

14. Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л, Радченко О.В. и др. Влияние структурных характеристик термоклеевых материалов на жесткость дублированного пакета // Изв. вузов. Технология текст. пром-сти. 2016. № 4. С. 96-101.

УДК 677.027.622.13+678.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОИНИЦИИРУЕМЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КЛЕЯЩЕГО И АРМИРУЮЩЕГО КОМПОНЕНТОВ ПОЛИМЕРНО-ВОЛОКНИСТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

STUDY OF THE GLUE AND REINFORCING COMPONENTS OF THE POLYMER-FIBER COMPOSITE MATERIAL THERMONINATED TRANSFORMATIONS

Н.Л. Корнилова¹, Ю.А. Шаммут¹, С.А. Кокшаров²
N.L. Kornilova¹, Yu.A. Shammut¹, S.A. Koksharov²

¹Ивановский государственный политехнический университет
²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (г. Иваново)

¹Ivanovo State Polytechnical University

²G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (Ivanovo)

E-mail: nkorn@mail.ru; ksa@isc-ras.ru

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии оценены температурные зависимости фазовых переходов и термоинициируемых химических превращений в индивидуальных и бикомпонентных полимерных системах. Определены пары сочетающихся термопластичных адгезивов, применяемых при изготовлении типовых термоклеевых прокладочных материалов, и армирующих полимерных дисперсий, которые удовлетворяют технологическим параметрам получения армированного препрега и последующего формирования композитных материалов с регулируемой жесткостью на стадии дублирования пакета формообразующих деталей швейного изделия.

Ключевые слова: композитные материалы; полимерное связующее; межфазный слой; скрининг термоинициируемых превращений; дифференциальная сканирующая калориметрия.

Temperature dependences of phase transitions and thermoinitiated chemical transformations in individual and bicomponent polymeric systems were evaluated by differential scanning calorimetry. Pairs of combined reinforcing polymer dispersions and thermoplastic adhesives used in the manufacture of typical hot-melt adhesive gaskets were determined. These pairs satisfy the technological parameters of obtaining a reinforced interlining material and the subsequent formation of composite materials with adjustable rigidity during the gluing process of the parts of the garment.

Keywords: composite materials; polymer binder; the interfacial layer; thermoinitiated transformations; differential scanning calorimetry.

Композиты имеют более чем 50-летнюю историю использования в промышленности. Первоначально они применялись в основном в высокотехнологичных областях, например, в аэрокосмической отрасли или оборонном комплексе. По мере развития новых технологий рос и коммерческий интерес к композитам, так что они стали использоваться для производства спортивных товаров, коммерческой авиации, автомобилей, судов, в гражданском строительстве и городской инфраструктуре. В настоящее время цена на композиты (как на сырье, так и на производственные процессы) значительно снизилась по сравнению с предыдущими годами, и это позволило использовать большие объемы подобных материалов в различных областях промышленности. Согласно представленным на рис. 1 данным Минпромторга РФ [1], ежегодный прирост объемов мирового рынка композитов составляет 6 млрд. евро или около 1 млн. тонн в натуральном выражении. Это определяет важность стратегического направления на развитие отечественного производства

технического текстиля [2, с. 24 - 28] и актуальность формирования научно-технологических заделов [3, с. 170 - 175], ориентированных на создание прогрессивных материалов, отвечающих современным требованиям экологической безопасности и обладающих уникальными функциональными свойствами, в т.ч. на основе нанотехнологий.

