
I. ТОВАРОЗНАВСТВО ПРОМИСЛОВИХ ТОВАРІВ

УДК 677.494:543.42

ЗАСТОСУВАННЯ ФІЗИЧНИХ І ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ МЕТОДІВ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ ЗНОСОСТІЙКОСТІ ПОЛІАМІДНИХ ТЕКСТИЛЬНИХ ПОЛОТЕН

I. С. Полікарпов

Використання текстильних волокон для виробів певного призначення пов'язано як з вихідними показниками їх властивостей, так і з динамікою їх погіршення в процесі експлуатації. Чинники зношування текстильних матеріалів можуть бути фізичними, хімічними, біологічними і т. д. Тому вдосконалення методик оцінювання динаміки руйнування полімерів волокон у процесі зношування є проблемою актуальною. Особливо важливим для визначення динаміки та механізмів руйнування полімерів є розробка високочутливих методик визначення ступеня руйнування полімерів. Це особливо необхідно тоді, коли вдосконалюються методи виробництва, пропонуються нові склади волокон, вводяться певні стабілізуючі компоненти.

На жаль, у періодичній літературі останнім часом практично не пропонується нових методик оцінювання будови та властивостей текстильних волокон, виробів з них, особливо це стосується застосування високоточних і чутливих методів, до яких належать полярографія і спектроскопія [1, 2].

Виробництво хімічних волокон розвивається більш динамічно ніж природних і їх частка становить більше 50 %. Поліамідні волокна

посідають 2-ге місце з виробництва та споживання синтетичних волокон після поліефірних. Особливо широко використовуються поліамідні філаментні нитки в технічному асортименті. Тому у дослідженні ми використали такий матеріал як капронові тканини та філаментні нитки.

Фатоокислювальна деструкція тканин є однією з головних причин погіршення властивостей тканин. Тому досліджувалася динаміка руйнування полімеру капрону в процесі опромінювання.

Метою статті є аналіз можливостей застосування деяких фізичних і фізико-хімічних методів при дослідженні процесу деструкції поліамідних полотен, розробка та вдосконалення методик оцінювання динаміки руйнування полікапролактаму для оцінювання зношування капронових тканин.

Досліджувався такий чинник руйнування як дія світла (фотодеструкція). Опромінювання проводилось за допомогою ртутнокварцових ламп у чотири періоди (3, 6, 12, 24 год). Матеріалом досліджень були чистокапронові вибілені тканини, вироблені полотняним переплетенням з капронових філаментних і монопіток. За даними хімічних заводів, у ви-

білених капронових текстильних нитках уміст мономеру – капролактаму може досягати 4 %. Крім того, в полімері знаходиться певна кількість олігомерів. Відомо, що під дією ультрафіолетового опромінювання поступово проходить процес деполіамідірування, який супроводжується зменшенням молекулярної маси, втратою механічної міцності й еластичності ниток [3]. Оскільки в процесі інсоляції продуктами фотоокислювальної деструкції можуть бути й олігомери, і мономер-капролактаму, ми спробували визначити кінетику їх накопичення у волокні в процесі опромінювання тканин.

У процесі фотодеструкції руйнуються макромолекули полікапролактаму й утворюються сполуки, які мають у своєму складі альдегідні та карбоксильні групи. Тому ми спробували

також визначити кінетику їх накопичення в волокнах при опромінюванні.

Визначення розривальних характеристик проводилося за стандартною методикою (ГОСТ 3813–73 «Материалы текстильные. Ткани и штучные изделия. Методы определения разрывных характеристик при растяжении»).

Визначення кінетики накопичення альдегідних груп. Визначення альдегідних груп проводили за допомогою полярографії. Досліджувалися лужні витяжки (0,05 н розчин LiOH) тканини вихідної і після певних періодів опромінювання. Отримані полярограми наведені на рис. 1а. З рис. видно, що при полярографуванні лужних витяжок капронової тканини утворюється хвиля з потенціалом напівхвилі $E_{1/2} = -1,7$ В відносно ртутного анода.

