

УДК 677.017.632.001.8 : 677.07

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ НА ГИГРОСКОПИЧНОСТЬ И ЭЛЕКТРИЗУЕМОСТЬ МАТЕРИАЛОВ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

*Н. Н. ПАВЛОВ, Т. Е. ПЛАТОВА, В. М. БАРАНЦЕВ, С. А. КОШЕЛЕВА,
В. В. ПАВЛОВА*

(Московская государственная текстильная академия им. А. Н. Косыгина)

Низкая эффективная гидрофильность [1, 2] синтетических полимеров, содержащих функциональные группы, способные к гидратации, придает материалам (тканям), изготовленным на их основе, нежелательные свойства: малую гигроскопичность, высокую электризуемость, плохую окрашиваемость. Устранение этих недостатков позволит значительно расширить область применения данных тканей за счет изготовления из них одежды, белья и других изделий с определенными гигиеническими требованиями.

На основании опыта модифицирования свойств гидрофильных полимеров солями металлов [3], совмещаемых друг с другом в гомогенной системе (в общем растворе) при получении пленочных материалов, предполагали, что и в гетерогенной системе, образованной раствором соли и погруженным в него полимерным материалом (волокном, тканью) должно происходить изменение свойств последнего за счет диффузии в него ионов соли. При этом устойчивый модифицирующий эффект, не зависящий от последующих обработок материала водой, по-видимому, возможен лишь при образовании химических связей между функциональными группами полимера (ФГП) (амидными, карбоксильными, гидроксильными, аминными, эфирными и др.), содержащими атомы кислорода или азота, являющимися донорами электронных пар, и катионами металла Me^{2+} — их акцепторами.

Возможно также связывание Me^{2+} либо с одной ФГП (приводящее к пластификации материала), либо с двумя ФГП соседних макромолекул (повышающее жесткость материала за счет поперечного сшивания макромолекул). И в том, и в другом случае происходит освобождение ФГП от когезионного насыщения из-за нарушения системы межмолекулярных водородных связей в толще полимера, что проявляется в увеличении его эффективной гидрофильности и в изменении связанных с нею свойств материала.

Для исследования брали ткани из поликапроамидных (ПКА) и нити из полиэфирных (ПЭ) волокон, а в качестве солей — хлориды кальция, кобальта (II), цинка и хрома (III), ионы которых при близких размерах имеют различное строение электронных оболочек и, как следствие, характеризуются разными гидратными числами [4] в водных растворах. Выбор хлоридов объясняется их хорошей растворимостью в воде, доступностью, а также малой способностью ионов хлора к «закомплексыванию» катионов металлов и отсутствием у них окислительных свойств.

Обработка предварительно обезжиренной ткани ПКА растворами солей с C_m от 0,1 до 1 моль/л проводилась по четырем режимам: I — при 20 °C от 15 с до 60 мин; II — при 95 °C от 30 с до 30 мин; III — при 20 °C 10 мин с последующим отжимом и запариванием влажным паром; IV — при 20 °C с последующей обработкой 0,1-молярным раство-

ром щелочи в течение 5 мин и отжимом. Во всех случаях после обработки образцы промывали дистиллированной водой и сушили. Нити ПЭ обрабатывали только по режиму I.

Гигроскопичность G определялась по увеличению относительной массы высушенных над P_2O_5 образцов и выдержанных затем в течение суток в эксикаторе с относительной влажностью воздуха $98 \pm 1\%$, а электризуемость — в соответствии с ГОСТ 19806—74 по электрическому сопротивлению R образцов, которые помещались между двумя электродами, сдавливавшими их до 10^8 Па.

Эксперимент показал, что гигроскопичность ПКА растет при увеличении концентрации раствора соли до 0,5 моль/л. Так, если после обработки 0,1-молярным раствором хлорида кальция $G=4,6\%$, а хлорида цинка 3,9%, то после обработки 0,5-молярными растворами этих хлоридов G составляет соответственно 6,2 и 4,9%. Гигроскопичность исходной ткани при этом равнялась 3,5%. Дальнейшее повышение C_m раствора соли практически не вызывает увеличения G .

Изучение влияния на гигроскопичность времени обработки материала раствором соли выявило, что в течение первых 5 мин для ПКА этот показатель растет, а далее почти не изменяется. Для ПЭ получены более сложные зависимости G от продолжительности обработки, проходящие через максимум, положение во времени которого зависит от природы катиона. Так, при $G=0,45\%$ для исходной нити гигроскопичность после обработки хлоридами кальция и кобальта достигает 0,9...1% соответственно через 15 и 3 мин обработки, затем несколько снижается.

Температурные режимы обработки ПКА, дополнительное запаривание или щелочная обработка не влияют на гигроскопичность образцов, которая во всех случаях при $C_m=0,5$ и времени обработки 5 мин составляла в случае использования хлорида кальция 6...6,2%, кобальта 5...5,7%, хрома 5...5,3% и цинка 4,7...4,9%.

