

Хорев Алексей Владимирович

**ПРИДАНИЕ ПОЛИЭФИРНЫМ МАТЕРИАЛАМ
ДЕЗОДОРИРУЮЩИХ И АНТИМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТНОГО
МОДИФИЦИРОВАНИЯ ВОЛОКНА**

**05.19.02 – Технология и первичная обработка
текстильных материалов и сырья**

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химии растворов РАН (г. Иваново)

Научный руководитель:
доктор технических наук,
старший научный сотрудник

Пророкова Наталия Петровна

Официальные оппоненты:
доктор химических наук,
профессор

Волков Виктор Анатольевич

доктор технических наук,
старший научный сотрудник

Завадский Александр Евгеньевич

Ведущая организация:

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный
университет технологии и дизайна»,
г. Санкт-Петербург

Защита состоится «___» _____ 2010 года в __ час. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.03 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.
Тел. (4932) 32-54-33, факс: (4932) 32-54-33. e-mail: dissovet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу 15300, Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10.

Текст автореферата размещен на сайте ИГХТУ: www.isuct.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2010 г.

Ученый секретарь совета Д212.063.03



Шарнина Л.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время во всем мире проводятся многочисленные исследования в сфере создания новых волокнистых материалов, в частности, тканей, способных реагировать на окружающую среду. Увеличение выпуска материалов и изделий со специальными потребительскими свойствами предусмотрено «Стратегией развития легкой промышленности России на период до 2020 года». Анализ потребностей мирового рынка в новых текстильных материалах, проведенный швейцарской фирмой «Clariant Consulting AG», свидетельствует о наличии устойчивого спроса на текстильные материалы, нейтрализующие неприятные запахи (кухни, табачного дыма), а также препятствующие появлению запаха пота. Однако при высоком спросе в продаже имеется лишь ограниченный ассортимент такой продукции. Изготовлена она, в основном, из натуральных и искусственных волокон, хотя более целесообразным явилось бы использование синтетических волокон, в первую очередь, полиэфирных. Эти волокна являются наиболее подходящим сырьем для производства портьер, обивочных материалов, одежды для туристов и т.п. и отличаются целым рядом достоинств, в частности, низкой стоимостью и высокими эстетическими характеристиками. Следовательно, задача получения полиэфирных волокнистых материалов, нейтрализующих неприятные запахи (с дезодорирующими свойствами) и препятствующих жизнедеятельности бактерий, вызывающих запах пота (с антимикробными свойствами) является актуальной.

Работа выполнена на основании планов НИР ИХР РАН на 2007-2010 г.г.; ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» (Госконтракт № 02.513.11.3229), Программы №7 ОХНМ РАН на 2009 и 2010 г.г., Программы «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию МФП НТС на 2009-2010 г.г.

Цель и задачи исследования. Целью настоящего исследования являлась разработка эффективных способов придания полиэфирным текстильным материалам устойчивой способности нейтрализовать неприятные запахи и препятствовать жизнедеятельности бактерий за счет фиксации на поверхности волокон дезодорирующего и антимикробного препаратов. Для этого решались следующие задачи:

- оценка эффективности использования для нейтрализации неприятных запахов фотокатализатора окисления органических альдегидов (Пигмента ФА-1), нанесенного на поверхность полиэфирного материала; обоснование целесообразности предварительной поверхностной активации полиэфирного материала;
- обоснование технологически оптимального режима химического способа активации полиэфирных волокнистых материалов, основанного на слабом поверхностном гидролизе ПЭТФ волокна;
- обоснование эффективности использования и выбор оптимального режима плазменно-растворного способа поверхностной активации полиэфирных волокнистых материалов, основанного на иницировании гидролитического воздействия на полиэфирный материал диафрагменным разрядом;
- оценка влияния химической модификации поверхности полиэфирных материалов на их дезодорирующие и антимикробные свойства.

Общая характеристика объектов и методов исследования. Объектами обработки являлись полиэфирные ткань, швейная нить и пленка. При выполнении работы применялся комплекс аналитических и физико-химических методов исследования (ИК-спектроскопия (МНПВО), электронная

сканирующая и атомная силовая микроскопия, энергодисперсионный, титриметрический, колориметрический анализ), общепринятые и оригинальные методы оценки прочностных и специальных потребительских характеристик текстильных материалов, их устойчивости к эксплуатационным воздействиям, использовались стандартные и специально сконструированные установки.

Научная новизна. Разработаны эффективные способы придания полиэфирным текстильным материалам устойчивой способности нейтрализовать неприятные запахи и препятствовать жизнедеятельности бактерий, основанные на фиксации на поверхности предварительно активированных волокнистых материалов модельного дезодорирующего препарата Пигмент ФА-1 и используемого в промышленности для смесовых тканей антимикробного препарата Санитайсед Т99-19. При этом получены следующие наиболее существенные научные результаты:

- показано, что модельный препарат Пигмент ФА-1 является эффективным фотокатализатором процесса окисления альдегидов при освещении рассеянным или низкоинтенсивным светом в течение ограниченного времени;
- на основании сравнительного анализа влияния ряда веществ на процесс гидролиза ПЭТФ установлено, что максимальное количество активных кислородсодержащих групп, в 6 раз превышающее исходное, без изменения уровня прочности волокнистого материала образуется при использовании карбамида;
- показано, что обработка ПЭТФ нити диафрагменным разрядом, генерированным в растворе электролита, обеспечивает образование на поверхности полимерного материала кислородсодержащих групп: гидроксильных (количество которых в 3,2 раза превышает исходное), карбоксильных и карбонильных; выявлены условия проведения процесса, обеспечивающие образование максимального количества кислородсодержащих групп при приемлемом снижении прочности волокнистого материала;
- установлено, что количество образовавшихся при обработке раствором карбамида кислородсодержащих групп является достаточным для прочной фиксации на поверхности волокон модельного дезодорирующего препарата Пигмент ФА-1 и антимикробного препарата Санитайсед Т99-19 в концентрациях, необходимых для придания требуемых показателей качества тканей, причем достигаемый эффект устойчив к эксплуатационным воздействиям.

