

**ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ФТОРОПЛАСТА НА ПРОЦЕСС
ФОРМОВАНИЯ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ НИТЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
СТАБИЛИЗИРОВАННЫМИ ПОЛИЭТИЛЕНОМ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИМИ
НАНОЧАСТИЦАМИ**

**INFLUENCE OF ULTRADISPERSONIC FLUOROPLAST ON THE PROCESS OF
FORMATION AND PHYSICFL AND MECHANICAL PROPERTIES OF
POLYPROPYLENE YARNS MODIFIED BY STABILIZED POLYETHYLENE OF IRON-
CONTAINING NANOPARTICLES**

Н.К. Масляков¹, С.Ю. Вавилова², Н.П. Пророкова², Ю.М. Базаров¹
N.K.Maslyakov¹, S.Y. Vavilova², N.P. Prorokova², Yu.M. Bazarov¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (г. Иваново)

¹Ivanovo State University of Chemistry and Technology

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

E-mail: sjv@isc-ras.ru

Изучено влияние ультрадисперсного фторопласта на процесс формования из расплава и физико-механические свойства полипропиленовых нитей, модифицированных стабилизированными полиэтиленом высокого давления железосодержащими наночастицами.

Ключевые слова: полипропиленовые нити, полиэтилен, ультрадисперсный фторопласт, железосодержащие наночастицы.

The influence of ultradispersed fluoroplastic on the melt spinning process and the physical and mechanical properties of polypropylene yarns modified by stabilized high-pressure polyethylene of iron-containing nanoparticles was studied.

Key words: polypropylene yarns, polyethylene, ultrafine fluoroplastic, iron-containing nanoparticles.

Применение полипропиленовых волокнистых материалов в качестве технического, медицинского и геотекстиля обусловлено хорошими физико-химическими и физико-механическими свойствами, сравнительной доступностью сырья, возможностью получения с использованием высокопроизводительного оборудования.

Настоящее исследование посвящено дополнительному улучшению основных физико-механических характеристик волокна (прочности, модуля упругости) с помощью введения в волокнообразующий полимер наноразмерных металлсодержащих частиц, в частности железосодержащих наночастиц (ЖСН). В работе были использованы ЖСН, стабилизированные полипропиленом (ПП) или полиэтиленом высокого давления (ПЭВД). Применение их в такой форме базировалось на предположении, что в этом случае на всех стадиях процессов получения волокнистых композиционных материалов и их эксплуатации сохраняется присущая указанным частицам в наноразмерном состоянии высокая активность. В качестве добавки использовался также ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ).

ЖСН для модифицирования полипропиленовых нитей были выбраны на основании ранее проведенных в ИХР РАН исследований [1-3], которые показали, что полипропиленовые нити, модифицированные ЖСН, стабилизированными ПЭВД, приобретают высокую способность подавлять жизнедеятельность патогенных бактерий и микрогрибов, поверхностное электрическое сопротивление модифицированных нитей ниже в $10^5 - 10^6$, прочность нитей также возрастает. Однако положительные свойства наблюдаются только при использовании полимерного концентрата ЖСН с низким ($\leq 5\%$) содержанием

металлических наночастиц и в большой степени зависят от дисперсности порошка вводимой добавки. В связи с выявленным ранее фактом [4], что введенные в термопласты при формовании нитей ультрадисперсные порошки фторполимеров выполняют функцию процессинговых добавок и позволяют получить более прочные нити, нами было изучено влияние совместного использования стабилизированных полипропиленом или полиэтиленом высокого давления ЖСН и УПТФЭ на прочность полипропиленовых нитей.

В работе использовали железосодержащие частицы, которые получали в ИМЕТ РАН по стандартной методике получения материалов типа «класпол» («кластер-полимер») [5,6] при термическом разложении ацетата железа (III) - $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ в растворе – расплаве ПЭВД или ПП в очищенном веретенном масле в атмосфере аргона при температуре 250°C. В работе использовали ПЭВД 10803-020 с индексом расплава 2 г / 10 мин и изотактический полипропилен марки «Бален» 01250 с индексом расплава 25 г / 10 мин. В расплав полиолефина вводили расчетное количество ацетата железа (III) при интенсивном перемешивании. После отмывки масла гексаном в аппарате Сокслета образцы высушивали в вакууме и хранили до начала исследований в эксикаторе. Были получены полимерные концентраты ЖСН на основе ПЭВД с содержанием наночастиц 5%, на основе полипропилена с содержанием ЖСН 1%. Полученные полимерные концентраты ЖСН представляли собой порошки коричневого цвета.

