

УДК 677.8, 677.84

**ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
АРАМИДНЫХ ВОЛОКОН В ПРОЦЕССЕ ОТДЕЛКИ***А.П. МИХАЙЛОВСКАЯ, Н.В. ДАЩЕНКО, Т.Ю. ДЯНКОВА***(Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна)**

Целью работы является изучение изменений эксплуатационных свойств арамидных материалов, вызванных различными операциями отделки, что позволяет наметить возможные пути совершенствования технологий колорирования и заключительной отделки и тем самым повысить конкурентоспособность изделий на основе отечественных полигетероариленов (ПГА). Специалисты отмечают, что растягивающая нагрузка полимеров внешними силами влияет на молекулярную подвижность пластификатора и является эффективным интенсифицирующим средством при очистке полимера [1].

Исследование эксплуатационных свойств арамидных нитей и пряжи, в том числе в составе тканей, окрашенных активными и кислотными красителями, показало, что существенное изменение цветового оттенка по сравнению с исходным неокрашенным образцом достигается при концентрациях текстильно-вспомогательных веществ (ТВВ), вызывающих снижение механических свойств материала на 25...30 % [2]. приме-

нение КМК 1:2, кубовых и прямых красителей либо не обеспечивает получения интенсивных окрасок, либо ведет к распределению красителей в поверхностном слое элементарных волокон. Применение катионных красителей и поверхностно-активных веществ (ПАВ) позволяет получать наиболее интенсивные равномерные окраски широкой цветовой гаммы [3], [4].

В работе исследованы комплексные нити СВМ по основе и утку, выделенные из ткани, обработанной в свободном состоянии и под натяжением. Образцы ткани отбирали от партий, обработанных в виде жгута на красильно-промывной машине МКП и в расправку по непрерывной технологии на линии ЛПН с последующей подцветкой катионными красителями в присутствии ПАВ на сушильно-ширильной машине и промывкой после крашения на той же линии. Состав красильной ванны включает, г/л воды: краситель катионный 0,5; алкилсульфат натрия 2; уксусная кислота 5.

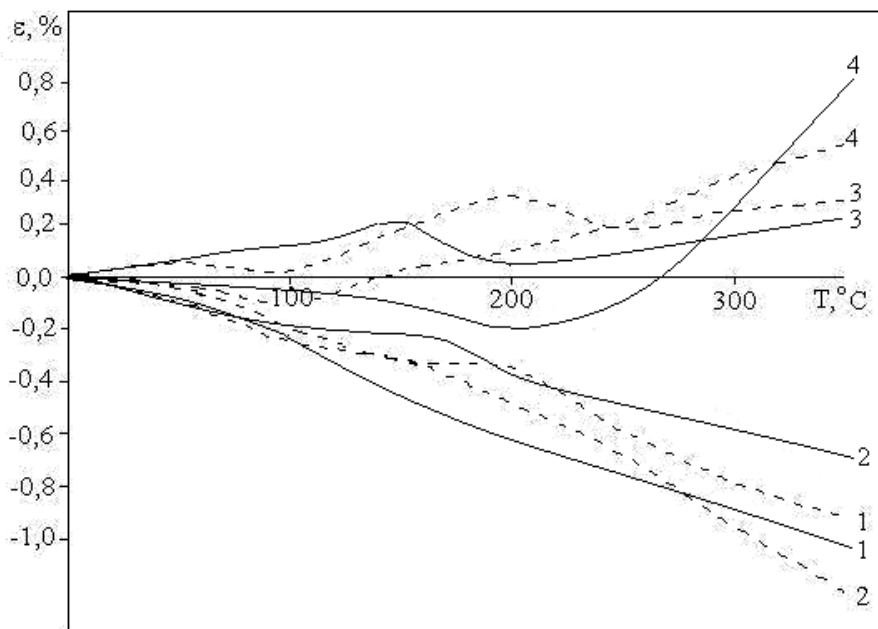


Рис. 1

Термомеханические кривые (ТМК) комплексных нитей основы (рис. 1, сплошная линия) и утка (рис. 1, пунктирная линия), представляющие собой зависимость деформации волокна от температуры при постоянной скорости нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и минимальной нагрузке $0,25\text{ Н}$, снимали на релаксметре деформаций, сконструированном на кафедре сопротивления материалов Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Термомеханические характеристики при нагревании $300...350^{\circ}\text{C}$ у исходных и обработанных волокон отличаются незначительно (от $1,2\%$ усадки до $0,8\%$ удлинения), что свидетельствует о сохранении кристаллической структуры полимера и о фиксации ингредиентов красильного раствора реакционными центрами полимера в аморфных зонах.

