

ПРОЕКТИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ГРАДИЕНТНО-АРМИРОВАННЫХ ТЕРМОКЛЕЕВЫХ ПРОКЛАДОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

DESIGN OF PROPERTIES OF GRADIENT REINFORCED THERMOGLUE INTERLINING MATERIALS

Н.Л. Корнилова¹, С.А. Кокшаров²
N.L. Kornilova¹, S.A. Koksharov²

¹Ивановский государственный политехнический университет, (г. Иваново)

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

¹Ivanovo State Polytechnic University, (Ivanovo)

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

E-mail: ksa@isc-ras.ru

Предложен метод модификации прокладочных материалов для решения технологических задач швейного производства по созданию и сохранению объемно-силуэтной формы швейных изделий. Метод базируется на подборе армирующей полимерной дисперсии, способной к образованию с термопластичным адгезивом высокоразветвленного графт-сополимера с проникновением боковых ответвлений в поровую систему волокнистых материалов. Выявлены критерии подбора армирующих полимерных дисперсий. Получена система регрессионных зависимостей для проектирования жесткости, упругости, прочности соединения слоев пакета, формообразующей способности полуфабрикатов и формоустойчивости готовых изделий, исходя из свойств базовых материалов и варьируемой топологии нанесения армирующей композиции.

Ключевые слова: композиционные прокладочные материалы для швейных изделий, межфазный слой, клеевой и армирующий полимеры, упруго-деформационные свойства дублированных пакетов.

A method of producing the reinforced interlining materials is developed. These materials enable to solve technological problems of sewing production for creation and preservation of a volume-silhouette form of garments. The method is based on selecting reinforcing polymer dispersion capable of forming with a thermoplastic adhesive a highly branched graft-copolymer with penetration of lateral branches into a porous system of fibrous materials. Criteria for selection of reinforcing polymer dispersions are identified. The system of regression dependences for design of rigidity, elasticity, strength of connection of layers, formability of semi-finished products and form stability of ready products, proceeding from properties of basic materials and the varied topology of drawing the reinforcing composition is received.

Keywords: the interlining composite materials for garments, the interphase layer, adhesive and reinforcing polymers, the elastic-deformation properties of the bonded materials.

В общепринятом понимании термин «армированный полимерный композиционный материал» означает систему, в которой полимерная матрица обеспечивает совместную работу армирующих элементов, определяющих механические свойства материала. Армирующие функции выполняет волокнистый наполнитель, который может применяться в различных формах: от индивидуальных неориентированных волокон (фибра) до сложных мультиаксиальных полотен и слоисто-каркасных систем. В этой привязке применяемые в швейном производстве термоклеевые прокладочные материалы (ТПМ) можно рассматривать как препреги, которые после дублирования с основным полотном обеспечивают получение армированных композитов, с одной существенной разницей – доминирующим содержанием волокнистого компонента над количеством полимерного связующего. Тем не менее, даже в малых количествах клеевая прослойка в пакете дублированных деталей существенно меняет упруго-деформационные свойства тканей, определяющие их способность к формообразованию и сохранению объемной формы под действием различных статических и динамических нагрузок при эксплуатации изделия.

При изучении механических свойств пакетов костюмных тканей, дублированных ТПМ на трикотажной основе с полиэфирной уточной нитью, установлено [1], что на жесткость пакета ($EI_{\text{п}}$, мН·см²) влияют жесткость основного материала ($EI_{\text{ом}}$) и характеристики ТПМ:

поверхностная плотность (M_S , г/м²), волокнистый состав ($G_в$ и $G_{пэ}$, % - содержание вискозного и полиэфирного волокна) и плотность распределения клеевых точек ($N_{КТ}$, ед./см²):

$$\begin{cases} \text{- в направлении нитей основы: } EI_{\Pi} = EI_{ом} (0,027M_S + 0,017G_в + 0,0025N_{КТ}) \\ \text{- в направлении нитей утка: } EI_{\Pi} = EI_{ом} (0,049M_S + 0,0086G_{пэ} + 0,0079N_{КТ}). \end{cases} \quad (1)$$

