

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ,
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ, ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 544.722.132:677.4

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ
ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ¹

© 2013 г. Н. П. Пророкова¹, С. Ю. Вавилова¹, Т. Ю. Кумеева¹, В. М. Бузник²

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
e-mail: npp@isc-ras.ru

²Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН
153045 Иваново, ул. Академическая, д. 1, Институт химии растворов РАН,
119991 Москва, Ленинский просп., 49. Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова
e-mail: bouzник@ngs.ru

Поступила в редакцию 10.10.2011 г.

Статья посвящена анализу поверхностных свойств полипропиленовых волокнистых материалов, модифицированных на стадии формования посредством введения в расплав полипропилена ультрадисперсного порошка политетрафторэтилена. Показано, что модифицирование изменяет не только объемные, но и поверхностные свойства волокнистого материала. Приведены доказательства наличия частиц политетрафторэтилена на поверхности нити, определено его содержание. Рассмотрено воздействие модифицирования нити на ее коэффициенты тангенциального сопротивления, изменение ее способности к переработке. Подробно проанализировано влияние вводимого в расплав полипропилена ультрадисперсного политетрафторэтилена на гидрофобность модифицированного волокнистого материала.

DOI: 10.7868/S0044185613010087

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно проводятся исследования, направленные на создание физико-химических основ модифицирования волокон, которые позволяют получать волокнистые материалы, в частности, синтетические, обладающие прогнозируемым сочетанием специальных потребительских свойств.

Задача модифицирования традиционных синтетических волокон является сложной, поскольку волокна, развитие производства которых считается приоритетным (полиэфирные, полипропиленовые), отличаются высокой химической инертностью и плотностью структуры. Одним из перспективных путей модифицирования термопластичных волокон представляется иммобилизация модифицирующего вещества в волокнистом материале посредством введения его в расплав волокнообразующего полимера.

Известны методы получения литевых изделий из термопластичных полимеров, в расплав которых введен наполнитель, позволяющий существенно улучшить свойства полимера-матри-

цы [1]. В этих случаях необходимо большое количество наполнителя — при использовании его в виде порошка доля наполнителя составляет, в основном, 25–50%, для высоконаполненных пластиков масса наполнителя превышает количество основного вещества в 2–3 раза. Условия формования из расплава нитей существенно ограничивают массу потенциально применимых в качестве наполнителей веществ — в основном при увеличении содержания наполнителя свыше ~5% мас. полимер-матрица теряет свои волокнообразующие свойства. Обычные наполнители в таких количествах малоэффективны. Однако ультрадисперсные наполнители, как следует из литературы [2, 3], существенно изменяют свойства полимера даже при применении их в малых количествах.

Исследования, основанные на использовании ультрадисперсного политетрафторэтилена (ПТФЭ) для модифицирования полипропиленовых нитей на стадии формования в целях улучшения их качественных характеристик ведутся в течение ряда лет в Институте химии растворов РАН (г. Иваново). Ультрадисперсный ПТФЭ является продуктом деструкции отходов промышленного тефлона и состоит из смеси низко- и высокомолекулярных перфторированных линейных це-

¹ Статья посвящена авторами 70-летию юбилею академика А.Ю. Цивалзе

пей $(-CF_2-)_n$, в низкомолекулярной фракции длина цепей может достигать десятков звеньев [4]. В настоящей работе использовали препарат марки “Флуралит”, производимый малым инновационным предприятием “Флуралит синтез” (г. Москва) по оригинальной технологии [5]. Препарат содержит как наноразмерные (ультрадисперсные) частицы, так и более низкодисперсную фракцию, которая характеризуется размером частиц 0.2–5 мкм.