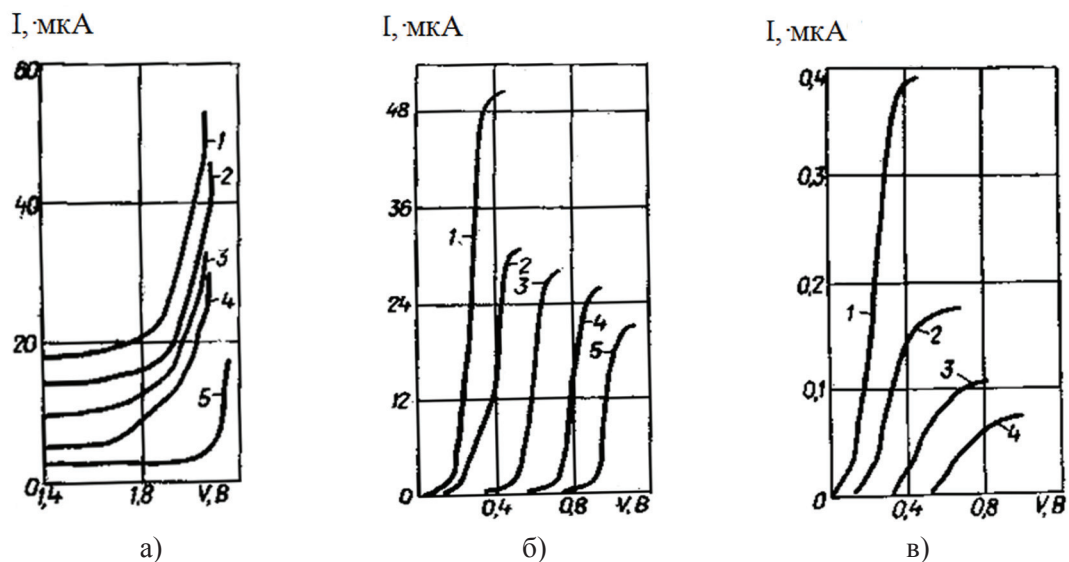


Рис. 1. Полярограми:

а) лужних витяжок капронової тканини: 1, 2, 3 – після опромінювання протягом 12, 6 і 3 год відповідно; 4 – до опромінювання; 5 – фон; б) мідьмісних розчинів: 1 – вихідний розчин; 2–5 – після кип'ятіння з тканиною не опромінюваною і опромінюваною на протязі 3, 6 і 12 год відповідно; в) розчинів метиленового синього: 1 – вихідний розчин; 2–4 після витримання в ньому тканини не опромінюваної і опромінюваної протягом 6 і 12 год відповідно

За даними [4], це відповідає поновленню сполук з альдегідними групами. За допомогою отриманих полярограм вираховували висоти хвиль у мкА на 1 г тканини. З рис. 1а видно, що зі збільшенням терміну опромінювання тканин збільшується висота хвиль сполук, у складі яких є альдегідні групи, тобто при опромінюванні йде руй-

нація полімеру і накопичення альдегідних сполук.

Для кількісного визначення альдегідних груп застосовували реакцію з оксидом міді, яка використовується для визначення мідних чисел у целюлозі [5]. Ця методика була частково змінена: вміст міді визначався за допомогою полярографії, що значно простіше й точніше.

Наважки тканин після певних періодів опромінювання заливали мідьмісним розчином [5] і кип'ятили протягом години. Після цього розчин полярографували. Отримані полярограми наведені на рис. 1 б: всі полярограми мають чітку хвилю міді з потенціалом напівхвилі

$E_{1/2} = -0,35\text{В}$ відносно ртутного аноду. Враховуючи висоту хвиль, за методом стандарту визначали концентрацію міді у розчині. Різниця між концентрацією міді у розчині до і після кип'ятіння відповідає кількості зв'язаних альдегідних груп (табл. 1).

