

Р. Ф. Гатиятуллина, Л. Н. Абуталипова

**АНАЛИЗ СПОСОБОВ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ ИХ АНТИСТАТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК***Ключевые слова: модификация, текстильная переработка, полимерные материалы.**В статье описаны современные направления технологии поверхностной и объемной модификации текстильных материалов. Наиболее перспективными являются физические способы воздействия на структуру ткани, а именно: акустические, плазмохимические и лазерные методы, высокочастотное (ВЧ) и сверхвысокочастотное (СВЧ) воздействие.**Key words: modification, textile processing, polymers.**The article describes the technology of modern trends surface and bulk modification of textile materials. The most promising are the physical methods of influencing the structure of the tissue, namely acoustic, plasma-and laser methods, high-frequency (HF) and ultrahigh frequency (UHF) impact.*

В настоящее время все более актуальной становится необходимость производства текстильных материалов, защищающих от негативного воздействия электромагнитного излучения. На сегодняшний день такие материалы востребованы и в ближайшем будущем спрос на них будет расти. Это связано, прежде всего, с ростом количества источников электромагнитного «загрязнения» окружающей среды.

Изготовление одежды, экранирующей от электромагнитных полей, ИК-излучения, получение текстильных материалов с антистатическими, бактерицидными, электропроводящими, радиотражающими, теплоотражающими и другими специальными свойствами стало возможным благодаря различным способам их модификации [1].

В разработке материалов и изделий легкой промышленности с повышенными антистатическими свойствами можно выделить следующие направления: синтез волокнообразующих полимеров, химическая модификация волокнообразующего полимера, применение наполнителей, нанесение антистатических покрытий, комбинация различных способов получения материалов с повышенной защитой от зарядов статического электричества, диктуемая соображениями целевого назначения материалов и требованиями в отношении их технических показателей стоимости [2].

С точки зрения антистатических характеристик материалов для одежды первое направление является наиболее плодотворным и перспективным. В области синтеза новых негорючих волокнообразующих полимеров для текстильных полотен достигнуты значительные результаты. Однако трудности синтеза полимеров, переработка их в изделия и высокая себестоимость ограничивают применение данного способа [6].

Модификация волокнообразующих полимеров является естественно возникшим направлением изменения структуры и свойств макромолекул, позволяющим повысить удельное электрическое сопротивление материалов для одежды. Модификация может быть объемной (то есть по всему объему волокон и нитей) или поверхностной.

Поверхностное химическое модифицирование заметно снижает статическое электричество, накапливаемое в материалах в том случае, если обработка ма-

териалов проводится с помощью агентов, содержащих элементы антистатиков. Объемное химическое модифицирование волокнообразующих полимеров может быть осуществлено на различных стадиях их синтеза. Общая тенденция в развитии работ по модификации полимеров с целью повышения их удельного электрического сопротивления - стремление ввести в молекулярную структуру полимеров фрагменты с более прочными связями, ароматические и гетероциклические звенья [3]. Применение антистатиков с различным химическим составом является наиболее распространенным и эффективным способом снижения статического электричества материалов [1].

Однако, поверхностная отделка текстильных материалов несет зачастую временный характер, она не устойчива к условиям эксплуатации и ухода за ней, поэтому экономически не всегда выгодна [4]. В последнее время активно развивается перспективный способ введения антистатиков в виде микрокапсул. Применение микрокапсулированных (МИК) антистатиков позволяет исключить нежелательные свойства, такие как летучесть, химическую активность, плохую совместимость с полимером, миграцию на поверхность модифицированного полимера. Использование наночастиц на основе слоистых силикатов приводит к снижению статического электричества на поверхности материала [5]. Микроскопические размеры, а также высокая эффективность антистатического действия и термостойкость нанотрубок создают благоприятные условия для получения огнезащитных волокон формированием из растворов и расплавов волокнообразующих полимеров, содержащих дисперсии наночастиц. Этот прогрессивный способ снижения статического электричества на поверхности текстильных материалов, исключающий ряд технологических операций, связанных с их антистатической обработкой, а также обеспечивающий пожарную безопасность при их хранении и транспортировке, пока еще не получил широкого распространения в промышленности. Основная причина – необходимость введения антистатика в прядильные растворы или расплавы более 20% (от массы полимера). Введение столь большого количества вещества снижает стабильность процес-

са формирования волокон и нитей, приводит к существенному ухудшению комплекса их физико-механических свойств и увеличению отходов на стадиях, как формирования, так и текстильной переработки [4].