Для исходных (кривая 1) и промытых нитей (кривая 2) характерна усадка. Обработка нитей СВМ растворами ПАВ (кривая 3) и катионного красителя (кривая 4) изменяет характер ТМК: наблюдается самопроизвольное удлинение. Различия в поведении нитей на основе ПГА в присутствии замасливателей (кривая 1) и специально нанесенных ПАВ (кривая 3) можно объяснить разным содержанием вспомогательных веществ на волокне. Высокие концен-

трации алкилсульфата натрия в аморфных зонах полимера у менее извитых нитей утка определяют сильное межмолекулярное взаимодействие гидрофобных участков ПАВ, закрепившихся на гетероциклах соседних полимерных звеньев ионными связями [5]. Наблюдаемый максимум относительного удлинения нитей СВМ в области $150...200^{\circ}\text{C}$ сопровождается десорбцией ПАВ и разрыв межмолекулярных "сшивок" по типу полимер-ПАВ-ПАВ-полимер. У окрашенных нитей СВМ наблюдается повышение показателей удлинения ($0,5...0,8\%$) при 350°C как следствие частичного разрушения межмолекулярного взаимодействия и вытеснения анионов ПАВ с реакционно-способных атомов азота гетероциклов полимера.

Дополнительным доказательством образования межмолекулярных "сшивок" по типу полимер-ПАВ-ПАВ-полимер являются данные, полученные с применением ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в воздушно-сухом состоянии на приборе, сконструированном на кафедре физики Марийского государственного технического университета (г. Йошкар-Ола). Значения амплитуды длинной компоненты A_d существенно увеличиваются с $1,3\%$ для исходного образца до $21,2$; $18,5$ и $22,0\%$ – для промытого, обработанного ПАВ и окра-

шенного образцов соответственно, что говорит о повышении сорбционной емкости по отношению к воде нитей СВМ, подвергнутых операциям отделки. При этом значительно уменьшается подвижность сорбированной воды: время спин-спиновой релаксации протонной намагниченности сорбированной воды T_{2d} для исходного образца составляет 107,9 мс; промытого – 42,5 мс; обработанного ПАВ – 38,6 мс; окрашенного – 35 мс. Это может

быть обусловлено увеличением количества доступных реакционно-способных групп полимера и, как следствие, возможности межмолекулярных взаимодействий.

Данные дифференциально-термического анализа (ДТА) исходных, очищенных от замасливателя и обработанных образцов (табл. 1) показывают на изменение гидрофильных свойств полимера в процессе отделки.

Т а б л и ц а 1

Образец	I стадия			II стадия (разложение)		
	$T_n, ^\circ\text{C}$	$T_k, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$	$T_n, ^\circ\text{C}$	$T_k, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$
Исходный	25	143	9,0	360	732	100
Промытый	22	141	12,0	392	680	100
Обработанный ПАВ	23	175	9,8	391	726	100
Окрашенный	22	193	11,5	427	663	100

Исходная комплексная нить в процессе термоокисления выделяет на первой стадии плавного прогрева в интервале 25...144 $^\circ\text{C}$ воду в количестве 9,0%. После обработки дистиллированной водой количество десорбированной влаги увеличилось до 12,0 % от начальной массы волокна, что связано с удалением замасливателя, представляющего собой смесь ПАВ анионного типа, блокирующих реакционные центры фиксации диполей воды. Обработка в растворе ПАВ приводит к снижению потери массы до 9,8 %, что ниже показателя для нитей, освобожденных от замасливателя. Наблюдаемое снижение гидрофильности может быть следствием блокирования линейными молекулами ПАВ участков полимера в аморфных зонах. Использование композиций катионного красителя обуславливает повышение сорбционных свойств: масса десорбированной воды составляет 11,5 %.

По мере нагревания последовательно протекают разрушение комплекса ПАВ–волокно и стадия десорбции красителя. Состав обрабатываемых водных растворов влияет на термостабильность обрабатываемых волокон. Обработка в дистиллированной воде приводит к снижению тем-

пературы 100 %-ного разложения с 732 до 680 $^\circ\text{C}$, тогда как температура начала разложения не повышается. Обработка в водных растворах ПАВ вызывает снижение температуры полной деструкции до 726 $^\circ\text{C}$, при этом температура начала разложения смещается в область высоких температур и составляет 391 $^\circ\text{C}$, что также является косвенным подтверждением образования "сшивок" соседних цепей полимера, содержащих связанные молекулы ПАВ. При обработке композицией катионного красителя температура полной потери массы полимером снижается относительно исходного волокна и достигает 640 $^\circ\text{C}$, что объясняется изменением межмолекулярных расстояний в полимере и соответственно снижением энергии взаимодействия.

На основе семейства кривых ползучесть – восстановление, снятых в широком диапазоне нагрузок и деформации, построены изохронные зависимости значений деформации, развивающейся за 60 с, для нитей СВМ ткани с учетом изменения плотности волокна [6]. Механические свойства нитей определяли на испытательной установке марки "Instron".