Таблиця 1

Зміна властивостей тканин і динаміка накопичення карбонільних і карбоксильних груп під час опромінювання

Властивості	Вихідна тканина	Тканина після опромінення протягом 1 год			
		3	6	12	24
Розривальне навантаження, даН	16,2	16,09	15,4	12,9	8,5
Розривальне видовження, %	23,0	22,0	19,8	18,0	15,0
Вміст альдегідних груп, 10^{-2} мгекв/г:					
загальний	0,81	1,06	1,21	1,27	1,57
у низькомолекулярній фракції	0,46	0,81	1,09	1,15	1,45
у високомолекулярній фракції	0,35	0,25	0,12	0,12	0,12
вміст карбоксильних груп, 10^{-3} мгекв/г	6,3	8,2	8,3	8,4	9,2

Таким чином визначалась загальна кількість альдегідних груп у волокні. Для визначення вмісту альдегідних груп у високомолекулярній фракції полікапроаміду тканини піддавали попередньому кип'ятінню у слаболужному розчині ($0,05\text{н LiOH}$) (табл. 1). З табл. 1 видно, що під час опромінювання полікапроамід руйнується, погіршуються його механічні властивості, збільшується кількість полярографічноактивних сполук з альдегідними групами. При цьому темп накопичення альдегідовмісних сполук значно вищий, ніж темп зміни механічних властивостей тканин. Це свідчить про достатню чутливість полярографічного методу та можливість його застосування при дослідженні деструкції полікапроаміду на її початковій стадії. Слід також відзначити (див. табл. 1), що накопичення альдегідних груп під час опромінення проходить здебільшого в низькомолекулярних фракціях полікапроаміду.

Визначення кінетики накопичення карбоксильних груп. Для визначення кількості карбоксильних груп була використана реакція з метиленовим синім [5], який легко визначається полярографічним методом. Наважки тканин заливали розчином метиленового си-

нього та витримували 24 години при кімнатній температурі. Після цього знімали полярограми розчину. Полярограми мають чітку хвилю метиленового синього з потенціалом напівхвилі $E_{1/2} = -0,3\text{В}$ відносно ртутного аноду (рис. 1в). На полярограмах визначали висоти хвиль і за методом стандарту визначали концентрацію метиленового синього у розчині. Різниця між концентраціями метиленового синього до і після витримання у ньому тканини відповідає кількості зв'язаних карбоксильних груп. За цими даними визначали кількість цих груп у міліграм-еквівалентах на 1 г тканини (див. табл. 1). З табл. 1 видно, що в процесі опромінювання при деструкції полікапроаміду йде накопичення карбоксильних груп. Але слід відзначити, що темп накопичення карбоксильних груп не високий і значно поступається темпу накопичення альдегідних груп.

Визначення кінетики накопичення капролактаму полярографічним методом. Оскільки капролактаму не є полярографічно активним його можна визначити побічно. Таке визначення засновано на гідролітичному розщепленні капролактаму лугом і наступної взаємодії утвореної ϵ -амінокапронової кислоти

з формальдегідом. Отримана внаслідок цієї реакції сполука (шиффова основа) поляграфічно активна і за висотою її поляграфічної хвилі можна розрахувати кількість капролактаму у розчині. Підготовка розчину для полярографування проводилась таким чином: з наважок тканин виготовили метанольну витяжку, яку потім обробили під час кип'ятіння лужним розчином (10 н КОН) для отримання ϵ -амінокапронової кислоти, потім (після нейтралізації лугою сірчаною кислотою) 30 % розчином формальдегіду у присутності бікар-

бонату натрію з метою отримання «шиффової основи». При полярографуванні отриманих розчинів утворюється чітка хвиля з потенціалом напівхвилі $E_{1/2} = -1/2V$ відносно ртутного аноду. На полярограмах визначали висоту хвилі, яка кількісно характеризує вміст «шиффової основи». За калібровочною кривою, отриманою за допомогою стандартних розчинів капролактаму, оброблених за наведеною вище методикою, визначали вміст капролактаму в мг на 1 г тканини. Отримані результати наведені у табл. 2.