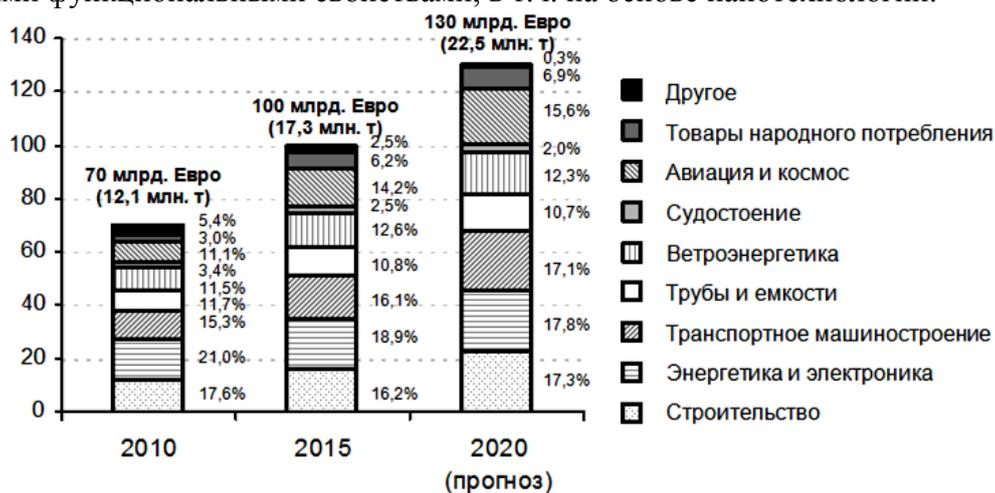


Рис. 1. Структура мирового рынка композитов по отраслям применения

В направлении регулирования механических свойств армированных композитов реализуются передовые методы наномасштабного молекулярного дизайна в организации межфазного слоя с применением современных синтетических подходов к получению полимеров сложной пространственной архитектуры, в частности, гребнеобразных полимеров и молекулярных щеток [4, с. 112 - 123]. Строение их макромолекулы предполагает присоединение к основной цепи узкодисперсных боковых радикалов. При этом жесткость цепи главных валентностей определяется длиной боковых ветвей и их взаимодействием. Создание условий для формирования пространственной структуры межфазного слоя полимерного связующего с проникновением боковых ответвлений в поровую структуру текстильного носителя позволяет в десятки раз изменять упруго-деформационные свойства композита [5, с. 33 - 36; 6, с.105 - 111].

Задачи данного исследования включают обоснование подходов к подбору компонентов связующего и условий их сополимеризации, удовлетворяющих основным требованиям технологического процесса создания промежуточного продукта (препрега) и конечного композита с необходимыми параметрами упруго-деформационных свойств. В частности, специфика получения армированных прокладочных материалов для швейного производства предусматривает минимальное снижение формообразующей способности пакета материалов в процессе скрепления деталей изделия и придания ему необходимой объемной формы, для закрепления которой жесткость пакета должна повышаться на заключительной стадии влажно-термической обработки. Моделируя условия данных обработок, предполагается определить температурные параметры изменения состояния полимерных объектов, потенциально пригодных для получения композиционных полимерно-волокнистых материалов прокладочного назначения для швейного производства.

Первую группу полимеров составляют термоплавкие порошки полиамидного клея ПА-1 и ПА-2, традиционно используемые для получения термоклеевых прокладочных материалов путем нанесения его в расплавленном состоянии на тканые, трикотажные или нетканые полотна текстильного носителя. Для анализа методом ДСК использовалась выпускная порошковая форма препаратов ПА-1 и ПА-2 без дополнительных приемов препарации перед загрузкой в измерительный тигель дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix с μ -сенсором.

Вторую группу составляют препараты армирующих полимерных дисперсий полиакрилатной или полиуретановой природы: Акремос 120Д, Акремос 304, Акремос 306,

Акremos 402 - производитель ООО «Опытный завод акриловых дисперсий» (г. Дзержинск Нижегородской обл., Россия); Аквапол 10, Аквапол 11, Аквапол 21, Аквапол 23 – производитель НПП «Макромер» (г. Владимир, Россия); Акратам AS 01-М, Акратам AS 02 – производитель ОАО «Пигмент» (г. Тамбов, Россия); Анзал КС – производитель ЗАО «Экос-1», поставщик ф. «Траверс» (Россия); Evo Fin BFF – производитель Dy Star (Frankfurt, Германия). ДСК-анализу подвергались препараты, отлитые при комнатной температуре на стеклянных пластинах и представляющие собой пленку или осушенную в результате испарения влаги вязкую массу.

