

УДК 677.026.04:661.718.5

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ
ОЛИГОЭТОКСИ(АЛКИЛОКСИ)СИЛОКСАНОВОГО МОДИФИКАТОРА
НА СВОЙСТВА НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

В.М. ГОРЧАКОВА, В.А. БАТАЛЕНКОВА, Б.А. ИЗМАЙЛОВ, Н.В. КОПАЧЕВСКАЯ, С.А. ГРОШЕВА

(Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина)

Целью работы является создание технологии нетканых материалов с повышенными физико-механическими свойствами без использования связующих веществ.

Волокнистые холсты из химических волокон скрепляли аутогезионным способом при каландрировании. Для активации полимера волокон и повышения их адгезионной способности использовали кремнийорганические модификаторы. Создание дешевых, из отечественного сырья, эффективных модификаторов [1...4] – актуальная задача.

Нами разработан метод синтеза новых кремнийорганических полифункциональных олигомеров заданного состава, строения и молекулярной массы – олигоэтоксисиланов, реакцией

олигоэтоксисилоксана с заданным количеством алифатического спирта (пропилового, изо-пропилового, бутилового, изо-бутилового, амилового, гексилового).

Свойства синтезированных олигомеров (I-XIV), а также их полная характеристика, включающая среднечисловую (\bar{M}_n) и среднемассовую (\bar{M}_w) молекулярные массы, коэффициент полидисперсности ($\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$), среднечисловую (\bar{f}_n) и среднемассовую (\bar{f}_w) функциональности, степень неоднородности по функциональности ($\frac{\bar{f}_w}{\bar{f}_n}$) приведены в табл.1.

Т а б л и ц а 1

№ олигомера *	M _i , г/моль	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Брутто-формула	Характеристика олигомеров					
					\bar{M}_n , (г/моль)	\bar{M}_w , (г/моль)	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	\bar{f}_n	\bar{f}_w	$\frac{\bar{f}_w}{\bar{f}_n}$
I	625,09	1,3921	0,9746	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₉ (OC ₃ H ₇)	507,39	691,39	1,36	7,17	6,75	0,94
II	653,15	1,3918	0,9749	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₇ (OC ₃ H ₇) ₃	542,91	717,94	1,32	5,36	4,88	0,91
III	625,09	1,3922	0,9745	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₉ (_{изо} OC ₃ H ₇)	507,39	691,39	1,36	7,17	6,75	0,94
IV	653,15	1,3917	0,9748	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₇ (_{изо} OC ₃ H ₇) ₃	542,91	717,94	1,32	5,36	4,88	0,91
V	639,12	1,3947	0,9765	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₉ (OC ₄ H ₉)	524,20	718,90	1,37	7,24	6,81	0,94
VI	695,24	1,3950	0,9749	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₇ (OC ₄ H ₉) ₃	591,94	774,84	1,31	5,59	5,036	0,90
VII	639,12	1,3920	0,9791	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₉ (_{изо} OC ₄ H ₉)	524,20	718,90	1,37	7,24	6,81	0,94
VIII	695,24	1,4300	1,0557	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₇ (_{изо} OC ₄ H ₉) ₃	810,0	960,68	1,19	9,86	12,72	1,29
IX	773,35	1,4110	1,0854	Si ₅ O ₄ (OC ₂ H ₅) ₁₁ (_{изо} OC ₄ H ₉)	531,81	733,09	1,38	7,38	7,09	0,96
X	829,47	1,4152	1,0865	Si ₅ O ₄ (OC ₂ H ₅) ₉ (_{изо} OC ₄ H ₉) ₃	600,31	788,93	1,31	5,64	5,34	0,95
XI	653,15	1,3945	1,0742	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₉ (OC ₅ H ₁₁)	541,86	724,72	1,34	7,31	7,37	1,01
XII	737,33	1,3956	1,0751	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₇ (OC ₅ H ₁₁) ₃	642,07	809,64	1,26	5,71	5,165	0,91
XIII	666,52	1,3986	1,0758	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₉ (OC ₆ H ₁₃)	864,97	1005,35	1,16	9,86	12,72	1,29
XIV	778,48	1,4010	1,0845	Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₇ (OC ₆ H ₁₃) ₃	865,13	1006,51	1,16	9,89	12,86	1,30

П р и м е ч а н и е. * Температура кипения олигомеров (T_{кип}) выше 210...230°C.