Таблиця 2

Зміна властивостей тканин і динаміка накопичення капролактаму при опромінюванні

Показники	Вихідна тканина	Тканина після опромінення протягом год			
		3	6	12	24
Розривальне навантаження, % до вихідної тканини	100	98,6	93,5	81,3	54,0
Розривальне видовження, % до вихідної тканини	100	87,1	75,7	71,4	48,6
Вміст капролактаму, мг/1г тканини	4,3	5,3	6,4	11,6	25,8
визначений:					
полярографічним методом	4,0	6,1	9,1	14,5	24,2
методом УФ-спектроскопії	4,3	5,3	6,4	11,6	25,8
методом ІЧ-спектроскопії	4,2	5,8	8,5	13,0	23,0

З табл. видно, що у вихідній тканині присутній мономер капролактаму, який не полімеризувався. З проведенням опромінювання вміст капролактаму в тканині зростає пропорційно до часу опромінювання. Це збільшення суттєве ще на початку опромінювання, коли зміни механічних властивостей ще не так помітні.

Слід зауважити, що при кип'ятінні тканин без лугою (в нейтральному середовищі) полярографічна хвиля «шиффової основи» не утворюється. Це свідчить про те, що вільної ϵ -амінокапронової кислоти у вихідних і опромінених тканинах немає.

Визначення кінетики накопичення капролактаму за допомогою УФ-спектроскопії. Кінетику накопичення капролактаму в процесі опромінювання капронових тканин вивчали за допомогою УФ-спектрів їх водних

витяжок і розчинів у концентрованій сірчаній кислоті. На рис. 2 наведені отримані УФ-спектри.

З рис 2а видно, що спектр поглинання водної витяжки має один чітко виражений максимум в області 47–50 тис. см^{-1} . Зі збільшенням часу опромінювання пропускання світла зменшується і максимум поступово зміщується від 50 тис. см^{-1} до 47 тис. см^{-1} . Тобто зі збільшенням часу опромінювання збільшується концентрація водорозчинних продуктів деструкції, що викликає також батохромне зміщення максимуму поглинання.

У праці Д. Філіпса [6] наводяться дані про наявність у спектрах пептидів смуги при 180 нм. У процесі дослідження пептидів вовни [7] ми також встановили наявність максимуму поглинання в області 50–48 тис. см^{-1} . Це, на нашу думку, свідчить про наявність у

водних витяжках капронової тканини сполук з амідними групами. Оскільки в процесі опромінювання в якості продуктів деструкції можуть утворюватися низькомолекулярні сполуки та мономер-капролактаму, ми знімали УФ-спектри водних розчинів капролактаму різної концентрації (рис. 2б). З рис. 2б видно, що УФ-спектри поглинання водних розчинів капролактаму мають ту ж форму, що і

УФ-спектри водних витяжок капронової тканини, причому максимум поглинання також знаходиться у області 50–47 тис. см⁻¹. Аналогічно спостерігається батохромне зміщення максимуму поглинання при збільшенні концентрації капролактаму. Тобто батохромне зміщення максимуму поглинання можна пояснити головним чином збільшенням концентрації капролактаму.