Третью группу анализируемых объектов представляют продукты совместной кристаллизации объектов группы 2 в сочетании с одним из объектов группы 1. Препарация осуществлялась введением 10 масс.% порошка ПА-1 или ПА-2 в промышленную форму гидрозоля армирующих полимеров из группы 2 с последующей отливкой и сушкой смеси на стеклянных пластинах в аэробных условиях по аналогии с приготовлением объектов 2.

Для оценки полноты испарения влаги из препарированных образцов групп 2 и 3 осуществляли контрольное взвешивание образцов после выдержки в вакуумном шкафу марки ШСВ-11/2,5 при температуре $27 \pm 1^\circ\text{C}$ и давлении 10 мм. рт. ст.

В результате проведенных исследований установлены следующие закономерности, имеющие важное научно-практическое значение для достижения цели и задач проекта.

Закономерность 1. Препараты полиамидного клея ПА-1 и ПА-2 имеют существенные различия температурных параметров физических и химических превращений.

Термограмма полиамидного клея ПА-1 (рис. 2-а) демонстрирует отсутствие скачкообразного изменения теплоемкости системы, связанного с релаксационными переходами стеклования/расстекловывания, что свидетельствует о высококристаллическом состоянии композиции, плавление которой хоть и начинается при относительно невысокой температуре, но требует значительных затрат тепла. Вместе с тем препарат обладает выраженной микрогетерогенностью молекулярных параметров полимеров, что отражается в широте диапазона и сложном характере пика плавления. При этом установлено, что нагрев до 85°C обеспечивает конгруэнтное плавление: повторный скрининг образца после его охлаждения от этого температурного максимума дает воспроизводимый ход кривой ДСК. Вместе с тем нагрев выше $88,3^\circ\text{C}$ вызывает необратимые химические превращения в системе, обусловленные протеканием полимеризационных процессов, которые завершаются при $92,5^\circ\text{C}$ переходом системы в термостабильное состояние. Следовательно, низко- и высокомолекулярная фракции полимера в препарате ПА-1 имеют температуры плавления соответственно $T_{П1} = 49,1^\circ\text{C}$ и $T_{П2} = 83,2^\circ\text{C}$. Температура реакционной способности полимеров $T_R = 88,3^\circ\text{C}$.