В настоящее время разработаны принципиально новые композиция и способ придания полипропиленовым нитям повышенной прочности и улучшенной способности к дальнейшей переработке [6, 7], предусматривающие использование в качестве модифицирующего вещества ультрадисперсного ПТФЭ в количестве 2–4% мас. Проведенные исследования показали, что введение в полипропилен в процессе формирования нитей незначительного количества ультрадисперсного ПТФЭ обеспечивает придание полипропиленовым нитям, а также тканям и нетканым полотнам на их основе, повышенной прочности и равномерности по разрывной нагрузке [8, 9]. Однако подобное модифицирование волокнистого материала не только вызывает изменение объемных свойств нитей, но может воздействовать и на их поверхностные свойства, а также связанные с ними потребительские характеристики волокнистого материала. Целью настоящей работы являлась оценка структуры и свойств поверхности полипропиленовых волокнистых материалов, модифицированных ультрадисперсным ПТФЭ, а также их трибологических характеристик и гидрофобности.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Модифицирование полипропиленовых нитей проводили на установке, имитирующей производственный процесс получения полипропиленовых нитей из расплава. Она состоит из двух лабораторных стандов: для формирования (СФПВ-1) и ориентационного вытягивания (ОСВ-1) синтетических волокон.

Формование нитей проводили на лабораторном станде СФПВ-1, схема которого представлена на рис. 1. Стенд оснащен автоматизированным пультом управления процессом формования (1), экструдером (2), в котором происходит плавление полимера, фильерой (7) с 24 отверстиями ($\varnothing = 0.4$ мм) для образования из расплава струй, формовочными дисками (9), а также приемным устройством (10) для намотки готовых нитей на бобину. В процессе эксперимента температура зон экструдера составляла: зона преднагрева $T_1 = 200^\circ\text{C}$ (4), зона плавления $T_2 = 225^\circ\text{C}$ (5), зона стабилизации расплава $T_3 = 236^\circ\text{C}$ (6), зона нагрева формовочной головки $T_4 = 236^\circ\text{C}$ (7). Работу

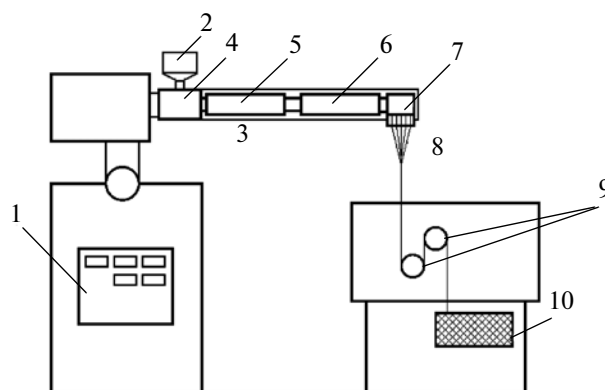


Рис. 1. Схема станда для формирования синтетических нитей из расплава СФПВ-1: 1 – контрольно-измерительный пульт; 2 – бункер; 3 – экструдер; 4 – зона загрузки экструдера; 5 – зона плавления полимера; 6 – зона стабилизации расплава; 7 – фильерный комплект; 8 – струи расплава; 9 – формовочные диски; 10 – приемное устройство.

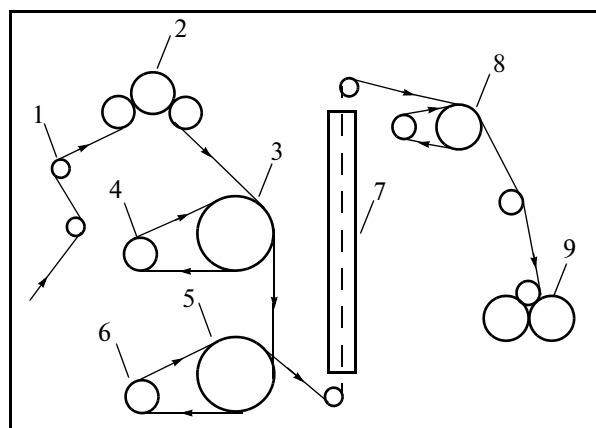


Рис. 2. Схема станда для ориентационного вытягивания синтетических волокон: 1 – нитенаправители; 2 – питающий прибор; 3 – верхний обогреваемый диск; 4, 6 – свободные ролики; 5 – нижний обогреваемый диск; 7 – утюг; 8 – компенсирующее устройство; 9 – приемное устройство.