Для установления связи между строением олигомеров и их реакционной способностью были изучены их химические свойства. Установлено, что олигомеры (I-XIV) способны к разнообразным химическим превращениям.

Мы полагаем, что химические свойства новых олигомеров должны определяться в первую очередь наличием в их молекулах гидролитически неустойчивых при комнатной температуре $C_2H_5OSi\equiv$ групп, а также наличием более гидролитически устойчивых в сравнении с ними $C_3H_7OSi\equiv$, $C_4H_9OSi\equiv$, $C_5H_{11}OSi\equiv$, $C_6H_{13}OSi\equiv$ групп, которые гидролизуются только при повышенных (выше $100^\circ C$) температурах и их количеством.

Установлено, что при увеличении количества алкил(C_3 - C_6)оксисилильных групп в молекуле олигомера их устойчивость к гидролизу увеличивается. Так, олигомеры, содержащие три алкилоксисилильные группы в молекуле, более устойчивы к гидролизу, чем олигомеры, содержащие одну такую группу. Кроме того, чем больше молекулярная масса алкил(C_3 - C_6)оксисилильной группы, тем олигомер более устойчив к гидролизу.

Так, олигомеры, содержащие амилоксисилильные группы, менее подвержены гидролизу, чем олигомеры, содержащие бутилоксисилильные группы. Последние более устойчивы к гидролизу, чем олигомеры, содержащие пропилоксисилильные группы.

Кроме того, олигомеры, содержащие алкилоксисилильные группы, в которых алкильный фрагмент имеет разветвленное (изо-) строение, более стабильны при гидролизе, чем олигомеры с подобными группами, в которых алкильный фрагмент имеет линейное строение.

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

Слишком маленькая молекулярная масса и отсутствие разветвленных фрагментов приводит к быстрому гидролизу алкилоксисилильных групп, что также исключает возможность прививки модификатора к поверхности волокон в процессе каландрирования.

Нами изучено влияние природы и количества модификатора, нанесенного на полиэфирное волокно, на физико-механические свойства нетканых термоскрепленных материалов. Экспериментальные данные представлены в табл.2.

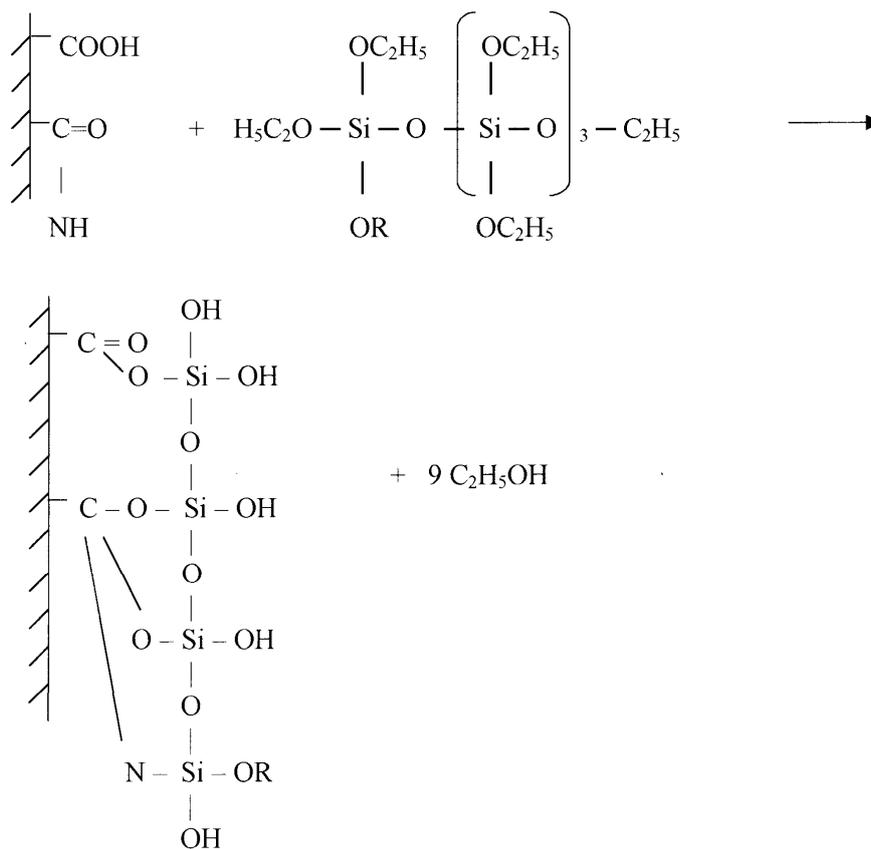
Т а б л и ц а 2

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

Установлено, что введение кремнийорганического модификатора повышает удельную разрывную нагрузку, разрывное удлинение, воздухопроницаемость и коэффициент несминаемости нетканого материала. Удельная разрывная нагрузка изменяется по экстремальной кривой, максимальное значение достигается при введении 0,25 % (масс.) препарата на волокно.