Практическая значимость. Показано, что модельный препарат Пигмент ФА-1 является перспективной основой для разработки промышленного дезодорирующего препарата, который, в отличие от большинства фотокатализаторов, сможет эффективно функционировать при умеренной и слабой освещенности. Разработанные режимы поверхностной активации полиэфирных волокнистых материалов обеспечивают повышение прочности фиксации на них функциональных препаратов, предназначенных для придания текстильным материалам специальных потребительских свойств. Это приводит к возрастанию сроков эксплуатации изделий из таких материалов, а также дает возможность применять для отделки полиэфирных материалов препараты, которые ранее использовались лишь для отделки целлюлозосодержащих тканей.

Автор защищает:

- возможность использования тетраэтиленгликолевого эфира моноядерного тетракарбокситфалоцианина алюминия (Пигмента ФА-1), нанесенного на полиэфирную ткань, в качестве фотокалитического нейтрализатора неприятных запахов;

- экспериментально установленный оптимальный режим химического способа поверхностной активации ПЭТФ материала, обеспечивающий образование поверхностно локализованных гидроксильных и карбоксильных групп, количество которых в 6 раз превышает исходное, при сохранении исходного уровня его разрывной нагрузки;
- экспериментально установленный режим плазменно-химического способа поверхностной активации ПЭТФ материалов, обеспечивающий образование кислородсодержащих групп: гидроксильных (количество которых в 3,2 раза превышает исходное), карбоксильных и карбонильных при допустимом снижении их разрывной нагрузки;
- метод повышения эффективности фиксации на поверхности ПЭТФ волокон функциональных препаратов для придания полиэфирным материалам специальных свойств, заключающийся в их предварительной поверхностной активации.

Личный вклад автора: Личный вклад автора состоит в подборе библиографических источников, написании литературно-аналитического обзора, разработке и выборе методов исследования, получении, математической обработке и анализе экспериментальных данных, оформлении результатов эксперимента.

Апробация результатов работы. Основные материалы диссертации доложены, обсуждены и получили положительную оценку на 11 региональных, всероссийских и международных конференциях (список приведен в перечне публикаций), представлены на выставке «Нанотехнологии в текстильной и легкой промышленности – от разработки до внедрения», г. Москва, 2010 г. и V Юбилейной Выставке научных достижений Ивановской области «Ивановский инновационный салон «Инновации -2010» - текстильно-промышленному кластеру».

Публикации. Основные положения диссертационной работы представлены в 13 работах, из них 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературно-аналитического обзора, методической части, экспериментальной части и обсуждения результатов (четыре главы), выводов, списка цитируемой литературы из 177 наименования, приложения. Основная часть диссертации содержит 130 страниц машинописного текста, в число которых входят 22 рисунка и 22 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Во введении обоснована актуальность работы, её научная новизна и практическая значимость.

Объекты и методы исследования. Методическая часть содержит характеристику объектов, а также аналитических, физико-химических и физико-механических методов проведения исследований.

Литературно-аналитическая часть. Обзор и анализ литературы посвящены модифицированию полиэфирных текстильных материалов. Рассмотрены основные принципы придания волокнистым материалам специальных эксплуатационных свойств (дезодорирующих, антимикробных) с использованием фиксации на поверхности волокон функциональных препаратов. Проанализированы публикации, посвященные методам облагораживания полиэфирных текстильных материалов, в том числе, их плазменной модификации.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Глава 1. Оценка эффективности использования для нейтрализации неприятных запахов фотокатализатора окисления органических альдегидов (Пигмента ФА-1), нанесенного на поверхность полиэфирного материала. Обоснование целесообразности предварительной поверхностной активации полиэфирного материала

Комфортность условий работы и отдыха людей определяется, в частности, отсутствием в помещениях неприятных запахов (табачного дыма, кухни), чего можно достичь за счет использования интерьерных тканей (портьер, скатертей, обивки мягкой мебели и др.) с дезодорирующими свойствами. Наиболее перспективным путем решения проблемы дезодорирования является нейтрализация неприятных запахов за счет каталитического разложения вызывающих их непредельных альдегидов при контакте последних с обивочными или портьерными тканями, обработанными препаратами-фотокатализаторами. На потребительском рынке имеется ограниченный ассортимент таких текстильных материалов на основе хлопковых или шерстяных волокон. Для того, чтобы сообщить дезодорирующие свойства полиэфирным материалам, необходимо использовать препарат-фотокатализатор, сочетающий высокую фотофизическую активность и хорошую пленкообразующую способность, а также придать поверхности полиэфирных волокон свойства, обеспечивающие его адгезию. Поскольку в продаже такие препараты отсутствуют, препарат с требуемым комплексом свойств (Пигмент ФА-1), использованный в настоящей работе, был создан специалистами ИХР РАН в области синтеза. Пигмент ФА-1 представляет собой тетраэтиленгликолевый эфир моноядерного тетракарбокситфалоцианина алюминия. Он обладает хорошей растворимостью в диметилформамиде (ДМФА), при высушивании образует гомогенную пленку, обладающую адгезией к полярным субстратам.

На начальном этапе работы проводили оценку фотохимической активности Пигмента ФА-1 в сравнении с препаратом, используемым для придания дезодорирующих свойств портьерной хлопкополиэфирной ткани W-678 Res Micro (Испания). Эффективность используемых препаратов оценивали по времени появления в фотохимической ячейке, содержащей образец ткани с дезодорирующими свойствами и освещаемой, после введения ацетальдегида, красными светодиодами, продукта окисления ацетальдегида – уксусной кислоты. При освещении образца фирменной ткани следы уксусной кислоты были зафиксированы в воздухе только на третьи сутки, тогда как при использовании Пигмента ФА-1 уксусная кислота появляется уже в первые сутки. Таким образом, при низкоэнергетических световых воздействиях (красный свет) Пигмент ФА-1 является более эффективным фотокатализатором, чем вещества, используемые в промышленности, что открывает перспективу использования дезодорирующего препарата на его основе в средних и северных широтах. Изучение окисления ацетальдегида при чередовании циклов освещения (6 час.) и темноты (15 час.) показало, что основная часть альдегида окисляется не в процессе освещения, а в течение темновой фазы опыта. Поскольку, как известно, окисление альдегида протекает по цепному свободнорадикальному механизму, можно предположить, что на свету процесс только начинается, и проходят его первые, более медленные, стадии. Для оценки интенсивности протекания процесса окисления альдегидов в присутствии Пигмента ФА-1 определяли период полураспада альдегида в условиях, приближенных к реальным. На рис. 1 представлены хроматограммы, отражающие деградацию пиков ацетальдегида при увеличении продолжительности циклов освещения, чередующихся с темнотой.