осуществляли при скорости подачи расплава 20 г/мин. Скорость формовочных дисков составляла 100 м/мин.

После формования нити подвергали ориентационному вытягиванию и термостабилизации с использованием станда ОСВ-1, схема которого приведена на рис. 2. Процесс осуществляли при температурах в зонах вытягивания: $T_1 = 118^\circ\text{C}$ (верхний обогреваемый диск), $T_2 = 120^\circ\text{C}$ (нижний обогреваемый диск), $T_3 = 123^\circ\text{C}$ (утюг) при справочной скорости. Теоретическое и экспериментальное обоснование технологических усло-

вий процесса формования и вытягивания полипропиленовой нити представлено в [9, 10].

В работе использовали изотактический полипропилен марки “Бален” 01250 с индексом расплава 25 г/10 мин. Чтобы избежать потерь ультрадисперсного ПТФЭ, перед его введением в экструдер на гранулы полипропилена наносили полиэтиленсилоксан или полиэтиленгликоль, которые способствовали равномерному распределению порошкообразного ПТФЭ по поверхности гранул.

Для оценки химического состава и морфологии поверхности модифицированных ПТФЭ полипропиленовых волокнистых материалов использовали ИК спектроскопию, энергодисперсионный анализ и атомную силовую микроскопию.

ИК спектры получали с помощью спектрометра фирмы “Nicollet” типа “Avatar ESP 360” по методу многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) с использованием кристалла селенида цинка с 12-кратным отражением в диапазоне от 600 до 4000 см⁻¹.

Количественную оценку поверхностного содержания фтора проводили на основании энергодисперсионного спектра. Сканирование поверхности текстильного материала осуществляли на сканирующем электронном микроскопе JSM 6380LA фирмы JEOL, последующий анализ — с помощью встроенного рентгеноспектрального анализатора JED-2300.

Изображения поверхностного слоя полипропиленового материала получали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) (фирма Solver P 47-PRO NT-MDT, г. Зеленоград, Россия).

Об изменении способности полипропиленовых волокнистых материалов к дальнейшей переработке в результате модифицирования судили по коэффициентам тангенциального сопротивления нитей. Коэффициенты тангенциального сопротивления нитей определяли с помощью прибора В.В. Талепаровской в соответствии с методикой, описанной в [12] при 30 параллельных измерениях.

Степень достигаемой гидрофобности ткани определяли по величине краевого угла смачивания, который оценивали методом проецирования капли на экран. Краевой угол определяли как угол между касательной, проведенной к поверхности смачивающей жидкости, и смачиваемой поверхностью твердого тела, при этом его отсчитывали от касательной в сторону жидкой фазы. Касательную проводили через точку соприкосновения трех фаз [13]. В качестве экспресс-метода оценки гидрофобных свойств использовали измерение продолжительности впитывания водяной капли в волокнистый материал. Максимальная продолжительность измерения составляла 30 мин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Введение ультрадисперсного ПТФЭ в полипропиленовую нить осуществляли в экструдере на стадии получения расплава волокнообразующего полимера. При этом ПТФЭ, за счет разницы температур плавления полимеров (289°C для ультрадисперсного ПТФЭ марки “Флуралит” [14] и 160–168°C для полипропилена марки “Бален 01250” [15]), сохраняется в виде отдельной фазы. Установлено, что введение в полипропилен в процессе формования нити небольших количеств ультрадисперсного ПТФЭ способствует значительному возрастанию разрывной нагрузки нити. В существенный прирост прочности нитей вносят вклад как низко-, так и высокодисперсная фракции препарата. Как нами было показано ранее [8], низкодисперсные частицы политетрафторэтилена на стадии формования нитей в нагретом состоянии деформируются и вытягиваются в продольном направлении, ориентируясь параллельно фибриллам волокнообразующего полимера и играя роль армирующих элементов. Частицы высокодисперсной фракции наполнителя (до 1 мкм) на первой стадии кристаллизации полипропилена распределяются в межкристаллитном пространстве, причем имеют тенденцию накапливаться в менее упорядоченных, дефектных областях полимера. Это повышает степень совершенства субмолекулярных структур — происходит “залечивание” микродефектов, с которых могло бы начаться разрушение нити. Кроме того, повышается плотность упаковки субмолекулярных образований, происходит упорядочение структуры полимера, что также положительно сказывается на прочности сформованной из него нити.