При синхронном увеличении показателей M_S от 58 до 80 г/м² и $N_{КТ}$ от 70 до 200 ед./см² и неизменном соотношении $G_в / G_{пэ}$ 70:30 % величина EI_{Π} возрастает в 1,31 раза по основе и в 1,58 раза по утку. Представленные на рис. 1 результаты сопоставления на основании зависимостей (1) вклада структурных характеристик ТПМ в изменение жесткости пакета демонстрируют, что в относительном выражении максимальный прирост достигается за счет увеличения количества клеевых точек. В абсолютном выражении величины прироста значения EI_{Π} за счет изменения параметров $N_{КТ}$ и M_S сопоставимы. Следовательно, варьирование содержания полимерного связующего является более эффективным вариантом регулирования жесткости пакета в сравнении с изменением массовой доли волокнистого компонента ТПМ.

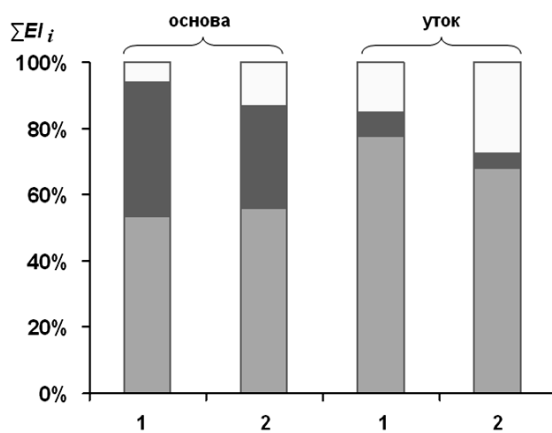


Рис. 1. Относительная величина вклада в достигаемый уровень жесткости дублированного пакета варьируемых характеристик ТПМ:
 1- $M_S = 58$ г/м²; $N_{КТ} = 70$ ед./см²; $G_{пэ} = 30\%$
 2- $M_S = 80$ г/м²; $N_{КТ} = 200$ ед./см²; $G_{пэ} = 30\%$

Разработки градиентно-армированных термоклеевых прокладочных материалов базируются на сведениях о повышенной жесткости высокоразветвленных макромолекул графт-сополимеров. К их числу относятся продемонстрированные на рис. 2 молекулярные щетки и гребнеобразные полимеры, структура которых отличается многочисленным присоединением к основной цепи узкодисперсных боковых радикалов.

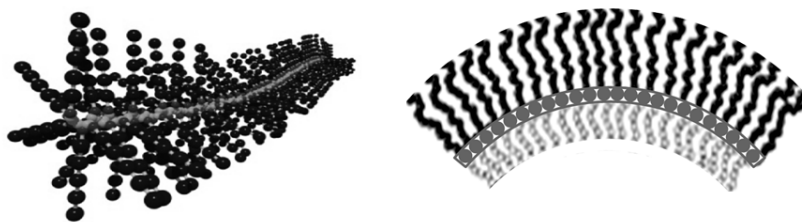


Рис. 2. Строение полимерных щеток и гребнеобразных полимеров

Интенсивное взаимодействие между ответвлениями обуславливает повышение показателя равновесной жесткости, уровень которого для привитых сополимеров полиимида и полиметилметакрилата в десятки раз превышает уровень показателя для исходных ароматических полиимидов [2]. Гибкость хребта поли- α -олефинов, полиалкилакрилатов и полиалкилметакрилатов снижается в 3...4 раза с ростом числа мономерных звеньев в боковых радикалах от 1 до 10 [3, 4].

