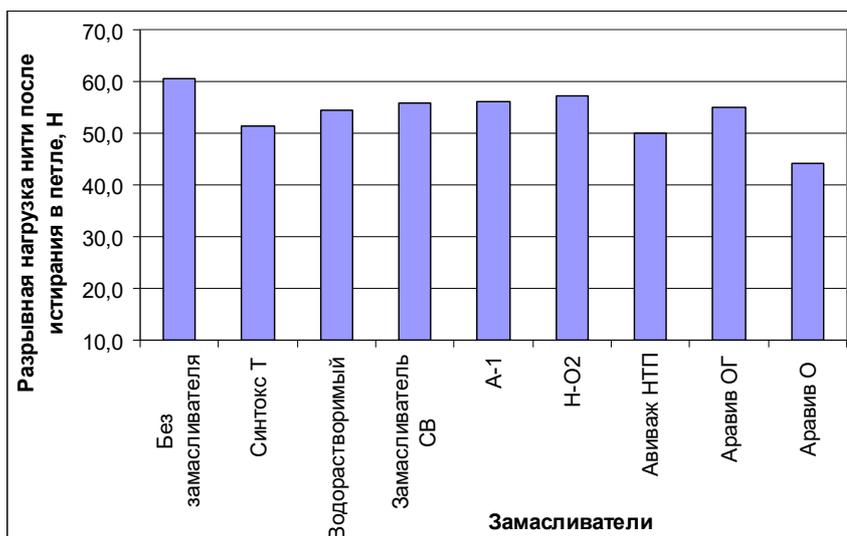
С учётом отличий условий истирания на приборе (более интенсивное) и на станке по данным таблицы 1 было выбрано значение истирающих циклов 100. При этом значении коэффициент вариации по прочности составляет 8,7%, что обеспечивает достаточно высокую достоверность значения показателя.

Для обработки данных было использована программа MS Excel. С помощью её были проведены вычисления статистических параметров:

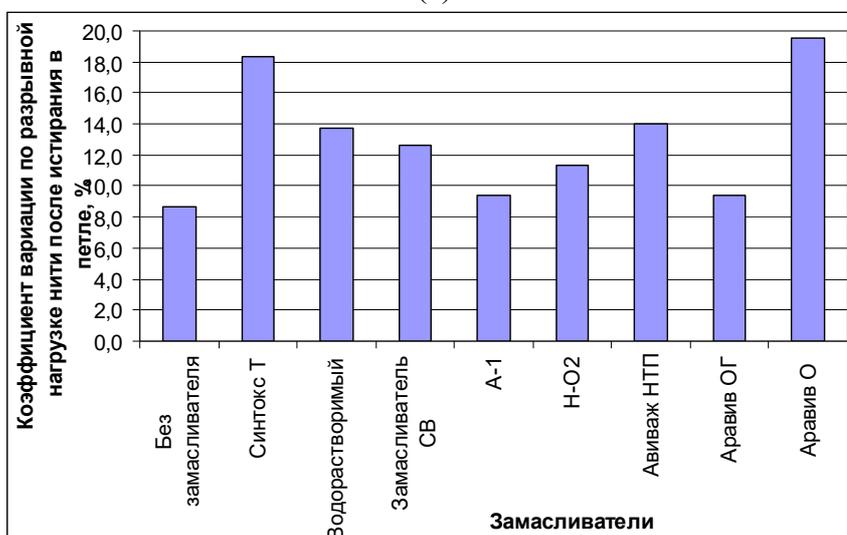
- среднее арифметическое \bar{x} ;
- стандартное отклонение (среднее квадратическое) σ ;
- коэффициент вариации C ;
- доверительный интервал.

Все эти параметры одинаково важны при оценке результатов. На рис. 1 представлены диаграммы средних значений разрывной нагрузки (а), относительного удлинения (в) и их коэффициентов вариации (б, г) для замасленной различными препаратами нити после истирания в петле.

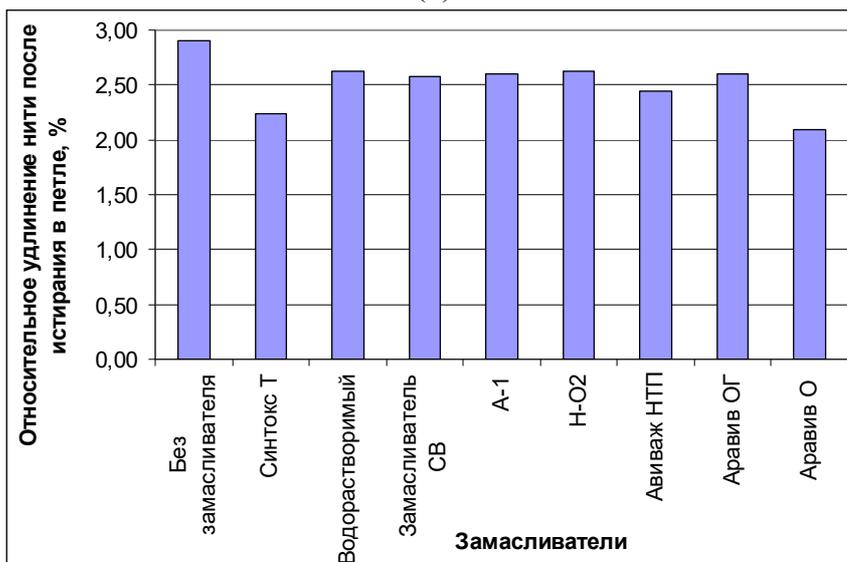
На основании данных рисунка 1 по изменению разрывной нагрузки нити после истирания в петле оценили влияние каждого замасливателя, а коэффициент вариации по этому показателю позволил представить картину разрушения микрофиламентов в комплексной нити при названном виде испытаний.



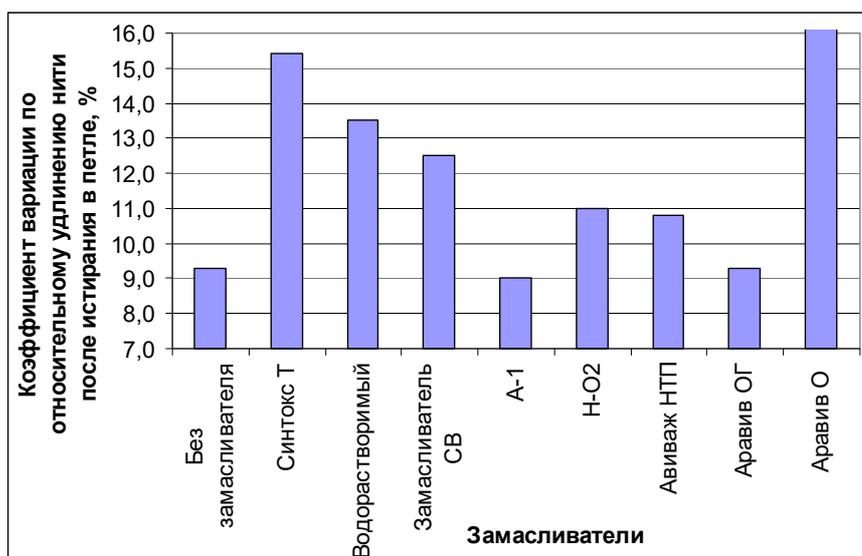
(а)



(б)



(в)

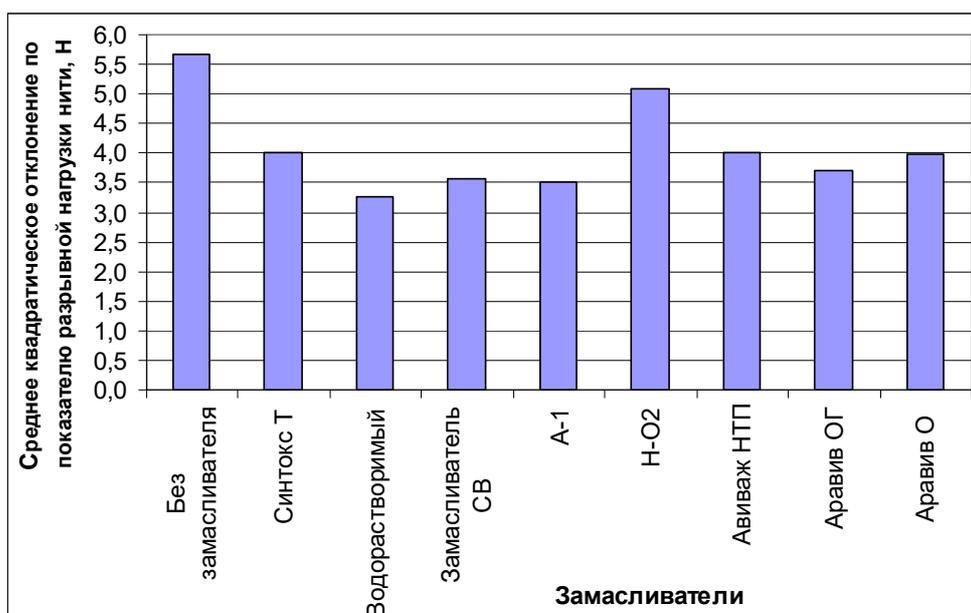


(г)

Рис.1. Диаграммы разрывной нагрузки (а), коэффициента вариации по разрывной нагрузке (б), относительного разрывного удлинения (в), коэффициента вариации по удлинению (г)

Из рисунка видно, что при сравнительно одинаковом относительном удлинении всех образцов, они имеют значительные различия по коэффициенту вариации. Необходимо отметить, что в исследовательских работах коэффициент вариации играет важную роль, т.к. позволяет давать сравнительную оценку неравномерности материалов при разных значениях среднего [2].

На рис. 2 представлены диаграммы среднего квадратического отклонения по показателям разрывной нагрузки и относительного разрывного удлинения.



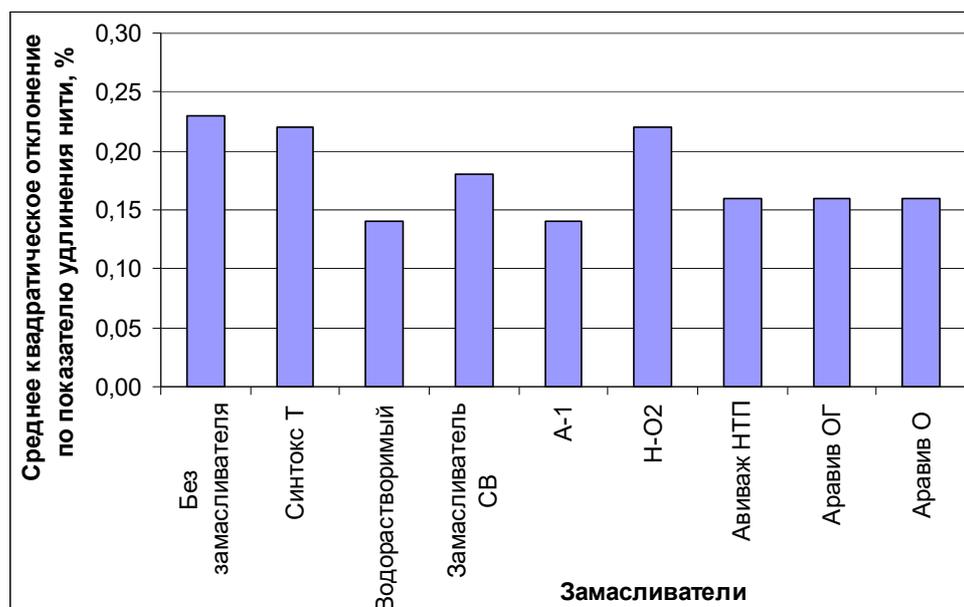


Рис. 2. Диаграммы средних квадратических отклонений по показателям разрывной нагрузки и относительного разрывного удлинения

Величина среднего квадратического отклонения – мера того, насколько широко разбросаны точки данных относительно их среднего. Этот показатель используют в исследовательских работах и в тех случаях, когда необходимо знать ошибки выборки [3].

Абсолютная ошибка выборки вычисляется по формуле:

$$\varepsilon = \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}, \quad (2)$$

где t – коэффициент Стьюдента, выбираемый по таблице в зависимости от числа испытаний.

Относительная ошибка выборки:

$$\delta = \frac{\varepsilon}{\bar{x}}. \quad (3)$$

В табл. 2 представлены результаты расчёта абсолютной и относительной ошибок выборки по разрывной нагрузке и относительного разрывного удлинения для нитей после замасливания.

Таблица 2 – Абсолютная и относительная ошибки выборки

Замасливатель \ Показатель		Без замасливателя	Синтокс Т	Водорастворимый	Замасливатель СВ	А-1	Н-О2	Авиваж НТП	Аравив ОГ	Аравив О
		Разр. нагр.	Абсолютная ошибка, Н	1,60	1,13	0,92	1,01	1,00	1,44	1,14
Относительная ошибка, %	2,1		1,6	1,2	1,4	1,4	2,0	1,6	1,5	1,6
Отн. удл.	Абсолютная ошибка, %	0,07	0,06	0,04	0,05	0,04	0,06	0,05	0,05	0,05
	Относительная ошибка, %	1,8	1,9	1,1	1,5	1,2	1,9	1,4	1,4	1,5

Из табл. 2 видно, что полученные показатели относительной ошибки соответствуют высокому уровню достоверности результатов и удовлетворяют заданному в начале работы значению $\delta = 2\%$.

Ещё одним важным показателем является доверительный интервал, который даёт представление о точности и надёжности каждого параметра и указывает, внутри каких границ ожидается истинное значение характеристики генеральной совокупности. Доверительные интервалы для среднего значения:

$$\begin{aligned} \text{нижняя граница} \quad X_n = \bar{X} - \varepsilon = \bar{X} - \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}} \\ (4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{нижняя граница} \quad X_n = \bar{X} + \varepsilon = \bar{X} + \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}} \\ (5) \end{aligned}$$

Получив низкие значения абсолютной ошибки, получены малые значения доверительного интервала. По этому показателю можно сказать, что все данные из выборки находятся близко к среднему значению, что говорит о правильно проведённом и просчитанном эксперименте.

Выводы:

Выполненные расчёты с использованием методов математической статистики позволили определить режимы нанесения различных замасливателей (т.е. оптимизировать % нанесения замасливателя на комплексную нить) и область работы с этими препаратами.

Названные параметры будут использованы при производственных испытаниях.

Литература

1. Клемм Л., Риль Г.И., Зигель Х., Троль В. Математические методы статистического контроля в текстильной промышленности. – М.: Легкая индустрия, 1968.
2. Соловьёв А.Н. Измерение и оценка свойств текстильных материалов. – М.: Легкая индустрия, 1966.
3. Курденкова А.В., Шустов Ю.С. Обработка статистических данных результатов испытаний. – М.: МГТУ им.А.Н.Косыгина, 2010.

ГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОКРЫТИЕМ НА ОСНОВЕ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ РАЗНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Т.Ю. Кумеева, Н.П. Пророкова

Институт химии растворов РАН, г. Иваново

Гидрофобизация текстильных материалов – задача весьма сложная. Она решается разнообразными способами, суть которых сводится к приданию поверхности отдельных волокон способности не смачиваться водой при сохранении системы макропор (межволоконного пространства) [1].

Способность материалов смачиваться жидкостями зависит от множества факторов (природа материала и жидкости, геометрия материала, его пористость и др.). Впервые силы, действующие на жидкую каплю, находящуюся на химически инертной по отношению к ней, гладкой и однородной поверхности, описаны уравнением Юнга (1) [2]:

$$\cos \Theta = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) / \sigma_{жг}, \quad (1)$$

где $\sigma_{тг}$ - поверхностная энергия на границе раздела фаз твердое тело-газ;

$\sigma_{тж}$ - поверхностная энергия на границе раздела фаз твердое тело-жидкость;

$\sigma_{жг}$ - поверхностная энергия жидкости;

Θ - макроскопический краевой угол между мениском объемной жидкости и подложкой (угол Юнга).

Понизить поверхностную энергию (поверхностное натяжение) идеально гладкой поверхности возможно, изменив её химический состав. То есть основным методом снижения поверхностной энергии полимерного волокнообразующего материала является нанесение на него вещества с более низкой поверхностной энергией (гидрофобизатора). Максимальный контактный угол с водой на гладких поверхностях гидрофобных материалов не превышает 120° [3]. Например, краевой угол на поверхности политетрафторэтилена равен 110° [4].

Следует отметить, что на практике редко имеют дело с гладкими однородными поверхностями. Шероховатость смачиваемой поверхности вносит изменения в размеры краевого угла смачивания по сравнению с размерами его для гладкой поверхности. На шероховатых поверхностях реализуется один из двух типов смачивания, модели которых приведены ниже [3]:

- гомогенное, при котором жидкость контактирует со всей поверхностью твердого тела, полностью заполняя на ней впадины, применима для малых степеней шероховатости поверхности - модель Венцеля (рис. 1а) и

- гетерогенное, при котором воздух захватывается внутрь впадин, используется для более высоких степеней шероховатости - модель Кассии (рис. 1б) [5]. Предполагается, что поверхность составлена из участков с краевым углом Θ и впадинами, частично или полностью заполненными воздухом.

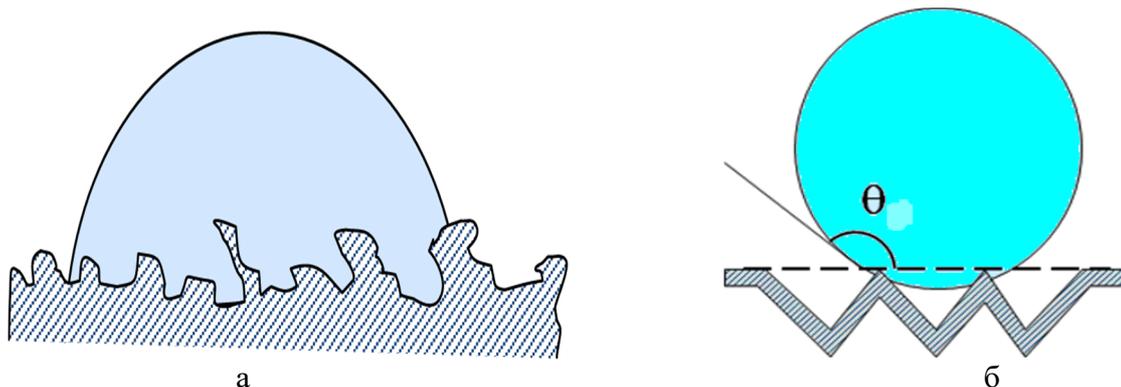


Рис. 1. Гомогенное (а) и гетерогенное (б) смачивание поверхности.

Для малых степеней шероховатости поверхности модель Венцеля (гомогенное смачивание) (рис. 1а) угол смачивания при росте шероховатости поверхности описывается формулой (2) [6]:

$$\cos\Theta_k = k \cos\Theta_0, \quad (2)$$

где Θ_k – угол смачивания шероховатой поверхности,
 Θ_0 – угол смачивания гладкой поверхности того же материала,
 $k = S/S_0$ – фактор шероховатости, определяемый отношением площадей реальной поверхности

S к ее геометрической проекции на плоскость S_0 .

Термодинамическое обоснование уравнения (2) приведено в [7]. Согласно соотношению (2), краевой угол увеличивается в случае гидрофобных поверхностей ($\Theta > 90^\circ$) и уменьшается на гидрофильных поверхностях ($\Theta < 90^\circ$).

Для более высоких степеней шероховатости применима модель Кассии (гетерогенное смачивание) (рис. 1б) [5]. Предполагается, что поверхность составлена из участков с краевым углом Θ и впадинами, частично или полностью заполненными воздухом. В этом случае угол смачивания шероховатой поверхности описывается формулой Касси – Бакстера (3):

$$\cos\Theta_k = -1 + f(1 + k \cdot \cos\Theta_0), \quad (3)$$

где f - доля проекции смоченной площади на поверхность подложки с учетом частичного заполнения пор.

Согласно уравнению (3), при $f \rightarrow 0$ смачиваемость поверхности уменьшится, и капля будет держаться на наиболее высоких поверхностных участках. Наоборот, если $f \rightarrow 1$ гетерогенный режим смачивания поверхности изменяется на гомогенный, и уравнение (3) переходит в (2).

Соотношения (2) и (3) справедливы, если характерные размеры шероховатости подложки много меньше диаметра контакта капли с подложкой [3]. Теоретическое описание условий реализации каждого из режимов смачивания и возможности их перехода от одного к другому приведены в [3, 8-11]. Экспериментальное наблюдение за изменением режима смачивания описывалось в [12].

Анализируя основные факторы, определяющие смачивание поверхности, можно сказать, что для получения сверхгидрофобных материалов с краевыми углами смачивания

$\theta > 120^\circ$ необходимо использовать совместное влияние шероховатости поверхности и ее химической структуры.

В настоящей работе осуществляли формирование на поверхности волокнистых материалов ультратонкой пленки фторсодержащего покрытия. С этой целью применяли растворы теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ). Фторсодержащие углеводороды, как известно, обладают наиболее низкой поверхностной энергией из всех известных соединений. Были использованы растворы теломеров ТФЭ в ацетоне (торговая марка «Черфлон») и хлористом бутиле, полученные в ИПХФ РАН с использованием радиационно-химического инициирования (γ -излучение ^{60}Co) реакции полимеризации мономеров ТФЭ.

По данным разработчиков, при проведении процесса теломеризации в ацетоне образуется смесь гомологических низкомолекулярных соединений, содержащая более 90% теломеров ТФЭ состава $R_1-(\text{C}_2\text{F}_4)_n-R_2$, где R_1 и R_2 : H, CH_3 или COCH_3 и CH_2COCH_3 , а среднее значение n более 5 [14,15]. Основным продуктом реакции теломеризации ТФЭ при синтезе в хлористом бутиле является продукт, состав которого можно выразить той же общей формулой $R_1-(\text{C}_2\text{F}_4)_n-R_2$, где R_1 и R_2 : $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}$, H, а так же C_4H_9 , Cl, а значение n колеблется от 5 до 20.

Тот факт, что молекулы теломеров характеризуются наличием в концевых фрагментах заместителей различной химической природы и разной длиной теломерной цепи, позволяет предположить, что полученные покрытия гидрофобизирующего агента образуют с волокнообразующим полимером связи различной прочности.