При равномерном распределении частиц ПТФЭ в объеме нити часть их может локализоваться на ее поверхности. Это предположение подтверждается приведенными на рис. 3 полученными методом МНПВО ИК спектрами модифицированной и немодифицированной нити, а также, для сравнения, спектрами ультрадисперсного ПТФЭ. Из рисунка следует, что на ИК спектре полипропиленовой нити, модифицированной ультрадисперсным ПТФЭ, появляются полосы поглощения в области 1140 и 1210 см⁻¹, характерные для фторполимеров.

Полученные данные подтверждаются также приведенными на рис. 4 результатами рентгеноспектрального анализа полипропиленовой нити, модифицированной ультрадисперсным ПТФЭ. Энергодисперсионный спектр модифицированной полипропиленовой нити свидетельствует, что содержание фтора на ее поверхности является небольшим и составляет 0.9%. Как было показано ранее методами микроскопии [8], частицы ПТФЭ локализуются не только во внутренних областях

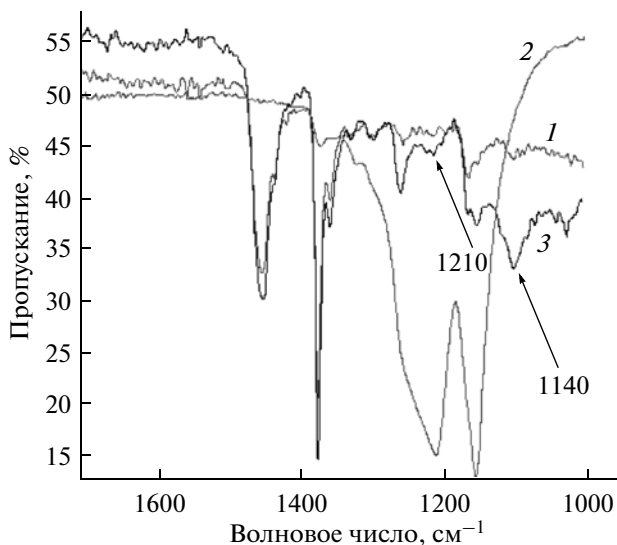


Рис. 3. ИК спектры, полученные методом МНПВО: 1 – немодифицированной полипропиленовой нити; 2 – ультрадисперсного ПТФЭ; 3 – полипропиленовой нити, модифицированной ультрадисперсным ПТФЭ (2% мас.).

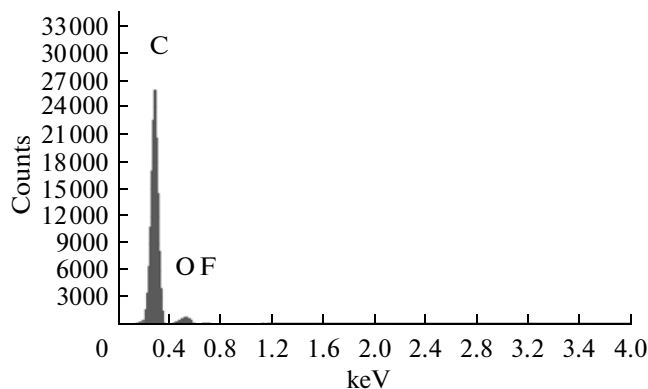


Рис. 4. Энергодисперсионный спектр полипропиленовой нити, модифицированной ультрадисперсным ПТФЭ (2% мас.).

