

ЛИТЕРАТУРА

1. *К.В.Почивалов, Л.Н.Мизеровский, С.Н.Козлов.* / Текстильная химия. - 1997, № 2(11), с. 57-61.

Институт химии растворов РАН, г. Иваново

Ивановская государственная химико-технологическая академия

Центральный НИИ искусственных кож

и пленочных материалов, г. Москва

Получено 20.03.97 г.

PHYSICO-CHEMICAL FOUNDATIONS OF FORMATION OF FIBRILLAR STRUCTURE OF A SYNTHETIC SKIN BY MEANS OF SELECTIVE EXTRACTION

Part 3. POROSITY OF BACKINGS OF THE SYNTHETIC SKIN BASED ON FABRICS OF COMPOSITE FIBERS

K.V.Pochivalov, L.N.Mizerovsky, L.V.Vershinin and S.N.Kozlov

Extent of porosity of backings of the synthetic skin prepared under various conditions as well as its change after ultimate extraction of a matrix component with boiling m-xylene are determined experimentally.

УДК 675.92.06-036-7:675.92.014

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ФИБРИЛЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ СИНТЕТИЧЕСКОЙ КОЖИ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Часть IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

К.В.Почивалов, Л.Н.Мизеровский, С.Н.Козлов

Обсуждаются результаты предварительных экспериментов по кинетике экстракции ПЭНП из пропитанных латексами и раствором полиэфируретана и непропитанных нетканых полотен, полученных из композиционных волокон типа «матрица (ПЭНП) - фибрилла (ПЭТФ)». Рассмотрено влияние стадии термообработки, состава и структуры нетканого полотна на скорость удаления ПЭНП. Показана взаимосвязь эффективности процесса экстракции с концентрацией ПЭНП в экстракционном растворе.

Из рассмотрения структурной модели основы синтетической кожи (СК), описанной ранее [1] и приведенной на рис. 1, следует, что при контакте

такого материала с селективным растворителем матричного полимера композиционного волокна должны реализовываться следующие массообмен-

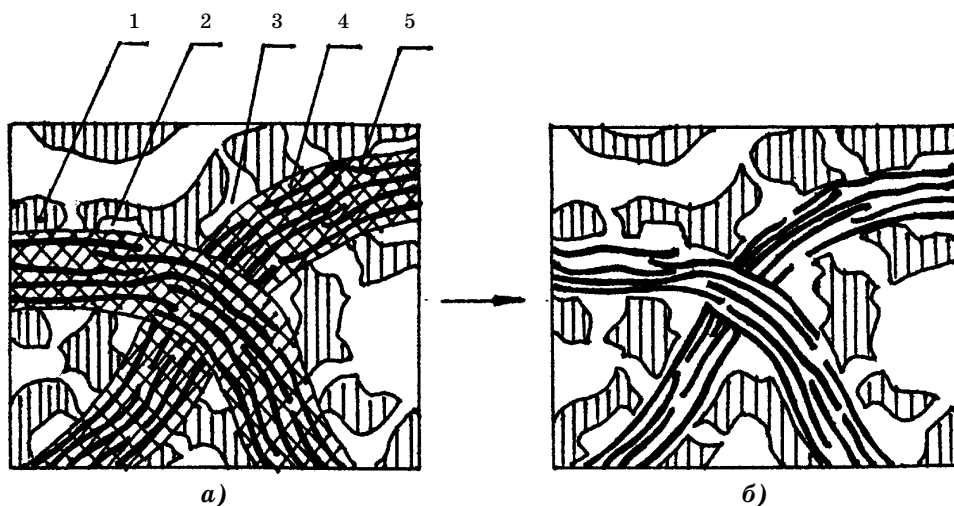


Рис.1. Модель изменения структуры основы СК в результате экстракции ПЭНП: а) - исходная основа, б) полностью экстрагированная основа.