Современным направлением технологии модификации является использование физических методов воздействия на структуру текстильных материалов [5]. Среди них наиболее перспективными представляются – акустические методы, высокочастотное (ВЧ) и сверхвысокочастотное (СВЧ) воздействие, плазмохимические и другие воздействия на текстильные материалы [2]. При этом на поверхности волокна появляются щели, трещины и другие дефекты, облегчающие процесс их дальнейшей модификации. Преимущества этих методов - в десятки и сотни раз сокращается продолжительность технологических процессов и стадийность отделок. К отрицательной стороне относятся - большой расход электроэнергии, сравнительно невысокий ресурс работы плазмохимической аппаратуры, а также необходимость в большинстве случаев вакуумирования систем. Воздействие плазмы на текстильный материал может вызвать разрушение молекул, их испарение и другие деструктивные процессы на его поверхности на глубине примерно 30-50 нм. Особенностью ВЧ- и СВЧ- нагрева является преобразование энергии электромагнитного излучения в тепло непосредственно в материале. Это обеспечивает его объемный нагрев независимо от теплопроводности. При этом температура внутренних слоев гораздо выше, чем наружных, в результате чего снимаются внутренние напряжения в материале, достигается свободная усадка волокон по всем слоям и структура волокон уплотняется [1]. Среди воздействий, с помощью которых осуществляется модификация полимерных материалов, заметное место занимает лазерное излучение. Его использование создает возможность управления химическими процессами и часто позволяет увеличить скорость реакции, массовый выход и чистоту продуктов по сравнению с применением традиционных методов модификации. Для модификации поверхности материала достаточно широко применяется инфракрасное (ИК) излучение, генерируемое СО₂-лазером с длиной волны 10,6 мкм [2]. На сегодняшний день эти приборы имеют самый высокий коэффициент полезного действия, доступность, экологическую безопасность, удобство и простоту обслуживания и поэтому широко распространены в научных лабораториях и промышленности.

Таким образом, последние достижения науки и техники, развитие новых методов воздействия на макромолекулы полимера открывают перспективы для разработки новых методов модификации полимерных материалов, с целью снижения статического электричества с применением индуцированных потоков излучения, в том числе лазерного.

Лазерное излучение характеризуется следующими особенностями: высокой концентрацией подводимой энергии; возможностью регулирования лазерной обработки (ЛО) в широком интервале режимов; возможностью транспортировки излучения на значительные расстояния и подвода его с помощью специальных оптических систем в труднодоступные места.

При ЛО поверхности материала эффективность поглощения подводимой энергии зависит от теплофизических свойств (коэффициент температуропроводности) обрабатываемого материала и состояния поверхности [1]. В работах [3] приведено теоретическое обоснование возможности селективного возбуждения химических связей вещества под воздействием лазерного излучения (ЛИ). С учетом этого можно предположить, что принципиальной отличительной особенностью (по сравнению с изотермическим нагревом) процессов при облучении является способность ЛИ при определенных условиях возбуждать квантовые состояния атомов облучаемого материала.

Таким образом, лазерное излучение, воздействуя на химические связи, должно стимулировать изменения, оказывающие влияние на физико-химические превращения в обрабатываемом материале. Прежде всего, происходит снижение энергии диссоциации возбужденной химической связи. Другим эффектом, вызванным воздействием излучения лазера, является снижение энергетического барьера (энергия активации) химической реакции с участием возбужденных структур и, следовательно, увеличение реакционной способности.[2]

Данные представленные в статье показывают, что в процессе взаимодействия лазерного излучения с поверхностями различных материалов возможно изменение технологических параметров поверхностного слоя. Анализ литературных данных показывает разнообразие физико-механических и химических эффектов воздействия лазерного излучения на текстильные полимерные материалы. Методом электрофизической модификации материала можно добиться значительных изменений гидрофильных свойств, основным показателем которых являются капиллярность, смачиваемость, водопоглощение [7]. Основными условиями эффективной модификации материалов с использованием энергии ЛИ является правильный выбор характеристик ЛИ и режимов обработки. При этом должны учитываться химические и энергетические особенности структуры облучаемого материала и антистатического вещества.