Реализуемые нами подходы к получению армированных ТПМ [5, 6] предусматривают формирование развитой трехмерной структуры межфазного слоя в композитном материале за счет создания условий для проникновения боковых ответвлений полимерного связующего в поровую структуру волокнистого компонента. В экспериментах с модифицированием целлюлозосодержащих текстильных носителей [7] обоснованы размерные характеристики дисперсии армирующего полимера (АП), прививаемого к молекулярным цепям клеевого

полимера, обеспечивающие проникновение частиц АП в субмикроскопические и мезопоровые пространства волокнистого материала, поперечный размер которых при набухании в условиях ВТО возрастает до 3 нм и 30 нм соответственно. Частицы АП более крупных размеров не способны проникать в поровую структуру волокон и дислоцируются в межволоконных пространствах и на поверхности нитей. Измерение размера наночастиц в гидрозолях с полифракционным составом дисперсной фазы методом динамического светового рассеяния целесообразно осуществлять с учетом рекомендаций [8].

Как показано на рис. 3, нанесение армирующей дисперсии даже в исходной форме является достаточно эффективным. При содержании АП на волокне 0,3 масс.% показатель EI возрастает в 2 раза. Ультразвуковая обработка для дезагрегации дисперсии снижает размер частиц АП до 40 нм, однако область дислокации дисперсии не изменяется – и в этом случае образование 3D-сополимерных структур происходит в межнитяных и межволоконных пространствах текстильного носителя. Причем уменьшение размера прививаемых радикалов обуславливает снижение приращения величины EI в 1,2 раза.

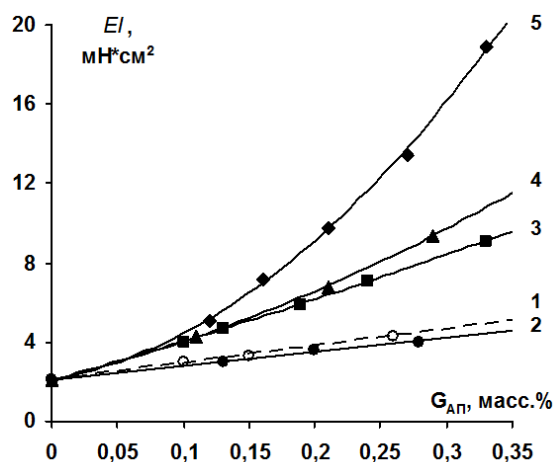


Рис. 3. Зависимость показателя жесткости (EI) целлюлозосодержащего прокладочного материала от количества наносимой дисперсии армирующего полимера ($G_{АП}$) с величиной гидродинамического размера частиц:

- 1- 450 нм;
- 2- 40 нм;
- 3- 15 нм;
- 4- 9 нм;
- 5- 2,5 нм

В случае механоактивированного дробления АП до размера мезопоровых пространств набухшего целлюлозного волокна наблюдается увеличение прироста показателя EI в 2...2,5 раза (кр. 3 и 4) по сравнению с нанесением неактивированной дисперсии (кр.1). Применение роторно-пульсационных методов ультрадиспергирования АП (кр. 5) обеспечивает полное использование внутреннего объема волокна, включая субмикроскопические поровые пространства, что отражается в повышении показателя EI до 10 раз.

Данные рис. 3 позволяют описать концентрационные зависимости приращения показателя жесткости следующими выражениями (в скобках – размер частиц в дисперсии АП):

$$\begin{cases} \Delta EI_{(450\text{ нм})} = 8,375 \cdot G_{АП}; \\ \Delta EI_{(15\text{ нм})} = 18,88 \cdot G_{АП} + 7,36 \cdot G_{АП}^2; \\ \Delta EI_{(2,5\text{ нм})} = 11,39 \cdot G_{АП} + 117,83 \cdot G_{АП}^2 \end{cases} \quad (2)$$

Линейный член в уравнениях системы (2) отражает эффективность модификации связующего в межволоконной зоне. Квадратичный член характеризует прогрессирующее нарастание жесткости за счет подключения поровой системы прокладочного материала. Представленные зависимости демонстрируют, что проведение механоактивации АП позволяет в 1,4...2,3 раза усилить упрочнение клеевой прослойки между текстильными полотнами. Причем режим ультрадиспергирования АП обеспечивает 16-кратное повышение эффективности использования поровой системы прокладочного материала.