1 - полиэфируретановый каркас, 2 - пустоты на границе между волокном и каркасом, 3 - микропоры, 4 - матрица композиционного волокна из ПЭНП, 5 - микрофибриллярные волокна из ПЭТФ

ные процессы:

- заполнение пор основы жидкостью;
- диффузия растворителя к волокну через монослои полимерного каркаса с одновременным их набуханием;
- набухание матрицы композиционного волокна с образованием геля, заполняющего вначале «пустоты» на границе между волокнами и полимерным каркасом, а затем и поры, находящиеся в самом каркасе;
- образование в порах каркаса основы раствора матричного полимера некоторой конечной концентрации;
- диффузия макромолекулярных клубков матричного полимера, обладающих трансляционной подвижностью, с поверхности геля, контактирующего с растворителем, в фазу последнего.

В принципе любой из них может оказаться лимитирующей стадией суммарного процесса экстракции матричного компонента волокна из основы СК, и поэтому для обоснования его оптимальных технологических параметров необходимо знание кинетических закономерностей всех перечисленных процессов.

Однако, прежде чем приступить к этой грандиозной по объему исследовательской работе, мы сочли целесообразным провести предварительные кинетические эксперименты, направленные на выяснение того, в какой мере общая длительность процесса экстракции

зависит от характеристики исходного нетканого полотна и природы полимера, формирующего каркас основы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ *

Объектами исследования служили нетканые полотна из композиционного волокна типа «матрица (полиэтилен низкой плотности - ПЭНП) - фибрилла (полиэтилентерефталат - ПЭТФ)» с соотношением компонентов 70:30 по массе, характеристики которых приведены в табл.1, и основы СК, сформированные на по-

лотне образца 4' путем пропитки его латексами или раствором полиэфируретана в диметилформамиде с последующей сушкой первых и коагуляцией в водно-диметилформамидной ванне, промывкой и сушкой последнего образца основы (табл.2).

Экстракция ПЭНП проводилась путем обработки исследуемых материалов в виде дисков диаметром 20 мм в круглодонной колбе с обратным холодильником в кипящих толуоле или м-ксилоле. При этом объем растворителя выбирался таким образом, чтобы при полном удалении ПЭНП из исследуемого образца концентрация полимера в растворе не превышала 0,1% масс.

По истечении заданного времени обработки образец вынимали из растворителя и сушили в вакууме (остаточное давление ~ 660-920 Па) при ком-

* В экспериментальной части работы принимала участие инж. Н.Н.Лисова.

Таблица 1

Некоторые характеристики нетканых полотен из бикомпонентного волокна, содержащего 70 % ПЭНП и 30 % ПЭТФ

Образец полотна	Линейная плотность волокна, текс	Толщина полотна, мм	Линейная плотность полотна, г/м ²	Объемная плотность полотна, кг/м ³	Степень пористости, %
1	0,44	1,3	230±20	177±15	83±2
1'	0,44	3,0	660±40	220±13	78±1
2	0,47	1,0	190±30	190±30	81±3
2'	0,47	1,6	470±31	294±31	71±3
3	0,54	1,0	170±30	170±30	83±3
3'	0,54	2,1	330±25	157±25	85±3
4	0,73	1,6	380±31	238±31	71±3
4'	0,73	2,6	460±12	177±12	83±2

Примечание: образцы 1', 2', 3' и 4' получены путем термоусадки образцов 1, 2, 3 и 4, соответственно.

Таблица 2

Характеристики нетканого полотна, пропитаного различными полимерными связующими

Образец основы	Полимер-связующее	Содержание связующего, %	Толщина основы, мм	Поверхностная плотность основы, г/м ²	Объемная плотность основы, кг/м ³
I	Латекс БНК-40/4	35	2,2±0,1	930 ± 200	423±90
II	Латекс «Латур-1002Ф»	39	3,1±0,2	1250 ± 70	403±23
III	Латекс «Пулан»	26	2,8±0,2	1210 ± 130	432±46
IV	Латекс БММА	43	2,8±0,1	730 ± 60	261±21
V	Sanpren LQ-E-18	40	3,7±0,6	900 ± 150	245±17

Примечание: латексы «Латур-1002Ф» и «Пулан» на основе полиуретанов; латекс БНК-40/4 - на основе сополимера бутадиена и акрилонитрила; латекс БММА - на основе сополимера бутадиена и метилметакрилата; Sanpren LQ-E-18 - раствор полиэфируретана в диметилформамиде.