волокна, но и на отдельных участках тонкого поверхностного слоя нити. Принимая во внимание, что исследование поверхности нити методом атомной силовой микроскопии затруднено вследствие ее значительной кривизны, о морфологии поверхности полипропиленового материала, модифицированного ультрадисперсным ПТФЭ, судили по АСМ изображениям поверхности содержащей ПТФЭ полипропиленовой пленки, полученной экструзией из расплава в производственных условиях НПО “Нефтехимия” (Москва). На рис. 5 представлены АСМ изображения немодифицированной полипропиленовой пленки, на рис. 6 – АСМ изображения полипропиленовой пленки, модифицированной ультрадисперсным ПТФЭ. Из рисунков следует, что поверхность как модифицированной, так и немодифицированной полипропиленовой пленки является шероховатой. Однако, как показали 3 D изображения, глубина впадин на поверхности пленки в результате модифицирования увеличивается: для немодифицированной пленки она составляет в среднем 19–21 нм, для модифицированной – уже 40–50 нм. По-видимому, формированию более глубоких впадин, “наноканверн”, способствует локализация частиц ПТФЭ в тонком поверхностном слое нити.

Таким образом, ИК спектроскопия и энергодисперсионный анализ свидетельствуют, что в результате модифицирования полипропиленовой нити ультрадисперсным ПТФЭ на ее поверхности появляются частицы ПТФЭ – вещества, обладающего меньшей, чем полипропилен, поверхностной энергией. Кроме того, методом АСМ показа-

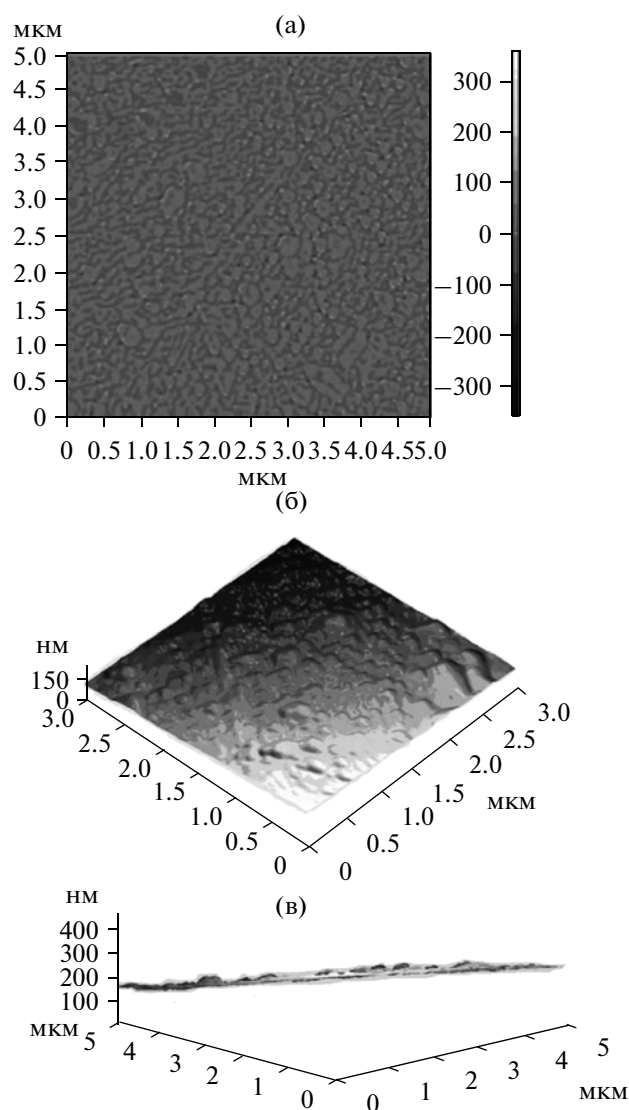


Рис. 5. АСМ изображения немодифицированной полипропиленовой пленки толщиной 100 мкм: (а) – изображение после проведения математической операции “подсветки” (фазовое представление, размер сканируемого участка 5 × 5 мкм); (б, в) – 3D изображения.