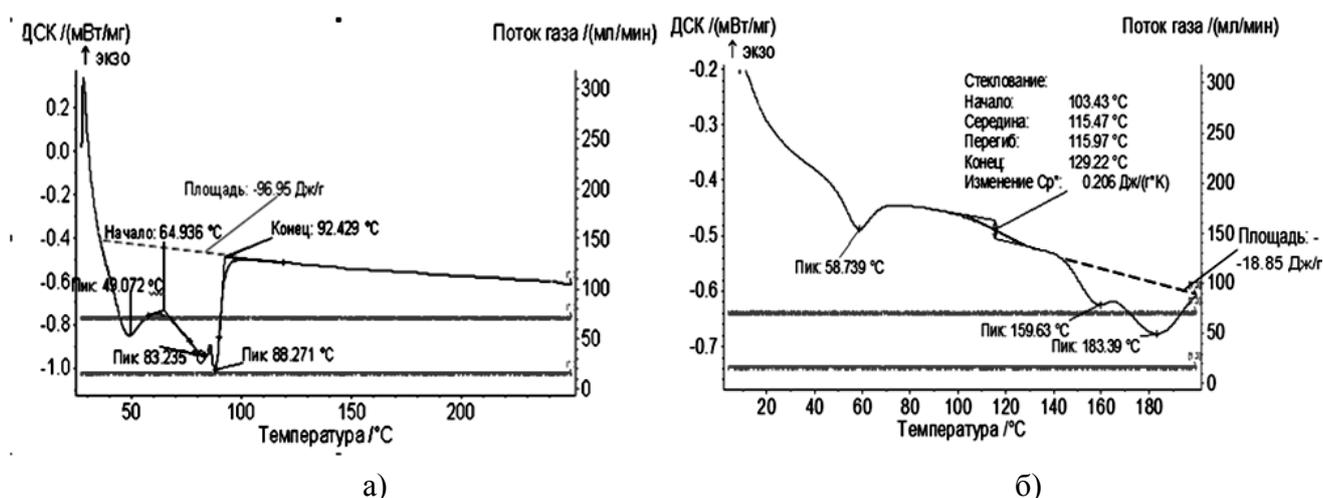


Рис. 2. Термограммы препаратов ПА-1 (а) и ПА-2 (б)

Препарат ПА-2 имеет аморфно-кристаллическое надмолекулярное строение. При этом аморфные области в воздушно сухом состоянии материала способны поглощать атмосферную влагу, удаление которой обуславливает существенное снижение теплоемкости образца и наличие эндопика с максимумом при 58,7°С (рис. 2-б), отсутствующего при обратном скрининге в режиме охлаждения от температуры 100°С. Нагрев выше 100°С вызывает переход из застеклованного состояния ($T_C = 115,47^\circ\text{C}$) с последовательным протеканием стадии конгруэнтного плавления ($T_{П1} = 159,6^\circ\text{C}$) и накладывающихся на него превращений инконгруэнтного плавления более термостойких фракций ($T_{П2} = 183,4^\circ\text{C}$).

Закономерность 2. В числе исследуемых препаратов полимерных дисперсий на акрилатной и полиуретановой основе выявлена группа материалов, не проявляющих склонности к взаимодействию с твердофазными частицами препаратов полиамидного клея или их расплавами.

К индифферентным системам относятся продукты сокристаллизации препаратов Акремос 304, Акремос 306 или Аквапол 10 с обоими видами термоплавого полиамидного клея, а также препаратов Анзал КС и ПА-2. Результаты ДСК-скрининга последней пары препаратов, представленные в качестве примера на рис. 3-а, наглядно иллюстрируют, что на термограмме смесового образца практически в неизменном положении по температурной оси проявляются все аномалии фазовых превращений, характерные для индивидуальных компонентов. Уменьшение амплитуды пиков пропорционально отражает пониженное доленое содержание ингредиентов в продукте совместной кристаллизации. Данная группа полимерных дисперсий может в сочетании с термоплавыми клеями ПА-1 и ПА-2, применяемыми для нанесения на клеевые прокладочные материалы, не обеспечит формирования в структуре текстильного носителя сополимерных образований для достижения армирующего эффекта и регулирования упруго-деформационных свойств полимерно-волокнутого композита.