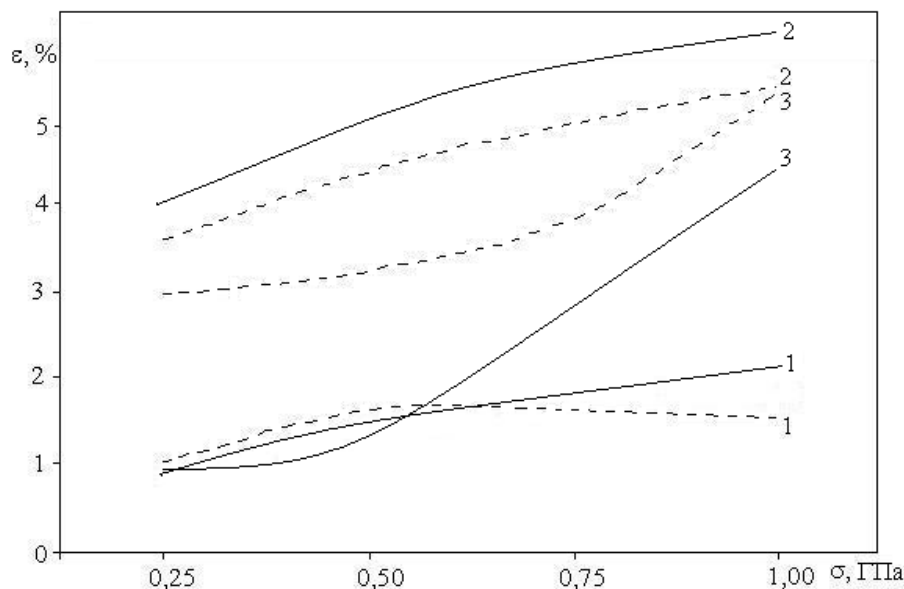


Рис. 2

Отличительной особенностью отклика на механические воздействия для текстильных нитей является нелинейный характер зависимости между деформацией и напряжением (рис. 2, где кривая 1 соответствует исходному образцу, кривая 2 – промытому, кривая 3 – окрашенному).

Как видно из диаграмм, для нитей основы и утка, обработанных в присутствии красителя и ПАВ, в области нагрузок до

0,60 ГПа характерны малые значения угла наклона, что свидетельствует об определенной жесткости надмолекулярной структуры полимера. С повышением растягивающего напряжения у нитей основы и утка ткани наблюдали повышение крутизны изохрон. По-видимому, наблюдаемый участок перегиба соответствует области разрыва межмолекулярных связей полимера с ионами красителя и ПАВ.

Т а б л и ц а 2

Показатель	Образцы ткани		
	исходной	промытой	окрашенной
Разрывная нагрузка, кН:			
– по основе	2,6	3,0	3,7
– по утку	3,5	3,6	4,4
Относительное удлинение, %:			
– по основе	8,3	16,7	19,7
– по утку	6,7	9,0	14,7

Полученные данные согласуются с результатами производственных испытаний промышленных партий ткани СВМ. Промышленная апробация режимов промывки ткани СВМ показала возможность 20...25%-ного повышения показателей по разрывной нагрузке (табл. 2).

ВЫВОДЫ

Таким образом, сопоставление результатов исследования температурных и деформационных свойств арамидных нитей,

подвергнутых колористической отделке в водных растворах ТВВ, с данными ДТА и ЯМР свидетельствует об изменении надмолекулярной структуры волокна в процессе обработки и о возможности повышения физико-механических характеристик нитей СВМ, подвергнутых операциям отделки под натяжением.

Производственные испытания технологии промывки ткани из комплексных нитей СВМ на линии ЛПН с последующей подцветкой катионными красителями на сушильно-ширильной машине, промывкой

и сушкой показали, что разрывная нагрузка полоски ткани возрастает по основе на 40 %, по утку – на 25 %, а относительное удлинение при разрыве увеличивается в два раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Егоров Е.А., Жиженков В.В. Влияние механической нагрузки на состояние пластификатора в твердых полимерах / В кн.: Структура и динамика молекулярных систем. – Ч. 1. – М.: Рос. фонд фундам. исслед., 1996. С. 76...79.

2. Михайловская А.П., Дянкова Т.Ю., Новоселов Н.П. Изменение физико-механических свойств волокон на основе термостойких полимеров в процессе отделки // Химическая технология. – 2000, №7. С.25...29.

3. Патент РФ 215873, МКИ D 06 P 1/08, 1/62. Композиция для крашения материалов на основе ароматических гетероциклических волокон

/ Дянкова Т.Ю., Михайловская А.П., Окуловская Н.В., Новоселов Н.П., Дашенко Н.В. (СПГУТД). – Оpubл. 2000. Бюл. № 31.

4. Патент РФ 2255160, МКИ D 06 P 3/04, 3/24. Способы крашения метапараарамидбензимидазольного волокна / Манюков Е.А., Садова С.Ф., Баева Н.Н. (МГТУ им. А.Н. Косыгина) –Оpubл. 2005. Бюл. № 18.

5. Михайловская А.П., Дянкова Т.Ю., Перепёлкин К.Е. Особенности подготовки параарамидных тканей к операциям отделки // Химические волокна. – 2002. № 1. С.53...56.

6. Михайловская А.П., Дашенко Н.В., Дянкова Т.Ю., Дмитриева И.Б. Исследование интенсифицирующего действия поверхностно-активных веществ при крашении арамидных волокон // Химические волокна. – 2001, №4. С.25...28.

Рекомендована кафедрой химической технологии и дизайна текстиля. Поступила 29.11.06.