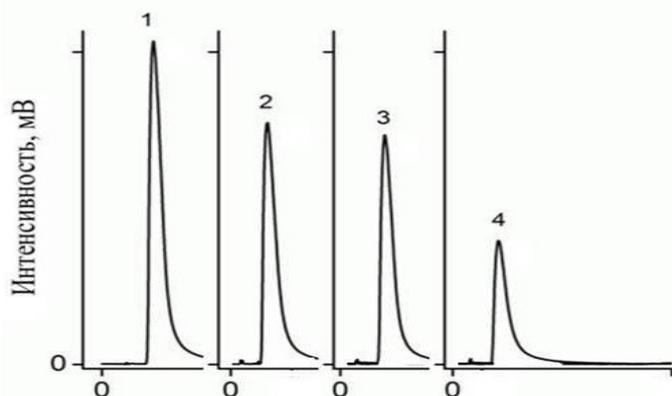


Рис. 1. Деградация пика ацетальдегида в присутствии образца ткани, обработанного Пигментом ФА-1, после освещения по режиму:

- 1) отсутствие освещения;
- 2) 6-час. свет и 15-час. темнота;
- 3) 6-час. свет, 15-час. темнота и 6-час. свет;
- 4) 6-час. свет, 15-час. темнота, 6-час. свет и 15-час. темнота

Как следует из рис. 1, за 42 часа происходит снижение концентрации альдегида в воздухе почти в 2,5 раза. Таким образом, проведенное тестирование пленок фталоцианина показало, что Пигмент ФА-1 является перспективным исходным материалом, на основе которого могут быть изготовлены пассивные нейтрализаторы запахов кухни и табачного дыма, работоспособные в условиях, характерных для средних и северных широт, т.е. при освещении рассеянным или низко интенсивным светом в течение ограниченного (6–8 часов) времени.

Оценку фотохимической активности Пигмента ФА-1 осуществляли при нанесении препарата на хлопкополиэфирную ткань. При этом фиксацию Пигмента ФА-1 определяет наличие в ткани целлюлозной составляющей, характеризующейся содержанием большого количества активных кислородсодержащих групп. У полиэфирных волокон содержание таких групп очень мало (на концах макромолекул, по данным титриметрического анализа, имеется лишь $1,07 \cdot 10^{-6}$ моль/м², т.е. их объемное содержание в 180 раз меньше, чем у целлюлозы). Поэтому для фиксации Пигмента ФА-1 на полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) ткани необходима предварительная активация её поверхности, т.е. обработка, в результате которой на поверхности ПЭТФ волокна образуется дополнительное количество активных кислородсодержащих групп.

В литературе имеются данные о нескольких способах модификации полиэфирного материала, основанных на поверхностном гидролизе ПЭТФ, использование которых может способствовать появлению на ПЭТФ волокне новых гидроксильных и карбоксильных групп. К наиболее интересным следует отнести: а) способ придания шелкоподобных свойств ПЭТФ материалу путем обработки концентрированными растворами гидроксида натрия, которая обеспечивает протекание глубокого гидролиза полиэфирного волокна; б) способ значительного уменьшения электризуемости ПЭТФ волокнистого материала без изменения его прочностных характеристик, основанный на воздействии слабых растворов аммиака на поверхностно локализованные олигомеры полиэтилентерефталата.

Основываясь на предположении, что достигнутое при такой обработке изменение гидрофильности и электризуемости полиэфирной ткани связано с образованием на поверхности ПЭТФ волокна химически активных групп, оценивали влияние предварительной активации полиэфирной ткани, проведенной по известным способам, на устойчивость нанесенного на её поверхность Пигмента ФА-1 к эксплуатационным обработкам. Поскольку ткань с нанесенным Пигментом имеет светло-бирюзовый цвет, оценку устойчивости к эксплуатационным воздействиям (сухому и мокрому трению, действию воды и мыльных растворов) давали по изменению интенсивности окраски.

Таблица 1. Устойчивость к эксплуатационным обработкам Пигмента ФА-1 (концентрация раствора $4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л), нанесенного на поверхность полиэфирного волокнистого материала, активированного по известным способам

Вид обработки	Устойчивость к трению, балл.		Увеличение светлоты, % к исходной, при действии	
	сухому	мокрому	воды	мыла
Исходная ткань	1-2	1	58	63
Раствор гидроксида натрия – 5,5 моль/л, температура пропитки – 40°С, время запаривания – 45 мин.	2-3	1-2	47	51
Раствор аммиака – 0,02 моль/л, температура – 130°С, продолжительность – 10 мин.	1-2	1-2	39	44

Из таблицы следует, что нанесенный на предварительно модифицированную по известным способам ПЭТФ ткань Пигмент ФА-1 неустойчив к эксплуатационным обработкам. Это свидетельствует о необходимости подбора оптимального способа активации полиэфирных волокнистых материалов для обеспечения возможности последующей прочной фиксации на них препарата, способствующего нейтрализации неприятных запахов.

Глава 2. Обоснование технологически оптимального режима химического способа поверхностной активации полиэфирных волокнистых материалов, основанного на слабом поверхностном гидролизе ПЭТФ волокна

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что обработка полиэфирного материала концентрированными растворами гидроксида натрия приводит к незначительному увеличению прочности фиксации пигмента ФА-1 на поверхности ПЭТФ ткани, что, по-видимому, связано с малым количеством кислородсодержащих активных групп на поверхности ПЭТФ материала. Учитывая имеющиеся сведения о механизме протекания процесса гидролиза, предположили, что увеличить количество образующихся гидроксильных и карбоксильных групп можно за счет выбора более мягких условий реализации процесса.