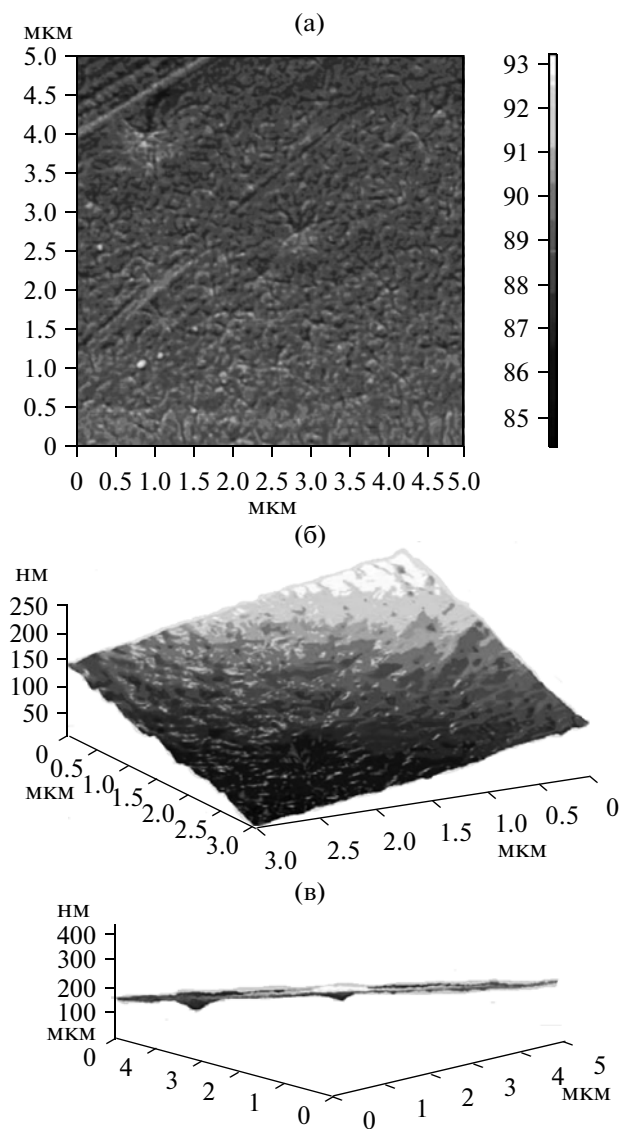


Рис. 6. АСМ изображения модифицированной ультрадисперсным ПТФЭ (2% мас.) полипропиленовой пленки толщиной 100 мкм: (а) – фазовое представление, размер сканируемого участка 5×5 мкм; (б, в) – 3D изображения.

но, что в результате модифицирования увеличивается наносероховатость полимерного материала. Если, исходя из данных о наличии частиц ПТФЭ на поверхности нитей, можно предположить, что трение нитей в процессах текстильной переработки должно уменьшиться, то, напротив, увеличение шероховатости нитей может привести к возрастанию трения.

Чтобы выявить, какое влияние две отмеченных противоположных тенденции оказывают на способность модифицированных нитей к переработке, определяли их коэффициенты тангенциального сопротивления [12]. Этот показатель для

текстильных материалов является более важным, чем коэффициент трения, поскольку представляет собой комплексную характеристику, учитывающую одновременное проявление сил трения и цепкости, которые в значительной мере определяют уровень обрывности нитей в процессах их текстильной переработки, качественные характеристики готовых материалов. Полученные данные приведены в табл. 1.