Подбор армирующих дисперсий осуществляется по результатам исследования реакции сополимеризации с макромолекулами термопластичного адгезива и температурных интервалов ее протекания в соответствии с технологическими ограничениями параметров проведения

операции ВТО [9]. Представленные на рис. 4а результаты демонстрируют, что образование полиамидно-полиакрилатного графт-сополимера сопровождается уменьшением на ИК-спектрах полосы поглощения валентных колебаний ν_{N-H} в аминогруппе полиамидного адгезива при 725 см^{-1} .

По результатам исследований определено несколько сочетающихся пар клеящего и армирующего компонентов полимерного связующего и обоснованы технологические режимы получения наномодифицированных препрегов. При этом, как показано на рис. 4б, предварительное дублирование пакета на термопрессе должно осуществляться при температуре, превышающей точку плавления клеевого полимера $T_{пл}$ в присутствии армирующей дисперсии. А реакция между полимерными компонентами должна инициироваться при более высокой температуре T_p , максимально приближенной к параметрам нагрева в условиях ВТО [10].

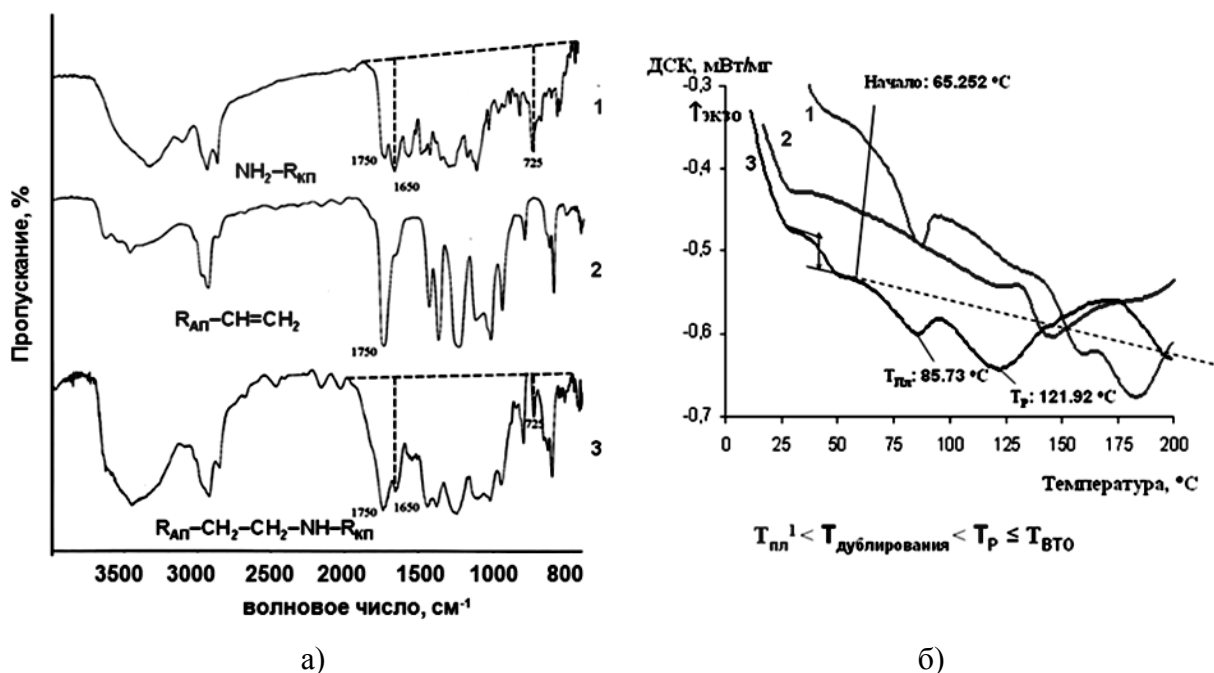



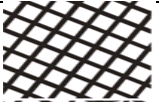
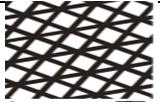
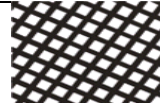
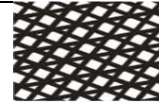
Рис. 4. ИК-спектры (а) и ДСК-кривые (б) полиамидного клея ПА-12 АКР (1), олигоакрилатной дисперсии (2) и полиамидно-полиакрилатного аддукта (3)

Сложной технической задачей является регулирование формоустойчивости материала на разных участках изделия с учетом интенсивности эксплуатационных деформирующих воздействий. На практике варьирование упруго-деформационных свойств на разных участках детали швейного изделия достигается путем изменения числа слоев пакета с максимальным их количеством в зонах наибольшего деформирования, например, на участке плечевого ската в деталях полочки плечевых видов одежды. Состав многослойного пакета подбирается эмпирически из имеющихся в наличии прокладочных материалов.

Использование методов трафаретной и струйной печати водной дисперсией армирующего полимера обеспечивает получение эффектов зонного изменения показателя жесткости в пределах одной заготовки армированного прокладочного материала. Это является альтернативой традиционному использованию многослойных пакетов формообразующих деталей изделия.

