

## ИМПРЕГНИРОВАНИЕ ЛЬНОСОДЕРЖАЩЕЙ ТКАНИ РАСТВОРАМИ ХИТОЗАНА

*С.В. БОРОЗДИН, Н.Н. ТРУЕВЦЕВ, З.В. БОРИСЕНКО, Э.С. ШУЛЬГИНА*

(Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна,  
Санкт-Петербургский государственный технологический институт)

Анализ производства и потребления текстильных композиционных материалов за последние годы свидетельствует о постоянном росте их ассортимента и объемов производства. Особенно широко они используются в автомобилестроении вследствие уменьшения массы деталей и изделий, придания им улучшенных механических, акустических и технических свойств, а возможность регенерации их при утилизации старых автомобилей экологически и экономически целесообразна [1].

При разработке технологии получения композиционных текстильных материалов наряду с другими задачами актуальной остается проблема создания композитов с улучшенными прочностными показателями. Это достигается обычно введением в материал в виде модификаторов-наполнителей агентов протяженной формы – непрерывных волокон, нитей, жгутов, которые способствуют продольной ориентации наполнителя.

При разработке опытного образца композиционного текстильного материала определяющим фактором выбора исходных составляющих наряду с потребительскими качествами была их доступность, хороший контакт модификатора с поверхностью армирующих волокон, нитей ткани.

В настоящей работе использовали полимеры из класса полисахаридов – ткань из нитей котонизированного льна с хлопком и хитозан (аминополисахарид) с молекулярной массой ~ 180000, степенью деацетилирования 86%. Использование хитозана было обусловлено еще и тем, что он относится к легкоразрушающимся биополимерам, наряду с высокой механической прочностью обладает антимикробными и высокосорбционными свойствами [2], что способствует получению экологически безопасного композиционного материала многопрофильного назначения.

Композит получали методом импрегнирования (погружения) предварительно высушенного до постоянной массы образца ткани в уксусно-кислый водный раствор хитозана (ХТЗ) с последующим высушиванием на гладкой непористой поверхности при температуре 100°C. Величину адсорбированного ХТЗ на ткани после импрегнирования определяли по изменению массы образца в сухом состоянии, выраженной в процентах по отношению к исходному значению. Физико-механические показатели определяли на разрывной машине STATIGRAPH L при скорости растяжения 100 мм/мин и длине между зажимами 100 мм.

Исходя из выбранного технологического процесса в данном эксперименте следу-

ет считать, что адгезию на границе раздела фаз твердое тело (ткань) – жидкость (раствор полимера) будет определять физическая адсорбция, которая развивается в силу взаимодействия между функциональными группами макромолекул ткани и цепей ХТЗ.

Физическая адсорбция на границе раздела твердой и жидкой фаз зависит от множества факторов, но механизм адсорбции полимеров существенно отличается от адсорбции низкомолекулярных соединений. В зависимости от химического строения макромолекул и жесткости их цепей может осуществляться горизонтальная, вертикальная адсорбции или адсорбция с образованием "петель" [3].

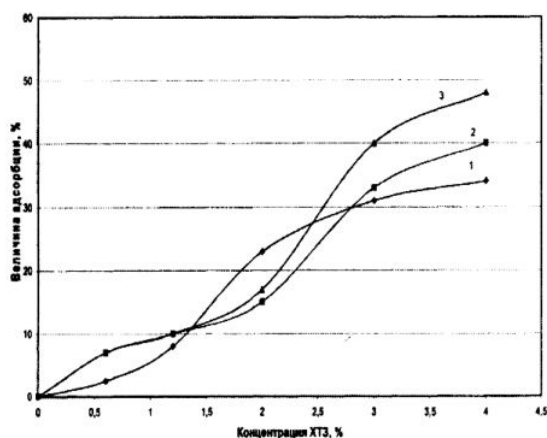


Рис. 1

Для изучения процесса адсорбции макромолекул ХТЗ на льносодержащей ткани (лен-хлопок = 50:50) были сняты (при 20°C) изотермы адсорбции, представленные на рис.1, на образцах полотняного (кривые 1,2) и саржевого (кривая 3) переплетения. Содержание уксусной кислоты в растворе составляло: кривая 1 – 3 %; кривые 2,3 – 1 %.

Из результатов эксперимента следует, что все изотермы адсорбции имеют S-образный вид кривых, что характерно для образования полимолекулярного слоя. Процесс адсорбции при низких концентрациях ХТЗ протекает медленно, на что указывает незначительный подъем кривых, который резко возрастает в области

1,5 % концентрации ХТЗ независимо от состава растворителя.