Из таблицы следует, что коэффициенты тангенциального сопротивления модифицированной полипропиленовой нити, сохраняя присущий синтетическим нитям низкий уровень абсолютных значений, возрастают по сравнению с соответствующими характеристиками немодифицированной нити. На практике это может привести к положительному эффекту снижения проскальзывания нитей друг относительно друга, улучшению способности к текстильной переработке и повышению прочности текстильных изделий.

Полипропиленовые волокна обладают гидрофобными свойствами, в связи с чем из них изготавливают волокнистые материалы, применяемые для гидроизоляции в строительных конструкциях различного назначения (геотекстильные нетканые полотна), специальные воздушные фильтры для влажных помещений и пр. Поэтому проблема дополнительного повышения гидрофобности полипропиленовых волокнистых материалов является актуальной и значимой. Модифицирование полипропиленовых волокнистых материалов ультрадисперсным ПТФЭ является, по нашему мнению, одним из просто реализуемых и эффективных путей решения задачи их дополнительной гидрофобизации.

Для оценки влияния модифицирования полипропиленовых волокнистых материалов ультрадисперсным ПТФЭ на их гидрофобность определяли изменения краевых углов смачивания полипропиленовой пленки толщиной 100 мкм после введения в нее 2% ультрадисперсного ПТФЭ. Краевой угол смачивания полипропиленовой пленки за счет модифицирования увеличивается с 88 до 136 град. Существенное возрастание краевых углов смачивания пленки объясняется, по-видимому, совместным влиянием двух факторов: включения в структуру поверхности пленки фрагментов ПТФЭ и возрастания ее шероховатости.

Поскольку требования повышенной гидрофобности предъявляются обычно к полипропиленовым нетканым полотнам или изделиям из них, проводили оценку гидрофобных свойств полипропиленового иглопробивного геотекстильного полотна торговой марки “ГронТ”, выпущенного в процессе производственной апробации способа модифицирования в производственных условиях ООО “Технолайн” а (г. Отрадный Самарской обл.).

Таблица 1.

Влияние модификации полипропиленовых нитей ультрадисперсным ПТФЭ на их коэффициенты тангенциального сопротивления (КТС)

Вид полипропиленовой нити	КТС	Коэффициент вариации по КТС, %
Немодифицированная	0.100 ± 0.002	2.5
Модифицированная (ПТФЭ 1% мас.)	0.104 ± 0.002	1.3
Модифицированная (ПТФЭ 3% мас.)	0.110 ± 0.002	2.0

Таблица 2. Показатели гидрофобности полипропиленового иглопробивного нетканого полотна геотекстильного назначения торговой марки “ГронТ” поверхностной плотности 350 г/м²

Вид полотна	С замасливателем		Без замасливателя	
	θ, град	τ, мин	θ, град	τ, мин
Немодифицированное	130 ± 3	5 ± 2	143 ± 3	>30
Модифицированное	142 ± 3	>30	149 ± 3	>30

В этих целях измеряли краевой угол смачивания (θ) и время впитывания водяной капли каландрированной стороны полотна (τ). В таблице 2 приведены данные, полученные при использовании образца, отобранного из производственной партии, и образца, с которого был удален замасливатель.

Из таблицы следует, что в результате модификации краевые углы смачивания полипропиленового нетканого полотна возрастают, хотя и в меньшей степени, чем краевые углы смачивания полипропиленовой пленки. Это связано, по-видимому, с тем, что уровень гидрофобности пленки определяется, главным образом, изменяющимися при модификации химическим составом ее поверхности и степенью шероховатости, а на степень гидрофобности нетканых полотен существенно влияет также их геометрическая сложная объемно-пористая структура.