В табл. 1 показаны сопоставляемые варианты получения армированных ТПМ с варьируемой топологией нанесения дисперсии АП за счет изменения взаимной ориентации и плотности расположения полос. Для всех вариантов в тестовом эксперименте обеспечено одинаковое удельное нанесение дисперсии АП на единицу армируемой поверхности в количестве 2 мг/см^2 . Плотность рисунка определяет относительную величину площади покрытия поверхности материала армирующей дисперсией S_A .

Таблица 1. Характеристика рисунков нанесения полимерной композиции

Эскиз рисунка					
Площадь армирования, S_A	0,35	0,45	0,50	0,55	0,65

Получена система регрессионных зависимостей для проектирования величины показателей жесткости (EI , мН*см²) и упругости (U , %) армированного пакета, формовочной способности полуфабрикатов (Φ , %) и формоустойчивости готовых изделий ($K\phi$, %), а также усилия расслаивания материалов (P , даН/см). Результаты систематизированы с учетом свойств базовых материалов и регулируемой топологии нанесения армирующей композиции.

Для типовых термоклеевых прокладочных материалов на тканой основе (ТПМ1) зависимости изменения контролируемых показателей имеют следующий вид (первый член в правой части уравнений отражает величину показателя для пакета с немодифицированным прокладочным материалом):

$$\begin{cases} EI = EI_{\text{ТПМ1}} - 11,79 \cdot S_A + 74,09 \cdot S_A^2 \text{ (диапазон } EI = 4,6 \dots 30,3 \text{ мН} \cdot \text{см}^2); \\ U = U_{\text{ТПМ1}} + 24,04 \cdot S_A + 19,41 \cdot S_A^2 \text{ (диапазон } U = 65 \dots 93 \text{ \%);} \\ \Phi = \Phi_{\text{ТПМ1}} + 12,7 \cdot S_A - 47,3 \cdot S_A^2 + 1,5 \cdot S_A^3 \text{ (диапазон } \Phi = 10 \dots 20 \text{ \%);} \\ K\phi = K\phi_{\text{ТПМ1}} - 143,1 \cdot S_A + 628,5 \cdot S_A^2 - 522,1 \cdot S_A^3 \text{ (диапазон } K\phi = 65 \dots 93 \text{ \%);} \\ P = P_{\text{ТПМ1}} - 6,91 \cdot S_A + 32,52 \cdot S_A^2 - 24,03 \cdot S_A^3 \text{ (диапазон } P = 5 \dots 7,3 \text{ даН/см).} \end{cases} \quad (3)$$

Как видно, зависимости влияния площади армирования на величину показателей могут иметь тенденцию к нарастанию или замедлению изменений соответственно при одинаковых или различающихся знаках переменных слагаемых в биномиальных уравнениях, а также экстремальный характер в случае полиномиальных выражений.