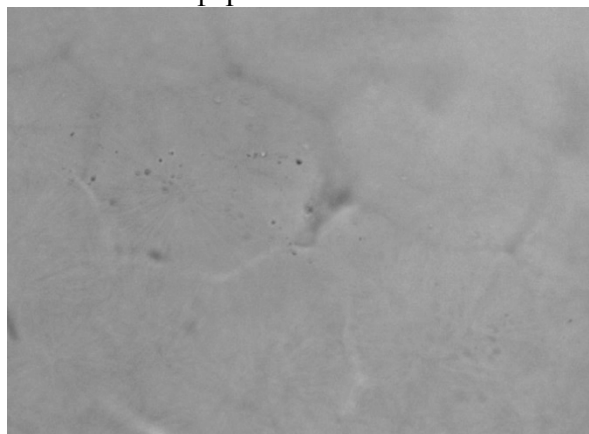
Как показали предварительные исследования, полученный материал представляет собой полимерную матрицу, содержащую изолированные частицы состава Fe_2O_3 . Размеры частиц оксида железа составляют $2,8 \pm 0,6$ нм.

Перед формованием отбирали 200 г гранулята полипропилена, 1-5 г порошка полимерного концентрата ЖСН, 1-5 г УПТФЭ. На гранулы полипропилена наносили 2г вазелинового масла (1% масс.), и порошкообразные добавки, тщательно перемешивали, чтобы частицы порошка были равномерно распределены по гранулам полипропилена.

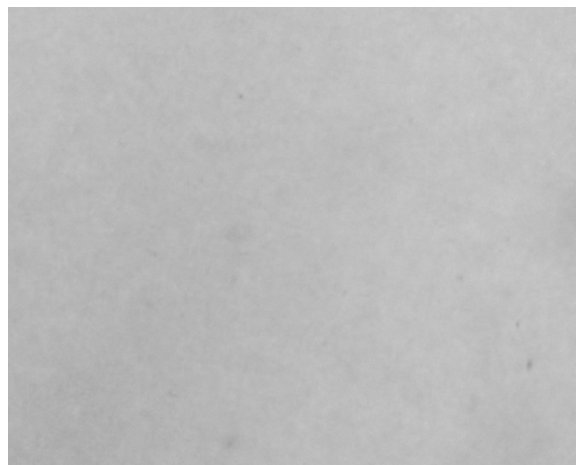
Модифицирование полипропиленовых нитей проводили на установке, имитирующей производственный процесс получения полипропиленовых нитей из расплава [7]. Она состоит из двух лабораторных стандов: для формования (СФПВ-1) и для ориентационного вытягивания (ОСВ-1) синтетических волокон. В процессе эксперимента температура формовочной головки соответствовала 220°C. Работу осуществляли при скорости подачи расплава 15 г/мин. Скорость приемного устройства составляла 100 м/мин. После формования нити подвергали ориентационному вытягиванию и термостабилизации с использованием станда ОСВ-1. Процесс осуществляли при температурах в зонах вытягивания: $T_1 = 130^\circ\text{C}$ (верхний обогреваемый диск), $T_2 = 135^\circ\text{C}$ (нижний обогреваемый диск), $T_3 = 145^\circ\text{C}$ (утюг), при скоростях 20-25 м/мин и кратности ориентационного вытягивания 3,5 – 5,5 раз. Были получены модифицированные стабилизированными ЖСН комплексные текстильные нити диаметром 30-40 мкм, состоящие из 24 элементарных нитей.

