

УДК 677.026.4.03

DOI 10.47367/0021-3497_2024_6_192

**ЛЕГИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛОКОН
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ МОДИФИКАТОРАМИ**

**ALLOYING OF THE FIBER SURFACE
WITH ORGANOSILICON MODIFIERS**

В.А. АНИСЬКОВА

V.A. ANISKOVA

(Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство))

(The Kosygin State University of Russia)

E-mail: aniskova-va@rguk.ru

Проведен анализ влияния кремнийорганических модификаторов на свойства нетканых термоскрепленных материалов. Показано, что применение кремнийорганического модификатора позволяет повысить физико-механические свойства нетканых материалов, полученных аутогезионным способом, за счет активации поверхности волокна и увеличения числа склеек в материале. Синтезированы заданного строения с комплексом требуемых свойств новые кремнийорганические модификаторы химических волокон и изучено влияние модификаторов на свойства химических волокон и нетканых материалов.

The influence of organosilicon modifiers on the properties of nonwoven thermally bonded materials is analyzed. It is shown that the use of an organosilicon modifier makes it possible to increase the physical and mechanical properties of nonwovens obtained by the autohesion method by activating the fiber surface and increasing the number of gluing joints in the material.

New organosilicon modifiers of chemical fibers of a given structure with a complex of required properties are synthesized and the effect of modifiers on their properties is studied.

Ключевые слова: модификация, кремнийорганические соединения, легирование поверхности волокон.

Keywords: modification, organosilicon compounds, fiber surface alloying.

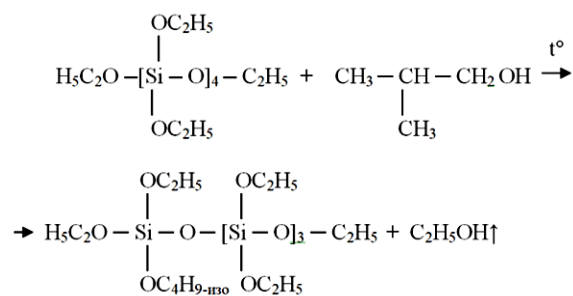
Скрепление волокон в единую систему в нетканых текстильных материалах, полученных физико-химическим способом, осуществляется адгезионными (аутогезионными)

связями, возникающими на границе контакта волокно (субстрат) – связующее (адгезив) или волокно – волокно.

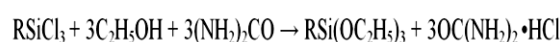
Химические волокна, используемые при получении нетканых текстильных материалов (полиэфирные, полипропиленовые, полиамидные и др.), обладают низкой адгезией. С целью увеличения адгезии полимеров волокон применяются различные методы их модификации, окисления, обработки плазмой, кремнийорганическими соединениями [1...3].

Настоящее исследование посвящено изучению влияния обработки поверхности химических волокон на стадии замасливания олигоалкоксисилоксанами и органоалкоксисиланами на физико-механические свойства нетканых текстильных материалов при их аутогезионном скреплении (без использования обычных связующих веществ).

Нами разработан синтез новых кремний-органических модификаторов химических волокон – олигоэтоксисилоксана (I), винил-триэтоксисилана (II), гидридтриэтоксисилана (III). Соединение (I) получали реакцией олигоэтоксисилоксана с изобутиловым спиртом:



Соединения (II) и (III) получали реакцией этанола соответственно с винилтрихлорсиланом и гидридтрихлорсиланом в присутствии мочевины, которая связывала выделяющийся при реакции хлористый водород, превращаясь в солянокислую мочевины:



где R – CH₂=CH (II), H (III).

Продукты I-III – это жидкости, хорошо растворимые в алифатических и хлорированных углеводородах, бензоле, толуоле, эфире, ацетоне и нерастворимые в воде. Свойства синтезированных соединений приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Со-едине-ние	Вы-ход, %	T _{кип.} , °C	20 n _D	20 d ₄	MR _D Найдено/ Вычислено	Элементный состав					Брутто-фор-мула	Данные ИК-спектров, ν, см ⁻¹		
						Найдено/Вычислено, %						SiO ₂	Si-CH ₂	Si-H
						C	H	Si	CH ₂ =CH	H _{акт.}				
I	98	>200	1,3920	0,9791	155,20 149,40	50,93 51,20	11,48 11,52	21,08 21,76	-	-	C ₂₂ H ₅₉ Si ₄ O ₅	1110-1000	-	-
II	90	148-150	1,3800	0,8905	49,50 50,60	50,55 50,48	9,47 9,53	14,87 14,75	14,00 14,21	-	C ₈ H ₁₈ Si ₁ O ₃	-	1648-1638	-
III	90	130-133	1,3767	0,8753	43,10 42,10	43,33 43,86	9,72 9,84	17,00 17,09	-	0,55 0,61	C ₆ H ₁₆ Si ₁ O ₃	-	-	2250-2150