Гидрофобность модифицированного нетканого полотна (как с нанесенным замасливателем, так и без него) превышает соответствующие показатели немодифицированного полотна. Операция замасливания полипропиленового материала, являющаяся технологически необходимой для бесперебойного формирования нетканого полотна, приводит к снижению краевых углов смачивания. Однако отрицательное влияние замасливания на гидрофобность при обработке модифицированного полипропиленового материала проявляется в меньшей степени, что можно объяснить некоторым снижением количества наносимой на него замасливающей композиции (следует отметить, что это не оказывает отрицательного влияния на процесс получения нетканого полотна). Поскольку применяемое на практике геотекстильное нетка-

ное полотно содержит замасливатель, замена обычного полипропилена на модифицированный ультрадисперсным ПТФЭ позволит увеличить краевой угол смачивания полотна со 130 до 142 град., что обеспечит повышение эффективности его использования в строительстве в качестве гидроизоляционного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование влияния модификации ультрадисперсным ПТФЭ полипропиленовых нитей на стадии их формования из расплава показало, что при введении в расплав 2–4% порошка ПТФЭ небольшое количество ПТФЭ (в пересчете на фтор, до ~1% мас.) локализуется в тонком поверхностном слое нити в виде отдельных частиц. Кроме того, установлено, что в результате модифицирования увеличивается шероховатость полимерного материала, на поверхности нити в местах нахождения частиц ПТФЭ образуются наноразмерные впадины. Изменение химического состава и морфологии поверхности нитей приводит к некоторому возрастанию их коэффициентов тангенциального сопротивления, свидетельствующему о снижении проскальзывания нитей друг относительно друга, улучшению способности к текстильной переработке и повышению прочности текстильных изделий. Следствием изменения состава и структуры поверхности полипропиленовых материалов является также повышение гидрофобности пленки и нетканого иглопробивного полотна геотекстильного назначения, что позволит значительно повысить эффективность при-

менения последнего в качестве гидроизоляционного строительного материала.

Авторы выражают благодарность за проведение энергодисперсионного анализа д.т.н. Юркову Глебу Юрьевичу (Институт металлургии и материаловедения им.А.А. Байкова РАН, г. Москва), за АСМ анализ к. ф.-м. н. Холодкову Игорю Владимировичу (Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы Президиума РАН “Поддержка инноваций и разработок” за 2009–2011 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. Т. 2. М.: Советская энциклопедия, 1974. С. 343.
2. *Липатов Ю.С.* Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
3. *Охлопкова А.А., Адрианова О.А., Попов С.Н.* Модификация полимеров ультрадисперсными наполнителями. Якутск: ЯФ изд-ва СО РАН, 2003. 224 с.
4. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / Под ред. акад. Бузника В.М. Томск: Изд-во НТЛ, 2009. 192 с.
5. *Гришин М.В., Терехов А.С., Гришин Н.М.* Патент № 2326128 RU. 2008.
6. *Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Морыганов А.П. и др.* Патент № 2394945 RU. 2010.
7. *Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Морыганов А.П. и др.* Патент № 2411312 RU. 2011.
8. *Пророкова Н.П., Бузник В.М., Кирюхин Д.П. и др.* // Дизайн. Материалы. Технологии. 2009. № 4. С. 95.
9. *Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Арсеньева С.А., Белова О.О.* // Текстильная промышленность. 2011. № 6–7. С. 44.
10. *Вавилова С.Ю., Пророкова Н.П., Пикалов А.П.* // Изв. ВУЗов. Технология легкой промышленности. 2011. Т. 12. № 2. С. 17.
11. *Вавилова С.Ю., Чуловская С.А., Кузьмин С.М. и др.* // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. №12. С. 2053.
12. *Кукин Г.Н., Соловьев А.Н., Садыкова Ф.Х. и др.* Лабораторный практикум по текстильному материаловедению. М.: Легкая индустрия, 1974. 390 с.
13. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Фролова Ю.Г., Гродского А.С. М.: Химия, 1986. 216 с.
14. <http://www.fluralit.ru>
15. <http://www.camelotplast.ru>