

научно-технической конференции аспирантов и студентов с международным участием. Ч. 2. Иваново: Иванов. гос. политехн. ун-т, 2015. С. 296-297.

7. Коновалова, В.С. Аспекты биологической коррозии бетонов в растворах органических кислот / В.С. Коновалова // Актуальные проблемы городского и регионального развития: Материалы 5-й Всероссийской студенческой научно-практической конференции. Череповец: ЧГУ, 2015. С. 73-74.

УДК 677:620.3

МОДИФИКАЦИИ ПОЛИЭТЕЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

MODIFICATIONS OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

Шаньюонг Джан, Т.А. Меркулова
Shangyong Zhang, Tatyana Merkulova

Уханьский текстильный университет
Wuhan Textile University (Wuhan, Hubei, China)
E-mail: shangyong.zhang@wtu.edu.cn, merkta@mail.ru

В статье рассматриваются вопросы возможности некоторых модификаций полиэтилентерефталата, обладающего высокой кристалличностью, гидрофобностью и химической устойчивостью, для совершенствования ассортимента вырабатываемых текстильных изделий. Здесь приводятся образцы текстильных изделий, вырабатываемых некоторыми текстильными предприятиями Китая. Авторы обращают внимание на возможность выпускать биологически разлагаемые волокна.

Ключевые слова: полиэстер; прививочная сополимеризация, пероксид бензоила; декоративные ткани; бактерии.

The article discusses the possibility of modification of polyethylene terephthalate with high crystallinity, hydrophobic and chemical resistance, to improve the range of produced textiles. Samples of textile products, which are produced by some textile mills in China, are depicted here. The authors attract attention to the possibility of biodegradable fibers manufacturing.

Keywords: polyester; graft copolymerization; benzoyl peroxide; tapestry; bacteria.

В 2017 году, как отмечается в приложении к постановлению Правительства Ивановской области от 10.11.2016 № 374-п, прогнозируется рост объема инвестиций на 15,5% к предыдущему году в основном за счет реализации нового крупного инвестиционного проекта «Строительство комплекса по производству полиэтилентерефталата (ПЭТФ) текстильного назначения в Ивановской области» АО «Ивановский полиэфирный комплекс» [1].

Многие ивановские специалисты текстильщики расходятся в одобрении этого проекта, ссылаясь на экологию, на необходимость развивать льноводство, на отработанные технологические процессы по переработке хлопка и целый ряд других причин. Всё верно, и лён можно выращивать и перерабатывать (да только тяжело это), и неплохо бы вспомнить, как перерабатывали шерсть на камвольном комбинате (а овец и у нас, и у соседей выращивать умеют). Вот только хлопок у нас не растёт. А как ещё занять людей в нашей «Гиперборейской» области, когда у нас и в мае и в сентябре может пойти снег? Почему мы совсем забыли, что в России есть углеводороды, которые мы продаём как сырьё всем странам, а у себя в магазинах можем видеть прекрасные ткани из полиэстера, но только корейского и китайского производства? Почему мы забыли, что в России было много заводов по производству химических волокон: Барнаул, Балаково, Тверь, Красноярск и многие другие. Многие фабрики в Иванове специализировались по производству самого

разнообразного ассортимента вискозных тканей. Конечно, если себестоимость электроэнергии 6-12 копеек за квт, а платить за неё нужно 6 рублей за квт, то любое производство лучше развивать в Индии, Вьетнаме, Бангладеш и других странах.

Иваново широко известно своими специалистами в области химии. У нас есть Химико-технологический Университет, у нас есть Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, у нас есть химзаводы. В Шуе был известен завод по производству медно-аммиачных волокон. Ивановцы знают, что пластики на основе полиэтилентерефталата называются ПЭТФ (в российской традиции) либо PET (в англоязычных странах). В настоящее время в русском языке мы употребляем оба сокращения, однако когда речь идет о полимере, чаще используется название ПЭТФ, а когда об изделиях из него — ПЭТ.

Многие текстильщики знают технологии переработки волокна лавсан, получаемого из полиэтилентерефталата, которое назвали лавсаном в честь места разработки — Лаборатории Высокомолекулярных Соединений Академии Наук. Аналогичные волоконные материалы, изготавливаемые в других странах, получили другие названия: *терилен* (Великобритания), *дакрон* (США), *тергал* (Франция), *теторон* (Япония), *полиэстер*, *мелинекс*, *милар* (*майлар*), Тесарет («Текапэт») и Тесадур («Текадур»), *тревира* (Германия) и т. д.

Полиэстер, пожалуй, самая распространенная синтетическая ткань. На постельном и нижнем белье, одежде, нередко можно увидеть такое сочетание букв «polyester» [2-4].