С помощью ИК-спектроскопии (метод МНПВО) подтвержден факт образования на поверхности волокнистых материалов фторсодержащей пленки. На спектре обработанной ткани появляются полосы поглощения в области 1210 и 1150 см^{-1} , характерные для C-C и C-F связей CF_2 - групп.

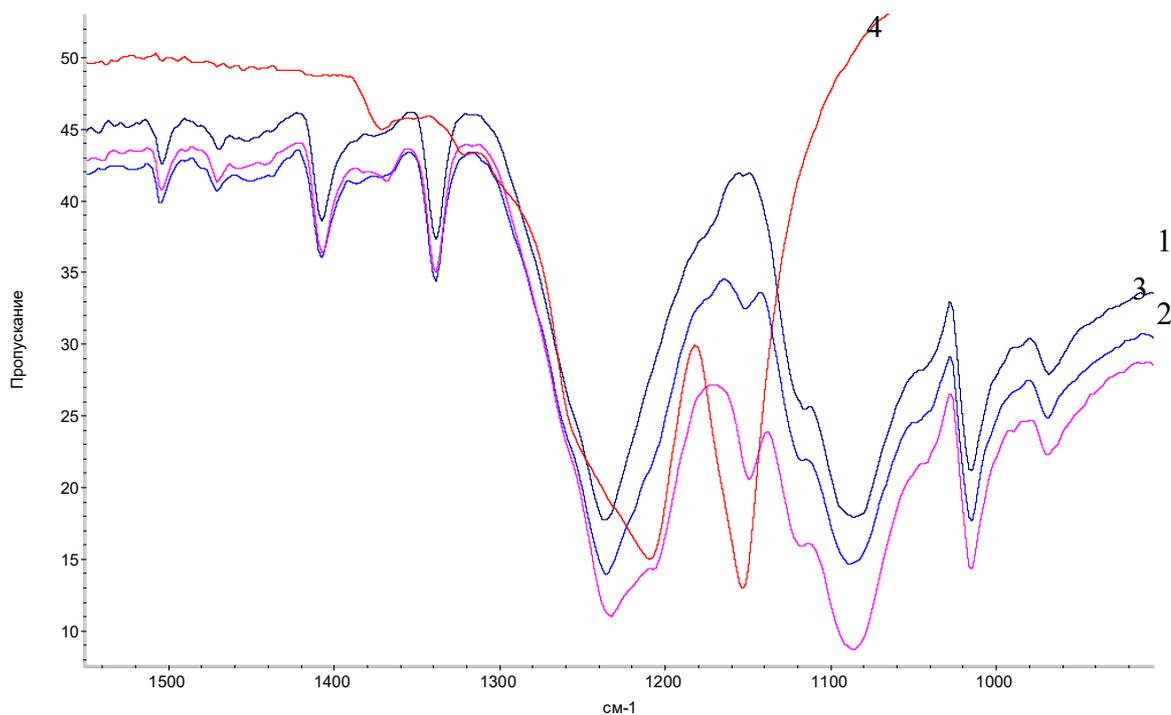


Рис. 2. ИК-спектры поглощения (метод МНПВО):

- 1 - исходная ткань;
- 2 - ткань, обработанная раствором теломера в ацетоне;
- 3 - ткань, обработанная раствором теломера в бутилхлориде;
- 4 - ПТФЭ

В литературе подробно описаны результаты исследования морфологического строения продукта, полученного осаждением раствора теломеров ТФЭ в ацетоне на кремниевую подложку [16]. На супрамолекулярном уровне этот продукт отличается от ПТФЭ большей разупорядоченностью, несколько уменьшающейся при росте температуры последующей термообработки. В результате образуется фторполимерная пленка толщиной 1-5 мкм, придающая материалу новые поверхностные свойства. В настоящей работе для достижения такого результата после нанесения теломеров на ткань методом пульверизации и сушки ткани на воздухе проводили операцию проглаживания.

Методом атомной силовой микроскопии было показано, что после нанесения на ткань теломерного покрытия из ацетона и термообработки на поверхности волокон, образующих нити, сохраняются следы «островного» характера. Т.е. покрытие, образовавшееся за счет нанесения на полиэфирную ткань теломеров тетрафторэтилена, характеризуется недостаточно совершенной структурой. После истирающего воздействия, которое заключается в 10-кратном воздействии сдвиговой нагрузки 440 г/см^2 , характеристики гидрофобности обработанной растворами теломеров ТФЭ полиэфирной ткани возрастают. Мы считаем, что за счет истирания происходит удаление с ткани избыточного количества не связанных с подложкой теломеров ТФЭ. Полученное после истирания теломерное покрытие становится более тонким, и в большей степени проявляется влияние наношероховатости, которой характеризуется покрытие, сформированное после термообработки из теломеров ТФЭ. Это воздействие позволяет дополнительно повысить гидрофобные свойства текстильного материала за счет уменьшения толщины и повышения упорядоченности защитного покрытия. Кроме того, дополнительное повышение краевого угла смачивания обеспечивается за счет совместного влияния на смачивание рельефа ткани (его макро- и микрошероховатости), который повторяет пленка гидрофобизатора за счет своей малой толщины, и собственной наношероховатости теломерного покрытия.

Для полиэфирной ткани, гидрофобизированной растворами теломеров ТФЭ, определены потребительские характеристики, свидетельствующие о достаточно высоком качестве её отделки.

Устойчивость эффекта гидрофобности ткани, обработанной растворами теломеров ТФЭ, к стирке, химической чистке, истиранию оценена по краевому углу смачивания после эксплуатационных воздействий средней интенсивности: 100 истирающих циклов, 5 стирок и 5 химчисток.

Литература

1. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. В 3 т. М.: РосЗИТЛП, 2001. Т.3. 298 с.
2. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
3. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Успехи химии. 2008, №77 (7). С. 619 – 638.
4. Thorpe A.A., Peters V., Smith J.R., Nevel T.G., Tsibouklis J. // J. Fluorine Chem. 2000. V. 104. P. 37-45.
5. Cassie A. B. D., Baxter S. // Trans. Faraday Soc. 1944. V. 40. P. 546 -551.
6. Wenzel R.N. // Ind. Eng. Chem. 1936. V. 28. P. 988–994.
7. Werner O., Wagberg L., Lindstrom T. // Langmuir. 2005. V.21. P. 12235-12243.
8. Marmur A. // Langmuir. 2003. V.19. P. 8343-8348.
9. Marmur A. // Langmuir. 2004. V.20. P. 3517-3519.
10. He B., Patankar N.A., Lee J. // Langmuir. 2003. V.19. P. 4999-5003.
11. Werner O., Wagberg L., Lindstrom T. // Langmuir. 2005. V.21. P. 12235-12243.
12. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М., Музафаров А.М., Мышковский А.М., Пашинин А.С., Цивадзе А.Ю., Ярова Д.И. // Российские нанотехнологии. 2008. №9-10. С. 100-105.

13. Волков В.А. Коллоидная химия. М.: МГТУ. 2001. 640 с.
14. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М., Игнатъева Л.Н., Курявый В.Г., Сахаров С.Г. Радиационно-химический синтез теломеров тетрафторэтилена и их использование для создания тонких защитных фторполимерных покрытий // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 2008. – Т. LII, № 3. - С. 66 – 72.
15. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М. Радиационно-химические методы создания защитных покрытий и композиционных материалов с использованием фтормономеров // Химия высоких энергий, 2008. – Т. 42, №5. - С. 393-400.
16. Бузник В.М., Игнатъева Л.Н., Ким И.П., Кирюхин Д.П., Курявый В.Г., Меркулов Е.Г., Савченко Н.Н., Слободюк А.Б. // Перспективные материалы. 2009. № 5. С. 69-77.

УДК 546.41.185

ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭФИРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ГИДРОКСИАПАТИТА

О.В. Алексеева, Н.А. Багровская

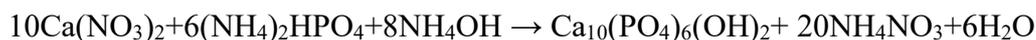
Институт химии растворов РАН, г.Иваново

В настоящее время большое внимание уделяется созданию органо-неорганических материалов медицинского назначения, предназначенных для реконструкции костей в ортопедии, травматологии, стоматологии, для регулирования процессов костеобразования. Главными составляющими костной ткани – природного нанокомпозита являются коллагеновые волокна (20 %) и фосфаты кальция (70 %). Среди различных видов фосфатов кальция, полученных синтетическим путем, биологической совместимостью с организмом человека и близостью к минеральной основе кости обладает фосфат кальция - гидроксиапатит. Для замены органической составляющей натуральной кости (коллагена) используют биоактивные синтетические и природные полимеры, в том числе, и разнообразные виды целлюлоз (хлопковая, микрокристаллическая, бактериальная).

Цель данной работы – модификация природного полимера наночастицами гидроксиапатита, исследование физико-химических свойств и биологической активности полученных композиционных материалов.

Объектом исследования служила гидроксиэтилцеллюлоза (ГОЭЦ):

$[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}[(OCH_2CH_2)_{y-1}OH]_x]_n$ марки «Klucel», США. В качестве модифицирующего агента использовали гидроксиапатит (ГАП): $Ca_{10-0,5x}(PO_4)_{6-x}(OH)_2$ с размером частиц 0,65-0,90 мкм, синтезированный в лаборатории МГУ методом осаждения из раствора по реакции:



Водные 3%-е растворы ГОЭЦ и полимерные системы с ГАП готовили гравиметрически. Концентрация гидроксиапатита составляла 0,1%, 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1% от массы полимера. Композиционную пленку получали методом полива 3%-го раствора полимера на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя до постоянной массы композита. Толщина пленки составила 70 мкм.

Измерения вязкости проводили на ротационном вискозиметре «Реотест-2.1» с рабочими узлами цилиндр-цилиндр в интервале температур 298 - 313 К. Рельеф поверхности пленок выявляли в сканирующем микроскопе CamScan после нанесения слоя Au толщиной 20 нм.

ИК-спектры полимерных пленок регистрировали на спектрометре "Avatar 360 FT-IR E.S.P." в интервале 400–4000 см⁻¹.

Испытания композиционных пленок на биологическую активность заключались в выдерживании образцов, зараженных спорами грибов, в условиях, оптимальных для их развития, с последующей оценкой грибостойкости. На исследуемый образец, помещенный в чашку Петри, наносили водную суспензию спор грибов *Aspergillus niger* F-1119, *Penicillium funiculosum* F-1115. Зараженные образцы выдерживали в эксикаторе при температуре 29±2°C в течение 28 суток.

Результаты реологических исследований водных растворов ГОЭЦ и полимерных систем с добавлением ГАП представлены в виде кривых зависимостей вязкости от напряжения сдвига в двойных логарифмических координатах (рис.1).

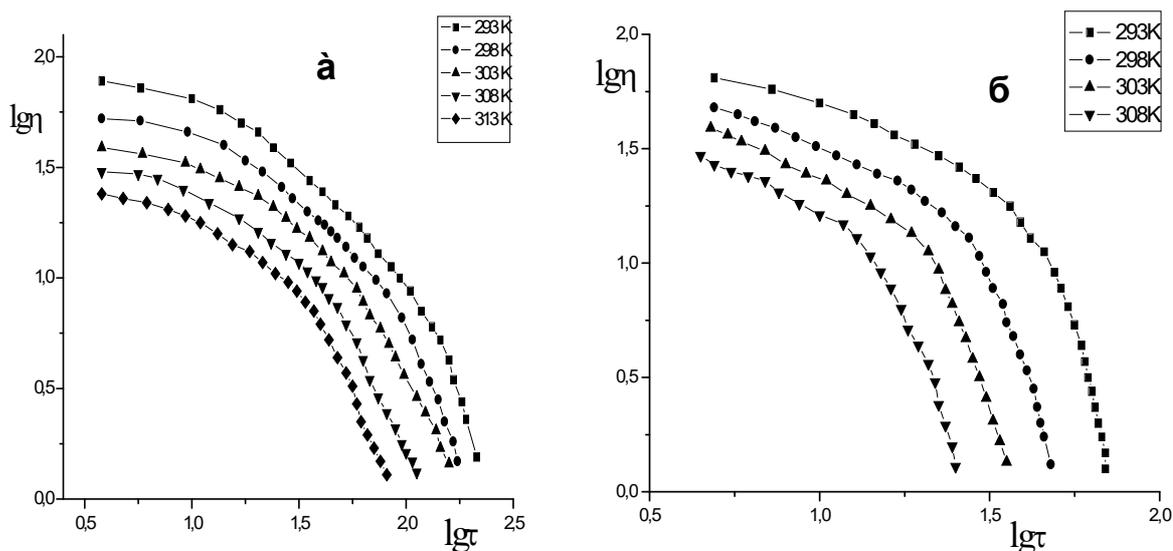


Рис.1. Зависимость вязкости от напряжения сдвига в двойных логарифмических координатах: а) водный раствор ГОЭЦ; б) водный раствор ГОЭЦ с добавкой ГАП (0,1%).

Как видно из рис.1 ветвь структурной вязкости для растворов гидроксиэтилцеллюлозы начинает заметно проявляться при напряжении сдвига больше $lg \tau = 1,25$. При переходе к полимерным системам с добавками неорганических наночастиц (ГАП) наблюдается снижение вязкости растворов. Увеличение концентрации гидроксиапатита в системе от 0,1% до 1% приводит снижению вязкости растворов полимера примерно на 10-20%.

Снижение вязкости концентрированных растворов ГОЭЦ, содержащих наночастицы ГАП, объяснено с позиций механизма межпачечной пластификации. При введении межпачечного пластификатора, которым является гидроксиапатит, изменяется механизм течения. Определены термодинамические характеристики вязкого течения водных растворов ГОЭЦ, модифицированных гидроксиапатитом.

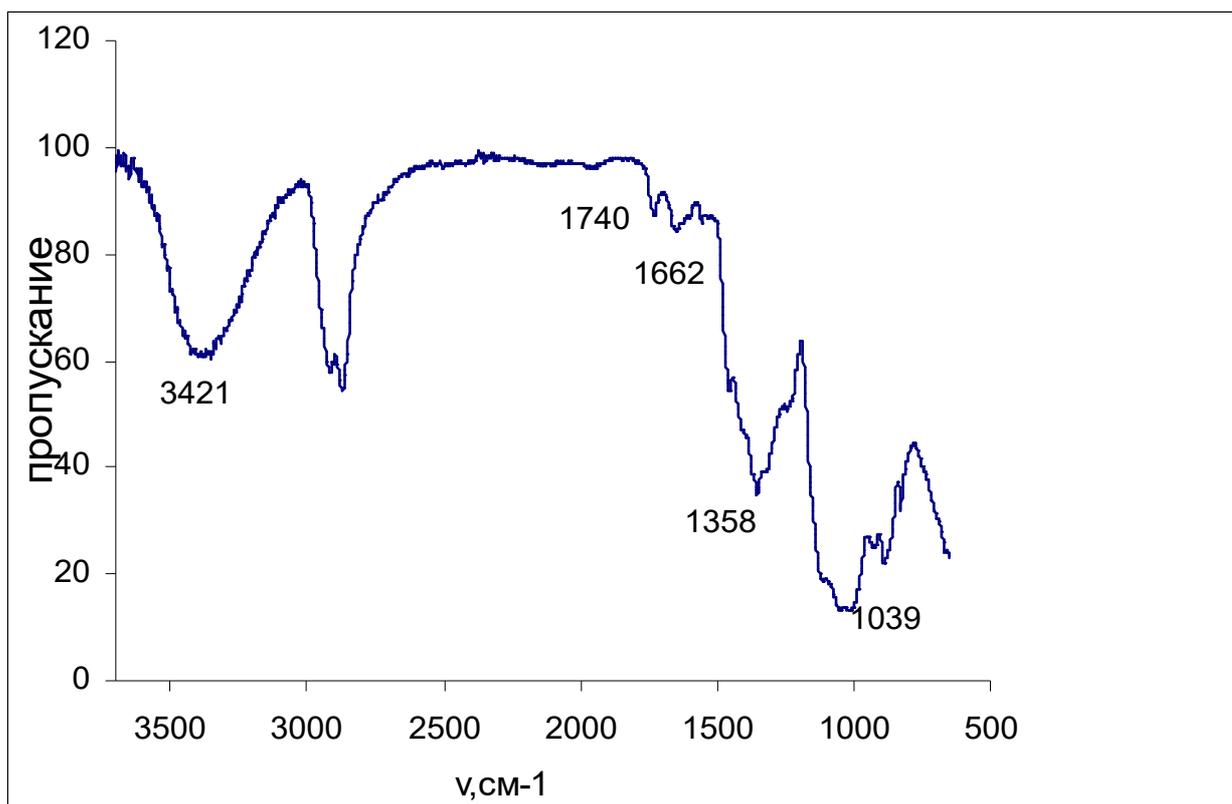


Рис.2. ИК-спектр композиционной пленки с содержанием 0,5%ГАП

Анализ ИК-спектров композиционных пленок позволил установить влияние добавок гидроксиапатита на колебательные спектры гидроксиэтилцеллюлозы. В ИК-спектре гидроксиапатита полосы с максимумами при 561 и 602 см^{-1} обусловлены деформационными колебаниями тетраэдров PO_4^{3-} , на которые могут накладываться валентные колебания связей Са-О. Широкая полоса с максимумом при 1030 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями связей Р-О. Деформационные колебания молекул гидратной воды представлены полосой 1642 см^{-1} . Широкая полоса с максимумом при 3419 см^{-1} соответствует валентным колебаниям групп ОН. В ИК-спектре ГОЭЦ широкая полоса в области 3500-3200- см^{-1} и группа полос при 2919 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями ОН и СН-групп, соответственно. Валентные колебания карбонильной группы С=О наблюдаются при 1731 см^{-1} ; полоса при 1602 см^{-1} связана с адсорбированной водой. В области 1500-1200 см^{-1} наблюдается группа перекрывающихся полос деформационных колебаний О-Н, С-Н и CH_2 . Широкая полоса спектра в диапазоне 1200-770 см^{-1} с двумя максимумами (1053 см^{-1} и 1022 см^{-1}) обусловлена валентными колебаниями групп СОС (мостик), С-С и С-ОН.

В ИК-спектре образца гидроксиэтилцеллюлозы, модифицированной гидроксиапатитом, происходит изменение положения максимумов и относительной интенсивности некоторых полос (рис2), что, вероятно, обусловлено перекрыванием полос полимера и пластификатора.

На рис. 3 приведены микрофотографии поверхности исходной и модифицированной пленок ГОЭЦ. В композиционной пленке при распределении пластификатора в полимерной матрице некоторая доля частиц ГАП находится в форме агрегатов.

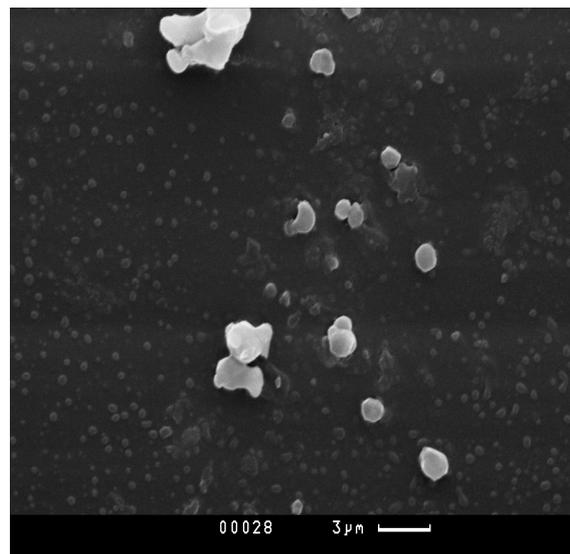
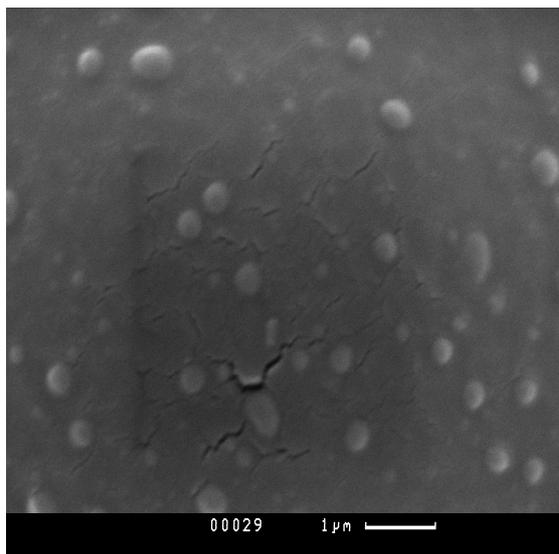


Рис.3. Микроэлектронные фотографии поверхности пленок: а) – исходная пленка ГОЭЦ; б) — композиционная пленка ГОЭЦ с добавкой ГАП (0,5%).

Исследование исходных и модифицированных пленок ГОЭЦ на фунгицидную активность к отдельным видам плесневых грибов показало, что на всех образцах модифицированных пленок рост грибов не наблюдается, следовательно, материал не является питательной средой для грибов (материал нейтрален или фунгистатичен).

УДК 677.494:617.3

РЕГУЛИРОВАНИЕ УПРУГОДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОНСТРУКЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНО-ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОРТОПЕДИЧЕСКИХ КОРСЕТНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Н.Л. Корнилова, С.А. Кокшаров*

Ивановская государственная текстильная академия,
Институт химии растворов РАН, г. Иваново

Разнообразие ортопедических изделий, воздействующих на опорно-двигательный аппарат (ОДА) человека, обеспечивает возможность выполнения ими фиксирующих или корригирующих функций. В том и другом случае детали корсетов, несущие основную функциональную нагрузку, испытывают постоянное давление со стороны тела, то есть находятся в напряженном состоянии. При этом в первом случае давление вызвано необходимостью частичного снятия нагрузок с травмированного участка торса, возникающих от

воздействия силы тяжести вышележащих сегментов тела, во втором случае к ним добавляются силы реакции ОДА на корригирующее воздействие, призванное компенсировать недостаточность усилий мышечной системы в результате ее непропорционального развития для поддержания сбалансированного состояния костного скелета. Для обеспечения требуемого воздействия функциональные детали ортопедических изделий, предназначенных для фиксации ОДА или исправления нарушений осанки, должны сохранять свою форму и размеры в процессе эксплуатации. Поэтому в их изготовлении широко используются недеформируемые материалы, в частности, металлы, дерево, высокоэластичные пластики, обеспечивающие зачастую избыточный запас прочности изделия. В то же время во избежание травмирования покровных тканей, атрофии мышц при длительной эксплуатации необходимо максимальное сохранение подвижности основных элементов ОДА, то есть нагрузка должна быть дозирована, а размер жесткой функциональной детали сведен к минимуму, обеспечивающему условия прочности при заданной величине коррекции. В подборе материалов актуально решение задач по улучшению гигиенических и эргономических характеристик изделия. Следовательно, корригирующие элементы ортопедических корсетных изделий и подбираемые для их изготовления материалы должны соответствовать комплексу физико-механических характеристик, обеспечивающих рациональный компромисс между эффективностью оказываемого лечебного воздействия и допустимым уровнем медико-физиологических последствий для организма в сочетании с возможностью построения малозатратной технологии их производства.