Физико-механические характеристики полипропиленовых нитей могут зависеть от размера частиц ПК в нити, равномерности и области их распределения. В случае, когда применяется ПК наночастиц на основе ПЭВД, его низкие плотность и температура плавления играют положительную роль. Благодаря низкой плотности расплава частицы полимерного концентрата разбиваются на микрокапли и хорошо перемешиваются с полипропиленом за счет вращения шнека в экструдоре. При выходе струи расплава из фильеры, охлаждения её на воздухе и под воздействием значительного одноосного растяжения полипропилен начинает кристаллизоваться. Температура плавления ПЭВД (105 °С) значительно ниже температуры плавления ПП (170 °С), поэтому микрокапли полимерного концентрата ЖСН на основе полиэтилена остаются жидкими и под воздействием растягивающего усилия растекаются в межкристаллитном пространстве. Как видно из микрофотографий (рис. 1) немодифицированная нить состоит из хорошо просматриваемых ровных крупных сферолитов (рис 1а). Срез нити модифицированный ЖСН, стабилизированными ПЭВД, абсолютно ровный (рис 1б), крупных кристаллитов на фотографии не видно. Методом рентгеноструктурного анализа [8] было установлено, что в

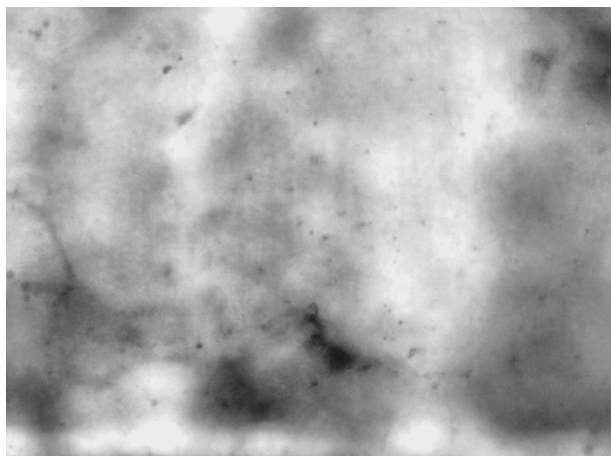
полипропиленовых нитях ПЭВД присутствует в виде отдельной фазы. ПЭВД способствует дополнительной кристаллизации полипропилена, обусловленной взаимным влиянием цепей ПП и ПЭВД в пределах аморфной фазы, обеспечивающей дополнительное формирование более мелких сферолитов.



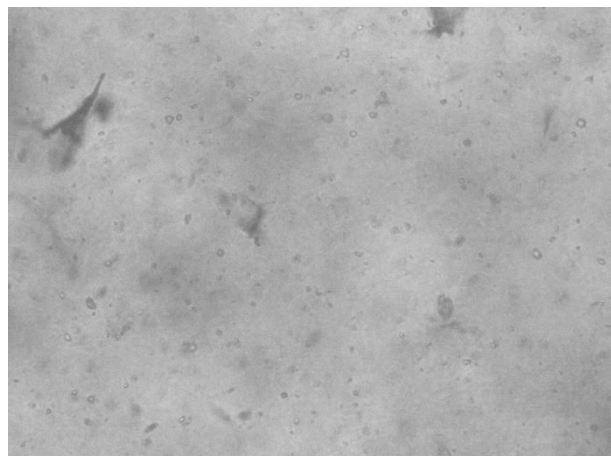
а) ПП



б) Fe 5 % + ПЭВД



в) Fe 1 % + ПП



г) Fe 1 % + ПП + УПТФЭ

Рис. 1 Микрофотографии поперечного среза единичной полипропиленовой неориентированной нити: а) немодифицированная нить; б) нить, содержащая стабилизированные ПЭВД ЖСН; в) нить, содержащая стабилизированные полипропиленом ЖСН; г) нить, содержащая стабилизированные полипропиленом ЖСН и УПТФЭ. Увеличение 400 раз.

На микрофотографии среза нити с ЖСН, стабилизированными ПП, видно, что полимерный концентрат наночастиц представляет довольно крупные включения, расположенные по границам сферолитов (рис. 1в). Частицы УПТФЭ равномерно распределены по всему объему нити, а полимерный концентрат ЖСН также представляет собой крупные включения (рис 1г).