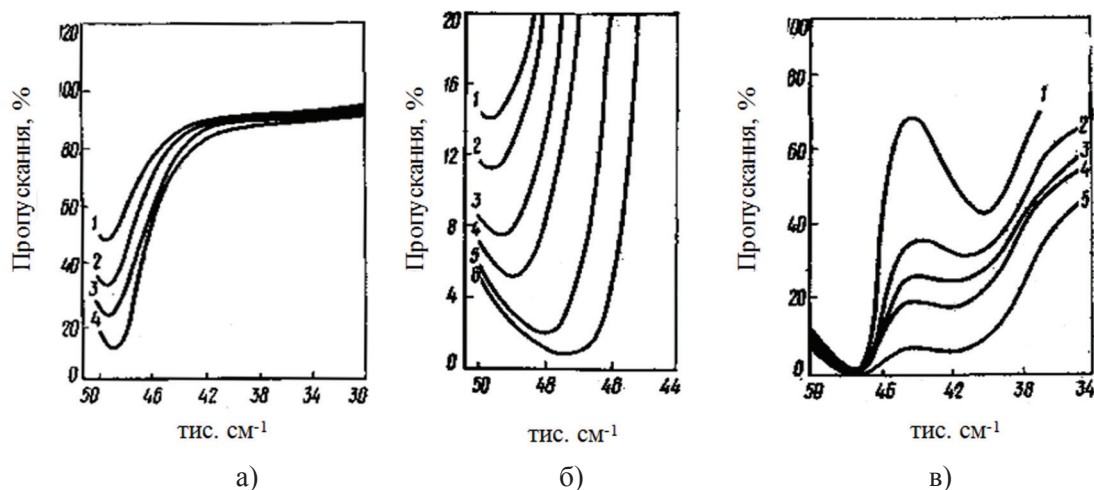


Рис. 2 Ультрафіолетові спектри:

- а) водні витяжки капронової тканини: 1, 2, 3, 4 – вихідної, після 3, 6, 24 год опромінювання відповідно; б) водні розчини капролактаму: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – концентрація $1,95 \cdot 10^{-4}$; $2,2 \cdot 10^{-4}$; $2,6 \cdot 10^{-4}$; $3,9 \cdot 10^{-4}$; $7,8 \cdot 10^{-4}$; $15,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л відповідно; в) розчини капронової тканини в сірчаній кислоті: 1, 2, 3, 4, 5 – тканина вихідна, після 3, 6, 12, 24 год опромінювання відповідно

При розрахунках коефіцієнтів екстинкції капролактаму за рівнянням Ламберта-Бера було встановлено наявність гіпохромного ефекту, тобто залежності коефіцієнта екстинкції від концентрації. Тому для визначення концентрації капролактаму у водних витяжках тканин ми будували залежності пропускання від відомої концентрації капролактаму, а потім за допомогою графічної інтерполяції знаходили концентрації капролактаму у водних витяжках тканин і перераховували кількість капролактаму в мг на 1 г тканин (див. табл. 2).

З табл. 2 видно, що через погіршення механічних властивостей тканин при опромінюванні пропорційно збільшується вміст капролактаму, який може бути характеристикою ступеня деструкції капронової і легко визначається за допомогою УФ-спектрів.

На рис. 2в наведені УФ-спектри розчинів

у концентрованій сірчаній кислоті капронової тканини певних періодів опромінювання. З рис. 2 видно, що ці спектри мають два чітких максимуми поглинання: I – в області 47 тис. см⁻¹, II – в області 40–42 тис. см⁻¹. Зауважимо, що другий максимум поглинання відсутній у мономера капролактаму і спостерігається тільки у розчині полікапроаміду. Перший максимум поглинання, як ми визначили вище, пов'язаний з наявністю амідних груп. Можна також уявити його появу з наявністю кисневовмісних груп.

Оскільки підвищення оптичної щільності розчинів полікапролактаму в процесі опромінювання пропорційно зниженню показників механічних властивостей і часу опромінювання, величина оптичної щільності розчинів тканин разом з іншими показниками може бути використана як характеристика

ступеня деструкції.

Визначення кінетики накопичення капролактаму за допомогою ІЧ-спектроскопії. Дослідження кінетики накопичення капролактаму в процесі опромінювання капронової тканини проводилось за допомогою

ІЧ-спектрів хлороформних і бензольних витяжок капронової тканини вихідної і після певних періодів опромінювання. Для порівняння знімали також ІЧ-спектри розчинів капролактаму різної концентрації у цих же розчинах. Отримані ІЧ-спектри наведені на рис. 3.