В соединениях (I-III) имеются химически активные при повышенной температуре (100-140 °C) C₂H₅O-Si≡, CH₂=CH-Si и H-Si группы. Оказалось, что соединения (I-III) в присутствии влаги гидролизуются, превращаясь в соответствующие поли(изобутоксисилоксаны, поливинилсилоксаны и полигидридсилоксаны, т. е. полимеры, содержащие наряду с ≡Si-O-Si≡ звеньями реакционноспособные ≡Si-OH и изо-C₄H₉O-Si≡ группы; ≡Si-OH и CH₂=CHSi≡ группы; ≡Si-OH и H-Si≡ группы. Полимеры стабильны, обладают высокими физико-механическими показателями и хорошей адгезией к различным материалам.

Соединения (I-III) в количестве от 0,15 до 0,35 % масс. наносили на отмытые от замасливателя волокна в виде спиртового раствора или водной эмульсии. После высушивания волокно подвергали термообработке при 140°C в течение 10 мин. Из обработанных волокон на чесальной машине формировали холсты поверхностной плотности 70 г/м².

Аутогезионное скрепление холстов осуществлялось на прессе при температуре, близкой к температуре плавления волокна, под давлением 2 МПа в течение 2 минут, при этом время предварительного прогрева составляло 1 минуту [4...6].

Для определения свойств нетканого материала использованы методы математического планирования и анализа эксперимента. По полученным уравнениям построены соответствующие поверхности отклика, с помощью которых определены оптимальные

условия получения нетканых материалов и содержание препаратов на волокне.

В табл. 2 представлены физико-механические свойства нетканых текстильных материалов из полиэфирных волокон, а в табл. 3 – свойства модифицированных волокон.

Т а б л и ц а 2

Соединения	Содержание препарата, % масс.	Удельная разрывная нагрузка $R_{уд}$, Нм/г	Относительное разрывное удлинение ϵ_p , %	Жесткость, мкН/см ²	Воздухопроницаемость, м ³ /мин·м ²	Коэффициент несминаемости K_H
-	-	2,20	20,4	6200	54,40	0,70
I	0,25-0,30	11,54	11,7	5017,8	56,40	0,84
II	0,30	9,05	30	5230,6	53,50	0,75
III	0,30	19,02	63	6052,4	47,28	0,78

Т а б л и ц а 3

Соединения	Содержание препарата на волокне, % масс.											
	Разрывное напряжение σ_p , (Н/м ²)·10 ⁻⁶				Относительное разрывное удлинение ϵ_p , %				Модуль упругости волокон E , Па·10 ⁻⁶			
	0	0,15	0,25	0,35	0	0,15	0,25	0,35	0	0,15	0,25	0,35
I	33,8	45,5	59,7	54,3	51	68	64	56	22,4	39,5	42,2	38,7
II		38,5	39,6	34,2		53	51	50		29,7	38,2	25,4
III		41,3	45,2	40,3		55	54	49		26,5	28,4	26,2

Из приведенных данных видно, что при содержании препаратов на полиэфирных волокнах 0,33 текс в количестве 0,3 % масс. увеличивается прочность нетканого материала в 4...9 раз, снижается их жесткость, сохраняется хорошая воздухопроницаемость и повышается несминаемость.

Разрывное напряжение и модуль упругости волокон максимальны при содержании модификатора на волокне 0,25 % масс. При увеличении его количества на волокне наблюдается падение прочности волокна. Незначительное падение прочности нетканого материала при содержании продукта I на волокне более 0,25 % масс. обусловлено, видимо, его пластифицирующим действием на полимеры волокон (на поверхности волокон проявляется эффект «перемасливания»).

Таким образом, обработка полиэфирного волокна кремнийорганическими соединениями приводит к значительному увеличению (в 4...9 раз) аутогезионной

способности волокон и снижению температуры фазовых переходов полимера волокон за счет пластифицирующего действия кремнийорганических соединений, что способствует некоторому снижению (на 5...6 °С) их температуры плавления.