Зависимости для типовых термоклеевых прокладочных материалов на трикотажной основе (ТПМ2) имеют аналогичный вид:

$$\begin{cases} EI = EI_{\text{ТПМ2}} - 7,73 \cdot S_A + 76,84 \cdot S_A^2 \text{ (диапазон } EI = 1,8 \dots 28,2 \text{ мН} \cdot \text{см}^2); \\ U = U_{\text{ТПМ2}} + 39,85 \cdot S_A + 19,72 \cdot S_A^2 \text{ (диапазон } U = 50 \dots 90 \text{ \%);} \\ \Phi = \Phi_{\text{ТПМ2}} + 4,4 \cdot S_A - 15,5 \cdot S_A^2 + 0,5 \cdot S_A^3 \text{ (диапазон } \Phi = 17,5 \dots 21 \text{ \%);} \\ K\phi = K\phi_{\text{ТПМ2}} - 95,3 \cdot S_A + 432,4 \cdot S_A^2 - 335,9 \cdot S_A^3 \text{ (диапазон } K\phi = 62 \dots 90 \text{ \%);} \\ P = P_{\text{ТПМ2}} - 8,23 \cdot S_A + 45,45 \cdot S_A^2 - 32,61 \cdot S_A^3 \text{ (диапазон } P = 3,8 \dots 5,9 \text{ даН/см).} \end{cases} \quad (4)$$

Анализ уравнений в системах (3) и (4) свидетельствует, что для трикотажных материалов варьирование величины S_A дает более существенные изменения технологических свойств дублированного пакета. Показательно, что в исследуемом интервале значений S_A приращение показателя жесткости для пакетов с армируемым ТПМ2 лишь 1,1 раза больше, чем для аналогов на базе армированного ТПМ1 на тканой основе (5,7...26,8 мН/см² против 5,1...23,7 мН/см²). При этом по величине показателей упругости и усилия скрепления слоев для ТПМ2 наблюдается соответственно 1,5- и 2-кратное увеличение дополнительного прироста. Отметим также, что армирование трикотажных носителей вызывает в 3,2 раза меньшее снижение показателя формовочной способности полуфабрикатов. При этом оба вида текстильных основ ТПМ дают после ВТО примерно одинаковое повышение коэффициента $K\phi$ с ростом величины варьируемого показателя S_A .

В табл. 2 сопоставлены основные характеристики получаемых дублированных пакетов при использовании в качестве основного материала костюмной ткани арт. 41570 и термоклеевого прокладочного материала на трикотажной основе арт. 1209.

Технологические и потребительские свойства пакетов с типовым и армированными прокладочными материалами ($G_{АП} = 0,5 \dots 4$ г/кг).

Показатель оценки, размерность	Величина показателя для пакета		
	типового	армированного	
толщина, мм	1,76	1,75...2,0	
жесткость, мН*см ² , после: - дублирования - ВТО	2,1	2,3...2,6	
	2,5	3,2...26,7	
минимальный шаг варьирования жесткости, мН*см ²	1,0	0,2	
драпируемость после дублирования, %	20	19...23	
формовочная способность после дублирования, %	21	20,7...17,5	
упругость после ВТО, %	55	75...85	
усилие расслаивания клеевого соединения, даН/см	5,0	5,8...10,7	
коэффициент устойчивости объемной формы, %, после:			
	- 24 ч хранения	85	93...97
	- 48 ч хранения	83	92...93
	- нагружения	77	90...92
	- 20 тыс. циклов деформирования	72	87...89
- 5 циклов химической чистки	70	81...86	
воздухопроницаемость, дм ³ /(м ² с)	64,7	62...64,3	
гигроскопичность, %	4,1	4,0...4,2	