Наиболее эффективным является препарат VII – олигоэтокси(изобутоксид)силоксан, при введении которого

Схема 1



При пропитке волокон растворами олигомеров (I-XIV) при комнатной температуре этоксигруппы олигомеров вступают в химические реакции с функциональными группами полимера волокон по схеме 1, а остальные легко гидролизуются влагой, которая адсорбирована на поверхности волокон, превращаясь в силанольные группы, подвергающиеся последующей конденсации.

Предположительно олигомеры закрепляются на поверхности волокон ковалентными связями (энергия связи 373 кДж/моль), одновременно превраща-

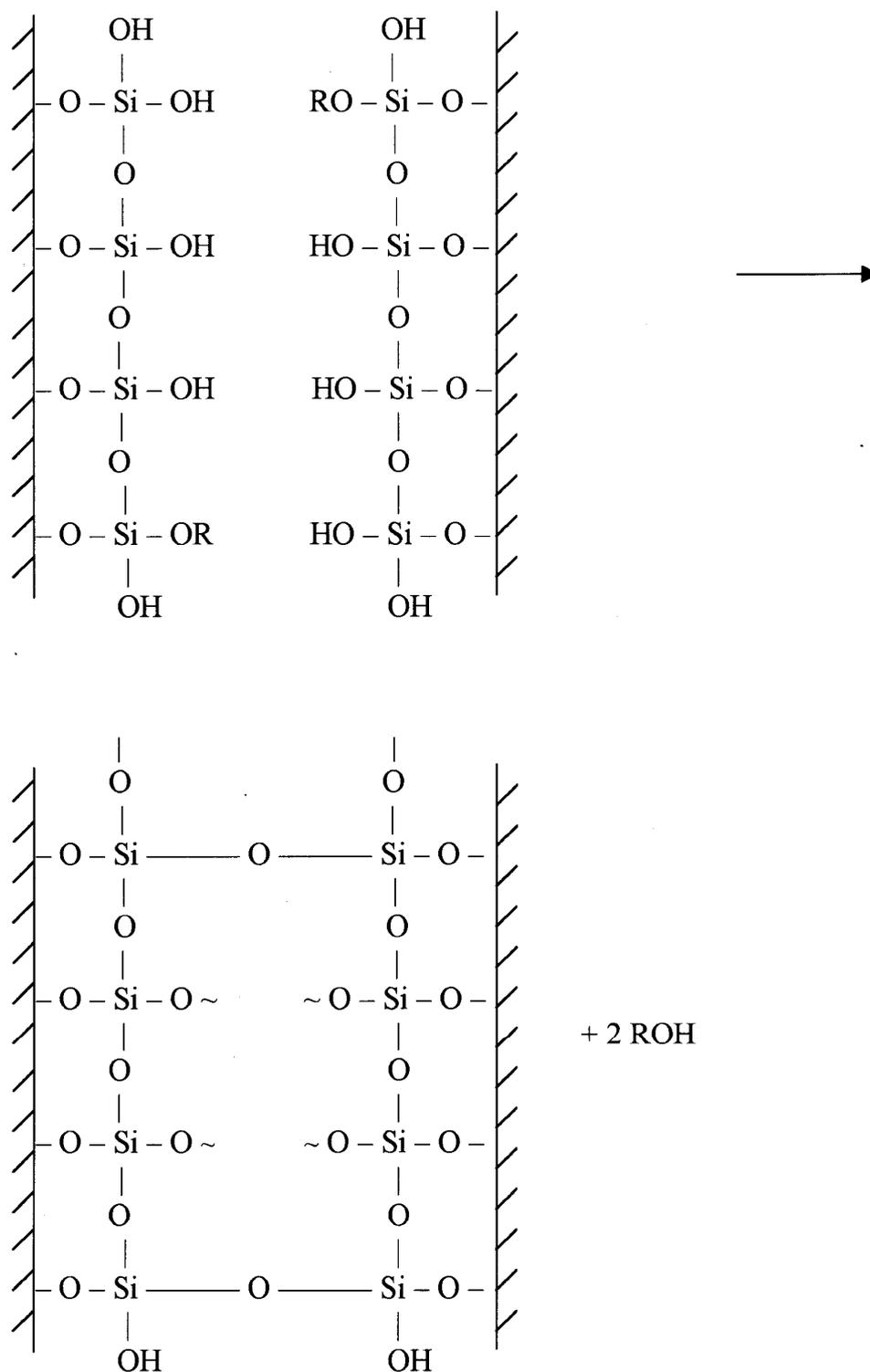
удельная разрывная нагрузка нетканого материала из полиэфирных волокон увеличивается в 16 раз по сравнению с нетканым материалом из необработанных волокон, а по сравнению с неткаными материалами из обработанных другими препаратами волокон она возрастает в 1,6÷5,7 раза.