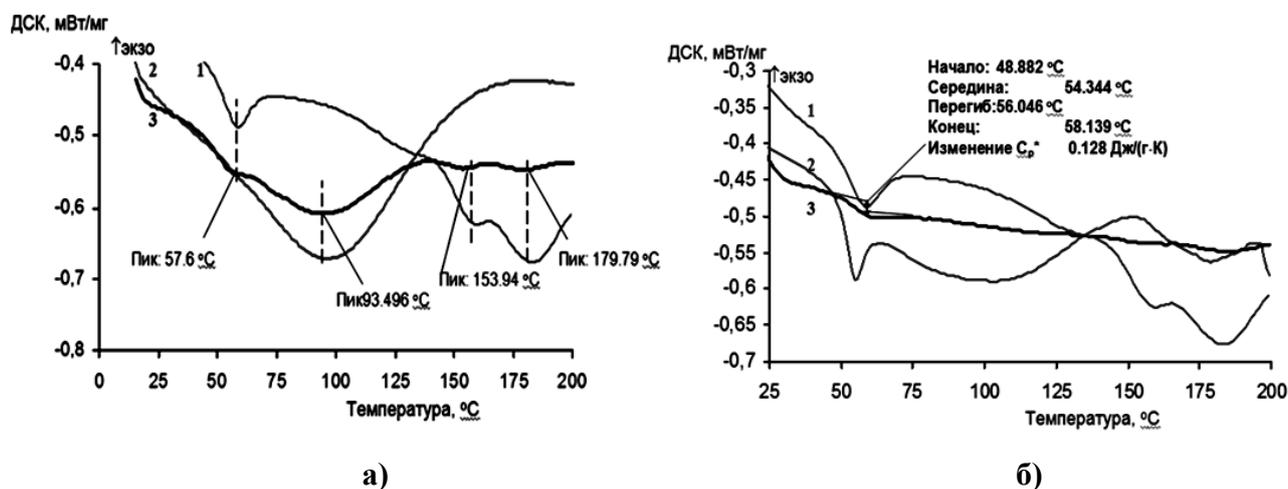


Рис. 3. Сопоставление ДСК-кривых препарата ПА-2 (1) с термограммами для индивидуальных полимерных дисперсий (2) Анзал КС (а) и Акремос 120Д (б) и аддуктов их сокристаллизации (3)

Закономерность 3. Выявлена возможность межмолекулярного взаимодействия полимеров при введении препаратов ПА-1 и ПА-2 в гидрозоль некоторых полимерных дисперсий и осуществлении совместной кристаллизации при комнатной температуре.

Отмеченная закономерность характерна для смесовых продуктов на основе препаратов Акремос 120Д, Акремос 402 с обоими видами клеевого препарата, а также композиции Evo Fin BFF и ПА-1. Для таких систем характерно сглаживание или полное исчезновение пиков отдельных компонентов (рис. 3-б). Наряду с этим основным признаком объединения систем в данную группу является отсутствие термоинициируемых превращений, что необходимо с учетом технологических требований к создаваемому

ассортименту армированных композиционных материалов прокладочного назначения, жесткость которым должна придаваться на заключительной стадии формообразования дублированных деталей одежды в условиях влажно-термической обработки.

Закономерность 4. Выявлены факты необратимых химических превращений индивидуальных компонентов исследуемых систем, а также проявления термореактивной способности аддукта совместной кристаллизации.

Пример проявления данной закономерности представлен на рис. 4. На кривой ДСК в режиме нагрева аддукта (кр. 2) вслед за пиком плавления, требующим значительно меньших затрат энергии по сравнению с эндоэффектом для используемого полиамидного клея (см. рис. 2-а), следует экзотермическая аномалия в диапазоне 111...135°C, которая отсутствует на термограммах индивидуальных компонентов: армирующего полимерного препарата (кр. 1) и клея ПА-1.

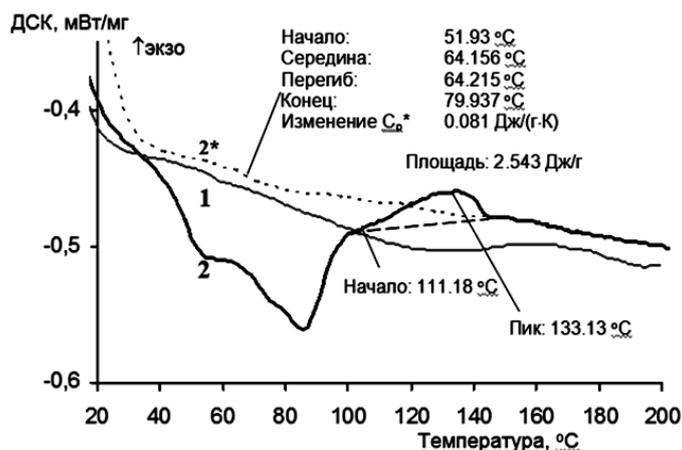


Рис. 4. ДСК-кривые препарата Акратам AS-02 (1), аддукта его сокристаллизации с ПА-1 в режиме первичного нагрева (2) и повторной тепловой обработки (2*)

Показательно, что на термограмме повторного нагрева аддукта (кр. 2*) совпадение с ходом кривой нагрева (кр. 2) наблюдается от точки завершения экзотермической аномалии 143°C. Образец, прошедший стадию нагрева, пребывает в застеклованном состоянии с параметром $T_C = 64^\circ\text{C}$. Таким образом, система переходит в новое состояние сополимера, причем, с учетом решаемых технологических задач, это происходит в температурном диапазоне удобном для реализации взаимодействия компонентов на стадии влажно-термической обработки швейного изделия, когда и требуется отверждение полимерного связующего композитного прокладочного материала.