натной температуре до постоянной массы. Степень экстракции определяли по убыли массы образца, используя соотношение:

$$\beta = \frac{G_o - G_t}{G_o - G} \cdot 100 \%,$$

где: G_o , G , G_t - масса исходного, полностью и частично экстрагированных образцов, соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде всего необходимо обратить внимание на тот факт (табл.1), что термообработка нетканых полотен всегда сопровождается увеличением их толщины и поверхностной плотности, тогда как объемная плотность материала может при этом возрастать, оставаться неизменной или даже уменьшаться. Причем, судя по полученным данным, указанный переход осуществляется параллельно с увеличением линейной плотности волокна, из которого сформировано нетканое полотно.

По существу это означает, что с увеличением диаметра волокна меняется «механизм» изменения геометрических размеров нетканого полотна при термообработке: в случае более тонких волокон преобладает, очевидно, деформирование полотна как системы перепутанных волокон, а в случае более толстых - усадка отдельных волокон, сопровождающаяся их перемещением в узлах зацеплений.

Степень пористости полотен ϕ

$$\phi = 1 - \left(\frac{d}{\rho}\right) \cdot 100 \%,$$

где: ρ - плотность композиционного волокна;

d - объемная плотность основы,

изменяется, естественно, симбатно изменениям объемной плотности материала, но в значительно меньшей степени.

Переход от нетканого полотна к основе СК сопровождается ростом и поверхностной, и объемной

плотности материала (табл.2). Причем при близких величинах привеса материала в результате нанесения латекса или раствора полимера, формирующего полимерный каркас основы, степень увеличения объемной плотности последней по сравнению с аналогичной величиной нетканого полотна существенно зависит от природы полимера, образующего латекс или раствор.

В рассматриваемых в данной работе случаях наименьший прирост объемной плотности материала в процессе формирования основы СК характерен для пропитки нетканого полотна латексом БММА и раствором полиэфируретана Sanpren LQ-E-18 и объясняется, по-видимому, очень незначительной усадкой нетканого полотна в результате проведения этой технологической операции. Напротив, пропитка первыми тремя из указанных в табл.2 латексами сопровождается очень значительным уплотнением материала.

Качественно ясно, что структура нетканого полотна и, прежде всего, плотность упаковки в нем волокон должна в той или иной мере сказываться на скорости перехода матричного полимера в раствор, поскольку от этого параметра зависит соотношение между объемом образующегося геля полимера и поверхностью его контакта с растворителем.

Приведенные в табл.3 результаты предварительных экспериментов по вымыванию ПЭНП из нетканых полотен, отличающихся поверхностной и объемной плотностью, вполне согласуются с такими представлениями: почти во всех случаях степень вымывания ПЭНП за 10 мин обработки в толуоле или *m*-ксилоле из подвергнутых термоусадке образцов ниже, чем из исходных.

Различие в поведении полотен, прошедших и не прошедших стадию термообработки, в процессе экстракции ПЭНП отчетливо проявляется и чисто внешне: усадка первых при обработке селективным растворителем существенно меньше, чем вто-

Таблица 3

Влияние длительности обработки нетканых полотен кипящими толуолом и м-ксилолом на степень вымывания ПЭНП

Образец полотна	Степень экстракции (%) ПЭНП толуолом за время, мин			Степень экстракции (%) ПЭНП м-ксилолом за время, мин		
	10	60	120	10	60	120
1	91,4	97,9	98,0	85,7	97,4	98,9
1'	86,7	90,0	97,6	76,3	93,4	99,1
2	98,6	98,7	98,9	98,1	99,3	99,1
2'	91,6	97,6	99,3	91,4	99,4	99,6
3	75,3	92,9	99,0	70,0	98,6	99,3
3'	74,3	90,9	97,4	77,1	97,3	98,6
4	82,9	91,4	99,0	89,7	99,0	99,4
4'	86,3	92,1	98,9	79,0	98,6	98,7

длительном времени обработки полотен растворителями значения степени вымывания ПЭНП, меньшие 100 %, можно рассматривать как доказательство того, что концентрация полимера в растворе, заполняющем поры материала, существенно выше средней по объему и что лимитирующей скоростью процесса экстракции на заключительном его этапе является стадия разбавления геля или концентрированного

раствора полимера, находящихся в порах полотна.