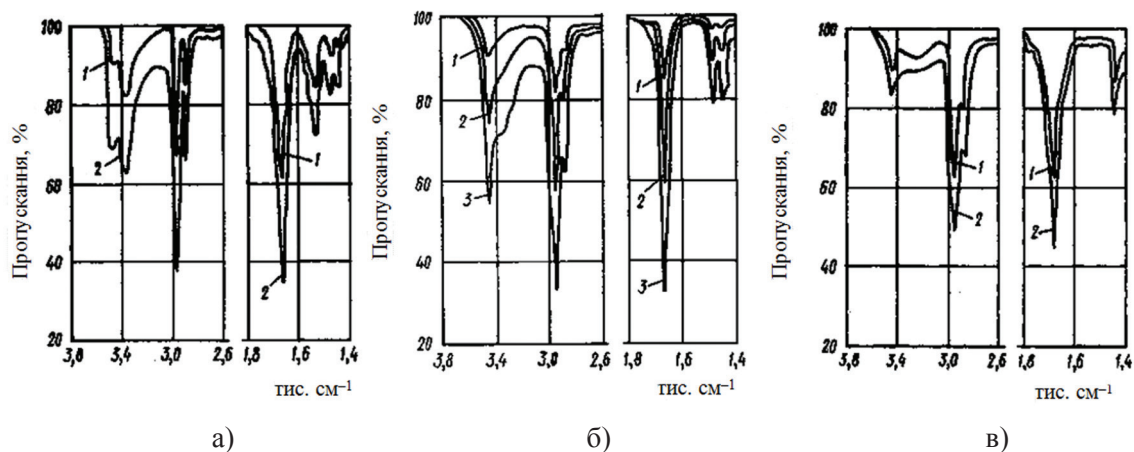


Рис. 3. Інфрачервоні спектри:

- а) хлороформні витяжки капронової тканини: 1 – вихідна тканина; 2 – тканина після 12 год опромінювання; б) розчинів капролактаму у хлороформі: 1 – 0,01 % розчин; 2 – 0,04 % 3 – 0,1 %; в) бензольні витяжки капронової тканини: 1 – вихідна тканина, 2 – тканина після 12 год опромінювання

З рис. 3 а, б видно, що спектр поглинання хлороформної витяжки капронової тканини має характеристичні смуги в області 3430; 3330; 2940; 1650 і 1550 cm^{-1} , а спектр поглинання розчинів капролактаму характеристичні смуги в області 3430, 2940 і 1650 cm^{-1} . Характеристичні смуги можна інтерпретувати таким чином: смуга в області 3430 cm^{-1} – валентні коливання вільних NH-груп; 3330 cm^{-1} – валентні коливання зв'язаних NH-груп; 2940 cm^{-1} – асиметричні валентні коливання CH_2 -груп; 1650 cm^{-1} – смуга амід I, яка відповідає переважно валентним коливанням $\text{C}=\text{O}$; 1550 cm^{-1} – смуга амід II, обумовлена коливаннями різних груп: NH – деформаційні коливання CN і $\text{C}=\text{O}$ – валентні коливання.

Порівнявши рис. 3а і 3б, зробили висновки, що ІЧ-спектри витяжок тканин і капролактаму достатньо близькі. Однак у ІЧ-спектрі капролактаму відсутні характеристичні смуги в області 3330 cm^{-1} і 1550 cm^{-1} . Їх поява у спектрах витяжок тканин пов'язана з наявністю в них низькомолекулярних сполук. Оскільки низькомолекулярні сполуки практично не розчинні у бензолі [5], для кількісного визначення

капролактаму в тканинах знімали ІЧ-спектри бензольних витяжок тканин. В бензол переходив тільки капролактан.

ІЧ-спектри бензольних витяжок наведені на рис 3в. Порівнявши спектри хлороформних і бензольних витяжок тканин (рис. 3а і 3в), з'ясували, що вони достатньо близькі, але у спектрі бензольної витяжки відсутні характерні смуги в області 3330 cm^{-1} і 1550 cm^{-1} , характерні для олігомерів. Тобто у бензольній витяжці відсутні низькомолекулярні сполуки і знаходиться переважно капролактан.