Научно обоснованные требования к упруго-деформационным свойствам разных видов функциональных деталей корсетных изделий определены на основании разработанных методов и результатов экспериментально-аналитической оценки возникающих на корректируемых участках торса усилий и напряженного состояния основных типов деталей, воздействующих на костный скелет [1], а также систематизации данных антропометрических, медицинских и психофизических исследований корригирующего влияния корсетов на человека [2]. Так, на рис. 1 представлена зависимость изгибающего момента в боковом пелоте детских и взрослых корсетов при S-образном сколиозе от антропометрических характеристик потребителя и степени выраженности искривления. Как видно, различие значения изгибающих моментов в модельном ряду может достигать 5 раз. Следовательно, даже для изготовления деталей одинакового функционального назначения, возникает необходимость подбора материалов с различным изгибающим напряжением.

Практическая реализация методов оптимизированного корригирующего воздействия возможна на базе новых конструкционных полимерно-волоконистых материалов, получаемых на основе распределенной в структуре текстильного носителя влагоотверждаемой композиции полиуретана (ПУ). При этом текстильный компонент выполняет ряд функций. Его структурные свойства определяют количество нанесенного полимеризуемого состава и в период вязко-текучего его состояния должны обеспечивать необходимый уровень формовочной способности заготовки для облегчения геометрически сложных поверхностей без заминов и складок. В отвержденном состоянии текстильный носитель задает общую толщину многослойного композита, наличие и размеры сквозных пор для обеспечения необходимого уровня воздухо- и паропроницаемости, а также оказывает дополнительное армирующее влияние в обеспечении требуемого сочетания жестко-упругих свойств формируемой детали. При этом возможность и широкие диапазоны варьирования физико-механических свойств получаемых композитов обеспечиваются, прежде всего, изменением состава исходных веществ и полупродуктов, используемых в синтезе ПУ-эластомера.

* – Исследования проведены с участием специалистов ООО «Проп-Уретан» (г. Владимир) во главе с Г.А. Гладковским.

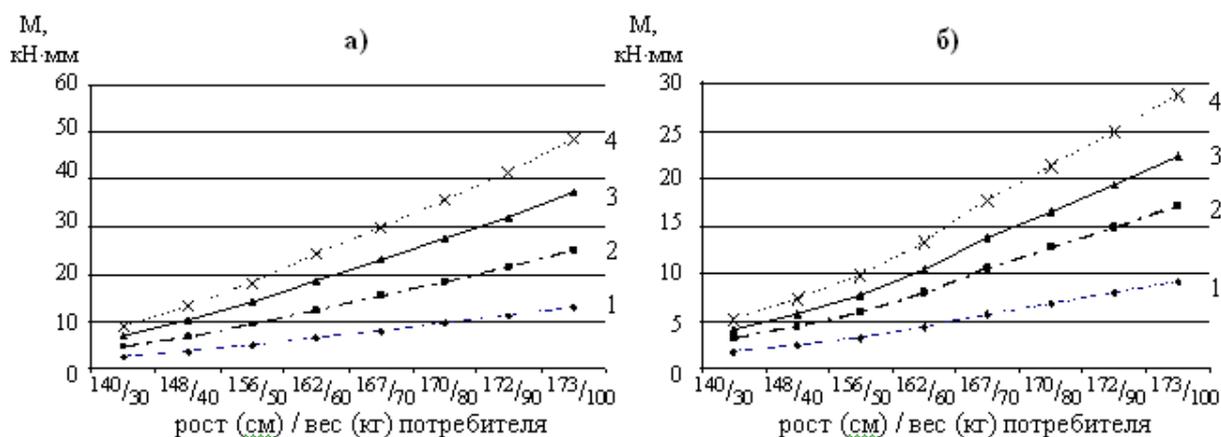
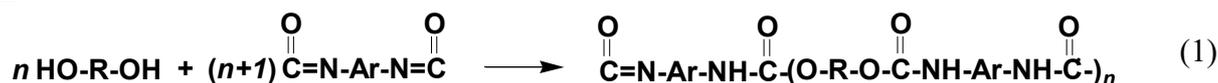
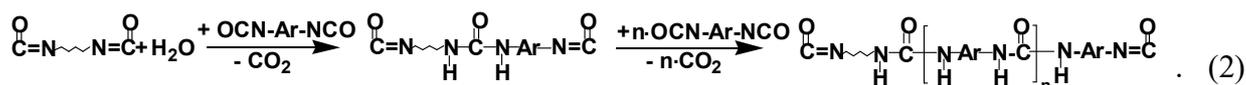


Рис. 1. Антропометрические зависимости изгибающего момента в грудном (а) и поясничном (б) пелоте при I-IV степени искривления позвоночного столба (кр. 1-4)

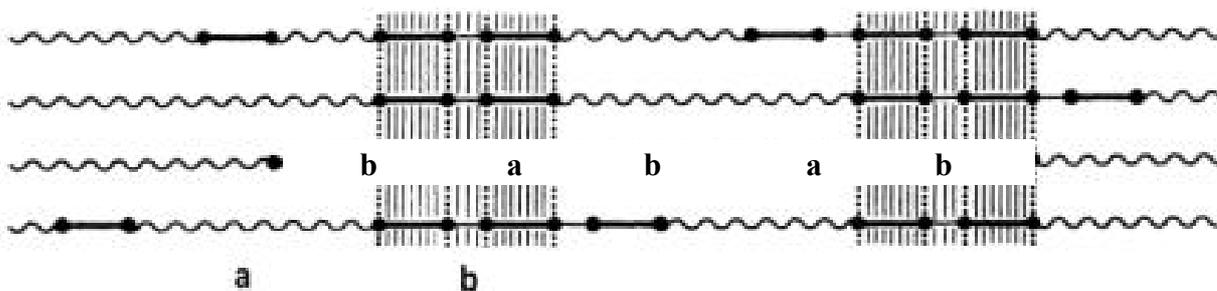
Как известно, получение ПУ основано на реакции полиприсоединения между ди- или полифункциональными молекулами *ароматических изоцианатов* $Ar(NCO)_m$ и простых или сложных *полиэфирполиолов* $R(OH)_n$ с молекулярной массой от 400 до 6000. На примере взаимодействия диола и диизоцианата реакция образования линейного ПУ описывается схемой:



Реакция (1) лежит в основе синтеза промежуточного продукта – *предполимера*, являющегося одним из компонентов состава, наносимого на текстильную подложку. Углеводородный радикал полиэфирполиола определяет длину гибкого участка молекулы предполимера между концевыми изоцианатными группировками, для обозначения которого в дальнейшем используется символ $OCN \sim \sim \sim NCC$. Влагоиницируемое отверждение происходит в результате последовательных присоединений к предполимеру молекул изоцианата, в избытке вводимого в состав:



Склонность сильнополярных уретановых групп к образованию межмолекулярных водородных связей и высокая плотность их расположения обуславливают формирование в структуре полимера блоков с повышенной жесткостью (а), чередующихся с эластичными сегментами олигомерных гликолей (б), что и определяет полиблочное состояние ПУ-эластомеров:



Для регулирования жесткости и деформационных свойств ПУ-материалов использованы следующие приемы изменения микрофазового строения полимера, основанных на варьировании:

- 1- строения алифатической цепочки и молекулярной массы полиэфирполиола $R(OH)_n$;
- 2- избыточного количества изоцианатного компонента в композиции с предконденсатом;
- 3- вида и концентрации вводимых удлинителей цепи;
- 4- степени функциональности исходных компонентов (полиэфирполиола и полиизоцианата) для формирования сетки межцепных ковалентных связей.

Первое направление обеспечивает наиболее эффективное управление вязко-упругими свойствами полимера. В зависимости от строения олигоэфирного радикала в образовании Н-связей задействовано от 40 до 95 % NH-групп и доля жестких сегментов в ПУ составляет 10...50 %.

Как видно из представленных на рис. 2 результатов испытаний пластин ПУ-материалов толщиной $h=4$ мм, проводимых в соответствии с [3], варьирование длины углеводородного радикала полиэфирдиола и величины $M_{M_{R(OH)_2}}$, при прочих равных условиях полимеризации обеспечивает прогрессирующее увеличение амплитуды прогиба испытываемой пластины.

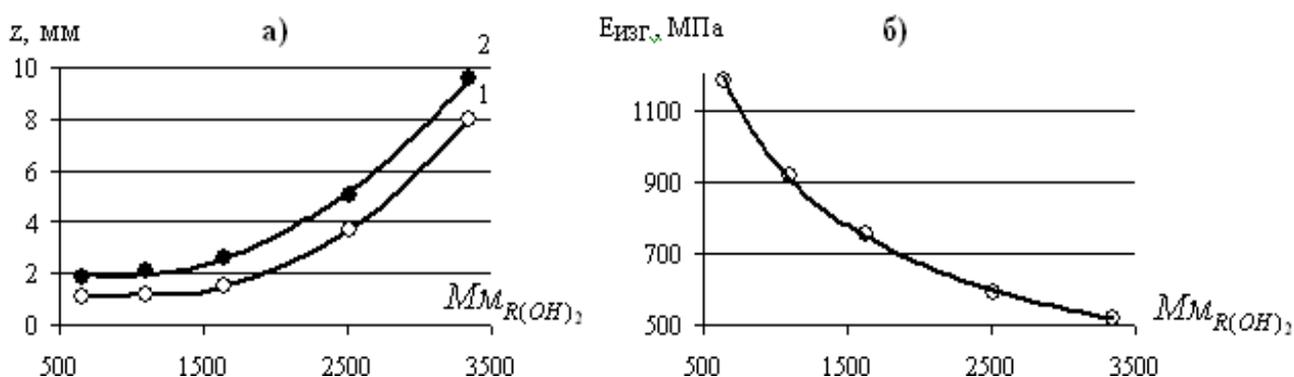


Рис. 2. Влияние молекулярной массы полиэфирдиола на величину прогиба ПУ-пластины при нагрузке F (а) и расчетное значение модуля упругости на изгиб (б): 1- $F = 9,8$ Н; 2- $F = 19,6$ Н

При этом закономерность изменения модуля упругости материала на изгиб в общем виде имеет степенной характер (3), где величина $a_{из}$ определяется видом применяемого изоцианата и его количеством. Экспериментальные данные для образцов ПУ, полученных с использованием 4,4'-дифенилметандиизоцианата (4,4'-МДИ), хорошо описываются зависимостью (4):

$$E_{изг} = a_{из} / \sqrt{M_{M_{R(OH)_2}}} \quad (3), \quad E_{изг} = 31620(M_{M_{R(OH)_2}})^{-0,5071}; \quad R^2 = 0,999 \quad (4)$$

Данные рис. 3 иллюстрируют эффективность второго метода регулирования жесткости ППУ-материалов на примере варьирования в рецептуре полимерной композиции соотношения 4,4'-МДИ и предполимера на основе олигооксипропилендиола Лапрол 2502 с $M_M = 2468$.

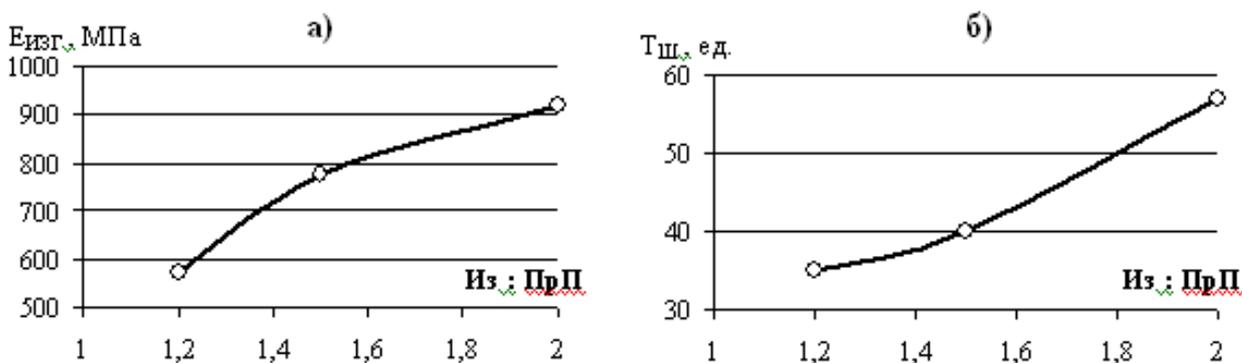
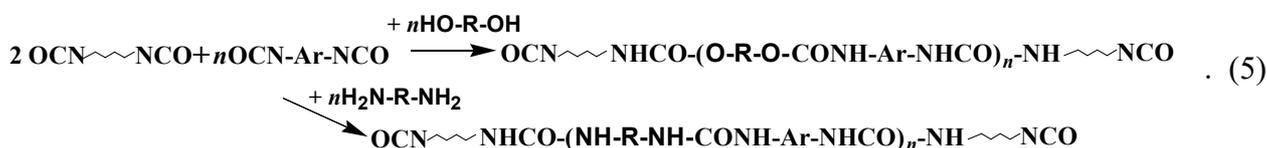


Рис. 3. Зависимость модуля упругости полимера на изгиб (а) и твердости по Шору А (б) от соотношения массовой доли изоцианата и предполимера (ИЦ: ПрП) в рецептуре ПУ-композиции

С ростом избыточного количества изоцианата в результате протекания реакции (2) увеличивается удельное содержание жестких сегментов в полимере и закономерно возрастают величины модуля $E_{изг}$ и твердости материала $T_{ш}$, что имеет значение для повышения эксплуатационных свойств и надежности функциональных деталей корсетного изделия. При этом указанные показатели имеют различающийся характер зависимости от содержания свободного МДИ в композиции. Величина показателя $T_{ш}$ в значительной степени определяется свойствами поверхности материала, которая воспринимает внешнюю нагрузку, вызывающую деформацию сжатия. В данном случае малый избыток изоцианата менее существенно меняет показатель качества полимера, чем область 2-кратного превышения его доли к количеству предполимера. Модуль $E_{изг}$, характеризующий устойчивость всего объема материала к комплексу изгибающих и растягивающе-сжимающих (по слоям пластины) напряжений, чувствительно реагирует даже в области малого избытка МДИ. Выявленное различие в изменении поверхностных и объемных свойств полимерного материала позволяет решать компромиссные задачи по повышению устойчивости материалов к действию распределенных и сфокусированных внешних нагрузок в конструкции корсетного изделия.

Согласно третьему направлению гибкость полимерным цепям придается путем понижения концентрации в них уретановых групп за счет введения на стадии образования эластомера наряду с диизоцианатными соединениями добавок бифункциональных удлинителей цепи, в качестве которых используются короткоцепные гликоли, олигомерные диолы с неполярной природой углеводородного радикала **HO-R-OH**, диамины **H₂N-R-NH₂** или диэтилоламины двухосновных кислот. Удлинение цепи при взаимодействии макромолекул предполимера происходит за счет встраивания низкомолекулярных алифатических фрагментов между звеньями диизоцианата:



Изменение жестко-упругих свойств ПУ на базе простого полиэфиртриола Лапрол 1053 с изоцианатным препаратом Desmofen 44V20 (ф. Bayer) на основе МДИ в присутствии добавок 1,3-бутандиола и 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана, известного под названием Мока, продемонстрировано на рис. 4. Согласно [4] фиксировали нагрузку при прогибе материала на величину $z = 1,5h$ с расчетом величины изгибающего напряжения σ_f (МПа).

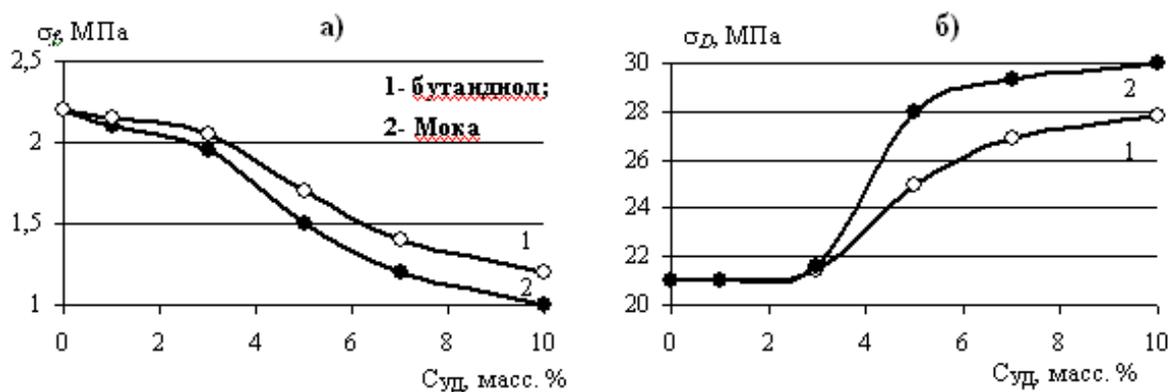


Рис. 4. Влияние концентрации удлинителя цепи ($C_{уд}$) в ПУ-композиции на изгибающее напряжение (а) полимерной пластины и изгибающее напряжение при разрушении (б)

Как видно из диаграммы «а», при малых значениях $C_{уд}$ (до 3 масс. %) не удастся ощутимо размежевать уретановые группы и уменьшить плотность образования в полимере межмолекулярных Н-связей. Существенное понижение жесткости обеспечивают добавки в количестве более 5 масс. %. С ростом алифатической цепочки при переходе от бутандиола к препарату Мока эффективность снижения величины σ_f нарастает. А в случае добавки диола Лапрол 302 (олигооксипропилендиол с $M_m = 301,18$) в количестве 5 масс.% величина изгибающего напряжения снижается в 3,3 раза ($\sigma_f = 1,26$ МПа). Удлинители цепи позволяют решать важную для деталей корсетного изделия задачу повышения прочности ПУ-материалов к действию разрушающих нагрузок. Вполне закономерно, что снижение гибкости испытываемых образцов сопровождается уменьшением величины изгибающего напряжения при разрушении пластины (σ_D). При этом наличие пороговой концентрации удлинителя цепи (около 3 масс. %) в устранении хрупкости полимерного материала проявляется достаточно резко, а дальнейшее увеличение содержания добавки сопровождается постепенным приближением к уровню, характерному для определенного вида используемой полиэфирно-изоцианатной основы полимера. Оптимальная концентрация удлинителя подбирается на основании компромисса в разнонаправленных изменениях показателей σ_f и σ_D .

Прочность детали может быть повышена не только путем увеличения ее толщины, но и за счет образования боковых химических связей между макромолекулярными цепями. С этой целью используют полиизоцианатные соединения. В таблице сопоставлены физико-механические показатели ПУ-материалов, синтезированных на одинаковой полиэфирной основе (полиэфирдиол Voranol 1010, удлинитель цепи - бутандиол) с разными изоцианатными компонентами: Isonate 143L и Suprasec DNR с показателем средней функциональности 2,3 и 3,5 соответственно. Как видно, увеличение числа межцепных сшивок в полимере с участием боковых изоцианатных групп применяемого ароматического полиизоцианата, несмотря на увеличение его ячеистости и снижение в 1,27 раза показателя кажущейся плотности, способствует повышению устойчивости пластины к действию изгибающих усилий: σ_f возрастает на 13 %. При этом материал не становится более хрупким – разрушающее напряжение изгиба σ_D увеличивается почти в 1,5 раза. Это обусловлено упорядочением внутренней структуры полимера, уменьшением содержания напряженных участков, способных концентрировать на себе действие внешних усилий. Экспериментально определено, что для получения образцов жесткого ПУ необходимо использовать полиизоцианатные компоненты с содержанием NCO-групп 13 - 15 %. Более высокая активность ароматического изоцианата нецелесообразна, поскольку повышает хрупкость полимеризованного материала. Для синтеза полужесткого ПУ более предпочтительно применение препаратов на основе МДИ с содержанием NCO-групп 5 - 7 %.

Влияние степени функциональности изоцианата на свойства пластин из ПУ-материала и полимерно-волокнутого композита (Voranol 1010 + Isonate 143L и модифицированный ПЭТФ)

Свойства	ПУ-пластины (h = 4 мм)		Композит (h = 4 мм)
	Isonate 143L	Suprasec DNR	
Кажущаяся плотность, кг/м ³	330	290	450
Изгибающее напряжение ($z = 1,5h$), σ_f , МПа	1,4	1,7	3,5
Разрушающее напряжение при изгибе, σ_D , МПа	24,6	33,8	37,2
Модуль упругости при изгибе, Еизг, МПа	77	92	180
Твердость по Шору А, ед.	66	76	87

Анализ влияния химических и структурных параметров текстильного носителя позволил обосновать целесообразность применения трикотажных полотен и сеток из стекловолокна или полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) нитей. В последнем случае эффективно предварительное проведение поверхностного омыления волокнутого материала с образованием карбоксильных группировок, обеспечивающих химическую сшивку полимеризующегося состава с текстильным носителем. Эффективность армирующего действия волокнутого компонента наглядно демонстрируют приведенные в **таблице** сравнительные данные для композита при одинаковой толщине многослойного пакета в сравнении с ПУ-пластиной того же химического состава. При увеличении показателя кажущейся плотности композита в 1,36 раза величина изгибающего напряжения повышается в 2,5 раза при 1,5-кратном увеличении прочности к действию разрушающих нагрузок. Вместе с тем задаваемая структурой ПЭТФ-сетки выраженная ячеистость образца обеспечивает достаточно высокий уровень воздухопроницаемости композита 20 - 25 дм³/см²с и удовлетворительные характеристики отвода тепла и влаги от накрываемых деталей участков тела.