2.1. Исследование влияния на полиэтилентерефталатные волокна условий их обработки растворами гидроксида натрия и препаратами на основе четвертичных аммониевых солей

Обработку ПЭТФ волокнистого материала осуществляли водными растворами гидроксида натрия в широком интервале концентраций (0,0125 – 1,5 моль/л) при температуре кипения в течение 5 – 20 мин. За основной критерий успешной модификации ПЭТФ материала принимали образование как можно большего числа активных групп на его поверхности при максимальной сохранности прочностных показателей. На рис. 2 приведены фрагменты ИК-спектров необработанной (1) и обработанной гидроксидом натрия (2) ПЭТФ пленки, полученных методом МНПВО. Спектры представлены в одинаковом масштабе, но смещены по оси интенсивностей друг относительно друга для удобства сопоставления. Возникновение ярко выраженной полосы в области 3200-3500 см⁻¹ свидетельствует о появлении в поверхностном слое полимерного материала заметного дополнительного количества ОН-групп, среди которых могут быть и гидроксилы, входящие в состав карбоксильных групп.

На рис. 3 представлены полученные колориметрическим методом зависимости количества гидроксильных групп, образовавшихся на поверхности полиэфирного материала, от условий обработки его гидроксидом натрия – концентрации раствора и продолжительности процесса обработки.

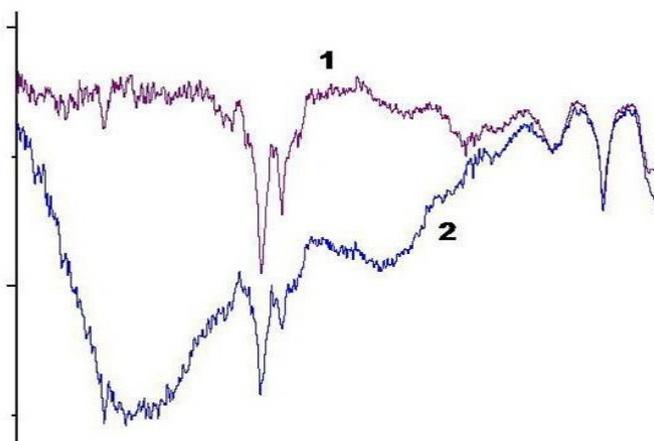


Рис. 2. Колебательные спектры полиэфирной пленки (диапазон 1700 - 3600 см⁻¹):

1 – необработанная пленка;
2 – обработанная раствором гидроксида натрия концентрации 0,0125 моль/л в течение 20 мин.

Колориметрический метод, широко используемый для аналитического контроля производства полиэтилентерефталата, основан на способности активных дихлортриазиновых красителей образовывать ковалентную связь с гидроксильной группой ПЭТФ. Количество красителя, зафиксированного на волокне, определяли по разнице интенсивности окраски модифицированного и немодифицированного ПЭТФ волокнистого материала.

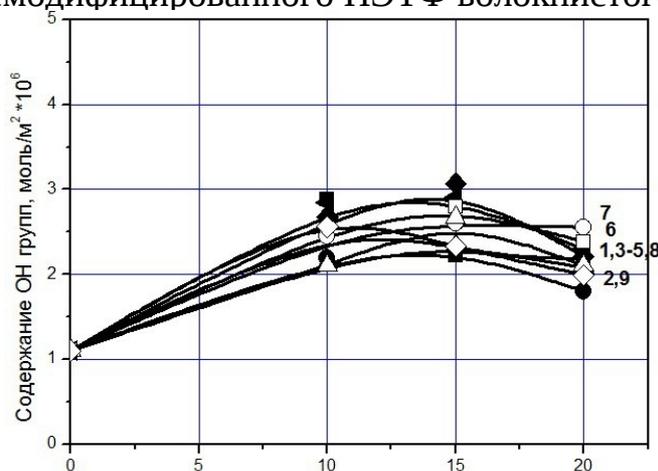


Рис. 3. Зависимость содержания ОН-групп на ПЭТФ волокнистом материале от продолжительности его обработки гидроксидом натрия концентрации:

1 – 0,0125 моль/л; 2 – 0,025 моль/л;
3 – 0,375 моль/л; 4 – 0,125 моль/л;
5 – 0,25 моль/л; 6 – 0,375 моль/л;
7 – 0,5 моль/л; 8 – 1 моль/л;
9 – 1,5 моль/л.

Из рис. 3 видно, что обработка ПЭТФ волокнистого материала растворами гидроксида натрия приводит к 2-х – 3-х кратному возрастанию содержания на поверхности волокон гидроксильных групп. Отмеченный факт согласуется с данными ИК-спектроскопии, также свидетельствующими о локализации на поверхности ПЭТФ материала заметного количества гидроксильных групп. Полученные данные хорошо коррелируют с изменением содержания карбоксильных групп, определенным титриметрическим методом. Из рис. 3 следует, что при использовании раствора гидроксида натрия с концентрацией выше 0,5 моль/л происходит так называемое «стравливание» поверхности волокон, суть которого состоит в быстрой и интенсивной деструкции поверхностных слоев полимерного материала с образованием низкомолекулярных продуктов гидролиза, переходящих в раствор. Однако «стравливание» поверхности волокон неизбежно должно привести к уменьшению толщины волокна, а следовательно, и к снижению разрывной нагрузки. Данные по потере массы волокнистого материала и изменению его разрывной нагрузки приведены в табл. 2. Они свидетельствуют об уменьшении массы и прочности ПЭТФ нити с увеличением продолжительности обработки и концентрации раствора гидроксида натрия. При наиболее жестких условиях обработки разрывная нагрузка снижается на 15%.