Увеличение физико-механических свойств нетканых материалов происходит за счет образования химических связей на межфазной границе поверхностей при аутогезионном соединении.

ясь в гидратированную окись кремния – $\text{HO}(\text{SiO}_2)_x\text{OH}$.

Следует отметить, что объемные пропилокси-, изо-пропилокси-, бутилокси-, изо-бутилокси-, амилокси-, гексилокси-группы в этих условиях химически инертны и не вступают в подобные реакции. Только при повышенных температурах (140°C и выше) они, вступая в реакции с силанольными группами гидратированной окиси кремния, расположеной на поверхности соседнего волокна, образуют силосановые связи (энергия связи 373 кДж/моль) по схеме 2.

Схема 2.



С тем, чтобы исключить термообработку волокон при повышенной температуре, необходимую для фиксации модификатора на их поверхности, холст из модифицированных волокон обрабатывали катализатором – 3%-ным спиртовым раствором пе-

рекиси водорода – перед его поступлением в жало валов каландра.

Установлено, что в присутствии катализатора процесс прививки кремнийорганического модификатора протекает при комнатной температуре. Расход катализа-

тора составляет 1,0...1,5 % от массы модификатора.

Нетканые материалы получали путем термоскрепления волокнистых холстов из модифицированных препаратами (I-XIV) полиэфирных волокон 0,33 текс при следующих параметрах: температура каландрирования 220°C; давление прессования 2МПа; скорость выпуска 7 м/мин. Испытания образцов проводили по стандартным методикам.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что нетканые текстильные материалы из модифицированных олиго(органосилоксанами) полиэфирных волокон обладают повышенной разрывной нагрузкой, эластичностью и существенно превосходят по этим характеристикам нетканые материалы из немодифицированных волокон. Введение катализатора реакции позволяет исключить стадию термообработки и повысить технологичность процесса модификации.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние обработки поверхности полиэфирных волокон кремнийорганическими модификаторами – олигоэтокси[алкил(C₃-C₆)окси]-силоксанами (I-XIV), их природы и содержания на волокне.

2. Наиболее эффективным модификатором является олигоэтокси(изобутокси)силоксан (VII) в количестве

0,25 % (масс.) (удельная разрывная нагрузка нетканых материалов увеличивается в 16 раз по сравнению с необработанными, несминаемость и воздухопроницаемость нетканых полотен в 1,2 и 1,05 раза соответственно, разрывное удлинение в 1,83 раза).

3. Показано, что для ускорения процесса прививки кремнийорганического модификатора к волокну при комнатной температуре необходим катализатор – перекись водорода в количестве 1,0...1,5% от массы модификатора, что позволяет исключить термообработку волокон холста после модификации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Крешков А.П., Борк В.А., Бондаревская Е.А., Мышляева Л.В., Сявцилло С.В., Шемятенкова В.Г.* Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений. – М.: Химическая литература, 1962.

2. *Аввакумова Н.И., Бударина Л.А., Дивгун С.М., Заикин А.Е., Кузнецов Е.В., Куренков В.Ф.* Практикум по химии и физике полимеров. – М.: Химия, 1990.

3. Методические рекомендации по применению методов определения молекулярных масс, молекулярно-массового распределения и обращенной газовой хроматографии/ Под ред. Малышева А.И. – Черкесск: НИИТЭХИМ, 1982.

4. *Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б.* Введение в физико-химию растворов полимеров. – М.: Наука, 1978.

Рекомендована кафедрой технологии нетканых материалов. Поступила 22.04.05.