рых. Исключение составляют образцы № 3 и 3', которые усаживались практически одинаково и характеризовались значительно меньшей начальной скоростью вымывания ПЭНП.

Принципиально важным, с нашей точки зрения, представляется тот факт, что время, соответствующее полному удалению матричного полимера из непропитанных полотен путем прямой обработки их большим объемом кипящего растворителя, оказывается весьма значительным, а кинетическая кривая экстракции как бы разбивается на два участка: «быстрый» (до 10 мин), на котором вымывается от 75 до 98,6 % матричного полимера, и «медленный» (до 120 мин), когда удаляются оставшиеся 1,5-25 % экстрагируемого компонента.

В этой связи необходимо отметить два обстоятельства. Во-первых, в описанном выше эксперименте перемешивание экстракционной жидкости осуществлялось только за счет кипения и могло быть недостаточным для эффективного распределения экстрагируемого полимера по всему ее объему. Во-вторых, образец материала, вынимаемый из экстрагента, не подвергался промывке, и поэтому содержащийся в его порах раствор после испарения растворителя превращался в порошок или пленку полимера, внося систематическую ошибку в рассчитываемую величину степени экстракции ПЭНП.

Однако даже если принять, что степень пористости полотна в процессе экстракции ПЭНП оставалась неизменной и равной в среднем 79 %, то при максимально возможной концентрации ПЭНП (в случае его равномерного распределения по объему экстракционного раствора) в экстракторе 0,1 % масс. эта ошибка не должна была превышать 0,2 % абс.

Следовательно, экспериментально фиксируемые при

раствора полимера, находящихся в порах полотна.

Подобная ситуация может быть, очевидно, результатом как недостаточно интенсивного перемешивания экстрагента, окружающего полимерный субстрат, так и резкого уменьшения степени пористости последнего в результате усадки и отдельных волокон, и полотна в целом.

Формирование на полотне полимерного каркаса путем пропитки его латексами или раствором пленкообразующего полимера приводит, естественно, к большему или меньшему замедлению процесса экстракции (табл.4), но не препятствует полному* вымыванию ПЭНП из основы СК примерно за то же время, что и из непропитанного полотна. При этом наиболее отчетливо эффект торможения процесса экстракции ПЭНП проявляется в случае формирования полимерного каркаса основы методом коагуляционного структурообразо-

* Превышающие 100 % степени вымывания ПЭНП из образцов основ вариантов II и III объясняются наличием в пористых композициях компонентов, растворимых в алкилбензолах.

Таблица 4

Влияние длительности обработки основ СК кипящим м-ксилолом на степень вымывания ПЭНП

Длительность обработки, мин	Степень вымывания ПЭНП из основы варианта					
	полотно 4'	I	II	III	IV	V
5	-	63,6	74,0	55,8	77,6	-
10	78,6	73,2	76,0	63,1	85,5	48,0
20	96,4	77,1	94,0	72,1	89,8	62,0
30	-	82,8	105,0	81,1	93,9	76,0
40	96,6	-	-	-	-	78,0
60	99,3	89,6	118,0	97,2	102,0	88,0
120	100,0	100,0	133,0	126,1	102,0	100,0

Примечание: все основы СК сформированы на нетканом полотне варианта 4'.

вания с использованием диметилформамидных растворов полиэфируретана.*

Важно также обратить внимание на существенный различный характер кинетических кривых вымывания ПЭНП из полотен, пропитанных латексом, например БММА, и раствором полиэфируретана (рис.2).