Таблица 2. Влияние на потерю массы (Δm , %) и разрывную нагрузку (P , сН) ПЭТФ материала продолжительности обработки растворами гидроксида натрия и концентрации этих растворов

Концентрация, моль/л	Время обработки, мин.					
	10		15		20	
	Δm , %	P, сН	Δm , %	P, сН	Δm , %	P, сН
0,0125	-	1200±78	-	1183±63	-	1194±926
0,125	0,3±0,2	1173±87	0,4±0,2	1239±111	0,5±0,2	1135±100
0,25	0,4±0,3	1122±75	0,8±0,3	1142±110	0,9±0,3	1151±103
0,375	0,9±0,3	1134±86	1,1±0,3	1130±74	1,2±0,3	1128±116
0,5	2,2±0,4	1089±152	2,2±0,4	1094±85	2,4±0,4	1107±83
Разрывная нагрузка необработанной нити 1180± 115 сН						

Для проведения классического «облагораживания» полиэфирных текстильных материалов в литературе широко рекомендовалось использование интенсификаторов процесса, в том числе, препаратов на основе четвертичных аммониевых соединений (ЧАС), которые выполняют функцию межфазного катализатора-переносчика. В настоящей работе оценивали возможность проведения поверхностной активации ПЭТФ материала разбавленным раствором гидроксида натрия с добавками препаратов на основе ЧАС. Обработку ПЭТФ материалов осуществляли раствором гидроксида натрия концентрации 0,025 моль/л с добавками следующих препаратов на основе ЧАС: алкамона ОС-2, алкамона ОС-3, алкамона НП и триамона в количестве до 1 г/л при температуре кипения в течение 15 мин. Установлено, что в присутствии препаратов на основе ЧАС образуется дополнительное количество поверхностно локализованных гидроксильных групп, однако при этом также увеличиваются потери массы и прочности волокнистого материала, т.е. в данном случае использование ЧАС является нерациональным.

2.2. Исследование влияния условий обработки полиэтилентерефталатных волокон водными растворами аммиака и амидов

Известно, что сильное гидролизующее действие на ПЭТФ (вплоть до полного его разложения) оказывают концентрированные водные растворы аммиака, а в разбавленных растворах аммиака происходит гидролиз поверхностно локализованных олигомеров ПЭТФ. Следовательно, можно предположить, что подбор концентрации аммиака может обеспечить слабый поверхностный гидролиз ПЭТФ волокна без снижения его прочности. Для определения оптимальных условий процесса осуществляли обработку ПЭТФ волокнистого материала водными растворами аммиака в интервале концентраций 0,01-1,15 моль/л при температуре кипения в течение 10-20 мин. Установлено, что в присутствии аммиака на поверхности ПЭТФ образуется ~ в 1,5 раза большее количество ОН-групп, чем в присутствии гидроксида натрия той же молярной концентрации, т.е. водный аммиак является более эффективным катализатором гидролиза ПЭТФ материала. Оценка массы и разрывной нагрузки полиэфирного материала, подвергнутого действию водных растворов аммиака, показала, что эти характеристики остаются на исходном уровне. Однако, поскольку растворы аммиака обладают резким, неприятным запахом, в литературе, посвященной рассмотрению процессов воздействия аммиакосодержащих веществ на олигомеры полиэтилентерефталата, рекомендуется заменять их на карбамид как вещество, которое может выделять аммиак в процессе термического гидролиза. В связи с этим в настоящей работе проведена оценка эффективности применения в качестве модифицирующего вещества растворов карбамида. Полученные данные представлены на рис. 4.

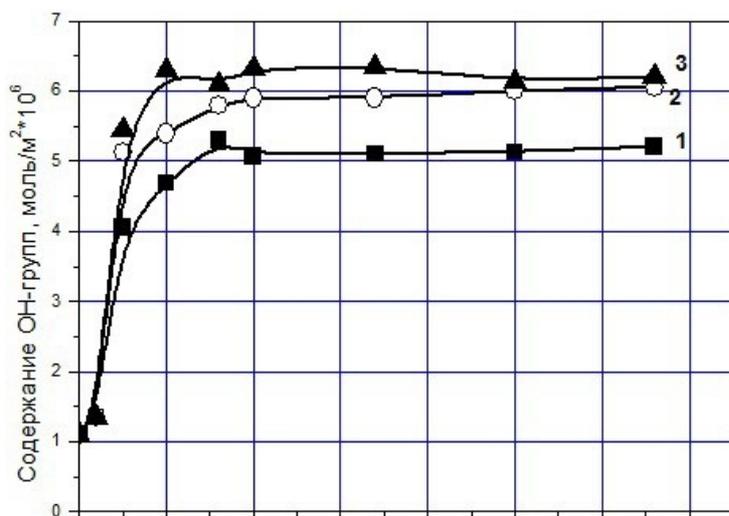


Рис. 4. Зависимость содержания ОН-групп на ПЭТФ волокнистом материале, обработанном водным раствором карбамида, от концентрации раствора при продолжительности обработки: 1 -10 мин.; 2 – 15 мин.; 3 – 20 мин.

Из рис. 4 следует, что оптимальные условия обработки ПЭТФ волокна водным раствором карбамида и аммиака совпадают, однако при этом на поверхности волокнистого материала, обработанного карбамидом, гидроксильных групп образуется ~ в 1,4 раза больше. Следовательно, можно предположить, что интенсификация гидролиза ПЭТФ карбамидом не сводится только к каталитическому воздействию аммиака, выделяемого карбамидом при нагревании. Показано, что в присутствии карбамида происходит также поверхностный аминолит ПЭТФ волокна, который, совместно с гидролизом, обеспечивают образование на поверхности волокна значительного количества ОН-групп, в 6 раз превышающего исходное.

Для того, чтобы выявить, не оказывают ли эти обработки отрицательного воздействия на ПЭТФ волокнистый материал, оценивали изменение его массы и разрывной нагрузки. Установлено, что масса волокнистого ПЭТФ материала и его разрывная нагрузка в результате обработки растворами карбамида не изменяются.

Наряду с наличием на поверхности химически активных групп для процессов закрепления функциональных препаратов на волокнистом материале большое значение имеет структура поверхности последнего. В частности, известно, что адгезия препаратов к гладкой подложке существенно ниже, чем к шероховатой. В связи с этим мы оценивали воздействие на морфологию ПЭТФ волокна раствора карбамида, который, как было показано выше, способствует образованию на волокне наибольшего количества гидроксильных групп при сохранении прочности материала на исходном уровне.