Достижение максимального терапевтического эффекта от применения ортопедических корсетов обеспечивается за счет точности проектирования деталей с учетом антропометрических характеристик конкретного потребителя и максимально точного воспроизведения корректируемых участков. Использование трикотажных полотен и сеток обеспечивает высокие формовочные характеристики композиционных материалов, что позволяет отказаться от вакуумного или высокотемпературного формования на макетах торса пациентов, как это делается при использовании пластика, и исключить из технологического цикла операции по изготовлению макетов. Формообразование деталей корсетов осуществляется путем прибинтовывания деталей непосредственно к торсу на время полимеризации композиции (3 - 20 мин). При этом используются традиционные для швейного производства методы построения конструкций и соединения деталей изделия.

Безопасность разработанных композиционных материалов подтверждена полученным ООО "Проп-Уретан" заключением о их соответствии требованиям государственных санитарно-эпидемиологических правил и нормативов на продукцию ортопедического назначения.

Литература

- 1- Корнилова Н.Л., Колотилов С.И. и др. // Изв. вузов. Технология текст. пром-сти.– 2009. - № 4. – С.80-83.
- 2- Шаммут Ю.А., Корнилова Н.Л., Колотилов С.И., Королева С.В., Удадьцов В.Е. // Вестник ИГТА.– Иваново, 2003. - № 3. – С.60-63.
- 3- ГОСТ 9550-81 Пластмассы. Методы определения модуля упругости при растяжении, сжатии и изгибе.
- 4- ГОСТ 4648-71 Пластмассы. Методы определения на статический изгиб.

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ В ДИСПЕРСИИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ НА СВОЙСТВА ШЕРСТЯНОГО ВОЛОКНА

Е.Л.Владимирцева, Л.В. Шарнина, А.С.Желнова

Ивановский государственный химико-технологический университет

В последние годы значительно возрос интерес исследователей к возможности модификации свойств природных материалов с целью придания им необходимых потребительских характеристик. Из всех текстильных волокон шерсть с ее сложной химической и физической структурой является наиболее подходящим для модификации волокном. Наружная оболочка волокон шерсти – кутикула – представляет собой чешуйчатый слой, защищающий расположенные внутри него слои от внешних воздействий. Несмотря на то, что ограниченные мембранами клетки кутикулы располагаются достаточно плотно друг к другу, между ними имеется тонкая прослойка межклеточного вещества. Толщина ее различна, но наиболее часто составляет 15 нм. Межклеточное вещество имеет гидрофильный характер, растворимо в кислотах и щелочах и легко подвергается действию окислителей и восстановителей. [1] Следовательно, при определенных условиях оно может разрушаться и замещаться другими элементами. Способность шерстяного волокна сорбировать мельчайшие частицы алюмосиликатов из водной дисперсии была обоснована в работах [2-4]. Настоящее исследование посвящено комплексной оценке характеристик обработанного алюмосиликатами шерстяного волокна.

В качестве объектов исследования использовалось промытое шерстяное волокно. Обработку дисперсией алюмосиликатов проводили при постоянном перемешивании на шейк-установке (water shaker type 357) при оптимальных условиях (время - 15 мин; т-ра 30 °С) [4].

Обработку проводили с природными глинистыми минералами и синтетическими алюмосиликатами. Примерный химический состав минералов представлен в табл.1 [5].

Таблица 1

Алюмосиликаты	Примерный химический состав, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO ⁺ MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
Глины	50-60	25-35	0,5-2	0,5-1,5	0,5-3	1-4	0,3-1	0-0,3
Бентонит	45-60	14-40	0,5-10	0-0,6	0,2-9	0-2	0-2	0-0,5
Пегматит	45-78	14-22	0-2	-	2-3	3-5	2-7	-

В ходе проведенных экспериментов было установлено, что сорбция алюмосиликатов в первую очередь сопровождается изменением массы шерстяного волокна и его цветовых характеристик. Увеличение массы шерстяного волокна (Δm , %) происходит за счет сорбции наноразмерных частиц минералов. Факторы, влияющие на его величину, были проанализированы в работе [4]. В среднем прирост составляет от 1 до 3,5 % от веса волокна. (Табл.2)

Поглощение глин, содержащих в своём составе большое количество примесей и имеющих тёмный цвет, придает волокну коричневатый оттенок, что было зафиксировано спектрофотометрическим способом на приборе «Спекол-11» по изменению коэффициента отражения R (%). Поглощение шерстью порошков синтетического алюмосиликата (САС)

или каолина, имеющих белый цвет, сопровождается повышением белизны волокна с 60 (исходный образец) до 73-75 % (См. табл 2).

Таблица 2

Алюмосиликаты	Δm , %	R, %
Натуральная шерсть	0	60,0
Веселовская глина	0	68,9
Малоступинская глина	1,5	54,3
Пелгусовская глина	2,9	56,2
Никифоровская глина	2,5	57,7
Пегматит Елисеевский	0,2	61,6
Глинозём	2,8	73,1
Бентонит	3,3	59,3
САС	3,6	74,5

Интересные данные были получены при оценке такой значимой для шерстяного волокна характеристики как валкособность. Установлено, что направленность ее изменений определяется гранулометрическим составом минералов и временем обработки. При обработке шерсти дисперсией алюмосиликатов в течение 5-15 мин. валкособность волокна заметно увеличивается, а в дальнейшем происходит ее снижение. Вероятнее всего, такой эффект связан с истиранием в процессе обработки чешуек шерсти мельчайшими абразивными частицами, примесями глинистого минерала. Чем больше их, тем раньше начинается «сглаживание» поверхности. Таким образом, варьируя время процесса и выбирая минерал можно добиться требуемых характеристик обрабатываемого материала.

При поглощении волокном порошков глинистых минералов может изменяться не только валкособность волокна, но и его жесткость, которую оценивали органолептическим методом, обозначая «+»-снижение жесткости, и «-»-ее увеличение. Данные представлены в Табл 3.

Таблица 3

Алюмосиликаты	Органолептические оценки
Веселовская глина	+
САС	-
Лежневская глина	+
Бентонит	+
Пелгусовская глина	0
Никифоровская глина	+
Пегматит Елисеевский	+
Глинозём	0
Малоступинская	-

Как положительный факт следует отметить, что присутствие алюмосиликатов в поверхностном слое шерстяного волокна заметно повышает его устойчивость к солнечной инсоляции и действию бактерий и микроорганизмов. Повреждение шерсти под действием солнечной инсоляции оценивалось по степени разрушения кератина 0,1 н раствором гидроксида натрия и по пожелтению волокна по сравнению с исходным. (см.табл.4). Противогнилостые свойства шерсти определяли после выдерживания волокна в земле в течение 30 сут. Если в этом случае необработанное алюмосиликатами шерстяное волокно

практически полностью разрушилось (на 78-85 %), то после обработки наибольшие потери волокна составляли 20 %.

Таблица 4

Алюмосиликаты	Изменение массы (отн. %) после обработки 0,1 н р-ром NaOH		Белизна волокна (%)	
	Исходное волокно	После УФ-обработки (24 ч)	Исходное волокно	После УФ-обработки(24 ч)
Необработанная шерсть	23,2	39,2	60,0	48,5
Бентонит	21,4	30,9	59,3	56,5
Малоступкинская глина	22,0	30,2	54,3	52,5
Никифоровская глина	24,0	33,0	57,7	50,6
Веселовская глина	23,3	32,2	68,9	60,2
Пегматит Елисеевский	21,8	32,3	61,6	59,5
САС	20,4	29,6	74,5	67,3

Таким образом, можно констатировать, что обработка шерстяного волокна алюмосиликатами модифицирует его свойства, заметно улучшая ряд показателей и придавая некоторые качественно новые характеристики.

Литература:

1. Новорадовская, Т.С. Химия и химическая технология шерсти /Т.С. Новорадовская, С.Ф.Садова –М.: Легпромбытиздат, 1986. – 200 с.
2. Блиничева, И.Б. Роль растворимых и нерастворимых силикатов в процессах пероксидного беления текстильных материалов /И.Б. Блиничева, Л.В. Шарнина, С.В. Тихонов //Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. - 2004. - №2. - С.43-47.
3. Шарнина, Л.В. Новые технологии подготовки текстильных материалов из белковых волокон под крашение / Л.В.Шарнина, И.Б.Блиничева, Е.Л. Владимирцева, О.А.Лещева// Мат-лы V Межд. Симпозиума (Россия-Корея-Китай). - Иваново. – 2007. - С.92-95
4. Владимирцева, Е.Л. Исследование сорбции алюмосиликатов шерстяным волокном / Е.Л.Владимирцева, Л.В.Шарнина, И.Б.Блиничева, А.С.Желнова, Ю.А.Егорова // Известия вузов, технология текстильной промышленности, № 7, 2010, С.50-54
5. Уорелл, У. Глины и керамическое сырье/ У. Уорелл// Перевод с англ.; под ред. В.П. Петрова. - М.: Мир. - 1978. - 236 с.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПРОЦЕСС УЛЬТРАЗВУКОВОГО БЕЛЕНИЯ

С.Ю.Шибашова

Ивановский государственный химико-технологический университет

Важную роль в процессах отделки текстильных материалов играют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Их функции многообразны и основаны на фундаментальной особенности строения их молекул. Анионактивные и неионогенные ПАВ, обладающие целым комплексом способностей: эмульгирующей, смачивающей и солюбилизующей, широко применяются в операциях беления тканей различного ассортимента.

С целью выяснения роли поверхностно-активных веществ при белении с использованием ультразвукового воздействия было изучено влияние ПАВ на гигроскопические свойства хлопкополиэфирной ткани и физические процессы, протекающие в пероксидном растворе. В качестве ПАВ был использован смачиватель ЭМ, представляющий собой смесь оксиэтилированных производных синтетических жирных кислот и динатриевой соли алкилполиоксиэтиленгликолевого эфира сульфоянтарной кислоты, интенсивность ультразвукового воздействия 3 кВт, время обработки 60 минут.

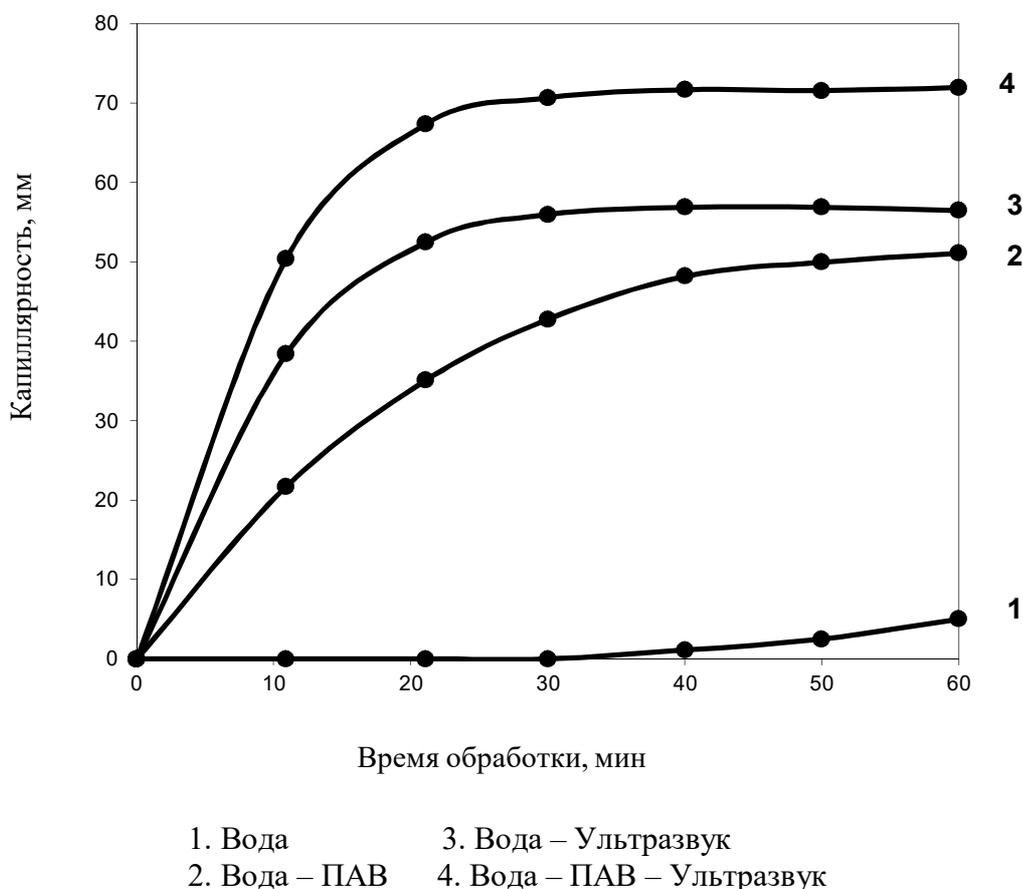


Рис. 1. Влияние поверхностно-активных веществ и ультразвукового воздействия на капиллярность хлопкополиэфирной ткани

Рис.1 иллюстрирует влияние ультразвукового воздействия на капиллярность хлопкополиэфирной ткани. Полученные результаты показывают, что капиллярность хлопкополиэфирной ткани после обработки в воде в течение 60 минут составляет 5 мм. Добавление к воде поверхностно-активного вещества повышает капиллярность ткани до 50 мм за 60 минут обработки, такое же значение капиллярности достигается при ультразвуковом воздействии на материал в воде уже за 15 минут.

Повышение капиллярности хлопкополиэфирной ткани при добавлении в воду ПАВ в небольших концентрациях связано с его моющими и смачивающими способностями. Эти способности ПАВ складываются из следующих коллоидно-химических явлений: снижение поверхностного натяжения раствора и улучшение смачивания волокон и загрязнений моющей жидкостью; адсорбция на поверхности волокна и частицах загрязнений ПАВ и создание при этом хорошо гидратированного адсорбционного слоя, обуславливающего возникновение расклинивающего давления; солубилизация частиц загрязнений, имеющих маслянистый характер..

Значительное увеличение капиллярности хлопкополиэфирной ткани под действием ультразвука происходит за счет разрушения поверхностных пленок в жидкости благодаря тому, что при прохождении через жидкость звуковой волны большой интенсивности, возникает акустическая кавитация. В интенсивной звуковой волне во время полупериодов разрежения возникают кавитационные пузырьки, которые резко схлопываются при переходе в область повышенного давления и в кавитационной области возникают мощные гидродинамические возмущения в виде микроударных волн и микропотоков. Микроударные нагрузки характеризуются резким возрастанием давлений до значительной величины, за которым следует столь же быстрое уменьшение нагрузки. Распределение напряжений, вызванных такими нагрузками, отличается локальностью и сильной неравномерностью, что приводит к появлению в пленке загрязнений трещин, а так же её отслоению с поверхности материала. Газовые пузырьки, имеющиеся в толще пленки, пульсируя в звуковом поле и перемещаясь под действием акустических течений, увлекают за собой часть окружающего вещества. Одновременно кавитационные пузырьки, которые являются своеобразным источником ультразвуковых колебаний распыляют мельчайшие капли воды на поверхности пленки, обволакивающей газовый пузырек, что приводит к эмульгированию загрязнений.

Одновременная обработка раствором поверхностно-активного вещества и ультразвуком увеличивает капиллярность суровой хлопкополиэфирной ткани до 50 мм за 10 минут и достигает максимального значения 75 мм после 30 минут воздействия. Положительный эффект увеличения капиллярности от введения ПАВ в озвучиваемый раствор, по всей вероятности, связан с изменением кавитационных процессов. Из литературных источников известно, что микро неоднородности в виде газовых микропузырьков в жидкости присутствуют всегда. Они попадают в жидкость из воздуха, при понижении давления или повышении температуры, при десорбции газов из пор твердых примесей. Условие механического равновесия газового микропузырька радиусом (r) в жидкости можно представить в виде:

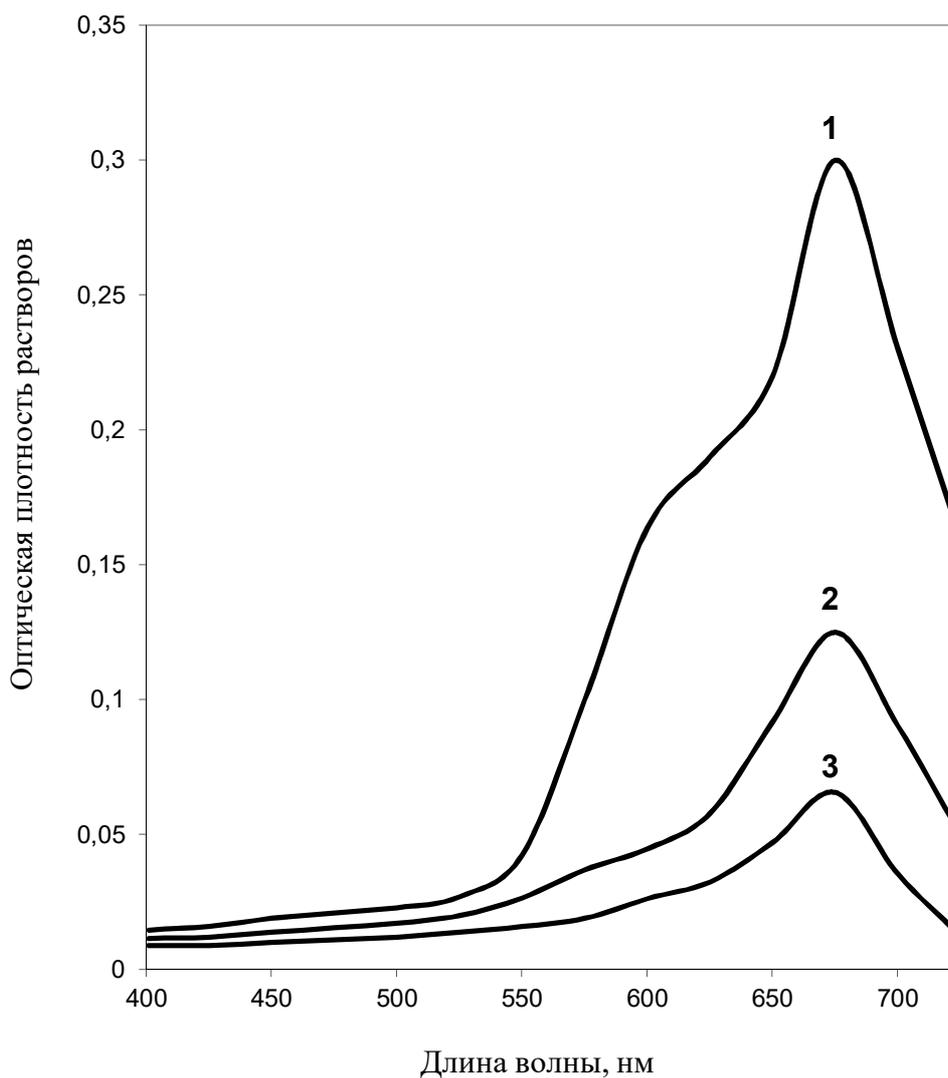
$$p_0 + p_n = p_c + 2\sigma/r, \quad (1)$$

где p_0 - давление газа в пузырьке;
 p_n - давление насыщенного пара;
 p_c - гидростатическое давление.

При малых размерах микропузырька раздавливающее его давление, обусловленное действием сил поверхностного натяжения, велико, поэтому весьма малые микропузырьки растворяются в жидкости. Присутствие небольших количеств поверхностно-активных веществ заметно понижает величину поверхностного натяжения (σ) и слагаемое $2\sigma/r$ в формуле (1), что способствует повышению устойчивости газовых микропузырьковых

зародышей и, как следствие, увеличения их количества в жидкости. Уже при небольших интенсивностях ультразвука в жидкости образуются многочисленные пульсирующие пузырьки, что приводит к возникновению кавитационных процессов во всем объеме раствора.

Для экспериментального подтверждения теоретических предпосылок были сняты спектры поглощения исходного раствора красителя метиленового голубого и раствора красителя после озвучивания в присутствии ПАВ и без него. Концентрация красителя в растворе составляла 0,5 г/л, для снятия спектров поглощения раствора красителя метиленового голубого был использован спектрофотометр СФ-26. Обработку ультразвуком растворов красителя проводили в течение 10 минут с интенсивностью 3 кВт.



- 1 – до озвучивания
- 2 – озвучивание в течение 10 минут
- 3 – озвучивание в течение 10 минут в присутствии ПАВ

Рис. 2. Спектры поглощения раствора красителя метиленового голубого

Характер полученных спектральных кривых (рис. 2) показывает, что введение ПАВ в раствор красителя приводит к снижению интенсивности поглощаемого излучения по всей

длине спектра, что свидетельствует о более быстром разрушении хромофорной системы красителя под действием кавитации.

УДК 677.027

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ В КРАШЕНИИ И ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОЙ ОТДЕЛКЕ ТКАНЕЙ ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Е.В.Меленчук, О.В.Козлова, А.С.Захарченко

Ивановский государственный химико-технологический университет

Цель данной работы заключалась в оценке эффективности применения водных дисперсий акриловых и полиуретановых полимеров, выпускаемых отечественными производителями, в качестве основных и вспомогательных реактивов в процессах крашения и заключительной отделки тканей технического назначения (в том числе и огнестойких параарамидных).

Производство технического текстиля неразрывно связано с современными методами колорирования и заключительной отделки. При этом немаловажное значение приобретают технологии, предусматривающие нанесение пленочных покрытий на поверхность текстильных материалов с целью придания техническому текстилю необходимых функциональных свойств и требуемого дизайна.

Работа нацелена на создание технологий, предусматривающих преимущественное использование отечественной текстильной химии. Проведенные ранее на кафедре исследования по оценке свойств пленкообразующих полимеров акриловой и полиуретановой природы (деформационных, термомеханических, технических) позволили выбрать из большого арсенала выпускаемых препаратов (акремосов, ларусов, лакротенов, акваполов и др.) наиболее эффективные с точки зрения придания улучшенных потребительских свойств текстильным материалам различного волокнистого состава, в том числе и смесовых тканей.

Так крашение пигментом бецапринтом голубым хлопчатобумажного тика с использованием в качестве связующих отечественных полимеров, позволяет в сравнении с падиколом СА (СНТ), который используется в настоящее время при крашении пигментами, получить практически на всех полимерах наиболее чистые и интенсивные окраски без снижения их прочностных показателей. На рис.1 показаны результаты крашения по показателю интенсивности окраски k/s .