Создание полиэстера – сложный процесс. Он представляет собой химическую реакцию, в которой участвует множество компонентов. Но для производства используются продукты нефтепереработки. Они обладают рядом особых свойств, благодаря которым применяются в легкой промышленности, как в чистом, так и в комбинированном виде. Сырьем служит диметиловый эфир терефталевой кислоты и этиленгликоль. Однако методы создания в каждой стране отличаются, хотя сам принцип и остается единым. Вот почему на фабриках до сих пор различают лавсан и полиэстер.

На ощупь изделия из полиэстера похожи на разные ткани. Это может быть хлопок, шерсть и даже шелк. Это зависит от способа выработки и наличия дополнительных волокон в составе ткани. В настоящий момент полиэстер буквально захватил все сферы текстильной промышленности.

В зависимости от используемой технологии можно получить как штапельные волокна, так и филаментные мононити, объёмные и текстурированные виды нитей.

Полиэстер обладает целым рядом положительных качеств, таких как прочность и долговечность; простота ухода; устойчивость к действию кислот и растворителей, устойчивость к выгоранию. Изделия из полиэстера быстро сохнут, не деформируются при носке. Обладая гидрофобностью, материал практически не впитывает влагу, устойчив к загрязнениям и не подвержен воздействию вредных насекомых. Конечно, есть и недостатки. Материал плохо пропускает воздух и, иногда, имеет повышенную жесткость.

Жаль, что пока мы заикнулись на лавсане, другие страны не опустили руки и стараются модифицировать эти волокна, применяя их для выработки самого широкого ассортимента изделий.

ПЭТ коммерчески является одним из наиболее важных и успешных технических полимеров [5]. Он широко используется в виде волокон, пленок и резинотехнических изделий. Они обладают высокой кристалличностью, гидрофобностью и не содержат химически активных групп, что делает их устойчивыми к химической модификации. Однако химическая модификация путем прививочной сополимеризации является важным методом для улучшения окрашиваемости, антистатических свойств, гигроскопичности или для придания волокнам антибактериальных свойств. Известны патенты или исследования о прививке различных виниловых мономеров стирола, метанола метакрилата, метакриловой кислоты, акрилонитрила и акриламида. Сополимеризацию акриловой кислоты и ПЭТ волокон предлагают проводить с помощью инициатора свободно-радикальной

полимеризации. Многие исследователи для инициирования реакции используют радиоактивные излучения.

Модификацию поверхности волокон проводят и путём прививки усилительных полимеров. Известно, что применение волокон для конкретного использования зависит от их линейных размеров, прочности, поверхностного напряжения, модуля упругости, удлинения, химической стойкости, структуры и формы, трения, адгезии, антимикробной активности и других специфических свойств. Поэтому, чтобы получить желаемые эффекты, много внимания уделяется оптимизации морфологии полимера и его химической структуре. Если свойства поверхности не являются подходящими, то проводят поверхностную обработку.

Метакриловая кислота успешно прививается к полиэтилентерефталатным волокнам с использованием пероксида бензоила при возрастании температуры только до 85 градусов. Известны реакции химического и термического инициирования воздействия на полиэфирные волокна виниловых мономеров. Многие специалисты сосредоточены на достижении изменений в физических и механических свойствах привитых ПЭТ волокон. В случае предварительного облучения полиэстера лазерными лучами с последующей прививкой акриловой кислоты готовые ткани из полиэстера показывают хорошую паропроницаемость,. При этом изменяется диаметр волокон и структура поверхности ткани.

При осуществлении процесса сополимеризации акриловой кислоты и полиэфирных волокон с использованием перекиси бензоила применяют различные добавки, обращая внимание на количество формируемого гомополимера с учётом энергии активации. Скорость прививки акрилонитрила, акриловой кислоты и винилацетата на полиэфирное волокно зависит от энергии активации. Кроме инициатора на процессы модификации влияют концентрация мономера, время реакции, температура, также как и добавление для полимеризации солей металлов.

Антибактериальные полиэтилентерефталатные волокна получают путём прививки акриловой кислоты с последующей обработкой антибиотиками цефалоспоринового типа. Для модификации ПЭТ антибактериальными реагентами используют внедрение надлежащего количества функциональных групп, которые, в свою очередь, будут иметь возможность объединиться с соответствующими антибактериальными субстанциями. При этом, иногда, проводят предварительное сульфирование путём обработки волокон соответствующим антибиотиком. Чтобы исключить снижение прочности волокон, используют процессы введения в волокна карбоксильных групп метакриловой кислоты, вместо сульфоновых групп. Они могут быть присоединены к щелочным антибактериальным веществам по линии химических связей. В этом случае в гетерогенной системе прививка достигается в присутствии активатора перекиси бензоила. Впоследствии, такие антибиотики, как кристаллический пенициллин, неомицин и гентамицина будут легче сочетаться с модифицированными ПЭТ волокнами.