Полагаем, что увеличение прочности нетканого текстильного материала связано с тем, что при прессовании таких волокон в нетканый текстильный материал при повышенных температурах происходит скрепление соседних волокон за счет образования силоксановых связей и этиленовых мостиков между атомами кремния вследствие взаимодействия силанольных и изо-бутоксисилильных концевых групп, полимеризации винильных радикалов, связанных с атомами кремния, а также гидросилилирования их H-Si≡ связями. Это приводит к образованию между волокнами в нетканом текстильном материале силоксановой и карбосилановой циклопространственной сетки (схема 3).

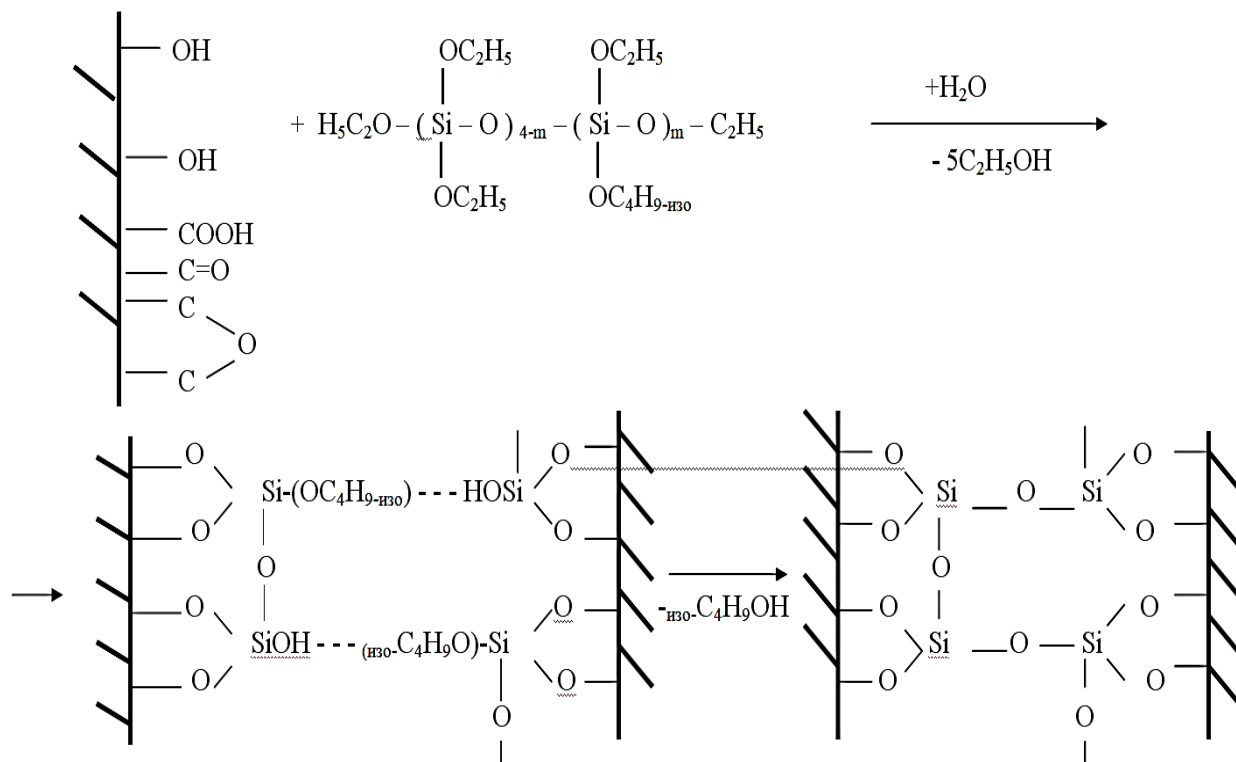


Схема 3

Далее нами разработан метод синтеза новых модификаторов кремнийорганической природы заданной структуры и строения (органосилоксаны, органосилазаны и органосиланы). Определены состав модификаторов, их химические и физические свойства. Синтезированные модификаторы содержат в своем строении органический радикал, придающий химическим волокнам повышенную адгезионную (аутогезионную) способность, а также ароматные, антимикробные, сорбционные и другие функциональные свойства. Проведенный анализ ИК-спектров модификаторов подтверждает их строение и наличие активных функциональных групп [3, 7].

В качестве душистых веществ, взятых для синтеза, использовали органические вещества из класса спиртов, альдегидов и кетонов, карбоновых кислот, простых и сложных эфиров, а также кремнийорганические вещества из класса органосиланов, органосиланолов, оргоаноалкоксисиланов.

Указанные душистые кремнийорганические полимеры являются химически активными веществами и могут применяться для придания разнообразным материалам, в

том числе химическим волокнам, пленкам, текстильным материалам, устойчивого в течение длительного времени душистого запаха, сохраняющегося после многократных стирок и химических чисток.