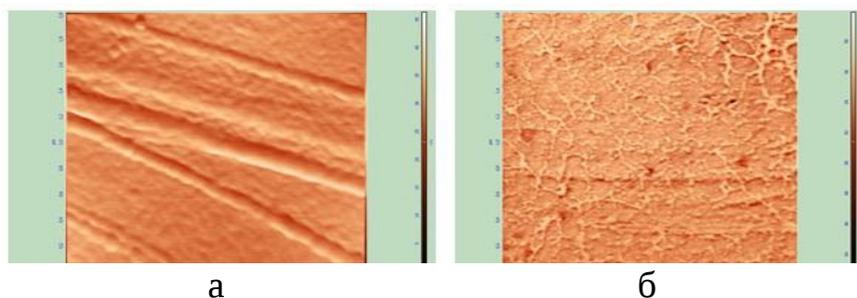


Рис. 5. Результаты атомно-силовой микроскопии ПЭТФ пленки (размер 2x2 мкм): а – исходной; б – обработанной раствором карбамида концентрации 0,05 моль/л в течение 15 мин.

Методом электронной сканирующей микроскопии показано отсутствие изменения микрорельефа на микроуровне. Результаты атомно-силовой микроскопии свидетельствуют о приобретении ПЭТФ материалом наносероховатости (см. рис. 5).

Глава 3. Обоснование эффективности использования и выбор оптимального режима плазменно-растворного способа поверхностной активации полиэфирных волокнистых материалов

Большое теоретическое и практическое значение имеет сравнение эффективности представленного выше химического способа поверхностной модификации полиэфира с обработкой его плазменным разрядом, широко применяемым в различных отраслях промышленности (в том числе и в легкой) для придания полимерным материалам новых свойств. Особенно большой интерес представляет малоизученное воздействие на поверхность полимерных материалов плазмы атмосферного давления, генерируемой в растворе. В настоящей работе оценивалась возможность плазменно-растворной модификации ПЭТФ волокнистых материалов посредством обработки ПЭТФ нити диафрагменным разрядом, генерированным в разбавленном растворе гидроксида натрия. Анализ ИК-спектров обработанного ПЭТФ материала, полученных методом МНПВО, показал, что на спектре возникает полоса в области $3200-3500\text{ см}^{-1}$, свидетельствующая об образовании ОН-групп. Также показано, что процессы, происходящие в ПЭТФ материале при комбинированном воздействии гидроксида натрия и плазмы, не ограничиваются деструкцией сложных эфирных связей. Возрастает интенсивность колебательных полос, характеризующих группы $\text{C}=\text{O}$ (1697 и 1712 см^{-1}), что является доказательством образования карбонильных и/или карбоксильных групп. Их образование является важным достоинством плазменно-химического способа активации, поскольку ряд функциональных препаратов фиксируется именно на карбоксильных группах полимера. Кроме того, увеличивается интенсивность характерной полосы кислородного мостика $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ в области 1066 см^{-1} .

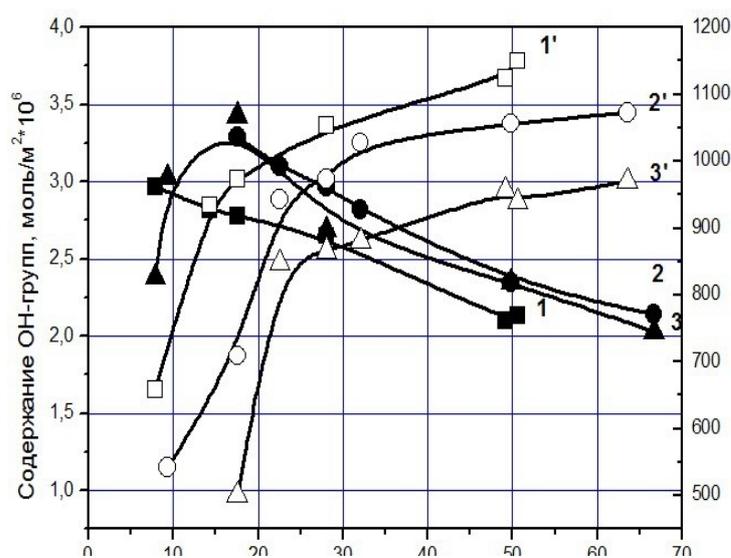


Рис. 6. Зависимость содержания ОН-групп (1 – 3) и изменения разрывной нагрузки (1' – 3') полиэтилентерефталатной нити от скорости её протягивания через зону плазмы в растворе гидроксида натрия концентрации:
 1, 1' – 0,05 моль/л;
 2, 2' – 0,075 моль/л;
 3, 3' – 0,125 моль/л

Из рис. 6 следует, что максимальное количество гидроксильных групп на поверхности волокнистого материала (~ в 3,2 раза превышающее исходное) образуется при невысоких (15 – 20 м/мин.) скоростях протягивания нити через зону плазмы. Однако одновременно существенно уменьшается разрывная нагрузка нити, что может явиться следствием как гидролитической деструкции макро-молекул ПЭТФ, так и разрушения эфирных связей полимера при бомбардировке обладающими высокой энергией частицами, которые генерируются плазмой.

На основании полученных данных определены условия плазменно-химической модификации ПЭТФ нити, обеспечивающие приемлемый уровень потери прочности нити (не более 15%) при образовании на поверхности нити количества активных групп, ~ в 2,3 раза превышающем исходное: концентрация гидроксида натрия – 0,075 моль/л, скорость пропускания образца через зону плазмы 40 – 50 м/мин. Следует отметить, при плазменно-химической активации происходит образование не только гидроксильных и

карбоксильных групп в результате гидролиза, но и дополнительного количества карбонильных/карбоксильных групп за счет действия плазмы, что, с учетом особенностей химической природы различных функциональных препаратов, может являться важным достоинством при выборе способа активации полиэфирных материалов как предобработки для придания им специальных потребительских свойств. Важным преимуществом способа является также значительно меньшая, чем при химической активации, продолжительность обработки (время пребывания текстильного материала в зоне плазмы составляет доли секунды).