Так как прочность нитей может зависеть как от содержания полимерного концентрата в нитях, так и от концентрации в них ЖСН, нами было проанализировано влияние обоих факторов на физико-механические характеристик ПП нитей. Результаты приведены в табл. 1-3. Установлено, что использование очень малого количества (0,02%) полимерного концентрата на основе ПП (табл.1) и содержание ЖСН 0,0002 % приводит к увеличению прочности нити на 8%. Введение в полипропиленовую нить данного полимерного концентрата в больших количествах, вызывает образование геликов и уменьшение прочности нити. Гелики в данном случае сравнительно крупные (1-2 мкм) непроплавленные

частицы ПК, отличающиеся от полипропилена большей плотностью и кристалличностью. Такие частицы сохраняют высокую упорядоченность и в расплаве.

Таблица 1

Влияние состава ПК ЖСН и его концентрации на физико-механические характеристики комплексной полипропиленовой нити

модификатор	Содержание модификатора в нити, %	Содержание ЖНС в нити, %	Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	Удельное разрывное удлинение, %
			58,8±1,07	40,8±2,13
ПП+Fe(1%)	0,02%	0,0002%	63,9±1,69	35,4±1,17
ПП+Fe(1%)	0,05%	0,0005%	63,3±3,59	41,7±1,83
ПП+Fe(1%)	0,25%	0,0025%	53,5±2,02	45,2±5,27
ПЭВД+Fe(5%)	0,1%	0,005%	52,8±1,21	39,2±3,14
ПЭВД+Fe(5%)	0,25%	0,0125%	56,1±1,93	51,4±2,57
ПЭВД+Fe(5%)	1,25%	0,0625%	55,3±2,16	44±3,81

Таблица 2

Влияние УПТФЭ на физико-механические характеристики комплексной полипропиленовой нити

Содержание УПТФЭ в нити, %	Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	Удельное разрывное удлинение, %
	58,8±1,07	40,8±2,13
0,1	59±2,01	45,3±0,84
0,25	52,4±2,95	43,6±2,06
0,5%	68±2,63	49,4±5,05
1%	56,7±2,93	41,7±2,27
2,5%	58,8±1,27	46,1±2,54
5%	46,6±2,66	43,4±3

Использование полимерного концентрата на основе ПЭВД с 5 % содержанием ЖСН не привело к ожидаемому увеличению прочности нити (табл. 1).

Для определения необходимого количества УПТФЭ нами были получены полипропиленовые нити с различным содержанием этой добавки. Установлено, что наибольшее увеличение прочности наблюдается при концентрации УПТФЭ в нити 0,5 % (табл. 2). Именно такое количество УПТФЭ мы использовали совместно с полимерными концентратами ЖСН. Для модифицирования полипропиленовых нитей.

Таблица 3

Влияние УПТФЭ на физико-механические характеристики комплексной полипропиленовой нити, модифицированной стабилизированными ЖСН

модификатор	Содержание модификатора в нити, %	Содержание УПТФЭ в нити, %	Содержание ЖНС в нити, %	Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	Удельное разрывное удлинение, %
				58,8±1,07	40,8±2,13
ПЭНП+Fe(5%)	0,1%	0,5	0,005%	52,8±3,44	33,6±2,29
ПЭНП+Fe(5%)	0,5%	0,5	0,025%	60±0,75	39,5±1,68
ПЭНП+Fe(5%)	1,25%	0,5	0,0625%	60±1,64	43,2±3,27
ПП+Fe(1%)	0,5%	0,5	0,025%	50,9±3,73	33,3±1,58
ПП+Fe(1%)	1,25%	0,5	0,0125%	62,2±3,55	40,6±3,52
ПП+Fe(1%)	0,1%	0,5	0,001%	48,8±1,4	44±3,08

При использовании двух модификаторов возрастание прочности наблюдалось при введении 1,25% ПК, вне зависимости от природы полимера и содержания ЖСН.