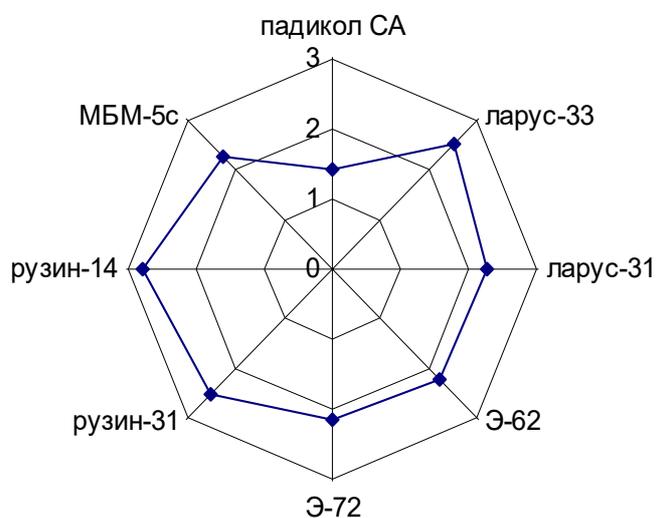


Рис.1. Влияние природы связующих на результаты крашения хлопчатобумажной ткани бецапринтом голубым

Особенно хорошо себя показал сополимер метакриловых мономеров – ларус-33, который по всем техническим результатам крашения (k/s, прочность, гриф, чистота цвета и др.) превосходит импортный аналог. На рис.2 на серии пигментов показано преимущество использования ларуса-33 в сравнении с падиколом СА.

Технология крашения пигментами с использованием в красильном составе ларуса-33 успешно проходит освоение в производстве.

На базе этого связующего разработана технология крашения пигментами, совмещенная с рядом заключительных отделок, таких как воздухо непроницаемая (для тканей тиковой группы), противоусадочная с наполненным грифом (для тканей бязевой группы), малосминаемая (для тканей плательного назначения), кислото-, грязеустойчивая отделки и др. При реализации двух последних наряду с указанными пленкообразующими полимерами в отделочной композиции используются термореактивные смолы, а также фторорганические и кремнеорганические и др. необходимые компоненты.

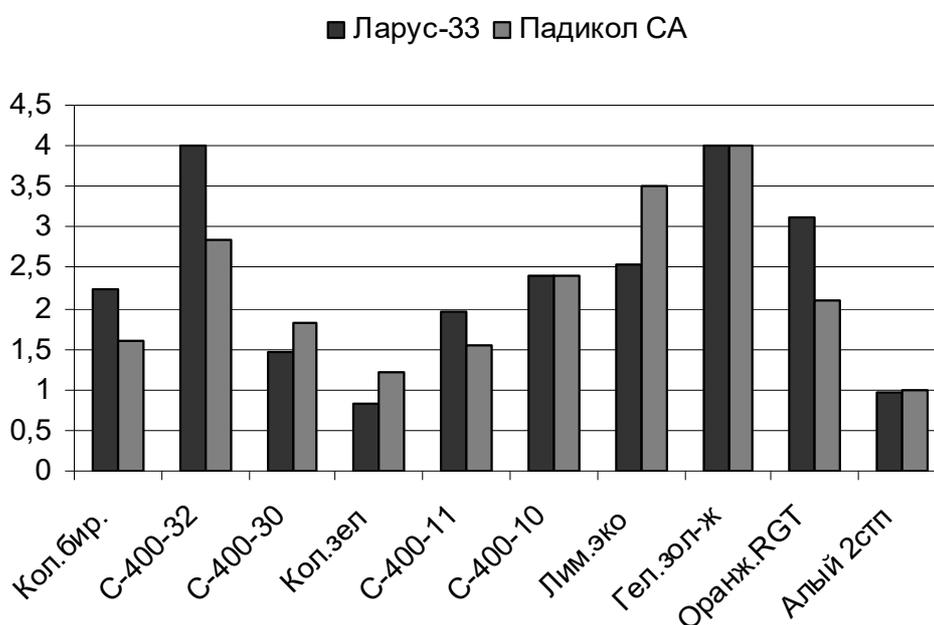


Рис.2

Расширенные исследования оптических свойств окрашенных, ламинированных полимерами после крашения, а также колорированных окрашенным полимером тканей позволили определить приоритетные направления при создании прочно окрашенных и неожиданно интересных по свойствам функциональных полотен.

Изучение термомеханических свойств полимеров, таких как эластичность, модуль упругости пленок, отлитых из полимеров, прочность и деформация при разрыве, твердость позволили спрогнозировать возможность получения на ткани пропиток со специальными эффектами, устойчивыми к физико-механическим и химическим воздействиям.

На базе выбранных полимеров разработаны технологические режимы крашения, масло-, грязеотталкивающей и водупорной заключительных отделок. Значительным достоинством разработанных технологий является получение гладкокрашенных тканей глубоко черного, синего и др. цветов. Технология легко осуществляется на прогрессивном оборудовании текстильной отрасли с использованием легкодоступных и биологически расщепляемых химических реагентов.

Технологии основаны на классических теоретических представлениях о процессах пленкообразования, решающих большое значение в придании текстильным материалам

необходимых улучшенных и специальных свойств, и химическом модифицировании волокон с целенаправленным изменением этих свойств.

УДК 547.458.61-148:66.084.8

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ХИТОЗАНА И ПЛЕНКАХ НА ИХ ОСНОВЕ

Н.В. Лосев, Н.А. Якунин, И.М. Липатова

Институт химии растворов РАН, г.Иваново

Для придания текстильным материалам бактерицидных, фунгицидных, антимикробных свойств, а также при крашении и печати широко используют синтетические и природные полимеры. В последние десятилетия резко возросло число публикаций по использованию при отделке текстильных материалов полисахарида природного происхождения - хитозана, получаемого деацетилированием хитина [1, 2]. Неуклонно возрастающий интерес к хитозану обусловлен его уникальными свойствами (бактериостатичность, прекрасная пленкообразующая и хелатообразующая способности, антимикробные свойства). По данным издательства «Elsevier» (Голландия) число публикаций, посвященных исследованию структуры, свойствам и применению хитозана в различных областях возросло со 132 (2000г.) до 919 (2010г.).

Для нанесения на текстильные материалы обычно используют чистые или содержащие функциональный наполнитель растворы хитозана. Для промышленных целей наиболее целесообразно использовать более дешевые марки хитозана технического назначения, однако при этом сталкиваются с проблемой структурной неоднородности растворов и необходимостью их фильтрации. Ранее было показано [3], что эффективным способом улучшения технологических свойств растворов хитозана и гомогенизации дисперсий на их основе является использование гидроакустического воздействия, реализуемого в роторно-импульсных аппаратах (РИА). Хитозан наносится на текстильный материал в виде тонкой пленки, поэтому целью данной работы было изучение влияния гидроакустического воздействия на реологические свойства растворов хитозана и структуру получаемых на их основе пленок.

Хитозан $M_n = 120$ кДа, степень деацетилирования 81% (производства ЗАО «Биопрогресс», г. Щелково) растворяли в 2% уксусной кислоте. Пленки хитозана получали методом сухого формования путем полива на рамки из оргстекла и сушки на воздухе. Механическую обработку растворов хитозана проводили в лабораторном РИА, состоящем из коаксиально расположенных цилиндрических ротора и статора с каналами в боковых стенках. В аппаратах такого типа обрабатываемый материал подвергается действию высоких сдвиговых напряжений в узких зазорах между ротором и статором, а также импульсной кавитации.

Структуру растворов хитозана исследовали реологическим методом. На рис. 1 представлены кривые течения исходных и механически обработанных растворов хитозана. В исследованном диапазоне скоростей сдвига ($1,5-1313$ с⁻¹) растворы хитозана не имеют участка начальной и конечной вязкости, т.е. вязкость монотонно снижается с увеличением скорости сдвига. Поэтому вязкость растворов хитозана до и после механической обработки сравнивали при одной скорости сдвига ($72,9$ с⁻¹). Как видим, вязкость обработанного в РИА раствора хитозана снижается с $1,93$ Па·с до $1,27$ Па·с. Снижение вязкости является суммарным следствием механоиницируемых химических (деструкция) и структурных процессов в обрабатываемых растворах полимера. В работе [3] установлено, что характеристическая вязкость при обработке раствора хитозана в РИА в течении 10 с

снижается на 7%, что свидетельствует о незначительном вкладе механодеструкции с разрывам макроцепей в снижение вязкости.

О структурных изменениях в растворах хитозана после механической обработки кроме снижения вязкости свидетельствует повышение индекса течения. Индекс течения полимерных растворов равен тангенсу угла наклона прямолинейного участка зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига в логарифмических координатах.

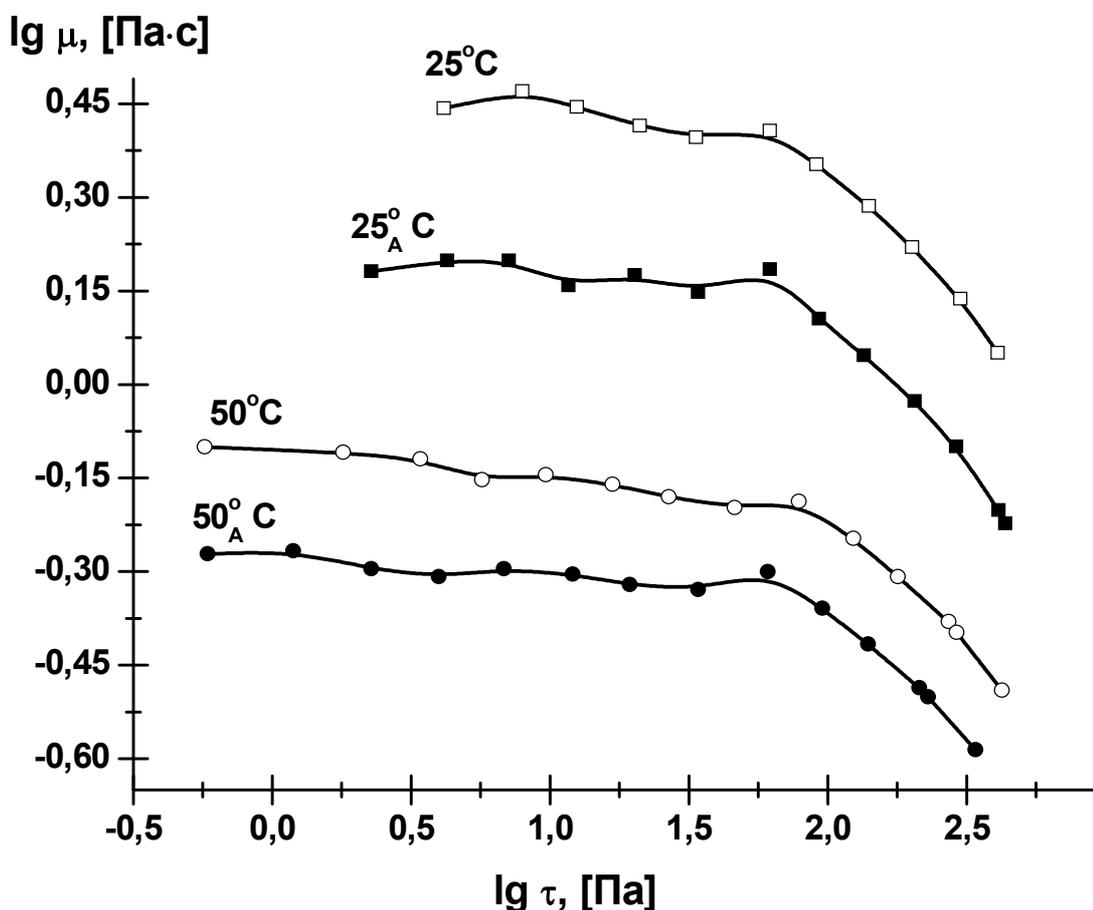


Рис. 1. Кривые течения растворов хитозана. Индекс «А» соответствует механически обработанным растворам

Температурная зависимость индекса течения растворов хитозана приведена на рис. 2. Как видно, значения индекса течения растворов хитозана во всем температурном интервале после механической обработки значительно выше по сравнению с исходными растворами, что свидетельствует о снижении степени их структурированности.

Индекс течения

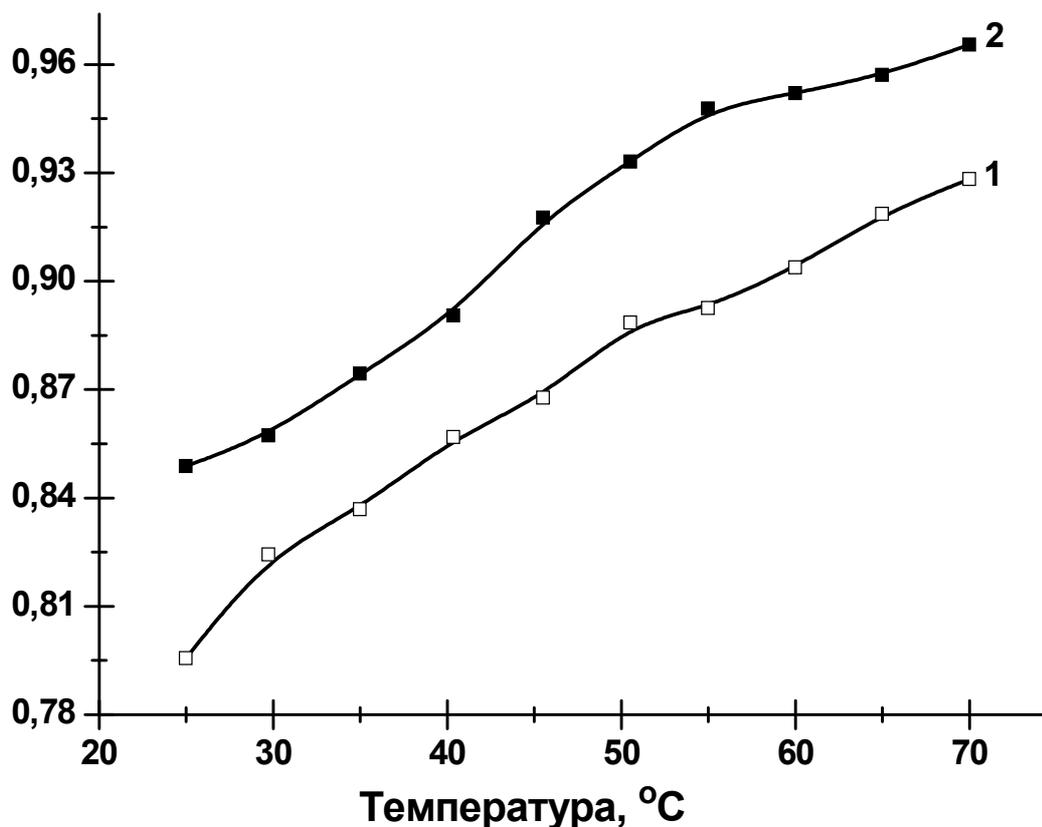


Рис. 2. Зависимость индекса течения от температуры исходного (1) и обработанного в РИА (2) растворов хитозана

Другим важным показателем, свидетельствующим о структурных изменениях в растворах хитозана в результате механической обработки в РИА, является уменьшение значения свободной энергии активации вязкого течения. Расчет свободной энергии активации вязкого течения проведен на основании теории Френкеля - Эйринга по уравнению [4]:

$$\Delta G = 2.303 \cdot R \cdot T(\lg \mu - B),$$

где ΔG – свободная энергия активации вязкого течения, Дж/моль; R – газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К; μ – динамическая вязкость, Па·с, B – значение зависимости $\lg \mu = f(1/T)$ при $1/T = 0$.

Значения свободной энергии активации вязкого течения, рассчитанные по формуле, для исходных растворов хитозана равно 53 кДж/моль, а для обработанных в РИА – 40 кДж/моль. Такое существенное снижение значений свободной энергии активации вязкого течения также свидетельствует о снижении степени структурированности растворов хитозана в результате их механической обработки в РИА.

Выводы о характере надмолекулярной организации в пленках, полученных из исходных и механически обработанных растворов хитозана, делали на основе анализа

данных сорбционных и термогравиметрических измерений, а также результатов экспериментов, проведенных на дифференциальном сканирующем калориметре.

В хитозане по аналогии с целлюлозой [5], к которой он близок по строению основной цепи и характеру внутри- и межмолекулярных взаимодействий, в температурном диапазоне 50-200 °С также наблюдается проявление двух релаксационных переходов (табл. 1). Данный факт следует связывать со структурной микронеоднородностью аморфной фазы хитозановых пленок, которая может содержать как слабо упорядоченные области, так и более высоко ассоциированные аморфные образования.

Таблица 1

Значения параметров релаксационных переходов в хитозановых пленках

Тип обработки раствора	Температура перехода, °С	Скачок теплоемкости (ΔC_p) в области перехода, Дж/г·град
Предварительная активация	94	0,175
	158	-
Без активации	93	0,260
	162	-

Предварительная активация раствора практически не влияет на температурное положение релаксационных переходов. Однако величина скачка теплоемкости в области низкотемпературного релаксационного перехода у образца пленки, сформованной из активированного раствора, меньше, чем в пленке, полученной из необработанного раствора. Это позволяет предполагать, что структурные изменения в растворе хитозана, обработанного в РИА, способствуют получению на его основе пленок с более высоким содержанием плотноупакованной аморфной фракции. Данное предположение подтверждено результатами следующих экспериментов.

В табл. 2 приведены данные по сорбции паров воды хитозановыми пленками. Близость значений равновесной влажности образцов при конечной активности водяного пара ($p/p_0=0,98$) указывает на одинаковую сорбционную емкость их структуры по отношению к сорбату, и тем самым, на одинаковое содержание в них доступной аморфной фазы. Вместе с тем на начальном этапе сорбции, когда поглощение влаги осуществляется малоупорядоченными участками, наблюдается заметное превышение влажности неактивированных пленок по сравнению с активированными образцами. Это связано, как отмечалось выше, с более высоким содержанием малоупорядоченной аморфной фракции в пленках, сформованных из необработанного раствора хитозана. На последующих этапах влагопоглощения, когда в сорбционный процесс начинают вовлекаться все более упорядоченные аморфные образования, содержание которых выше в активированных пленках, величины влагопоглощения пленок сближаются.

Таблица 2

Сорбция паров воды (г/100 г полимера) хитозановыми пленками при 20 °С

Тип обработки раствора	Влажность воздуха, %						
	8,1	22,4	43,5	55,0	74,8	83,8	98,2
Без активации	2,74	5,45	10,45	11,41	18,60	23,86	32,66
Предварительная активация	2,40	4,88	10,12	11,13	18,23	24,09	32,28
Относительная разность величин сорбции (%)	12,4	10,5	3,2	2,5	2,0	1,0	1,2

На более высокую степень упорядоченности пленок, полученных из обработанных в РИА растворов хитозана, указывают данные, которые приведены на рис. 3. Неограниченное набухание и растворение этих пленок (кривая 2) в парах воды происходит с заметно более низкой скоростью, по сравнению с необработанными образцами (кривая 1).



Рис. 3. Кинетика набухания хитозановых пленок при 100%-ной влажности воздуха (1- без активации раствора, 2 –с предварительной активацией в РИА)

Для оценки влияния механической обработки растворов хитозана на характер структурообразования аморфной фазы в сформованных пленках были проведены термогравиметрические измерения. Как известно [6], все химические процессы в полимерах могут протекать только после проявления в них молекулярной подвижности структурных элементов, поэтому глубина химических превращений будет определяться ее уровнем. В данной работе изучался (рис. 4) процесс термического распада солевой формы хитозановых пленок, сформованных из уксуснокислых водных растворов полимера. Эта форма характеризуется включением в химический состав хитозана некоторого количества молекул уксусной кислоты, которые остаются в пленках после их формования и высушивания за счет образования прочных солевых связей с аминогруппами полимера. В процессе термообработки, по мере возникновения теплового движения у звеньев полимерной цепи, происходит разрушение этих связей, что сопровождается удалением из пленок соответствующего количества уксусной кислоты.

Убыль массы, %

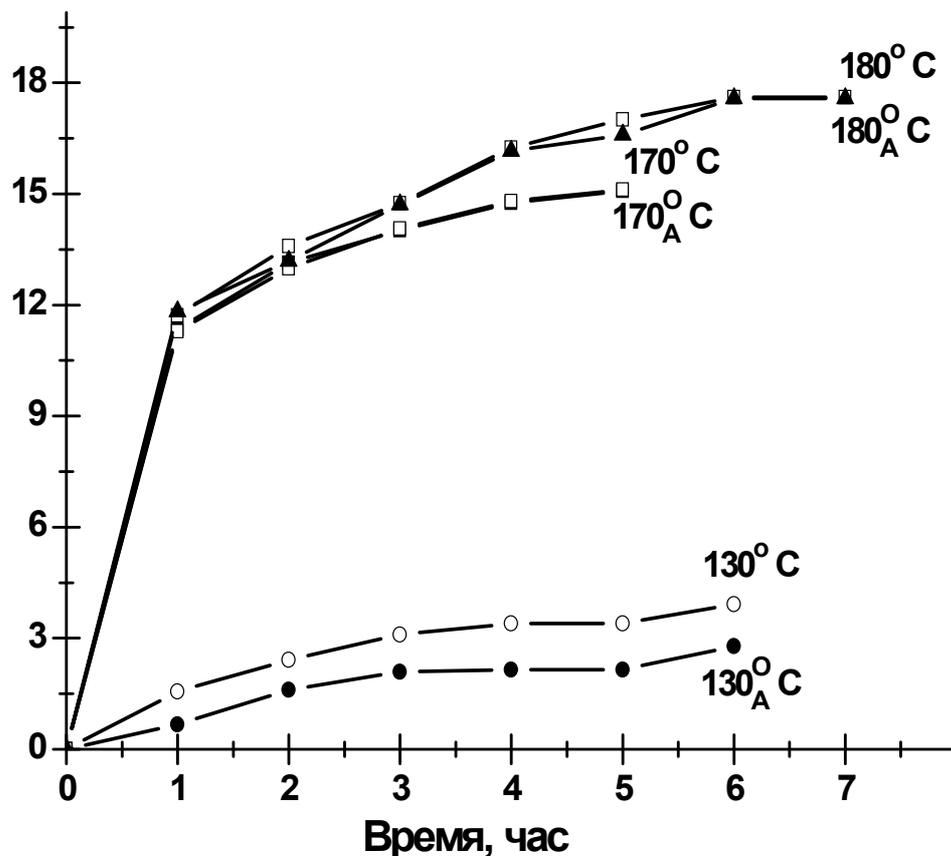


Рис. 4. Кинетические кривые убыли массы образцов хитозановых пленок. Индекс «А» соответствует пленкам, сформованным из механически обработанных растворов

Ход кинетических кривых потери массы у пленок с разной предысторией в условиях термообработки при 130 °С свидетельствует о более интенсивном удалении связанной уксусной кислоты из образцов, полученных на основе необработанных растворов. Аналогичный характер хода кривых установлен для температурного диапазона 110-160 °С. Это обусловлено тем, что, согласно данным табл. 1, в указанном интервале температур молекулярная подвижность проявляется только в малоупорядоченных аморфных зонах, содержание которых выше в пленках на основе необработанных растворов хитозана. Выше 160 °С, когда молекулярная подвижность «размораживается» и в более плотных аморфных образованиях, количество которых больше в пленках, сформованных из обработанных в РИА растворов хитозана, различий в ходе кинетических кривых уже не наблюдается.