ВЫВОДЫ

Выявлено, что обработка кремнийорганическими модификаторами позволяет не только улучшить физико-механические характеристики волокон и нетканых материалов и придать им функциональные свойства (ароматные, антимикробные, сорбционные, антимольные и др.), но и повысить воздухопроницаемость, несминаемость, устойчивость к истиранию, снизить жесткость и усадку при замачивании нетканых материалов. Обработка модификаторами выдерживает до 30 стирок и химических чисток.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горчакова В.М., Измайлов Б.А., Дробова Ю.В., Якушова Е.В. Влияние кремнийорганических модификаторов на физико-механические свойства нетканых материалов // Известия высших учебных заве-

дений. Технология текстильной промышленности. 1999. № 5(251). С. 74...78.

2. Горчакова В.М., Баталенкова В.А., Измайлов Б.А. Влияние обработки поверхности волокон алкоксисилоксанами и алкоксисиланами на свойства нетканых текстильных материалов // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2004. № 2(277). С. 58...61.

3. Горчакова В.М., Баталенкова В.А., Измайлов Б.А. и др. Влияние природы олигоэтокси(алкилокси)силоксанового модификатора на свойства нетканых материалов // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2006. № 2(289). С. 71...75. – EDN HUGIOT.

4. Неделькин В.И., Неделькин А.В., Измайлов Б.А. и др. Практическое применение отдельных функциональных кремнийорганических полимеров // Наука о полимерах. Серия С. 2023. Т. 65, № 2. С. 162...172. – DOI 10.1134/s1811238223700418. – QEYASF.

5. Шитов Р.О., Китаева Н.С., Ширякина Ю.М., Куршев Е.В. Исследование влияния модифицирующих добавок различной природы на термоокислительную устойчивость модельного кремнийорганического связующего // Труды ВИАМ. 2020. № 6-7(89). С. 19...28. – DOI 10.18577/2307-6046-2020-0-67-19-28. – EDN VOAJRK.

6. Пат. 2471907 C2 Российская Федерация, МПК D06M 16/00, D06M 15/643, C07F 7/20. Способ получения нетканых текстильных материалов с антимикробными свойствами. – EDN ZIBPLP.

7. Пат. 2387677 C1 Российская Федерация, МПК C08G 77/20, C08G 77/06, C08G 77/14. Олиго(алкилен)алкоксисилоксаны для модификации волокнистых материалов и способ их получения. – EDN TSNYUL.

REFERENCES

1. Gorchakova V.M., Izmailov B.A., Drobova Yu.V., Yakushova E.V. Effect of organosilicon modifiers on the

physical and mechanical properties of nonwoven fabrics // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 1999. No. 5(251). P. 74...78. – EDN MPDLSP.

2. Gorchakova V.M., Batalenkova V.A., Izmailov B.A. Effect of fibre surface treatment with alkoxy silanes on the properties of nonwoven fabrics // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2004. No. 2(277). P. 58...61. – EDN MPSCQV.

3. Gorchakova V.M., Batalenkova V.A., Izmailov B.A. et al. The influence of the nature of oligoethoxy (alkyloxy) siloxane modifier on the properties of nonwovens // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2006. № 2(289). P. 71...75. – EDN HUGIOT.

4. Nedel'kin V.I., Nedel'kin A.V., Izmailov B.A. et al. Practical Application of Selected Functional Organosilicone Polymers // Polymer Science, Series C. 2023. Vol. 65, No. 2. P. 162...172. – DOI 10.1134/s1811238223700418. – EDN QEYASF.

5. Shitov R.O., Kitaeva N.S., Shiryakina Yu.M., Kurshev E.V. Investigation of the effect of modifying additives of various nature on the thermal oxidative stability of a model organosilicon binder // Proceedings of VIAM. 2020. № 6-7(89). P. 19...28. – DOI 10.18577/2307-6046-2020-0-67-19-28. – EDN VOAJRK.

6. Pat. 2471907 C2 Russian Federation, IPC D06M 16/00, D06M 15/643, C07F 7/20. Method of obtaining nonwoven textile materials with antimicrobial properties. – EDN ZIBPLP.

7. Pat. 2387677 C1 Russian Federation, IPC C08G 77/20, C08G 77/06, C08G 77/14. Oligo (alkylene) alkoxy siloxanes for the modification of fibrous materials and the method of their preparation. – EDN TSNYUL.

Рекомендована оргкомитетом XX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». Поступила 01.10.24.