Исследования показали, что полимер, используемый для стабилизации железосодержащих наночастиц при их получении, оказывает большое влияние на структуру и свойства полипропиленовой нити. Кроме природы полимера большое влияние оказывает концентрация наночастиц в полимерном концентрате, так как с её увеличением возрастает плотность ПК и он хуже распределяется в объеме полипропиленовой нити. Установлено, что в качестве модификатора для увеличения прочности полипропиленовых нитей целесообразно использовать ПК на основе ПЭВД с содержанием ЖСН не более 5 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пророкова Н.П. Вавилова С.Ю., Бирюкова М.И., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. Полипропиленовые нити, модифицированные стабилизированными в полиэтилене железосодержащими наночастицами. Химические волокна. 2015. № 5. С. 53 – 58.
2. Пророкова Н.П. Вавилова С.Ю., Кузнецов О.Ю., Бузник В.М. Антимикробные свойства полипропиленовых нитей, модифицированных стабилизированными полиэтиленом металлосодержащими наночастицами. **Российские нанотехнологии, 2015, т. 10, № 9-10, с. 50-57.**

3. Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография / под ред. В.Ф. Разумова и М.В. Ключева. – Иваново: Ивановский гос. ун-т, 2015. – 676 с.

4. Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Бузник В.М., Завадский А.Е. Модифицирование полипропиленовых волокнистых материалов ультрадисперсным политетрафторэтиленом. ВМС, Серия А. 2013. Т. 55, №11. - С. 1333-1342.

5. Кособудский И.Д., Губин С.П. Новый тип металлополимеров – металлические кластеры в полимерных кластерах // Высокомолекулярные соединения. 1985. Т. 27. № 3. С. 689 – 695.

6. Юрков Г.Ю. Наночастицы оксида железа (III) в матрице полиэтилена / Г.Ю.Юрков, С.П. Губин, Д.А. Панкратов, Ю.А. Кокшаров, А.В. Козинкин, Ю.И. Спичкин, Т.И. Недосейкина, И.В. Пирог, В.Г. Власенко // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 2. С. 180 - 195.

7. Вавилова С.Ю., Пророкова Н.Н., Пикалов А.П. Влияние условий формования и ориентационного вытягивания полипропиленовой нити на ее физико-механические свойства // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. 2011. Т. 12. № 2. С. 17–20.

8. Завадский А.Е., Вавилова С.Ю., Пророкова Н.П. Особенности кристаллизации волокон при формовании нитей из смеси полипропилена с малым количеством полиэтилена. Химические волокна, 2016, № 2, с. 12-16.

УДК 677.494.674: 546.824-31

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТКАНИ С ПОКРЫТИЕМ, ОБЛАДАЮЩИМ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

METHODOLOGY OF EVALUATION OF PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF FABRICS WITH COATING WITH PHOTO-CATALYTIC PROPERTIES

К.А. Ерзунов¹, Т.Ю. Кумеева², Н.П. Пророкова²
K.A. Erzunov¹, T.Yu. Kumeeva², N.P. Prorokova²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (г. Иваново)

¹Ivanovo State University of Chemistry and Technology (Ivanovo)

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

E-mail: erzunovk@mail.ru, tyk@isc-ras.ru, npp@isc-ras.ru

Представлен способ формирования на полиэфирной ткани покрытия на основе наноразмерных частиц диоксида титана в форме анатаза, синтезированного золь-гель методом. Обоснован выбор способа предварительной активации ткани. Описана методика оценки фотохимических свойств модифицированной ткани и устойчивости покрытия к эксплуатационным воздействиям.

Ключевые слова: наноразмерный диоксид титана; полиэфирная ткань; фотохимические свойства; предварительная активация.

The method of coating formation on polyester fabric based on nanosized titanium dioxide particles in the form of anatase, synthesized by the sol-gel method, was submitted. Selecting a method of the preliminary activation of fabrics was substantiated. A methodology for estimating the photochemical properties of the modified fabrics and the resistance of the coating to operational influences was described.

Keywords: nano-sized titanium dioxide; polyester fabric; photochemical properties; preliminary activation of fabrics.

В настоящее время весьма популярными являются материалы со способностью к самоочищению. В частности, сформировалась потребность в самоочищающихся текстильных материалах, в первую очередь, полиэфирных. Придания полиэфирным тканям способности к самоочищению можно достичь за счет формирования на их поверхности