Закономерность 4) распространяется также на системы, образуемые клеевыми препаратами ПА-1 и ПА-2 с армирующими полимерными дисперсиями Аквапол 11, Аквапол 21, Акратам AS 01-М, и на композиции препаратов Анзал КС или Evo Fin BFF с ПА-2.

Полагая, что технологическим задачам формирования композитного материала отвечают условия плавления полимерной композиции при температуре 80...100°C и проявления реакционной способности при температуре 100...140°C, осуществлен отбор перспективных сочетаний клеевого и армирующего компонентов. В связи с завышенным температурным порогом проявления реакционной способности в число перспективных вариантов не попали композиции Аквапола 11, Аквапола 21 или Акратам AS-02 с клеевым полимером ПА-2. Вместе с тем представляется вполне вероятным получение необходимого результата в случае использования указанных армирующих полимерных дисперсий в сочетании с более легкоплавким клеевым полимером.

Сведения о температурных параметрах аномалий на кривых ДСК аддуктов сокристаллизации, образованных перспективными сочетаниями компонентов, суммированы в таблице.

Таблица.

Температурные параметры фазовых и химических превращений аддуктов сокристаллизации композиций клеящего и армирующего полимерных препаратов

Компоненты образца	Плавление		Сополимеризация	
	$T_{п1}, ^\circ\text{C}$	$T_{п2}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{нач}} \dots$ $T_{\text{ок}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}},$ $^\circ\text{C}$
Аквапол 11 + ПА-1	49,9	85,8	120,5 ...182,3	168,5
Аквапол 21 + ПА-1	51,7	85,9	102,2 ...148,3	132,7
Акратам AS 01-М + ПА-1	-	86,1	121,9 ...>200	
Акратам AS 01-М + ПА-2	-	85,7	121,9 ...>200	
Акратам AS 02 + ПА- 1	54,2	85,7	111,2 ...143	133,1
Анзал КС + ПА-1	49,4	86,7	119,2 ...>200	190
Evo Fin BFF + ПА-2	50,7	-	125,2 ...195,2	164,1

Представленные результаты свидетельствуют, что в наибольшей степени требованиям технологического цикла создания и закрепления объемной формы швейных изделий с применением разрабатываемых композиционных прокладочных материалов отвечает сочетание обоих видов клеящего полимера с акрилатной композицией препарата Акратам AS-01М. Исчезновение раннего пика плавления, характерного для индивидуальных термограмм клевого полимера, подтверждает наличие координационного взаимодействия еще на растворной стадии смешения компонентов и совместной их кристаллизации. При этом формирование расплава, необходимого для проявления адгезионных свойств и соединения текстильных полотен в пакете дублированной детали швейного изделия, обеспечивается при нагреве выше 86°C . Полимеризационные процессы активируются, начиная со 122°C . Причем в диапазоне до 200°C температурный максимум экзоэффекта не выявлен, что, с одной стороны, ориентирует на применение максимальной интенсивности нагрева на заключительной стадии закрепления объемной формы швейного изделия, с другой стороны, позволяет сделать предположение о возможности использования температурного параметра для регулирования глубины химических превращений и жесткости полимерного связующего композитного материала.