Изучение электризуемости обработанных ПКА образцов показало, что на их сопротивление (Ом) влияет как катион соли, так и режим обработки (данные приведены в табл. 1). Если для исходной ПКА-тка-

Таблица 1

Режим обработки	Хлорид			
	кальция	кобальта	хрома	цинка
I	$2 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{11}$	$1,4 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{11}$
II	$1,2 \cdot 10^9$	$9 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^{10}$	—
III	$1,5 \cdot 10^{11}$	$1,8 \cdot 10^{11}$	$6 \cdot 10^{10}$	—
IV	$2 \cdot 10^{11}$	$2,8 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{10}$	—

Примечание. Величины электрического сопротивления даны в Ом.

ни $R=6 \cdot 10^{10}$ Ом, то при обработке ее раствором хлорида кальция по режиму II происходит снижение электрического сопротивления (а следовательно, и электризуемости) в 50 раз. В случае хлорида кобальта R снижается незначительно при режиме IV, а хлорида хрома — при режиме I.

При исследовании содержания ионов металла, продиффундировавших в толщу ПКА-волокон, методом электронно-зондового анализа [5] было обнаружено, что концентрация ионов кальция равномерна по

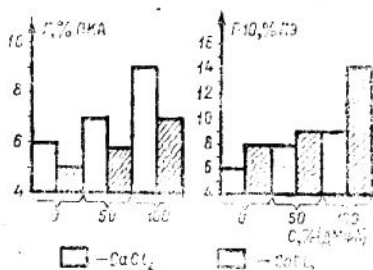


Рис. 1.

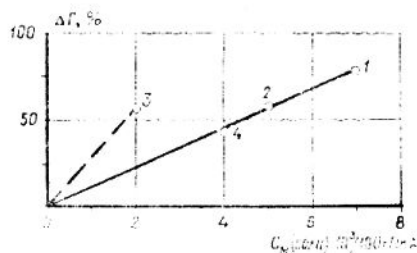


Рис. 2.

всей толщине волокна в то время, как ионы хрома накапливаются лишь в его наружном слое.

Для увеличения набухания полимера в растворе соли и облегчения диффузии в него катионов в водные растворы солей добавляли различное количество диметилформамида (ДМФА), что проявилось в увеличении гигроскопичности полученных образцов (рис. 1) при возрастании массовой доли ($C_{\text{в/о}}$) ДМФА в его смеси с водой. При этом для ПКА $G=9\%$ можно достичь при использовании раствора хлорида кальция в ДМФА, а в случае ПЭ наиболее заметно увеличивает гигроскопичность (до $1,4\%$) раствор хлорида кобальта.

С целью выяснения влияния на величину относительного модифицирующего эффекта ($\Delta, \%$) природы катиона соли были построены графические зависимости Δ от молярного содержания химически связанной соли в 100 г полимерного материала (рис. 2, где точка 1 — CaCl_2 ; 2 — CoCl_2 ; 3 — CrCl_3 ; 4 — ZnCl_2). При этом под Δ подразумевается количественное изменение того или иного свойства (в данном случае G) для обработанного материала, отнесенное к показателю этого свойства для исходного материала (%). Например, если обработка раствором хлорида кальция повышает G с 3,5 до 6,2%, то Δ составляет $(6,2-3,5)100/3,5=77\%$. Из расположения точек (соответствующих каждой исследованной соли) на графике видно, что Δ имеет прямолинейную зависимость от количества связанной соли, содержащей двухзарядный катион, независимо от природы катиона. Модифицирующий эффект, оказываемый солью, содержащей трехзарядный катион (точка 3), проявляется более резко при эквимольном содержании соли в полимере. Это подтверждает предположение о том, что изменение свойств синтетических полимеров, в первую очередь, происходит за счет донорно-акцепторного взаимодействия его функциональных групп с катионами соли, способность к которому, прежде всего, зависит от заряда катиона.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние обработки водными растворами солей металлов текстильных материалов из синтетических полимеров: полиакриламидной ткани и полиэфирных нитей на их гигроскопичность и электризуемость.

2. Установлено, что использование хлоридов металлов, прежде всего, кальция позволяет повысить гигроскопичность и снизить электризуемость синтетических материалов.

3. Найдено, что величина модифицирующего эффекта зависит от содержания в материале химически связанной соли, оставшейся после ее отмывки водой, и от заряда ее катиона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлов Н. Н., Уголева В. С. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. — 1970, XII, № 6. С. 888.
2. Дружинина Т. В. // Химические волокна — 1994, № 5. С. 20.
3. Павлов Н. Н., Арбузов Г. А., Павлов С. А., Яо Дэ-ин. // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. — 1960, № 6. С. 55; 1963, № 5. С. 1558.
4. Павлов Н. Н., Балданов М. М., Лебедев В. М. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. — 1982, XXV, № 12. С. 1468.
5. Павлов Н. Н., Платова Т. Е. Теория и практика модифицирования синтетических полимеров солями металлов. — М.: Вестник МГТА, 1994. С. 112.

Рекомендована кафедрой общей и неорганической химии. Поступила 06.12.96.