За допомогою спектрів стандартних розчинів капролактаму будувались градуировочні графіки і розраховувалась кількість капролактаму у витяжках, а потім у перерахунку на 1 г тканини (див. табл. 2). Використати закон Ламберта-Бера для визначення концентрації капролактаму неможливо, оскільки при збільшенні концентрації спостерігається гіпохромний ефект, тобто в досліджуваних інтервалах коефіцієнт екстинкції є функцією концентрації. Так, для концентрації капролактаму у хлороформі від 0,0005 % до 0,1 % коефіцієнт экс-

тінкції в області 1650 см^{-1} зменшується з 15000 до 5000.

З табл. 2 видно, що зі збільшенням часу опромінювання погіршуються механічні властивості тканин і пропорційно збільшується вміст капролактаму в них. Тому однією з ознак деструкції полікапроаміду може бути вміст у ньому мономеру капролактаму, кількісне визначення якого достатньо просто проводити за допомогою спектроскопії.

У процесі опромінювання капронових тканин проходить процес накопичення альдегідних і карбоксильних груп, а також мономеру капролактаму. Одночасно погіршуються механічні властивості тканин. За допомогою полярографічного методу і методів УФ і ІЧ спектроскопії можна якісно та кількісно визначити вміст у волокні мономеру капролактаму, а також речовин, у складі яких є альдегідні та карбоксильні групи, спостерігати за динамікою їх накопичення.

ЛІТЕРАТУРА

1. Пушкар Г. О. Оцінка світлостійкості фіраночних поліефірних тканин / Г. О. Пушкар // Легка промисловість. – 2005. – № 4. – С. 57–57.
2. Азимова Ф. Ш. Спектральный анализ строения растительных красителей / Ф. Ш. Азимова, А. Ф. Демирова // Текстильная промышленность. – 2008. – № 4. – С. 29–31.
3. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластмассы на их основе / А. Ф. Николаев. – М.: Химия, 1964. – 784 с.
4. Майрановський С. Г. Полярографія в органічній хімії / С. Г. Майрановський, Я. П. Страдинь, В. Д. Безуглий. – Л.: Химия, 1975. – 351 с.
5. Контроль производства химических волокон. Под. ред. А. Б. Пакшвера и А. А. Конкина. – М.: «Химия», 1967, 607с.
6. Phillips I. P. Spektra – Structure Correlation / I. P. Phillips. – N. Y. – London, 1964.
7. Поликарпов И. С. Исследование фотоокислительной деструкции шерсти / И. С. Поликарпов // Технология легкой промышленности, 1977. – № 2.

УДК 677.075

СПОСОБИ ОПТИМІЗАЦІЇ АСОРТИМЕНТУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ВЕРХНЄТРИКОТАЖНИХ ПОЛОТЕН

М. Г. Мартосенко; Б. Д. Семак, доктор технічних наук

Проблема оптимізації асортименту та властивостей трикотажних полотен і виробів, як відомо, багатогранна і над її вирішенням працюють фахівці різного профілю – дизайнери, технологи, екологи, стандартизатори, матеріалознавці, товарознавці, маркетологи та ін. Необхідність подальшої оптимізації асортименту трикотажних полотен і виробів обумовлена низкою причин. Назвемо основні з них: передусім це використання в трикотажному виробництві нових видів сировини (пряжі, ниток, барвників, апретів і т. п.); застосування більш досконалих технологій в'язання та оброблен-

ня трикотажних полотен і виробів; постійне зростання вимог до рівня їх якості й екологічної безпечності. Разом з тим, як свідчить аналіз літературних даних [1–7], вирішенню цих питань, на нашу думку, приділяється ще недостатня увага, про що свідчить інформація в періодичних, монографічних і навчальних виданнях.

У даній статті ми обмежились тільки розглядом товарознавчих і матеріалознавчих аспектів оптимізації асортименту та властивостей на прикладі верхнетрикотажних котонівмісних полотен нового перспективного