Представленные данные демонстрируют широкие технологические возможности варьирования свойств пакета на базе одного вида ТПМ при изменении количества наносимого армирующего полимера. Нанесение армирующей полимерной композиции, практически не меняя толщину пакета и жесткость заготовки после операции дублирования, обеспечивая дополнительное увеличение жесткости пакета после стадии ВТО в 1,3...10,5 раза. При этом дискретность в регулировании показателя жесткости как минимум в 5 раз превышает возможности практикуемых методов введения дополнительных слоев прокладочных материалов. Величина показателя драпируемости свидетельствует, что пакет, дублированный армированным ТПМ, сохраняет свою формообразующую способность после предварительного дублирования на термопрессе до операции ВТО, а после ее проведения уровень упругости армированного пакета возрастает в 1,35...1,55 раза и достигает своего технологического максимума. Повышение формоустойчивости изделия при сохранении требуемого уровня гигиенических показателей являются важнейшими потребительскими характеристиками получаемой продукции.

Таким образом, разработанный способ получения градиентно-армированных термоклеевых материалов ориентирован на практическую реализацию непосредственно в условиях швейных предприятий или на предприятиях-партнерах, специализирующихся на обслуживании нескольких швейных предприятий и на осуществлении модификации заготовок прокладочных материалов с учетом требований заказчика. Использование предлагаемой технологии обеспечит успешное решение практических задач швейных предприятий по обеспечению высокого качества и расширению ассортимента выпускаемой продукции, изготавливаемой малыми, но быстро меняющимися партиями или по персонализированным моделям.

Исследования выполнены с использованием приборной базы ЦКП «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

ЛИТЕРАТУРА

1. Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Радченко О.В. Влияние структурных характеристик термоклеевых материалов на жесткость дублированного пакета // Изв. вузов. Технология текст. пром-сти. 2016. № 4. С. 96-101.
2. Филиппов А.П., Беляева Е.В., Красова А.С. и др. Синтез и исследование свойств в растворах привитых блок-сополимеров полиимида и полиметилметакрилата // Высокомолек. соед. Сер. А. 2014. Т. 56. № 1. С. 3-12.
3. Субботин А.В., Семенов А.Н. Пространственная самоорганизация гребнеобразных макромолекул // Высокомолек. соед. Сер. А. 2007. Т. 49. № 12. С. 2139-2172.
4. Колбина Г.Ф., Кононов А.И., Штенникова И.Н. и др. Влияние молекулярной архитектуры бокового радикала на оптические свойства гребнеобразных полимеров // Высокомолек. соед. Сер. С. 2010. Т. 52. № 7. С. 1314-1317.
5. Kornilova N., Koksharov S., Arbusova A. et al. Development of reinforced interlining materials to regulate elastic properties // Indian Journal of Fibre & Textile Research. 2017. Vol. 42. P. 150-159.
6. Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Федосов С.В. Модификация полиэфирного волокна для создания композитных материалов с регулируемой жесткостью // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. № 6. С. 105-111.
7. Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Федосов С.В. Получение армированных композиционных материалов с нанопористым текстильным носителем и щеточным строением полимерного межфазного слоя // Рос. хим. ж. 2015. Т. LIX, № 3. С. 112-123.
8. Кокшаров С.А. О применении метода динамического светового рассеяния для оценки размера наночастиц в бикомпонентном гидрозоле // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. №1. С 33-36.
9. Koksharov S.A., Kornilova N.L., Fedosov S.V. Development of reinforced composite materials with a nanoporous textile substrate and a brush-structured polymer interfacial layer. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. N 6. P. 1428-1438. DOI: 10.1134/S1070363217060469
10. Koksharov S.A., Kornilova N.L., Shammut J.A. et al. Synthesis of a highly chained polymeric connecting in the structure of a multilayered package for garments // Key Engineering Materials. 2019. V. 816. P. 219-227. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.816.219