Вид и характер применяемого антистатика определяется ассортиментом и назначением вида ткани, а также природой волокна, из которого она изготовлена. Подавляющее число специальных тканей должно обладать достаточно высокой износостойкостью, малосминаемостью, малоусадочностью, поэтому соответствующая обработка необходима для целлюлозных, шерстяных и шелковых материалов. Антистатическая отделка необходима текстильным материалам, состоящим из полиэфирных, полиамидных и ацетилцеллюлозных волокон.

Антистатические растворы по химическому составу можно подразделить на несколько основных групп. К первой группе относятся составы для антистатической обработки текстильных изделий в виде водного раствора смеси неионогенного препарата ОС-20 на основе оксиэтилированных высших жирных спиртов C₁₄-C₂₀ и полиэтиленгликоля мол. м. 5000 при их массовом соотношении, соответствен-

но, 1:1 [2]. Однако, даже при концентрации такой смеси в растворе 24-36 % эффективность антистатического действия состава невысока и характеризуется удельным поверхностным электрическим сопротивлением химических волокон $5 \cdot 10^{10} - 9 \cdot 10^{11}$ Ом/см². Высокая концентрация активных веществ в составе и целевых добавок отрицательно сказывается на потребительских и гигиенических свойствах изделий.

Ко второй группе относятся антистатические растворы, в состав которых входят, четвертичные аммониевые соли, содержащие в качестве заместителей у атома азота длинноцепочечные углеводородные радикалы и по крайней мере один радикал с короткой углеводородной цепью. Количество длинноцепочечных алифатических радикалов в молекуле аммониевой соли влияет на водорастворимость и антистатические свойства соли. Известен состав для антистатической обработки текстильных материалов, содержащий химические волокна, в виде водного или водно-спиртового раствора четвертичной аммониевой соли, содержащей при атоме азота два углеводородных заместителя с общим содержанием в них атомов углерода, равным или более 22, и два углеводородных радикала с общим числом от 1 до 18, преимущественно, от 1 до 3. Например, диоктадецилметиламмонийхлорид [5]. Однако в связи с недостаточным антистатическим действием таких четвертичных аммониевых солей для повышения эффективности действия в состав дополнительно вводят неорганические электролиты, что приводит к нежелательному повышению жесткости раствора. Кроме того, в результате гидролиза входящих в этот состав солей образуются соединения, обладающие коррозионным действием по отношению к металлической поверхности. Адсорбция таких соединений и солей жесткости на поверхности текстильных изделий ухудшает их потребительские свойства. Сложен и процесс приготовления состава, включающий получение пасты на основе четвертичной аммониевой соли и водно-спиртового растворителя, плавление пасты на водяной бане, смешение с неорганическим электролитом, гомогенизацию на коллоидной мельнице, удаление избытка растворителя под вакуумом, повторное плавление и разбрызгивание на частицы силикатного наполнителя [3].

К третьей группе относятся составы для антистатической обработки текстильных материалов в виде водного раствора антистатика - галогенидов аммония, содержащих в качестве заместителей у атома азота три алифатических радикала C₁-C₄ и один алифатический радикал C₁₂-C₁₈ [3]. Этот состав обеспечивает высокий эффект антистатической обработки изделий. Однако, в процессе эксплуатации изделий их антистатические свойства быстро снижаются.

К четвертой группе относят составы, содержащие химические волокна, в виде водного раствора антистатика - четвертичной аммониевой соли, причем в качестве четвертичной аммониевой соли состав содержит формиат или ацетат триметилоктадециламмония или диметилэтилоктадециламмония с концентрацией в растворе 0,01-10,0 мас.%. Было обнаружено, что сочетание определенных углеводородных заместителей у атома азота четвертичной аммониевой соли, а именно длины их алифатической цепочки и природы