Таким образом, в работе показано, что механическая обработка в роторно-импульсном аппарате позволяет регулировать структуру растворов хитозана и получаемых на их основе пленок.

Литература:

1. Вахитова Н.А., Сафонов В.В. Влияние хитозана на эффективность крашения текстильных материалов активными красителями. // Химические волокна. 2003. №1. С. 23-24.

2. Бороздин С.В., Труевцев Н.Н., Борисенко З.В., Шульгина Э.С. Импрегнирование льносодержащей ткани растворами хитозана. // Изв. ВУЗов. Технология текстильной промышленности. 2004. № 3. С. 59-62.

3. Корнилова Н.А., Липатова И.М. Влияние гидроакустического воздействия на структурную организацию растворов хитозанов. // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. Вып. 1. С. 142-147.

4. Рогачев М.К., Кондрашева Н.К. Реология нефти и нефтепродуктов: Учеб. пособие. Уфа: Изд-во УГНТУ. 2000. 89 с.

5. Бадаев А.С., Перепечко И.И., Сорокин В.Е. Молекулярная подвижность и релаксационные переходы в гидратцеллюлозных волокнах в интервале температур 20-500 К. // Высокомолекулярные соединения. 1985.-Т. 27 А.-№ 7.-С. 1492-1495.

6. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.А.. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука. 1988. 368 с.

КОМПОЗИТНЫЕ ХИТОЗАН-МИНЕРАЛЬНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ВОЛОКНИСТЫХ НОСИТЕЛЯХ

И.М.Липатова

Институт химии растворов РАН, г.Иваново

Сорбенты на основе природных и синтетических полимеров используются в различных областях. Уникальными сорбционными свойствами обладает хитозан, нетоксичность которого делает весьма перспективной разработку на его основе сорбентов, предназначенных для решения экологических и биомедицинских проблем. Хитозан благодаря своей хелатообразующей способности наиболее эффективен при извлечении ионов тяжелых металлов из воды, напитков, биологических жидкостей и др. Введение в хитозан тонко диспергированного минерального наполнителя, играющего вспомогательную роль в качестве регулятора структурно зависимых свойств полимерной матрицы, позволяет повысить эффективность получаемого органо-неорганического сорбента [1].

Наиболее широко используемые гранулированные и крупнозернистые сорбенты требуют длительного контакта с очищаемой жидкостью вследствие их неудовлетворительных кинетических характеристик, не обеспечивающих необходимую степень очистки при больших скоростях фильтрации. Порошкообразные сорбенты характеризуются лучшей кинетикой сорбции, однако создают значительное гидродинамическое сопротивление. Одним из решений проблемы совмещения высокой скорости сорбции с хорошими гидродинамическими свойствами сорбента является нанесение его на волокнистый материал. Использование волокнистых носителей позволяет в разы увеличить скорость фильтрации. В данной работе представлены результаты исследований, направленных на создание эффективных фильтров, получаемых нанесением композиционных хитозан-минеральных сорбентов на волокнистый материал. Жидкие хитозан-минеральные композиции для нанесения на волокно готовили путем введения порошкообразных наполнителей в растворы хитозана с последующей гомогенизацией в

роторно-импульсном аппарате. В качестве волокнистого носителя было использовано льняное волокно, предварительно подвергнутое отварке. Эффективность композитных хитозан-минеральных сорбентов, нанесенных на волокнистые материалы, была испытана на процессе сорбции ионов меди из водных растворов.

Структурно зависимые свойства композиционных материалов закладываются уже на стадии приготовления формовочной суспензии. О влиянии различных наполнителей на структуру хитозановых растворов можно судить по изменению их реологических свойств. Известно, что особенности реологического поведения суспензий, в которых дисперсионной средой является раствор полимера, обусловлены образованием вокруг частиц адсорбционного слоя полимера, что приводит к увеличению эффективной объемной доли наполнителя [2]. В случае хитозана, являющегося поликатионом, одним из факторов, влияющих на характер адсорбционных взаимодействий в таких суспензиях, является заряд поверхности частиц.

Для суспензий с наполнителями, частицы которых заряжены положительно ($BaSO_4$, Al_2O_3 , TiO_2), получены сложные зависимости вязкости и индекса течения от содержания твердой фазы. При малых добавках наполнителя наблюдалось снижение вязкости, которая после достижения некоторого минимального значения вновь начинала возрастать при увеличении содержания наполнителя (рис.1 кривая 1 для $BaSO_4$). Некоторое увеличение индекса течения при этих концентрациях наполнителя свидетельствует о его пластифицирующем действии. Разрыхляющее действие таких наполнителей на структуру растворов хитозана проявляется также в снижении поверхностного натяжения дисперсий и в увеличении их адгезии к волокну по сравнению с раствором хитозана, не содержащим наполнителя.. Способность суспензии равномерно обволакивать целлюлозные волокна можно оценить, используя тест на растекание по целлофановой пленке, заключающийся в измерении удельной площади контакта капли жидкого материала с подложкой (S/m). Установлено, что введение в раствор хитозана тонко диспергированного наполнителя, имеющего положительный знак ξ -потенциала ($BaSO_4$, TiO_2 , Al_2O_3), в количестве 5% позволяет на 15-20% увеличить показатель растекаемости S/m (рис.1 кривая 2 для $BaSO_4$). Выявленный эффект благоприятно сказывается на способности суспензий проникать вглубь волокнистого материала при нанесении методом импрегнирования, обеспечивая больший привес аппрета на волокне (рис.1 кривая 3 для $BaSO_4$) и большую удельную поверхность сорбента после высыхания. Кроме того, следует учитывать, что само присутствие наполнителя в суспензии обуславливает микроскопическую бугристость образующейся после высыхания пленки, что приводит также к увеличению адсорбирующей поверхности. Для оценки величины рабочей поверхности нанесенного на волокно хитозанового сорбента в качестве модельного адсорбата был использован анионоактивный краситель (C.I. Reactive Blue 21). Установлено, что введение наполнителя позволяет в 2-3 раза увеличить сорбирующую поверхность. Эффект введения наполнителя проявляется также и в снижении плотности упаковки макромолекул хитозана в полимерной матрице пленки композитного аппрета, что, как известно [2], является следствием ограничения подвижности полимерных цепей вблизи поверхности частиц.

На рис.2 представлены кинетические кривые сорбции ионов меди хитозаном и композитным сорбентом хитозан- $BaSO_4$ в виде пленки, а также в виде аппрета, нанесенного на волокно. Как видим, нанесение сорбента на волокнистый материал вызывает увеличение начальной скорости сорбции. Для одного и того же носителя введение наполнителя также увеличивает скорость сорбции, что, как было отмечено выше, является суммарным следствием увеличения удельной адсорбирующей поверхности и снижения плотности упаковки макромолекул полимера. С увеличением продолжительности процесса скорости сорбции для всех 3х рассмотренных случаев выравниваются. Эффект увеличения начальной скорости сорбции имеет большое практическое значение при использовании волокнистых сорбентов, в качестве проточных фильтров.

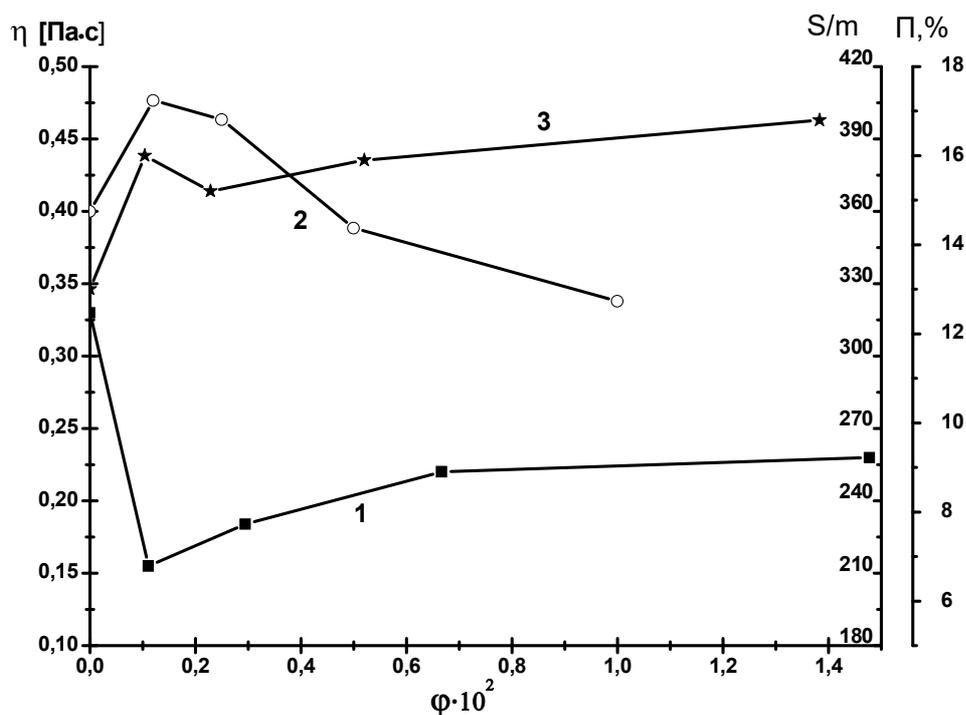


Рис.1. Влияние объемной доли $BaSO_4$ в растворе хитозана на вязкость (1), степень растекаемости (2) полученной суспензии и сухой привес (3) при ее нанесении на льняное волокно методом импрегнирования

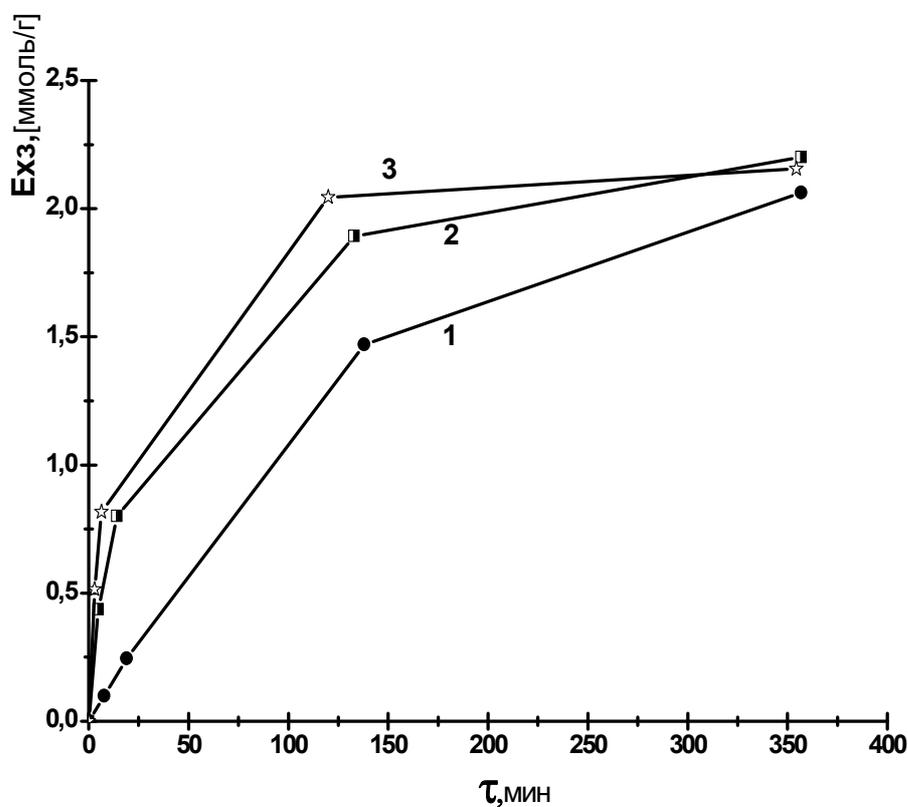


Рис.2. Кинетические кривые сорбции Cu^{2+} из 0,025 М растворов $CuSO_4$ хитозановой пленкой (1), аппретами хитозана (2) и хитозана с 5% $BaSO_4$, нанесенными на льняное волокно

Таким образом, можно заключить, что введение тонко диспергированных минеральных наполнителей в хитозан облегчает его нанесение на волокнистый носитель и способствует повышению скорости сорбции ионов металла хитозановыми сорбентами, что представляет большой практический интерес для получения эффективных волокнистых сорбентов.

Литература:

1. Липатова И.М., Лосев Н.В., Мезина Е.А. Матер. Десятой Междунар. конф. «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана». М: ВНИРО, 2010. С. 38-42.
2. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.:Химия,1991.- 260с

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ - 5 «Создание новых видов продукции из минерального и органического сырья».

УДК 677. 027.524

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ В ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОЙ ОТДЕЛКЕ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.С. Захарченко, Е.В. Меленчук, О.В. Козлова

Ивановский государственный химико-технологический университет

Целью данного исследования явилась разработка совмещенной технологии крашения пигментами и заключительной отделки тканей бытового назначения, в результате которой тканям наряду с высокими колористическими свойствами одновременно сообщаются снижение усадки тканей, устойчивость к истиранию, стиркам, химчисткам, повышенная мягкость, наполненность, эластичность.

Все это достигается при использовании новых препаратов, синтезированных на ООО «Сван», представляющих собой тонкие дисперсии пленкообразующих сополимеров (мет)акриловых мономеров. Исследованиям подвергалась ткань бельевого назначения: бязь арт.262 отбеленная под гладкое крашение. В качестве отделочных препаратов выбраны сополимеры метакриловых мономеров - Рузин 14и, Ларус-33, Рузин-14г и др. При совмещении последних в композиции с небольшим количеством безформальдегидных термореактивных смол появляется возможность придать тканям (особенно это актуально для сорочечных тканей) несминаемость, «легкий уход» и «легкое глажение».

Наши исследования были заранее ориентированы на получение эффекта несминаемости при полном отсутствии в ткани формальдегида. Поэтому в качестве термореактивной составляющей в композициях использовался бесформальдегидный препарат – модифицированное метилольное производное ДМДГЭМ отечественного производства отексид-Д2, в качестве катализатора - смесь $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и уксусной кислоты (6:1).Соотношение компонентов в композиции было различным.

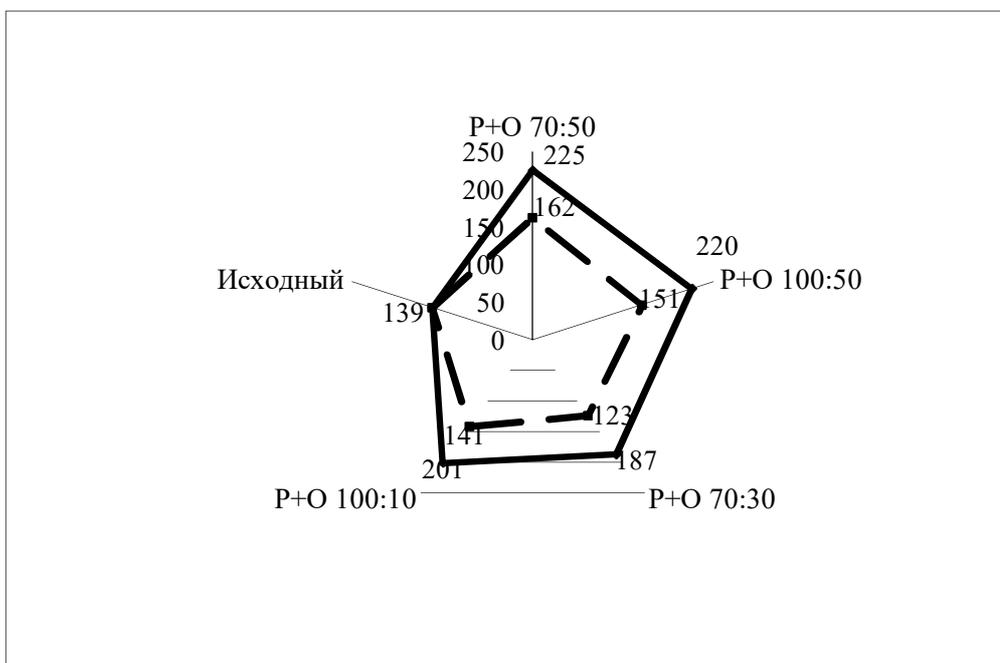


Рис.1. Зависимость показателей несминаемости хлопчатобумажной ткани от соотношения Рузина -14и и Отексида-Д2 в красильно-отделочной композиции

Однако, если при введении в красильную ванну добавок Отексида-Д2 в количестве от 10 до 50 г/л суммарные углы раскрытия складки хлопчатобумажной ткани изменяются в сравнении с исходными незначительно - со 140 до 162 град (рис.1, пунктирная линия), то в присутствии катализатора (сплошная линия на рис. 1) в количестве 8% от концентрации Отексида-Д2 эффект несминаемости повышается до требуемых по ГОСТу показателей.

Интенсивность окрасок при этом увеличивается при небольших добавках Отексида-Д2 и несколько снижается при больших его концентрациях, что показано на рис.2.

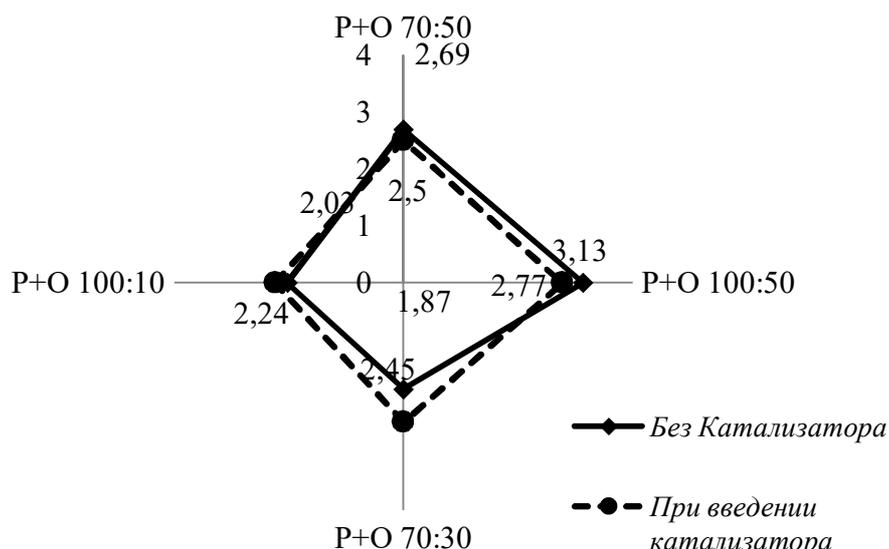


Рис.2. Зависимость показателей интенсивности окраски k/s хлопчатобумажной ткани от соотношения Рузина -14и и Отексида-Д2 в красильно-отделочной композиции

С целью выбора наиболее оптимальных рецептур совмещенного крашения пигментами и отделки проведена оптимизация красильно-отделочных композиций. Критериями оценки явились показатели K/S, характеризующие интенсивность окрасок, гриф окрашенных тканей (по показателям жесткости) и показатели несминаемости.

Концентрации Рузина-14и и Отексида -Д2 варьировались от 0 до 100 г/л (в качестве пигмента использован имперон красный РВ). Область максимального значения интенсивности окраски достигается при содержании Рузина-14и от 40 г/л, а Отексида - Д2 – до 20-40 г/л, жесткость ткани наименьшая при тех же соотношениях компонентов, а углы раскрытия складки достигают 200 град.

Оценка экономической эффективности разработанной технологии совмещенного колорирования пигментами и заключительной отделки хлопчатобумажной ткани в сравнении с ходовой двухстадийной технологией показала, что ориентировочный эффект составил ок. 300 руб на 1000 м ткани. Экологические преимущества предлагаемых технологий заключаются в замене формальдегидсодержащих препаратов на безформальдегидные.

УДК 677.027.255:547.455.9.

ТЕХНОЛОГИЯ БИМОДИФИКАЦИИ ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА: ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИУРОНИДОВ СЕЛЕКЦИОННЫХ СОРТОВ ЛЬНА-ДОЛГУНЦА

С.В. Алеева

Институт химии растворов РАН, г.Иваново

Современный уровень развития биотехнологий и их реализация в процессах переработки текстильных материалов позволяют обеспечить достижение уникальных сочетаний технологических характеристик текстильных полуфабрикатов и придание новых функциональных свойств готовым изделиям. Причем получаемые эффекты облагораживания льняных текстильных материалов обусловлены не только избирательностью действия ферментов на определенные виды соединений, а в первую очередь, пространственно локализованным протеканием деструкции полимеров в структурных зонах волокнистого материала, доступных для размещения и проявления активности наноразмерных белковых катализаторов. Вместе с тем именно высокая селективность действия ферментов обуславливает основные технологические трудности в обеспечении стабильности результатов биохимической переработки разных партий (сортов) материалов с различающимися содержанием и химическим строением полимерных спутников целлюлозы.