Величина адсорбции достигает максимального значения 40 % для образцов ткани с полотняным и 48% с саржевым переплетением, что может быть объяснено различием в структуре ткани, обуславливающей эффективную поверхность контакта.

Известно, что адсорбция на полимерах отличается низкой скоростью диффузии, особенно при низких концентрациях адсорбата, поэтому представляло интерес изучить возможность ее ускорения при повышении температуры и изменении концентрации ХТЗ.

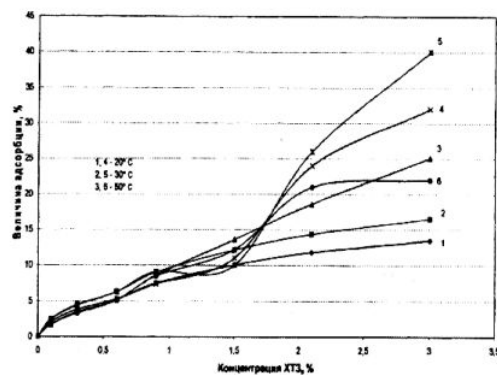


Рис. 2

Эксперимент проводили на ткани полотняного переплетения в интервале температур 20...50°C с использованием 4%-ного свежеприготовленного уксуснокислого раствора ХТЗ. Результаты эксперимента представлены на рис. 2 (кривые 4...6), из которого видно, что изотермы адсорбции независимо от температуры импрегнирования также имеют S-образный характер. При увеличении концентрации полимера в растворе свыше 1,5 % адсорбция резко возрастает.

Для более детального изучения адсорбционного слоя ХТЗ на поверхности льносодержащей ткани использовали уравнение Лэнгмюра, вытекающее из модели идеального сорбционного процесса, то есть процесса, в котором отсутствует взаимодействие между центрами сорбции и между сорбированными молекулами [4]:

$$a = a_m v P / (1 + v P),$$

где  $a_m$  – предельная сорбция, %;  $P$  – концентрация полимера, %;  $v$  – константа, не зависящая от концентрации, постоянная при данной температуре, которую в свою очередь рассчитывали из уравнения:

$$v = K \exp(-\Delta H/RT),$$

где  $K$  – постоянная;  $\Delta H$  – теплота адсорбции.

Расчетные данные изотерм адсорбции приведены на рис. 2 (кривые 1...3), из которого видно, что экспериментально полученные изотермы адсорбции ХТЗ описываются уравнением Лэнгмюра при концентрациях адсорбата до 1,5%. Поэтому можно принять, что в данной области концентраций образуется мономолекулярный слой из цепей ХТЗ, толщина и адгезионная прочность которого будут определяться надмолекулярной структурой адсорбата.

С увеличением концентрации ХТЗ свыше 1,5% возрастает вязкость раствора, что приводит к образованию на ткани полимолекулярного адсорбционного слоя макромолекул ХТЗ. Низкое значение величины адсорбции при 50°C (кривая 6) может быть объяснено падением вязкости полимерного раствора.

Необходимо учитывать, что одной из важнейших характеристик композиционного материала являются его деформационные свойства, повышению которых предположительно должна способствовать, кроме прочих традиционных факторов, форма адсорбционных состояний макромолекул ХТЗ.

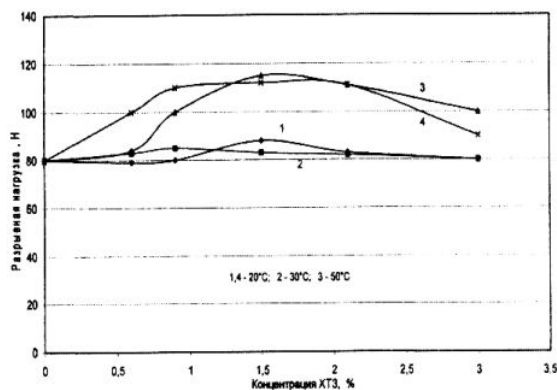


Рис. 3

Для определения физико-механических свойств импрегнированной льносодержащей ткани были сняты деформационно-прочностные диаграммы в условиях растяжения образцов вдоль основы ткани. На рис. 3 представлены данные зависимости величины разрывного напряжения образцов ткани в уксусно-солевой форме, импрегнированных в интервале температур 20...50°C, от концентрации ХТЗ (кривые 1...3) в соответствии с изотермами, представленными на рис. 2 (кривая 4 соответствует изотерме 2 на рис.1).