Глава 4. Оценка влияния химической модификации поверхности полиэфирных материалов на их дезодорирующие и антимикробные свойства

4.1. Влияние предварительной активации полиэфирных волокнистых материалов на фиксацию модельного дезодорирующего препарата Пигмента ФА-1

Проведенные исследования показали, что максимальное количество активных кислородсодержащих групп на поверхности ПЭТФ материала образуется при обработке его раствором карбамида концентрации 0,05 – 0,1 моль/л при температуре кипения в течение 15-20 мин. Для того, чтобы проверить выдвинутое предположение о положительном влиянии активации ПЭТФ волокнистых материалов на эффективность фиксации на их поверхности модельного дезодорирующего препарата Пигмента ФА-1, оценивали устойчивость препарата к эксплуатационным воздействиям. Полученные данные приведены в табл. 3.

Таблица 3. Устойчивость к эксплуатационным обработкам Пигмента ФА-1, нанесенного на поверхность активированного полиэфирного волокнистого материала из раствора в ДМФА концентрации $4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Вид обработки	Устойчивость к трению, балл.		Увеличение светлоты, % к исходной, при действии	
	сухому	мокрому	воды	мыла
Исходная ткань	1-2	1	58	63
Раствор карбамида – 0,075 моль/л, время – 15 мин., температура – 100°C	4-5	4-5	0	12

Колориметрическим и атомно-микроскопическим методами установлено, что в процессе придания дезодорирующих свойств ПЭТФ волокнистым материалам посредством их обработки раствором Пигмента ФА-1 на поверхности волокон формируется пленка этого препарата, в то время как на неактивированную ткань, по-видимому, дезодорирующий препарат наносится чисто механически и легко удаляется при эксплуатационных воздействиях.

Можно предположить, что химически активные группы, содержание которых на поверхности полиэфирного материала даже после активации существенно меньше, чем у целлюлозы, фиксируя пленку функциональных препаратов на поверхности образующих ткань волокон, а также способствуя упорядочению её структуры. Таким образом, в результате проведенных исследований обоснован новый способ придания полиэфирным материалам устойчивых дезодорирующих свойств. Разработанный подход к повышению эффективности закрепления функциональных препаратов на полиэфирной ткани, основанный на её поверхностной активации, проверен и в условиях антимикробной отделки.

4.2. Влияние предварительной химической активации полиэфирных волокнистых материалов на эффективность их антимикробной отделки

В целях придания полиэфирной ткани антимикробных свойств, позволяющих превратить изделия из неё спортивного и медицинского назначения в барьер,

который будет препятствовать попаданию патогенной транзитной (чуждой) микрофлоры на поверхность кожи, но в то же время не затронет резидентную (собственную) микрофлору, осуществляли её обработку немигрирующим препаратом. Поскольку предварительная активация способствует появлению на поверхности ПЭТФ волокна гидроксильных групп, был выбран препарат Санитайзед Т99-19 («Санитайзед», Швейцария), обычно применяемый для смесовых тканей. Согласно данным разработчиков, Санитайзед Т99-19 образует прочные связи с целлюлозой, закрепляясь на поверхностно локализованных гидроксильных группах таким образом, что молекулы препарата ориентируются вертикально на поверхности субстрата, образуя упорядоченную наноструктуру в форме «колючей проволоки». Очевидно, что на стандартном ПЭТФ волокнистом материале такой механизм реализоваться не может в связи с отсутствием на поверхности волокон химически активных групп, с которыми молекулы препарата могли бы взаимодействовать, тогда как после предварительной активации полиэфирной ткани такая возможность должна появиться. Для оценки микробиологической активности отделки ткани немигрирующим препаратом Санитайзед Т99-19 использовали метод, основанный на фотометрическом определении процента роста колоний грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов после контакта с образцом ПЭТФ материала. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4. Влияние антимикробной отделки препаратом Санитайзед Т99-19 исходной и активированной карбамидом ПЭТФ ткани на рост микроорганизмов

Вид ПЭТФ ткани, обработанной препаратом Санитайзед Т99-19	Рост культуры, %	
	Echerichia coli	Staphylococcus aureus
Исходная ткань	28,5	21,5
Активированная ткань	0	0
Активированная ткань, после нанесения препарата подвергнутая сухому трению	6,6	1,3
Активированная ткань, после нанесения препарата подвергнутая стирке	1	0

Из таблицы следует, что при нанесении препарата Санитайзед Т99-19 на исходную ПЭТФ ткань антимикробный эффект не регистрируется. Однако после активирования и нанесения экспериментально определенного оптимального количества препарата проявляется очень хороший бактериостатический эффект. Достижимый антимикробный эффект имеет отличную устойчивость к стирке и хорошую – к сухому трению. Следовательно, количество гидроксильных групп, образовавшихся в результате химической активации полиэфирного материала, является достаточным для прочной фиксации на поверхности волокнистого материала антимикробного препарата. Установлено, что при нанесении на поверхность ПЭТФ ткани избытка препарата Санитайзед Т99-19 его антимикробное действие значительно уменьшается. Поскольку непроницаемым для бактерий барьером на поверхности волокнистого материала являются только зафиксированные и образовавшие упорядоченную структуру молекулы препарата, наблюдаемое снижение антимикробной активности связано, по-видимому, с экранированием ориентированной структуры неупорядоченными молекулами препарата.

Посев на питательные среды пробы содержащего микробы физиологического раствора после его 24-часового контакта с обработанным волокнистым материалом показал, что ткань, подвергнутая антимикробной отделке, обладает селективным воздействием на грамотрицательные и грамположительные бактерии: после 24-часового контакта она не уничтожает кишечные палочки, однако, в случае использования предварительной активации, полностью подавляет жизнедеятельность золотистого стафилококка.