солеобразующего аниона позволяет обеспечить устойчивость эффекта антистатической обработки в условиях эксплуатации текстильного материала ввиду повышенной адсорбции таких солей волокном и более прочной связи с химическими волокнами. При этом отработанные растворы содержат значительно меньшее остаточное количество этих солей, что способствует решению проблемы очистки сточных вод. К тому же, высокие антистатические свойства и мягкий гриф текстильных материалов и изделий из них достигается уже при низких концентрациях антистатика. Антистатики, относящиеся к четвертой группе, низкотоксичны, легко биологически разлагаются, обладают бактерицидными свойствами, технологичны в приготовлении состава и при обработке материалов. Составы готовят растворением соответствующей четвертичной аммониевой соли в воде. В качестве целевых добавок состав может содержать оптические отбеливатели, например, белфор ОЛА[5]; отдушки, такие как "Апельсин", "Буратино", "Ароматное"; и красители, такие как краситель прямой ярко-голубой светопрочный, краситель прямой синий светопрочный. Кроме того, в качестве загустителя состав может содержать моноэтаноламиды синтетических жирных кислот фракции C₁₀-C₁₆.

На основании проведенного обзора литературы по данной тематике сделан вывод, что наилучшими показателями обладают антистатики, состоящие из ацетат триметилоктадециламмония или диметилэтилоктадециламмония с концентрацией в растворе 0,01-10,0 %. Данные вещества позволяют снизить действие статического электричества на текстильных изделиях, содержащих химические волокна, в течение длительного времени эксплуатации изделий на 3-5 порядков; понизить содержание поверхностно активных веществ в сточных водах и загрязнение окружающей среды благодаря пониженной концентрации антистатиков в составе и их высокой адсорбционной способности; повысить износостойкость текстильных изделий, содержащих химические волокна; повысить гигиенические свойства текстильных изделий, т.к. эти составы обладают бактерицидными свойствами.

Литература

1. Битюрин Н.М. Лазерная модификация полимеров: диссертация ... доктора физико-математических наук: 01.04.21 / Битюрин Никита Михайлович; [Место защиты: Ин-т прикладной физики РАН]- Нижний Новгород, 2009 - Количество страниц: 372 с.
2. Соколовский А.Р. Развитие методов и совершенствование средств исследования физико-механических свойств волокнисто-пористых материалов легкой промышленности: диссертация ... доктора тех.наук: 05.19.01 / Соколовский Алексей Ратмирович; [Место защиты: ГОУВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии»] – Москва, 2011 – Количество страниц: 381с.
3. Тараканов Б.М. Термическая, лазерная и радиационная обработки волокон и нитей с целью модификации структуры и свойств: диссертация ... доктора тех.наук: 05.19.01 / Тараканов Борис Михайлович; [Место защиты: Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна] – Санкт-Петербург, 2010 – Количество страниц: 615с.

4. Алексеева Л.В. Разработка математической модели и аналитическое исследование электростатического состояния текстильных материалов: диссертация ... кандидата тех.наук: 05.19.01 / Алексеева Лариса Владимировна; [Место защиты: Московский государственный текстильный университет имени Косыгина] – Москва, 2007 - Количество страниц: 167с.
5. Абдуллина В.Х. Регулирование свойств полиолефиновых волокон и нетей низкотемпературной плазмой пониженного давления: диссертация ... кандидата тех.наук: 05.19.01 / Абдуллина Венера Хайдаровна; [Место защиты: Казанский государственный технологический университет] – Казань, 2009 - Количество страниц: 138 с.
6. Гатиятуллина Р.Ф. Зависимость процесса генерации зарядов статического электричества на поверхности текстильных полимерных материалов от воздействия различных факторов / Р.Ф. Гатиятуллина, Л.Н. Абуталипова // Вестник технологического университета, - Т.15 №24, - 2012. - С.89-90.
7. Гатиятуллина Р.Ф. Модификация поверхности полимерных текстильных материалов под воздействием лазерного излучения в инертной среде CO₂ / Р.Ф. Гатиятуллина, Л.Н. Абуталипова // Вестник технологического университета, - Т.15 №7, - 2012. - С.332-333.

© Р. Ф. Гатиятуллина – зав. лаб. каф. МТ КНИТУ, renatafg@rambler.ru; Л. Н. Абуталипова – д.т.н., проф., зав. каф. МТ КНИТУ.