Анализ результатов, представленных на рис.3, показывает, что максимальное значение разрывного напряжения имеют образцы, обработанные 1,5 %-ным раствором ХТЗ, то есть в области образования мономолекулярного слоя на поверхности ткани. Структуру такого слоя, вероятно, определяют невозмущенные сравнительно вытянутые конформации макромолекул адсорбата.

Существенным фактором является температура раствора при импрегнировании ткани. Ее повышение до 50°C способствует упрочнению физической структуры композита (рис. 3, кривая 3), несмотря на то, что величина адсорбции ХТЗ в этих условиях сравнительно невысока (рис. 2, кривая 6).

Этот факт своеобразного легирования ткани можно связать с заметным вкладом в измеряемую прочность композиционных образцов такого благоприятного вида надмолекулярной структурной организации адсорбата – хитозана, которая обеспечивает их упрочнение. Поскольку формирование надмолекулярной структуры ХТЗ осуществляется под действием различающихся кинетических (температура) и термодинамических (состав растворителя) факторов, то, варьируя этими параметрами, можно ее создавать направленно.

Принимая это во внимание, изучали влияние состава растворителя (концентрации уксусной кислоты) на деформационные свойства импрегнированной ткани. Для этого использовали 1%-ный раствор (рис. 3, кривая 4) и 4%-ный раствор уксус-

ной кислоты (рис.3, кривая 1) при 20°C. Из сравнения данных рис. 3 видно, что концентрация кислоты в бинарном растворителе существенно влияет на величину разрывного напряжения импрегнированных в ней образцов ткани, что ранее было отмечено в [5] при получении собственно пленок из ХТЗ.

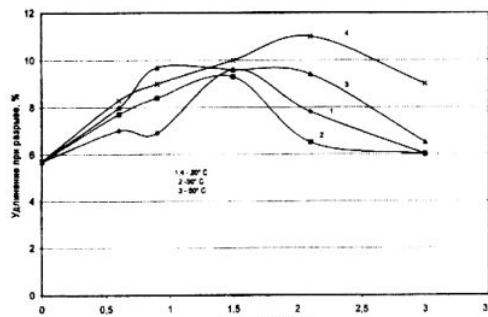


Рис. 4

На рис. 4 представлены результаты определения удлинения при разрыве композиционных образцов. Их анализ позволяет сделать вывод о незначительном увеличении удлинения при разрыве образцов, полученных при использовании 1,5%-ного раствора ХТЗ, которое имеет тенденции к снижению в области перехода от моно- к полимолекулярному слою.

Деформационные свойства текстильного композита достигают максимальных значений при использовании 1%-ного раствора уксусной кислоты при 20°C, которые близки по величине разрывному напряжению и удлинению образцов, полученных из раствора той же концентрации ХТЗ, но импрегнированного на ткань при 50°C из раствора при содержании в нем 4%-ного раствора уксусной кислоты (рис. 3, 4, соответственно кривые 4,3).

Причина наблюдаемой близости физико-механических свойств этих образцов заключается в практической одинаковости надмолекулярных образований ХТЗ в сформированных адгезионно-адсорбционных слоях. Таким образом, можно считать корректным высказанное ранее предположение о существенном вкладе в физико-механические свойства композитов вида надмолекулярных структур адсорбционных слоев ХТЗ.

## ВЫВОДЫ

Анализ экспериментальных и расчетных адсорбционных кривых свидетельствует о том, что физико-механические показатели получаемого по данной технологии текстильного композиционного материала определяются не только количеством адсорбата, а в основном надмолекулярной структурой ХТЗ в адсорбированном слое.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Bottcher P.* // Vliesst. und techn. –48, № 1, 2002. С.51...54.
2. *Николаев А.Ф., Прокопов А.А., Шульгина Э.С.* // Журнал прикладной химии. – 1985. С.1676...1679.
3. *Тамару К.* Капиллярная химия. / Пер. с японск. А.В.Хачояна. – М.: Мир, 1983. С.224.
4. *Langmuir J.* // Am. Chem. Soc. – 40, № 9, 1918. С.1361...1403.
5. *Агеев В.П.* Зависимость некоторых структурных и транспортных хитозан-пленок от условий их формирования // ВМС, А-Б, 2000, 42. С.333.

Рекомендована кафедрой механической технологии волокнистых материалов СПГУТД. Поступила 08.01.04.