Для улучшения огнеупорности ткани мономер глицидилметакрилата (GMA) используют для фото индуцированной прививки ПЭТ ткани с последующей обработкой 1-гидроксидом этиленден-1,1 дифосфоновой (HEDP) и сульфаминовой кислотой (H_2NSO_3H)

В Китае компания Tongxiang Tenghui Textiles Co., Ltd. Более 15 лет специализируется на производстве и развитии всех видов декоративных тканей (рис.1) и текстиля для домашних нужд [6]. Особое предпочтение отдаётся выработке жаккардовых тканей, искусственной кожи, замши и, конечно, смесовых и хлопчатобумажных тканей. Процесс ткачества осуществляется на рапирных и жаккардовых станках с ежегодным объёмом производства более 10 млн метров тканей.

Например, жаккардовая ткань (FTH32108) из 100% полиэфира для обивки мебели (рис.2), вырабатывается



Рис. 1. Жаккардовая ткань для обивки мебели

шириной 145 см и 280 см. При этом используется технология производства пряжи из штапельных волокон, с окраской пряжи. Здесь же из 100% полиэстера выпускают ткань - FTD31077, похожую на льняную ткань. При этом применяют текстурированную пряжу и полотняное переплетение, а ткань обладает хорошими прочностными характеристиками, водонепроницаема и огнестойка.



Рис. 2. Ткацкие станки Tongxiang Tenghui Textiles Co., Ltd

Интересен ряд замшевых и вельветовых тканей, вырабатываемых этой компанией из филаментных нитей 100% полиэстера с модификацией под вискозу. Например, ткань FPK36007, используемая для обуви, сумок, военной амуниции и домашнего использования, обладает высокой термостойкостью, сопротивлением статическому электричеству, огнеупорна и устойчива к пиллингу.

Другая интересная китайская компания по производству тканей из полиэстера - Wujiang Danlu Textile Co., Ltd. [7] Она также специализируется на производстве тканей для сумок, наружной рекламы. В качестве пряжи применяют самый широкий диапазон нитей от 15 до 300 D (рис. 3).



Рис. 3. Имитация под лён



Рис. 4. Ткань из смеси полиэстера и спандекса

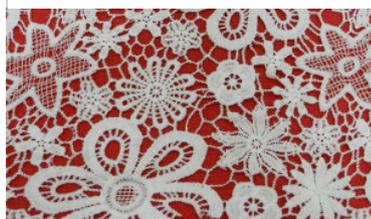


Рис. 5. Кружевные ткани из 100% полиэстера.

Впечатляют применяемые ею виды отделки: прямое крашение, печать, тиснение, прессовка, нанесение покрытий из серебра и золота, поливинилхлорида, полиуретана и т.д.

Zhejiang Hongli Group Hangzhou Import and Export Co., Ltd. была создана в 2000 году и специализируется на выпуске тканей для одежды, декоративных тканей, нетканых полотен для фильтровальных материалов [8]. Она имеет в своём распоряжении оборудование для прядения хлопка, шерсти, химических волокон с выпуском пряжи до 3000 тонн в год. Здесь вырабатывают ткани для женской одежды из смеси полиэстера и спандекса (рис.4). применяя кручёную пряжу от 15 до 200 D, причём процент спандекса колеблется в зависимости от назначения ткани от 1 до 10 %. Эта же фирма производит кружевные ткани из 95 % полиэстера и 5 % спандекса на двухфонтурных кругловязальных машинах интерлок. Фирмы Guangzhou Diligent Textile Co., Fujian Sincare Lace Industrial Co., Ltd. из 100% полиэфира [9] вырабатывают красивые кружевные ткани (рис. 5).

В Уханьском текстильном университете готовят специалистов по разработке компьютерных программ для изменения рисунков и создания дизайна новых кружевных полотен.

Говоря об ассортименте тканей из полиэстера, нельзя не упомянуть искусственный мех. Фирма Jiashan Yongbang Artificial Fur Co., Ltd. специализируется на производстве

искусственных меховых и плюшевых тканей с коротким и длинным ворсом. Zhejiang Jiashan Yueda Artificial Fur Co., Ltd производит искусственный мех как из 100% полиэстера, так и в смеси с акриловыми волокнами.



Рис. 6. Искусственный мех из 100% полиэстера с коротким и длинным ворсом и плюшевых тканей с коротким и длинным ворсом

Вышеперечисленными тканями не ограничивается обширный ассортимент изделий, который можно производить с помощью модифицированного полиэтилентерефталата. Конечно, при этом возрастают повышенные требования к состоянию экологической среды, и возникает необходимость строить надёжные очистные сооружения.