Так, например, в соответствии с технологическими задачами подготовки льняной ровницы к прядению основным требованием является повышение равномерности дробления технического волокна на более тонкие комплексы для обеспечения необходимого уровня тонины пряжи. Это достигается посредством разрушения массивных межклеточных образований связующих веществ в комплексных волокнах и инкрустирующих остатков паренхимных тканей льняного стебля, клеящую основу которых составляют пектиновые

вещества. Ранее нами показано [1,2], что перерабатываемые на текстильных предприятиях виды отечественного и импортируемого лубоволокнистого сырья характеризуются высокой неоднородностью химического строения пектинов, связанной с различным содержанием в их макромолекулах мономерных звеньев неэтерифицированной галактуроновой кислоты G_H , ее метоксилированной формы G_M и кальций-пектатных производных G_K . Содержание этерифицированных звеньев в высокометоксилированных пектинах, выделенных из российских сортов льна, составляет 54...62 %, что в 1,4...1,6 раза ниже значения для импортного сырья. При этом величина долевого содержания пектинатной формы в исследованных полиуронидах российского и зарубежного производства варьирует в интервале от 0,08 до 0,22 ед. В отличие от химических методов расщепления полиуронидов это имеет существенное значение при воздействии пектолитического мультиэнзимного комплекса (ПМЭК), поскольку деполимеризующие ферменты способны разрушать глюкозидную связь только между звеньями галактуроновой кислоты, а присутствие заместителей в карбоксильной группировке нарушает комплементарность строения данного участка макромолекулы полимера и активного центра глобулы ферментов.

Следовательно, основной задачей проводимых нами исследований является выявление закономерностей ферментативного расщепления пектиновых веществ с учетом особенностей их химического строения в различных видах волокнистого сырья для обоснованной корректировки рецептур растворов биопрепаратов и получения текстильных материалов, характеризующихся стабильно высокими структурными и физико-механическими показателями.

Нами предложена математическая модель процесса биокатализируемого расщепления пектиновых примесей льняного волокна, в основу которой положены полученные для различных видов льняного сырья корреляционные зависимости количества удаляемого пектина (ΔP , %) от каталитической активности входящих в состав ПМЭК ферментов эндо- и экзогенных полигалактуроноз ($ПГ_{ЭНДО}$ и $ПГ_{ЭКЗО}$, ед./мл) и пектинэстеразы ($ПЭ$, ед./мл). Закономерность учитывает индивидуальный вклад каждого из присутствующих ферментов, а также проявление синергизма в действии деполимеризующих биокатализаторов и в общем виде записывается следующим образом:

$$\Delta P = a + b \cdot ПЭ + c \cdot ПГ_{ЭНДО} + d \cdot ПГ_{ЭКЗО} + e \cdot \left[\frac{ПГ_{ЭНДО} \cdot ПГ_{ЭКЗО}}{ПГ_{ЭНДО} + ПГ_{ЭКЗО}} \right], (1)$$

В корреляционном уравнении значения приращенных множителей у показателей активности отдельных видов ферментов и у показателя их кооперативного воздействия отражают их весомость слагаемых в осуществлении деструкции пектиновых примесей волокна. Синергизм в действии деполимеризующих эндо- и экзоферментов выражен в виде отношения произведения показателей активностей биокатализаторов к их сумме, что наиболее адекватно отражает его физический смысл – преумножение влияния факторов в сравнении с аддитивным увеличением.

Представленный вид зависимости с высокой степенью корреляции описывает кинетику биокатализируемого разрушения пектиновых веществ в ровнице семи видов чесаного льняного волокна, поставляемого на ОАО «Вологодский текстиль» из разных регионов России (бийский, тверской, костромской, калужский, вологодский) и из-за рубежа (голландский, французский). Обобщенная математическая модель для всей совокупности проанализированных в [2] видов волокнистых материалов создана с учетом особенностей химического строения пектиновых веществ и отражает влияние метоксилированных и кальций-пектатных форм мономерных звеньев полиуронидов на проявляемую активность пектолитических энзимов:

$$\Delta P_{\text{общ}} = 0,21 + 12,37 \cdot ПЭ^{G_M} + 1,39 \cdot ПП_{\text{ЭНДО}}^{1-G_K} + 0,71 \cdot ПП_{\text{ЭКЗО}}^{1-G_K} + 1,40 \cdot \left[\frac{ПП_{\text{ЭНДО}} \cdot ПП_{\text{ЭКЗО}}}{ПП_{\text{ЭНДО}} + ПП_{\text{ЭКЗО}}} \right]^{1-G_K},$$

$$r = 0,9993 \quad (2)$$

Вид математической модели выбран с введением при величине активности компонентов ПМЭК показателя степени, отражающего уровень доступности полимера для воздействия соответствующих видов ферментов. В частности, член уравнения, характеризующий весомость действия пектинэстеразы, позволяет учесть деструкцию только полиуронидных звеньев в этерифицированной форме, непосредственно участвующих в данном каталитическом акте. При этом, чем выше степень метоксилирования полиуронида, тем больше вклад пектинэстеразы в процесс деструкции субстрата. Действие деполимеризующих ферментов (эндо- и экзополигалактуроназ), включая кооперативный член уравнения) откорректировано с учетом доли потенциально поддающихся каталитическому расщеплению участков полимерной цепи. К ним относятся как неэтерифицированные звенья, так и метоксилированная форма, которая становится доступной для полигалактуроназ после отщепления в ней метоксильных групп пектинэстеразой. Таким образом, потенциально расщепляемой является часть полимера за вычетом доли кальций-пектатной формы $(1-G_K)$.

Зависимость (2) имеет важное научно-прикладное значение для обоснования состава полиферментных препаратов при переработке любых видов льняного сырья и своевременной корректировки технологических параметров биомодификации в технологическом цикле подготовки волокна к прядению и получения пряжи, характеризующейся высокими показателями тонины, прочности и равномерности.

В развитие этих исследований проведена верификация предлагаемой модели ферментативного расщепления полиуронидов льняного волокна. Для этого проведено изучение особенностей химического строения пектиновых веществ и эффективности их биокатализируемой деструкции при обработке волокнистых материалов селекционных сортов льна-долгунца, предоставленных сотрудниками ВНИИ льна (г. Торжок, Тверская обл.).

Исследованию подвергалась льняная ровница, сформированная из стланцевого волокна селекционных сортов «Зарянка», «Алексим», «Ленок», «А-93», разработанных во ВНИИ льна, а также «Могилевский-2» белорусской селекции. Различия генетической природы растений, а также условий произрастания и первичной обработки льняного сырья на опытных полях НИИСХ в Костромской области и ВНИИ льна (Тверская обл.), охарактеризованных в работе [3], предопределяют отличия как в полимерном составе получаемого волокнистого сырья, так и в химическом строении полиуронидной клеящей основы в структуре льняных комплексов.

Оценка химического состояния карбоксильных групп выделяемых пектиновых веществ волокна проведена методом ИК-спектроскопии на основании измерений интенсивности изолированной полосы валентных колебаний ионизированного карбоксила $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 1615 см^{-1} , характеризующей поглощение пектинатов с одно- и двухвалентными ионами металлов. Подробное описание метода представлено в работе [4].

В табл. 1 суммированы результаты анализа химического состава пектиновых веществ для сравниваемых разновидностей льняного волокна. Установлено, что особенности строения полиуронидов определяются не только свойствами анализируемого сорта, но и в существенной степени зависят от региона его выращивания. В частности, пектиновые вещества льна-долгунца, выращенного в Тверской области, характеризуются меньшей степенью метоксилирования в сравнении с аналогичным сортом костромского НИИСХ. Исключение составляет лишь сорт «Зарянка». Для последних образцов зафиксированы и более высокие значения показателя G_K , характеризующего доленое содержание в пектинах звеньев в кальций-пектатной форме.

Таблица 1. Состояние карбоксильных групп в полиуронидах льняного волокнистого сырья

Регион произрастания	Сорт льна-долгунца	Долевое содержание звеньев		
		G _H	G _M	G _K
Тверская область	А-93	0,47	0,35	0,18
	Алексим	0,49	0,37	0,14
	Ленок	0,40	0,38	0,22
	Могилевский-2	0,42	0,53	0,05
	Зарянка	0,32	0,58	0,10
Костромская область	А-93	0,26	0,51	0,23
	Алексим	0,20	0,61	0,19
	Ленок	0,21	0,64	0,15
	Могилевский-2	0,25	0,63	0,12
	Зарянка	0,20	0,51	0,29

Для оценки эффективности биохимической подготовки анализируемых видов ровницы к прядению проведены исследования по выявлению вклада энзимов ПМЭК в достигаемый уровень извлечения полиуронидов селекционных сортов льна. Ферментативную обработку волокна осуществляли в течение часа при температуре 40°C, pH 6,5 и модуле ванны 1:10 растворами препаратов с варьируемыми показателями их каталитических свойств в диапазонах: ПЭ – 0,03...0,8 ед./мл; эндоПГ – 0,2...27,9 ед./мл; экзоПГ – 0,05...0,45 ед./мл. Результаты представлены в табл. 2.

Математическая обработка совокупности полученных экспериментальных данных для каждого вида волокнистого материала подтвердила применимость корреляционной зависимости (1) для описания взаимосвязи степени расщепления полиуронидных примесей с показателями активности ферментов. В табл. 3 представлены величины расчетных коэффициентов весомости членов уравнения и степени корреляции экспериментальных данных полученному виду зависимости. Сравнительный анализ значений множителей у показателей активности отдельных видов ферментов в уравнении позволил подтвердить выявленную ранее тенденцию распределения весомости вклада компонентов ПМЭК в процесс деполимеризации пектина:

- величина множителя при показателе ПЭ возрастает по мере увеличения степени этерификации полиуронидных соединений в анализируемых образцах волокнистых материалов (см. табл. 1);
- значение множителей при индивидуальных показателях активности эндо- и экзогенных деполимераз и «кооперативном» члене уравнения находятся в обратно пропорциональной зависимости с величиной долевого содержания кальций-пектатных форм мономерных звеньев G_K в гидролизуемом пектине (см. табл. 1), что вполне закономерно, поскольку участки полимерных цепей, соединенные кальциевыми мостиками, не доступны для действия пектолитических ферментов.

Таблица 2. Влияние состава ПМЭК на деструкцию полиуронидов при обработке волокна селекционных сортов льна долгунца, выращенных в различных регионах России

№ п/п	Активность ферментов биопрепарата, ед./мл			Степень расщепления пектиновых веществ при 60-минутной ферментативной обработке волокна селекционных сортов льна, $\Delta П$, %									
	эндо ПГ	ПЭ	экзо ПГ	«А-93»		«Алексим»		«Ленок»		«Могилевский-2»		Зарянка	
				Тверь	Кострома	Тверь	Кострома	Тверь	Кострома	Тверь	Кострома	Тверь	Кострома
1	0,2	0,35	0,27	8	7	7	8	10	8	9	7	8,5	7,5
2	0,2	0,80	0,22	11	11	11	11,5	11,5	11,5	12,5	11	11,5	11
3	11,1	0,35	0,27	22,5	18	20	18	21	16,5	20	17,5	19	20
4	11,1	0,80	0,22	25,5	22	24	21,5	23,5	20	22,5	21	21,5	23,5
5	12,3	0,29	0,05	22,5	18	20,5	17,5	20	16	19,5	18,5	18,5	19,5
6	12,3	0,29	0,22	23	18,5	21	18	20,5	16,5	20	19	19	20
7	12,3	0,29	0,45	23,5	19	21,5	18,5	21	17,5	20,5	19,5	19,5	20,5
8	12,3	0,35	0,27	24	19	21,5	18,5	22	17,5	21	18	19,5	21,5
9	12,3	0,80	0,22	27	23	25	22	24,5	21	23,5	21,5	22,5	25
10	17,8	0,03	0,20	23,5	16,5	20,5	15	18,5	13	16,5	16	15	19,5
11	17,8	0,12	0,20	27	19,5	23,5	19	23,5	17	22	17,5	20	23
12	17,8	0,35	0,20	30,5	22,5	26,5	21,5	26,5	19,5	24,5	20	23	26
13	17,9	0,35	0,27	30,5	22,5	27	22	26,5	20	25	18,5	23	26,5
14	17,9	0,80	0,22	33,5	26,5	30,5	25,5	29	23,5	27,5	24,5	25,5	30
15	27,7	0,40	0,05	41,5	28,5	36	27	34	23,5	31	25,5	28	28,5
16	27,7	0,40	0,22	42	29,5	36,5	27,5	34,5	24	31,5	26	28,5	29,5
17	27,7	0,40	0,33	42,5	30	37	28	35	24,5	32	26,5	29	30
18	27,7	0,40	0,45	43	31	37,5	28,5	35,5	26	32,5	27	29,5	31
19	27,9	0,35	0,27	42	29	36	27	34,5	24	31,5	26,5	28,5	35
20	27,9	0,80	0,22	45	33	40	30,5	37	27,5	34	28,5	31	38,5

Таблица.3. Параметры корреляционного уравнения интенсивности деструкции полиуронидных примесей стланцевого льняного волокна

Регион произрастания	Сорт льна-долгунца	Расчетные коэффициенты и степень корреляции зависимости					
		a	b	c	d	e	г
Тверская область	А-93	6,77	0,42	0,94	0,57	5,52	0,9937
	Алексим	7,08	0,46	0,96	0,61	7,23	0,9956
	Ленок	6,53	0,52	0,71	0,53	4,65	0,9931
	Могилевский-2	1,56	11,24	1,42	1,09	11,18	0,9938
	Зарянка	1,63	11,31	1,29	1,01	8,37	0,9900
Костромская область	А-93	3,19685	10,6188	0,6771	0,37685	7,23445	0,9713
	Алексим	3,14825	11,3613	0,7741	0,43445	4,6489	0,9888
	Ленок	1,8715	12,9539	0,9521	0,6897	8,3709	0,9897
	Могилевский-2	1,7875	12,68	1,1702	0,99515	11,1776	0,9821
	Зарянка	3,56585	10,6411	0,5531	0,34925	5,51845	0,9743

При этом для группы образцов из льна-долгунца, выращенного в Тверской области, зависимости описываются с высоким значением коэффициента r , превышающим 0,99 ед. Большая величина отклонений фактических результатов от данных их математической интерпретации в случае обработки костромских волокнистых материалов подтверждает, что одними лишь численными значениями причленных множителей уравнения не возможно в полной мере отразить влияние химического строения пектинов в процессе их биокатализируемого разрушения.

Вместе с тем применение разработанной обобщенной математической модели кинетики деструкции пектиновых веществ с учетом каталитической активности ферментов ПМЭЖ и содержания метоксилированных и кальций-пектатных форм мономерных звеньев в цепи полиуронидов позволяет адекватно описать и новый массив экспериментальных данных. При этом корреляционная зависимость имеет следующий вид:

$$\Delta P_{\text{общ}} = 0,21 + 12,35 \cdot PЭ^{G_M} + 1,40 \cdot ПГ_{\text{эндо}}^{1-G_K} + 0,71 \cdot ПГ_{\text{экзо}}^{1-G_K} + 1,42 \cdot \left[\frac{ПГ_{\text{эндо}} \cdot ПГ_{\text{экзо}}}{ПГ_{\text{эндо}} + ПГ_{\text{экзо}}} \right]^{1-G_K}, \quad (3)$$

$r = 0,9991$

Различия значений причленных множителей в уравнениях (2) и (3) наблюдаются лишь в коэффициентах весомости слагаемых, отражающих эффективность участия в расщеплении полимера ферментов пектин-эстераза, эндополигалактуроназа, а также кооперативного действия деполимераз, и составляют соответственно 0,16; 0,71 и 1,4 %, что подтверждает правильность отражения сущности протекающих процессов в предложенной математической модели.

Таким образом, в ходе приведенных исследований подтверждено, что полученная корреляционная зависимость позволяет с высокой степенью вероятности прогнозировать эффективность действия пектолитических препаратов по уровню активности присутствующих в них ферментов и может быть рекомендована для корректировки технологических параметров биохимической обработки любых видов льняного сырья в текстильном производстве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алеева С.В., Кокшаров С.А. // Химия растительного сырья, 2010, № 4. – С.5-10.
2. Алеева С.В. Новый подход к прогнозированию эффективности биохимической деструкции полиуронидов при переработке льняного волокна // В сб. "Физика волокнистых материалов".– Иваново: ИГТА, 2010.– С. 137-143.

3. Кокшаров С.А. и др. Формирование полимерного состава лубяных пучков в процессах роста и переработки льна-долгунца // Льноводство: реалии и перспективы. – Могилев, 2008. – С. 268-277.
4. Алеева С.В., Чистякова Г.В., Кокшаров С.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2009, Т.52, Вып. 10. – С. 119-122.

УДК 547.458.61:66.0

РЕТРОГРАДАЦИЯ КРАХМАЛА В КОЛЛОИДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНОТЕРМИЧЕСКИМ И ТЕРМИЧЕСКИМ СПОСОБАМИ

Н.Е. Кочкина, В.А. Падохин

Институт химии растворов РАН, г.Иваново

Крахмал является одним из наиболее распространенных в природе биополимеров. Он обладает комплексом ценных свойств, которые обуславливают его применение в самых различных отраслях промышленности, от пищевой до нефтедобывающей. В последнее время крахмал все более широко используют в качестве основы для создания экологически чистых био- и нанобиокомпозитов. Так, армирование крахмальных систем малым количеством наноразмерных (по толщине) частиц слоистых силикатов придет пленкам биополимера гидрофобность, высокие показатели прочности, эластичности, термостабильности [1]. Непременным условием получения нанокompозитов является полное разрушение надмолекулярной организации зерен крахмала. Только в этом случае его макромолекулы могут проникать в межслоевое пространство глины, способствуя ее расслоению. В известных схемах синтеза нанокompозиционных материалов на основе крахмала процедуру разрыхления его гранул осуществляют путем обработки биополимера в смеси с пластификаторами на стандартном оборудовании формования пластмасс (экструдеры, смесители и т.д.) [1-3]. Подобные технологии являются долговременными и энергоемкими.

Нами был предложен новый энергосберегающий способ получения клейстеризованных дисперсий крахмала с размером частиц не более 300 нм [4]. Инструментом для его реализации является роторно-пульсационное устройство комбинированного принципа действия (РПУ), работа которого сопровождается целым рядом физических и физико-химических явлений, интенсифицирующих процесс разрушения структуры гранул биополимера. Высокая степень дисперсности частиц в крахмальных системах, полученных с помощью РПУ, предопределяет успех их использования для получения нанокompозитов с участием слоистых алюмосиликатов.

Вместе с тем любые коллоидные растворы и студни крахмала являются термодинамически неравновесными. Неотъемлемое свойство этих систем – склонность к рекристаллизации макромолекул полисахаридов, составляющих крахмал: линейной амилозы и линейных цепей разветвленных макромолекул амилопектина. Этот процесс, называемый ретроградацией, протекает во времени и приводит к значительному изменению структуры растворов крахмала, делая их непригодными для получения нанокompозиционных материалов.

Цель настоящей работы состояла в изучении устойчивости во времени клейстеризованных дисперсий крахмала, полученных в РПУ и предназначенных для синтеза нанобиокмполитов.

Экспериментальная часть

В работе использовали кукурузный крахмал (ГОСТ 7697-82), предварительно очищенный от примесей по методикам, приведенным в работе [5]. Растворы биополимера получали нагреванием его 5% суспензий в воде или смеси вода : глицерин (соотношение пластификаторов 19:1) до 90⁰С двумя способами: на водяной бане и в РПУ при частоте вращения ротора 4000 мин⁻¹ (градиент скорости сдвиговых деформаций $(4 - 4,5) \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$).

Поставленную задачу решали с помощью реокинетического метода, позволяющего отслеживать процесс кристаллизации или образования межмолекулярных физических связей в полимерных системах [6]. Через равные промежутки времени в течение 72 часов изучали вязкость 4-х клейстеризованных крахмала, отличающихся типом пластификатора биополимера (вода или вода/глицерин) и способом приготовления. Измерения вязкости выполняли с помощью ротационного вискозиметра «Brookfield LVDVE230» при температуре 20⁰С. Точность измерений составляла $\pm 1\%$.

Полученные результаты представлены на рис. 1. Видно, что вязкость клейстеризованных дисперсий крахмала, приготовленных обычным термическим способом (на водяной бане) без глицерина изначально высока и уже после первых суток хранения возрастает настолько, что ее измерение на данной модели вискозиметра становится практически невозможным (рис. 1а). Такое поведение биополимерной системы во многом обусловлено высоким содержанием в ней неразрушенных крахмальных гранул, сохраняющих кристаллические области. Они инициируют рекристаллизацию макромолекул амилозы, вышедших из зерен крахмала в ходе клейстеризации. Процесс протекает очень быстро и приводит к формированию физического термообратимого геля. Подобные биополимерные системы практически не пригодны для синтеза нанокмпозиционных материалов.

Как уже отмечалось выше, в целях разрыхления крахмальных гранул и снижения межмолекулярных взаимодействий в матрицах на основе биополимера, в состав композитов вводят пластификаторы, в частности, глицерин. Последний, образуя водородные связи с гидроксильными группами макромолекул полисахаридов, увеличивает их подвижность, снижает вязкость системы и препятствует ассоциации полимерных цепей. Тем не менее, изменение реологических свойств клейстеризованной дисперсии крахмала с глицерином, приготовленной традиционным термическим способом с течением времени довольно велико. Уже через сутки вязкость биополимерной системы увеличивается более, чем в 40 раз, а на ее реологической кривой появляется участок вязкопластичного течения (Рис. 1б). Основная причина такого поведения та же, что и в предыдущем случае. Наличие пластификатора в системе не обеспечивает полного разрушения крахмальных зерен, а лишь несколько ослабляет ассоциацию полисахаридов крахмала во времени.

Смена способа клейстеризации крахмала приводит к существенному изменению реологических свойств его клейстеризованных дисперсий при их хранении. Прежде всего, необходимо отметить, что характер течения клейстеров крахмала, полученных в РПУ, с течением времени не меняется (рис. 1в, г). Примечательно, что степень возрастания вязкости клейстеризованной дисперсии крахмала, полученной в РПУ без пластификатора за вторые сутки хранения выше, чем за первые ($(\eta_{24} - \eta_0) < (\eta_{48} - \eta_{24})$) (рис. 1в). С учетом того, что амилоза начинает ассоциировать сразу после приготовления клейстера крахмала, а рекристаллизация амилопектина наступает по истечении некоторого времени, можно сделать вывод о преимущественном вкладе в рассматриваемый процесс агрегации линейных ветвей разветвленного полисахарида. Это является косвенным свидетельством перехода в раствор

обеих крахмальных фракций вследствие полного разрушения структуры крахмальных зерен под действием комплексных механических и термических воздействий.