ВЫВОДЫ

1. На основании сравнительного анализа эффективности активирующего действия ряда препаратов на полиэфирный волокнистый материал установлено, что технологически оптимальным режимом химического способа поверхностной активации является обработка раствором карбамида концентрации 0,05 – 0,1 моль/л при температуре кипения в течение 15-20 мин. Определено, что при этом образуются гидроксильные группы, количество которых в 6 раз превышает исходное. Прочность материала в данных условиях обработки не изменяется.
2. Оценена эффективность поверхностной активации ПЭТФ волокнистых материалов под действием диафрагменного разряда, генерированного в растворе электролита. Установлено, что кратковременная (в течение долей секунды) обработка ПЭТФ нити таким способом обеспечивает образование на поверхности полимерного материала гидроксильных групп, количество которых в 3,2 раза превышает исходное. При этом генерируются карбонильные и карбоксильные группы (в большем количестве, чем в условиях химического способа активации) при допустимом уровне потери прочности нити, что является важным достоинством при последующей обработке препаратами, фиксирующимися на данных группах.
3. Установлено, что тетраэтиленгликолевый эфир моноядерного тетракарбокситфалоцианина алюминия (Пигмент ФА-1), синтезированный специалистами ИХР РАН, является перспективным модельным соединением, на основе которого могут быть изготовлены пассивные нейтрализаторы запахов кухни и табачного дыма, работоспособные в условиях освещенности, характерных для средних и северных широт.
4. Показано, что на активированной ткани кислородсодержащими группами фиксируется ультратонкая пленка препарата, устойчивая к трению и водным обработкам, тогда как на неактивированную ткань дезодорирующий препарат наносится чисто механически и легко удаляется при эксплуатационных воздействиях.
5. Установлено, что химическая активация раствором карбамида обеспечивает возможность применения для антимикробной отделки полиэфирной ткани препарата Санитайзед Т99-19, ранее используемого лишь для отделки смесовых тканей. Показано, что достигаемый антимикробный эффект имеет высокую устойчивость к стирке и хорошую – к сухому трению.

Публикация основных результатов диссертации

1. Пророкова, Н.П. Химический способ поверхностной активации волокнистых материалов на основе полиэтилентерефталата. Часть 1. Исследование действия растворов гидроксида натрия и препаратов на основе четвертичных аммониевых солей / Н.П. Пророкова, А.В. Хорев, С.Ю. Вавилова // Хим. волокна, 2009. – №3. – С. 11-16.
2. Кузьмин, С.М. Плазменно-растворная модификация полиэтилентерефталатного волокнистого материала / С.М. Кузьмин, Н.П. Пророкова, А.В. Хорев, С.Ю. Вавилова // Хим. волокна, 2010. – №1. – С. 26-30.
3. Хорев, А.В. Разработка способов поверхностной активации полиэфирных волокнистых материалов // Тезисы докладов студенческой научной конференции, Иваново, 2007. – С. 115.
4. Хорев, А.В. Разработка способов поверхностной активации полиэфирных волокнистых материалов // Материалы научно-практической конференции студентов и молодых ученых ИвГМА, Иваново, 2008. – С. 105.
5. Хорев, А.В. Химический способ поверхностной активации полиэтилентерефталатных волокнистых материалов / А.В. Хорев, Н.П. Пророкова, С.Ю. Вавилова // Сборник материалов Международной научно-технической конференции «Прогресс-2008», Иваново, 2008. – С. 101-102.
6. Кузьмин, С.М. Плазменно-химический способ поверхностной активации полиэфирных нитей / С.М. Кузьмин, С.Ю. Вавилова, Н.П. Пророкова, А.В. Хорев //

- Сборник трудов VI Всероссийской научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия», Москва, 2007. – С. 240-246.
7. Хорев, А.В. Разработка эффективных способов поверхностной активации волокнистых материалов на основе полиэтилентерефталата / А.В. Хорев, Н.П. Пророкова, С.Ю. Вавилова // Тезисы докладов III Международной научно-технической конференции «Текстильная химия - 2008», г. Иваново, 2008. – С. 67.
 8. Хорев, А.В. Исследование фиксации дезодорирующего препарата на полиэтилентерефталатных волокнистых материалах // Тезисы докладов III Международной научно-технической конференции «Текстильная химия - 2008», Иваново, 2008. – С. 68.
 9. Кузьмин, С.М. Применение плазмы диафрагменного разряда для улучшения свойств синтетических нитей / С.М. Кузьмин, С.Ю. Вавилова, Н.П. Пророкова, А.В. Хорев // Материалы I Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», Плещ, 2008. – С. 45.
 10. Хорев, А.В. Разработка способа получения полиэфирных текстильных материалов с деодорирующими свойствами // Сборник материалов межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов «Поиск – 2009», Иваново, 2009. – С. 150-152.
 11. Хорев, А.В. Активация поверхности полиэфирных текстильных материалов для придания им деодорирующих свойств / А.В. Хорев, Н.П. Пророкова, С.Ю. Вавилова // Сборник материалов XII Международного научно-практического семинара «SMARTEX-2009», ИГТА, Иваново, 2009. – С. 61-63.
 12. Хорев, А.В. Эффективные способы поверхностной активации полиэфирных волокнистых материалов / А.В. Хорев, Н.П. Пророкова, С.Ю. Вавилова // Тезисы докладов IV Всероссийской конференции «Физикохимия процессов переработки полимеров», Иваново, 2009. – С. 153.
 13. Хорев, А.В. Повышение эффективности биоцидной отделки полиэфирных текстильных материалов за счет их предварительной поверхностной активации / А.В. Хорев, Н.П. Пророкова, С.Ю. Вавилова // Каталог экспонатов V Юбилейной Выставки научных достижений Ивановской области «Ивановский инновационный салон «Инновации - 2010» - текстильно-промышленному кластеру», Иваново, 2010. – С. 64.

Автор выражает глубокую благодарность за помощь в проведении исследований методом атомной силовой микроскопии - к.ф.-м.н. Холодкову И.В. (ИГХТУ), методом микробиологического анализа – д.б.н. Кузнецову О.Ю. (ИГМА), за синтез дезодорирующего препарата – к.х.н. Боровкову Н.Ю. (ИХР РАН).

Ответственный за выпуск

Хорев А.В.