Актуальность проблемы утилизации отходов полимеров обусловлена высокими темпами роста производства и потребления изделий. У нас в Иванове, проводятся исследования в этой области. Известны исследования термического разложения полиэтилентерефталата, в которых отмечается, что основным продуктом данного процесса является бензойная кислота, а также газ, содержащий углеводороды низших рядов, оксид и диоксид углерода. В результате чего выявлено, что наиболее эффективными каталитическими свойствами обладает природный алюмосиликат, модифицированный ионами Ni²⁺.

Интересны работы химиков из Японии, которые открыли новый вид бактерий (*Ideonella sakaiensis* 201-F6), которые способны разлагать пластик (по крайней мере, полиэтилентерефталат — наиболее распространенный его вид). Исследование опубликовано в журнале *Science*. *Ideonella sakaiensis* - вид граммотрицательных бактерий из группы протеобактерий. Эти организмы стали известны благодаря своей способности быстро разлагать ПЭТ волокна. При этом бактерии *Ideonella sakaiensis* 201-F6 используют полиэтилентерефталат в своем углеродном и энергетическом обменах, выделяя два фермента, разлагающие его до экологически безопасной терефталевой кислоты и этиленгликоля.

Таким образом, производство и наука не стоят на месте. А Россия, обладая богатыми запасами углеводородов и опытными специалистами в области химии, тоже может производить обширный ассортимент тканей из полиэстера, как это сейчас делают в Корее и Китае.

ЛИТЕРАТУРА

1. Приложение к постановлению Правительства Ивановской области от 10.11.2016 № 374-п «ПРОГНОЗ социально-экономического развития Ивановской области на 2017 год и плановый период 2018 и 2019 годов». Иваново, 2016. с. 54
2. Шаньюнг Джан, Татьяна Меркулова. Функциональный текстиль в Китае. Сборник материалов XVIII международного научно-практического форума «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы» (Smartex-2015). Иваново. С 154.

3. Т.А. Меркулова, Шанюонг Джан. Современные направления развития нанотехнологий в КНР. Сборник материалов XIX международного научно-практического форума «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы» (Smartex-2016). Иваново. С 193.
4. Шанюонг Джан, Меркулова Т. А. Медицинский текстиль. Сборник материалов VIII международной научно-практической конференции: «Актуальные проблемы науки XXI века» 1 часть, г. Москва: сборник со статьями (уровень стандарта, академический уровень). – М.: Международная исследовательская организация "Cognitio", 2016. – 160с
5. M. Abdolahifard, S. Hajir Bahrami, and R. M. A. Malek. Surface Modification of PET Fabric by Graft Copolymerization with Acrylic Acid and Its Antibacterial Properties. ISRN Organic Chemistry. Volume 2011 (2011), Article ID 265415, 8 pages
6. [http://www.Tongxiang Tenghui Textiles Co., Ltd](http://www.TongxiangTenghuiTextilesCo.,Ltd)
7. [http://www.Wujiang Danlu Textile Co., Ltd](http://www.WujiangDanluTextileCo.,Ltd)
8. [http://www.Zhejiang Hongli Group](http://www.ZhejiangHongliGroup)
9. [http://www. Guangzhou Diligent Textile Co](http://www.GuangzhouDiligentTextileCo)
10. [http://www. Jiashan Yongbang Artificial Fur Co., Ltd.](http://www.JiashanYongbangArtificialFurCo.,Ltd)
11. Папынов Е.К., Павлюшкевич К. Е., Шапкин Н.П. Способ каталитического пиролиза отходов полиэтилентерефталата с получением бензойной кислоты. Патент на изобретение №: 2433115. Банк патентов РФ. МПК: C07c. Зарегистрирован

УДК 677.074.166.7

НОВЫЕ ВИДЫ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

NEW TYPES OF DOMESTIC TEXTILE FILLERS FOR VARIOUS COMPOSITE MATERIALS

Е.П. Лаврентьева, М.П. Михайлова
E.P. Lavrentyeva, M.P. Mikhailova

ОАО «Инновационный научно-производственный центр текстильной и легкой промышленности», (Москва)
Innovative Scientific Research and Production Center for Textile and Light Industry, OJSC,
(Moscow)

E-mail: elavrentyeva@inpctlp.ru, mmikhailova@inpctlp.ru

Рассмотрены некоторые вопросы по замене тканых армирующих материалов для композитов на аксиальные полотна, как наиболее перспективные текстильные материалы.

Ключевые слова: текстильный материал, армирующий материал, композиционный материал, аксиальные полотна.

The article discusses some issues regarding the replacement of woven reinforcing materials for composites by axial fabrics considered as the most promising textiles.

Key words: textile material, reinforcing material, composite material, axial fabrics.

Применение композитных материалов в различных областях науки и отраслях промышленности начало развиваться особенно интенсивно в XX веке и в настоящее время является довольно значимым и значительным. Мировой рынок композиционных материалов устойчиво развивается.

Основными составляющими этих материалов являются наполнитель и пропитывающий состав.