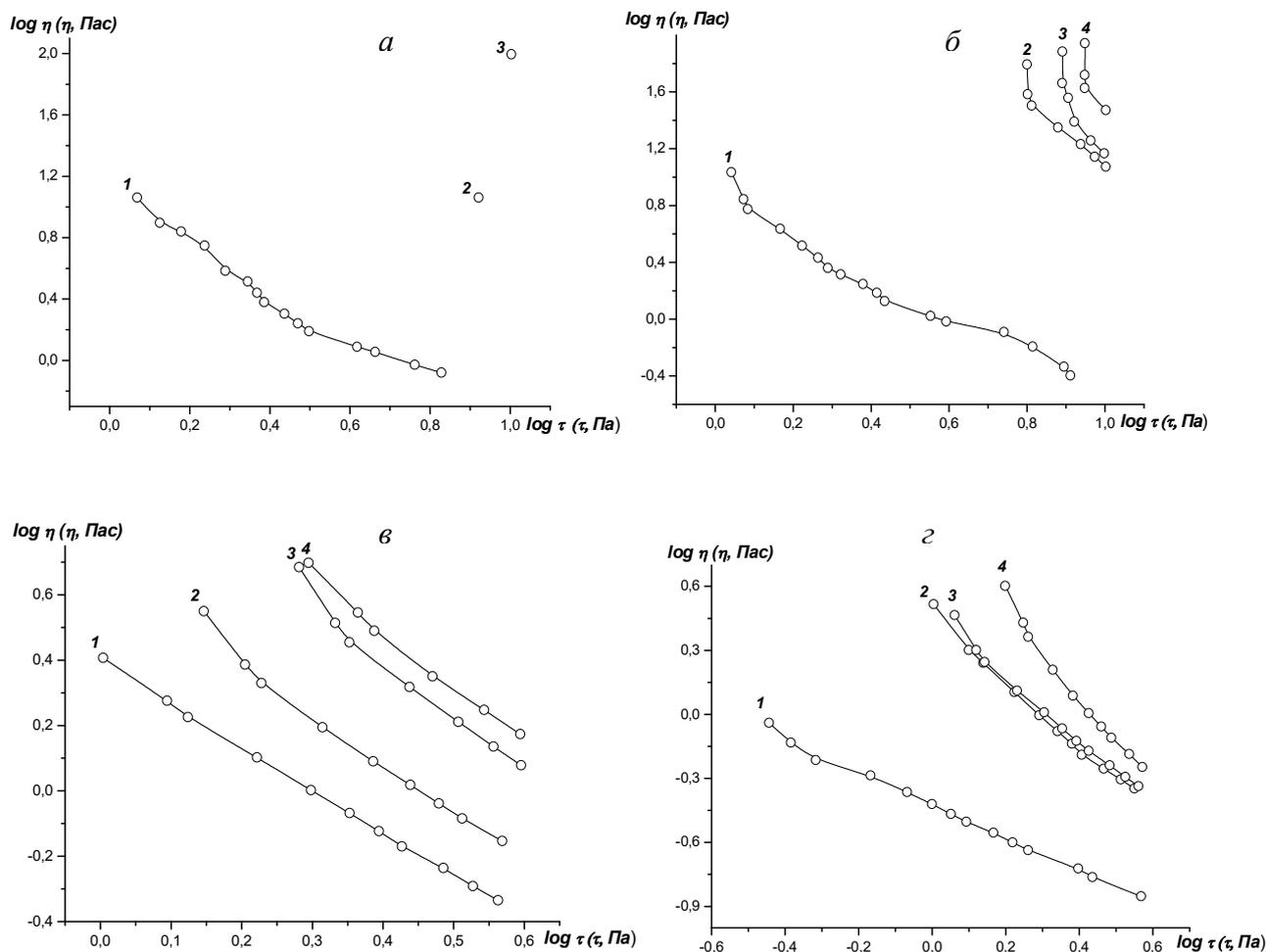


Рис.1. Кривые течения в логарифмических координатах 5% (масс.) водных клейстеризованных дисперсий крахмала, полученных термическим (а, б) и механотермическим (в, г) способами

Дисперсии на рис. б и г — содержат пластификатор (глицерин).

Время хранения дисперсии до измерения вязкости, ч:

1 - 0, 2 - 24, 3 - 48, 4 - 72

Введение в дисперсии крахмала, клейстеризуемого в РПУ, глицерина, приводит к дополнительному снижению степени возрастания вязкости клейстеризованных дисперсий крахмала с течением времени. Причем больший вклад в этот процесс здесь вносит амилоза, а не амилопектин ($(\eta_{24}-\eta_0) > (\eta_{48}-\eta_{24})$). Вероятно, степень деструкции макромолекул амилопектина под действием механотермической обработки при наличии в системе глицерина выше, чем без него. Поскольку проникать в структуру слоистых минералов могут преимущественно линейные макромолекулы (огромным глобулам разветвленного амилопектина это сделать сложнее), возможное увеличение их удельного

содержания в системе за счет механохимического деветвления амилопектина является фактором, способным повысить качество формируемых нанокомпозитов.

Таким образом, комплексное воздействие механических деформаций и тепла на гранулы крахмала в среде вода-глицерин способствует их разрушению и переходу в раствор обеих фракций биополимера. Образующаяся при этом биополимерная система характеризуется большей стабильностью в сравнении с таковой, приготовленной термическим способом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 27 и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 09-08-01172 и № 09-08-97587-р_центр_а).

Список литературы

1. Fischer S. Natural biopolymers reinforced by inorganic nano-particles. Eindhoven.: TNO Industrial Technology, 2005. 23 p.
2. Chivrac F., Pollet E., Schmutz M., Avérous L. // *Biomacromolecules*. 2008. V.9. №3. p. 896-900.
3. Hwan-Man P., Xiucuo L., Chang-Zhu J. et al. // *Macromolecular materials and engineering*. 2002. V.287. №8. p. 553-558.
4. Федосеева Т.В., Кочкина Н.Е., Падохин В.А. // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2008. Т.51. №11. с. 44-46.
5. Рихтер М., Аугустат З., Ширбаум Ф. *Избранные методы исследования крахмала*. Москва.: Пищевая промышленность, 1975. 183 с.
6. Малкин А.Я., Исаев А.И. *Реология: концепции, методы, приложения*. Санкт-Петербург.: Профессия, 2007. 560 с.

УДК 678.066.2: 677.027

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНО-ТКАНЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПВХ-ПОКРЫТИЕМ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО НАГРЕВА

О.Г. Циркина¹, А.Л. Никифоров²

¹Ивановская государственная текстильная академия

²Ивановский государственный химико-технологический университет

Значительное увеличение спроса на текстильные материалы с полимерным покрытием на основе поливинилхлорида (ПВХ) за последние годы объясняется их высокими эксплуатационными свойствами, большим ассортиментом применяемых композиций, в которые наряду с основным компонентом ПВХ вводят пластификаторы, стабилизаторы, красители, наполнители и другие ингредиенты. Таким образом, ПВХ-пластизолы представляют собой концентрированные дисперсии полимеров в пластификаторе, которые готовятся чаще всего на основе эмульсионного ПВХ. В

текстильной промышленности путем нанесения ПВХ – покрытий на готовые ткани получают материалы, которые используются для изготовления декоративно – отделочных покрытий, тентов, кожгалантерейных изделий, верха обуви.

Технология получения таких композитов заключается в приготовлении ПВХ-пластизоля, нанесении его на поверхность текстильного полотна и последующей тепловой обработке. Поиск способов интенсификации тепловой стадии в производстве полимерно-тканевых материалов представляется весьма актуальным. Решить данную задачу возможно за счет использования нетрадиционных способов нагрева, в частности токами высокой частоты (ТВЧ), которые широко применяются в других технологических процессах с использованием полимеров и позволяют сократить продолжительность стадии тепловой обработки до нескольких секунд.

Цель настоящего исследования заключалась в выявлении характера протекания процесса желирования ПВХ-пластизолей различного состава в поле ТВЧ, а также выбор на основе полученных диэлектрических характеристик оптимальных условий получения полимерно-тканевых материалов с ПВХ-покрытием.

В качестве объектов исследования использованы поливинилхлорид эмульсионный (ПВХ) и пластификаторы: диоктилфталат (ДОФ), трихлорэтилфосфат (ТХЭФ), диоктилсебагинат (ДОС), трикрезилфосфат (ТКФ). На данном этапе работы нами произведена теоретическая оценка возможности использования диэлектрического способа нагрева в реализуемом процессе, для чего были исследованы зависимости диэлектрических свойств исходных компонентов ПВХ-пластизолей (ПВХ-смолы и пластификаторов), а также полученных паст различного состава от частоты внешнего электромагнитного поля. На рис.1 суммированы данные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) от частоты поля f , выраженной в виде величины натурального логарифма $\ln f$, где 1 – частотная зависимость для ПВХ-смолы; 2 – для диоктилфталата (ДОФ); 3 – для ПВХ + ДОФ; 4 – для ПВХ + ТХЭФ (трихлорэтилфосфата). По максимальному значению показателя $\text{tg}\delta$ для паст (кривые 3 и 4) можно сделать вывод о том, что наилучшая эффективность диэлектрического нагрева будет иметь место на частотах, разрешенных к промышленному использованию, т.е. при 27 и 40,12 МГц (соответственно $\ln f=17,1$ и $17,5$).

Проведенные нами исследования показали, что диэлектрические характеристики ПВХ-композиций зависят не только от подбора рецептурных параметров, но и от способа предварительной подготовки самого пластизоля. На рис.2 приведена частотная зависимость $\text{tg}\delta$ ПВХ-пластизоля при различном времени выдерживания пасты, где 1 – свежеприготовленная паста; 2 – паста, выдержанная в течение 3 часов; 3 – паста, выдержанная 24 часа. Отмечено, что при выдерживании пасты в течение 3-х часов с момента приготовления наблюдается некоторый рост $\text{tg}\delta$ на большинстве исследуемых частот. Данный факт мы связываем с процессом стабилизации свойств ПВХ-композиции, которая является не просто механической смесью, а системой с более сложным физическим характером взаимодействия между компонентами.

Произведение величин тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ) - k ($k = \text{tg}\delta \cdot \epsilon$) представляет собой фактор диэлектрических потерь, величина которого характеризует эффективность нагрева материала в поле токов высокой частоты. На рис.3 суммирована зависимость фактора диэлектрических потерь от частоты внешнего электромагнитного поля для разных пластификаторов, расположенных в четырёх группах столбцов (соответственно частотам) в последовательности: ДОФ; ТХЭФ; ДОС; ДОФ+ТХЭФ; ТКФ; ДОФ+ДОС. Из гистограммы видно, что наилучшей способностью к ВЧ-нагреву при использовании промышленно разрешенных частот (27 и 40,12 МГц) обладают ПВХ-пасты на основе ДОФ +ТХЭФ и ТКФ.

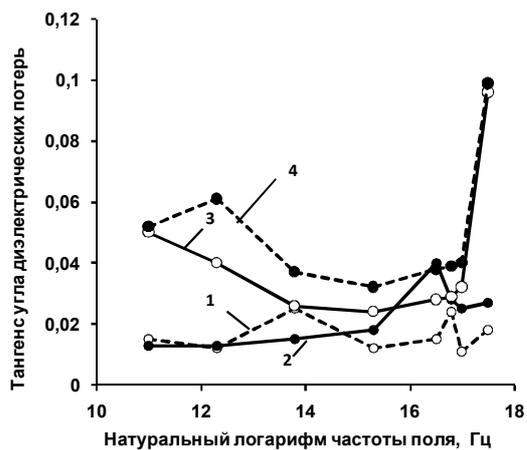


Рис.1

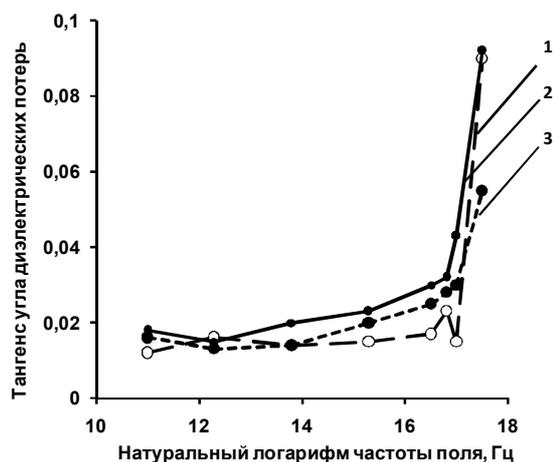


Рис.2

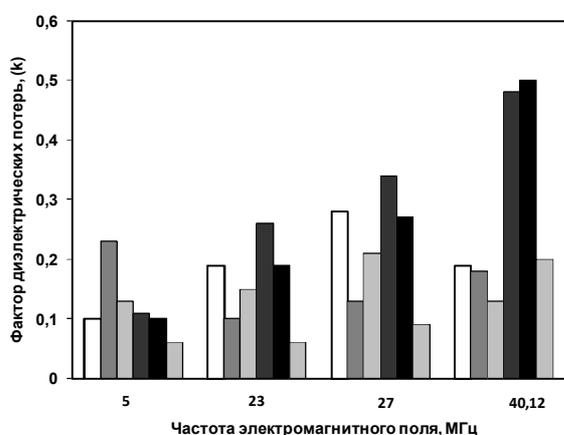


Рис.3

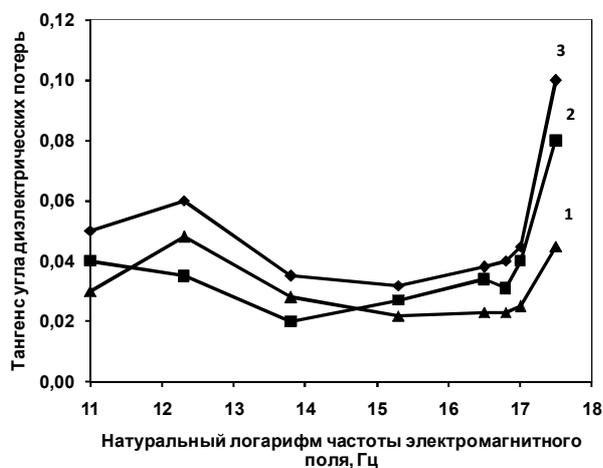


Рис.4

Далее была проанализирована зависимость $\text{tg}\delta$ от частоты внешнего электромагнитного поля для ПВХ-пасты при различном содержании смеси пластификаторов ДОФ +ТХЭФ (рис.4), где 1 – 20 масс.ч. ДОФ + 60 масс.ч. ТХЭФ; 2 – 60 масс.ч. ДОФ + 20 масс.ч. ТХЭФ; 3 – 40 масс.ч. ДОФ + 30 масс.ч. ТХЭФ. Из графика видно, что для реализации эффективного нагрева на рабочих частотах, т.е. при 27 и 40,12 МГц (соответственно $\ln f=17,1$ и $17,5$), оптимальной является смесь пластификаторов № 3.

На основании полученных диэлектрических свойств ПВХ-пластизолей и определенных нами ранее зависимостей $\text{tg}\delta$ для целлюлозных волокон, были выбраны оптимальные параметры получения полимерно-тканевого материала.

Выводы:

1. Выявлена зависимость эффективности процесса от рецептурного состава ПВХ-пластизоля. Определены диэлектрические характеристики ПВХ-пластизолей при различных частотах электромагнитного поля в зависимости от способа приготовления ПВХ-композиции и выданы рекомендации по оптимизации данного процесса.

2. Получены диэлектрических характеристик ПВХ-пластизолей в зависимости от химической природы пластификаторов и их соотношения в составе ПВХ-пасты и подобран оптимальный состав ПВХ-композиции.

КОЛОРИРОВАНИЕ ШЕРСТЬСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ВЫТРАВНОЙ ПЕЧАТИ

С.В. Смирнова

Ивановский государственный химико-технологический университет

Нетрадиционное художественное оформление шерстяных тканей – узорчатое расцветивание методом вытравной печати является одним из путей повышения покупательского спроса и реализации шерстяных тканей костюмного, платьевого и пальтового ассортимента. Вытравная печать известна в основном для целлюлозных тканей. Печатание по шерстяным материалам применяется для ограниченного ассортимента, в основном для платков, панно и других штучных изделий. Однако, в последние десятилетия, учитывая разработку принципиально новых составов колорирования шерстяных материалов, печать стали применять при оформлении тканей пальтового, платьевого и костюмного ассортимента.

В основе вытравных способов узорчатой расцветки лежит химическая реакция разрушения ранее нанесенного на ткань красителя. Основным ограничением при этом является недопустимость деструктирующего действия на ткань в местах нанесения печатного рисунка. Вытравные составы по химическому воздействию могут быть восстановительными или окислительными. В настоящее время доминирующее положение в вытравной печати по тканям занимают восстановительная ронгалитная белая и цветная вытравки. Вместе с тем, поиск более совершенных способов и составов данного вида печати продолжается. Ввиду высокой чувствительности белковых волокон к восстановителям, подготовку ткани под печать необходимо провести с минимальной степенью разрушения волокна.

Целью настоящей работы явилась разработка составов для вытравной печати шерстьсодержащих материалов. В состав печатных красок кроме восстановителя вводят продукты для повышения степени белизны рисунка, гигроскопические или гидротропные вещества, загустители, продукты, улучшающие физико-химические свойства печатной краски (диспергаторы, смачиватели, пеногасители). Проведенные исследования позволили определить из целого ряда препаратов наиболее эффективный восстанавливающий реагент, который за счет химического разрушения хромофорных групп красителя, поглощенного волокном в процессе его окрашивания, образует устойчивый узорчатый отпечаток (чаще всего обесцвеченный) при печатании гладкокрашенной ткани. Было выявлено, что этот реагент полностью обесцвечивает растворы металлсодержащих, хромовых и дисперсных красителей. В работе также оценивали влияние природы загустителя на качество окраски камвольных и суконных тканей. Оптимизированы основные параметры процесса печатания и фиксации печатного состава на тканях.

Результаты проведенных исследований показали, что вытравляющий состав не оказывает существенного отрицательного влияния на физико-механические показатели камвольной ткани и драпов. Разрывная нагрузка, разрывное удлинение, жесткость, сминаемость, усадка после замочки тканей с нанесением вытравного состава практически не изменяются в сравнении с исходной тканью и удовлетворяют требованиям стандарта для данных артикулов. Кроме того, колорирование тканей методом вытравной печати, кроме обогащения ассортимента дает возможность исправить такие пороки ткани, как неравномерность окрашивания и мушка.

Результаты физико-механических испытаний камвольных и пальтовых тканей

Наименование ткани	Истирание в оборотах, не менее	Плотность на 10 см.		Разрывная нагрузка полоски ткани, Н		Удлинение полоски ткани, %		Усадка после замочки, %		Сминаемость ткани, коэф.	
		основа	уток	основа	уток	основа	уток	основа	уток	основа	уток
Камвольная ткань	5,9	371	221	1075	700	50	45	1,99	0,77	0,35	0,27
Норма ГОСТ	5,0	372	219	1000	650	45	35	3,5	3,5	0,4	0,4
Драповая ткань, арт. 35142	6,4	204	223	351,4	260,9	30,8	33,6	0,82	1,5	0,3	0,3
Норма ГОСТ	3,5	205	210	215,6	156,8	15	15	3,5	3,5	0,4	0,4
Драповая ткань, арт. 46420	5,7	210	210	368,8	302,9	53,3	53,3	0,73	0,80	0,4	0,4
Норма ГОСТ	3,5	204	210	215,6	156,8	15	15	3,5	3,5	0,4	0,4

Показатели устойчивости окрасок тканей к физико-химическим обработкам

Наименование ткани	Прочность окраски, баллы					
	к сухому трению	к поту	к мылу	к глажению	к химчистке	к дист. воде
Камвольная ткань	5	5/5/5	5/4-5/5	5	5/5/5	5
Драповая ткань, арт. 35142	5	5/5/5	5/4-5/5	5	5/5/5	5
Драповая ткань, арт. 46420	5	5/5/5	5/4-5/5	5	5/5/5	5

РАЗРАБОТКА БЕССИЛИКАТНОГО СТАБИЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА ПЕРОКСИДНОГО БЕЛЕНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

М.Н.Кротова, О.И.Одинцова

Ивановский государственный химико-технологический университет

Современные процессы беления отличаются друг от друга используемыми текстильными вспомогательными веществами и аппаратурным оформлением. Широкое применение в текстильной промышленности находит способ беления перекисью водорода, в котором решающую роль для подавления каталитической реакции разложения пероксида водорода играет стабилизирующая система. Силикатные стабилизаторы (силикат и метасиликат натрия) позволяют достигать высокого качества подготовки тканей, однако способны образовывать силикатные «налипы» на тканях и оборудовании, что отрицательно сказывается на прохождении процесса беления.

Цель настоящей работы состояла в разработке системного подхода к созданию бессиликатного стабилизатора пероксида водорода, позволяющего заменить силикат натрия, традиционно используемый в процессе беления.

Осуществлен обоснованный выбор стабилизирующих соединений.

Критериями отбора служили высокая устойчивость к щелочам и электролитам, хорошая стабилизирующая способность, не зависящая от содержания щелочи, высокая комплексообразующая способность по отношению к ионам тяжелых металлов.

Проведено комплексное изучение индивидуальных химических соединений и композитов на их основе. Выявлена степень влияния различных микродобавок на процесс стабилизации пероксида водорода.

Изучена кинетика разложения пероксида водорода в присутствии исследуемых комплексных стабилизаторов, определены оптимальные концентрации их использования, обеспечивающие получение высоких технических результатов подготовки хлопчатобумажных тканей.

Установлена целесообразность применения новых стабилизирующих систем в периодических и непрерывных способах беления текстильных материалов.

Эффективность разработанного композиционного стабилизатора подтверждена производственными испытаниями, проходившими в условиях отделочной фабрики «Навтекс».

**ФИЗИКА ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ:
СТРУКТУРА, СВОЙСТВА,
НАУКОЕМКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ
(SMARTEX-2011)**

**СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ
XIV МЕЖДУНАРОДНОГО НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОГО
СЕМИНАРА**

Ответственный за выпуск	Сенченков Е.В.
Компьютерная верстка	Сенченкова Е.В.
Художественное оформление обложки	Изгородиной М.А.

Статьи печатаются в редакции авторов

Подписано в печать 21.04.2011.
Формат 60x84 1/8. Усл. печ. л. 11,62 Уч.-изд. л. 9,0
Тираж 100 экз. Заказ №

Редакционно-издательский отдел
Ивановской государственной текстильной академии
153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 21

Отпечатано в ОАО «Информатика»
153032, г.Иваново, ул.Ташкентская, 90