Таким образом, представленные в таблице сочетания клеящего и армирующего полимерных препаратов можно рассматривать в качестве альтернативных составляющих для получения блок-сополимерного связующего композиционных материалов. Наличие в них легкоплавкой фракции, по-видимому, является следствием ограниченной совместимости компонентов на стадии сокристаллизации и автономным плавлением легкоплавких (с пониженной степенью полимеризации) фракций клевого полимера. Это, очевидно, не является препятствием для реализации функций комбинированного полимерного связующего, но может повлиять на выбор условий сушки прокладочного материала после нанесения армирующей полимерной композиции.

Исследования проведены в рамках выполнения государственного задания № 11.1898.2014/К Минобрнауки РФ с использованием научно-исследовательского оборудования Центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

ЛИТЕРАТУРА

1. Формирование массовой индустрии композиционных материалов для повышения конкурентоспособности гражданских секторов экономики. Минпромторг РФ. Режим доступа: http://csr-nw.ru/files/csr/file_content_1234.pdf. (дата обращения 03.10.2016).
2. Корнилова Н.Л., Чистобородов Г.И., Федосов С.В. Будущее отрасли – технический текстиль, функциональные материалы с новыми или улучшенными эксплуатационными свойствами // Изв. вузов. Технология текст. пром-сти. 2014. № 4 (352). С. 24-28.
3. Федосов С.В., Акулова М.В., Кокшаров С.А. и др. Теоретические основы теплопереноса в перспективных технологиях производства материалов текстильной и строительной отраслей промышленности // Изв. вузов. Технология текст. пром-сти. 2015, № 6. С. 170-175.
4. Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Федосов С.В. Получение армированных композиционных материалов с нанопористым текстильным носителем и щеточным строением полимерного межфазного слоя // Росс. хим. ж. 2015. Т. LIX. №3. С. 112-123.
5. Кокшаров С.А. О применении метода динамического светового рассеяния для оценки размера наночастиц в бикомпонентном гидрозоле // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. № 1. С. 33-36.
6. Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Федосов С.В. Модификация полиэфирного волокна для создания композитных материалов с регулируемой жесткостью // Изв. вузов. Химия и химическая технология 2016. Т. 59 № 6. С. 105-111.

УДК 677.11.08

ЗАДАЧИ НАНОСТРУКТУРНОЙ МОДИФИКАЦИИ БИОПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМЫ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ФИТОСОРБЕНТОВ

THE PROBLEMS OF NANOSTRUCTURED BIOMODIFICATION FOR BIOPOLYMERIC SYSTEM IN PLANT RAW TO OBTAINING OF EFFECTIVE PHYTOSORBENTS

С.В. Алеева, О.В. Лепилова
S.V. Aleeva, O.V. Lepilova

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (г. Иваново)
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (Ivanovo)
E-mail: sva@isc-ras.ru

Оценено специфическое влияние обработки биомассы травянистых растений адсорбирующимися целлюлолитическими ферментами и их композицией с протеазами на изменение удельной поверхности материалов, степени структурного высвобождения пектиновых веществ и сорбционной емкости по белковому маркеру. Методом корреляционного анализа дифференцирован вклад механизмов физической и химической адсорбции при поглощении альбумина и показаны возможности увеличения хемосорбционной составляющей в 1,4...1,5 раза на фоне возрастания роли структурного фактора в 4,2...5,1 раза.

Ключевые слова: клетчатка; полиурониды; структурный белок; локальная биодеструкция; структурное высвобождение пектина; удельная поверхность; физическая адсорбция; хемосорбция; белковосвязывающая способность.

The specific effect of treatment for herbaceous plants biomass by cellulolytic enzymes and their compositions with the proteases for the change of the materials specific surface area, to the degree of structural pectin liberation and to the sorption capacity to protein marker having been evaluated. By the correlation analysis method the contribution of physical and chemical adsorption at the albumin sorption having been differentiated and the possibility of increasing the chemisorption of 1.4...1.5 times at the increasing role of structural factors 4.2...5.1 times having been shown.

Keywords: herbaceous plants; fiber; polyuronide; structural protein; local biodegradability; structural pectin liberation; specific surface area; physical adsorption; chemisorption; ability to bind protein.