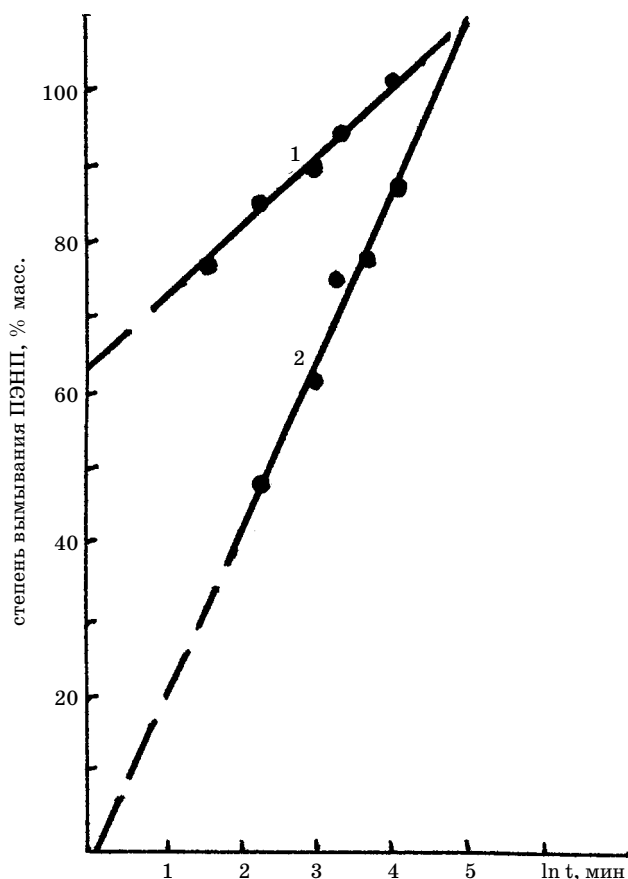


Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых вымывания кипящим м-ксилолом ПЭНП из основ синтетической кожи вариантов IV (1) и V (2)

Хотя в обоих случаях экспериментально исследованные участки кинетических кривых хорошо спрямляются в координатах «степень вымывания ПЭНП- $\ln t$ », только для образца с полиэфируретановой пропиткой этот закон может быть распространен на всю кинетическую кривую.

* Именно эти основы являются наиболее кожеподобными.

Основа с латексной пропиткой ведет себя в этом отношении подобно непропитанному полотну (кинетическая кривая имеет два - «быстрый» и «медленный» - участка), давая повод для предположения, что подобная пропитка, в отличие от полиэфируретановой, не приводит к образованию сплошного полимерного каркаса основы, изменяющего характер стадий, определяющих скорость протекания массообменных процессов при экстракции из нее матричного компонента композиционного волокна.

Детальное описание этих процессов применительно к основам СК с полиуретановой пропиткой составляет цель наших дальнейших исследований.

В заключение же данного сообщения представляется целесообразным проиллюстрировать влияние концентрации ПЭНП в экстракционном растворе на степень его осаждения в порах материала в процессе сушки, если не принять соответствующих мер к предварительному удалению раствора из материала.

Как можно видеть из цифр, приведенных в табл.5, в силу очень высокой пористости основа СК с полиэфируретановой пропиткой может удерживать до 600 % масс. экстракционного раствора, и поэтому даже при концентрации ПЭНП в этом растворе 1 % количество полимера, остающегося в порах основы после ее сушки, достигает 7 % от ее массы. Это обстоятельство должно, естественно, учитываться при разработке технологии рассматриваемой стадии производства СК нового поколения.

Таблица 5

Влияние концентрации ПЭНП в экстракционном растворе на степень его осаждения в порах основы СК с полиэфируретановой пропиткой

Концентрация ПЭНП в растворе, % масс.	Унос раствора основой, г/г	Содержание ПЭНП в порах основы, % масс.	
		расчет	эксперимент
1,0	5,7±0,3	5,7±0,3	7,2±0,7
2,0	6,3±0,2	12,6±0,4	12,8±0,7
3,0	6,2±0,3	18,6±0,9	18,9±0,3

Примечание: температура экстракционного раствора 412К, растворитель м-ксилол, основа на нетканом полотне варианта 1, полностью освобожденная от ПЭНП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мизеровский Л.Н., Зайчикова Т.В., Филиппенко Л.К. Текст. химия, 1994, № 5, с. 59-64.

Институт химии растворов, г. Иваново

Ивановская государственная химико-технологическая академия

Центральный НИИ пленочных материалов

и искусственных кож, г. Москва

Получено 10.09.97 г.

PHYSICO-CHEMICAL FOUNDATIONS OF FORMATION OF FIBRILLAR STRUCTURE OF THE SYNTHETIC SKIN BY MEANS OF SELECTIVE EXTRACTION

Part 4. PRELIMINARY KINETIC EXPERIMENTS

K.V.Pochivalov, L.N.Mizerovsky and S.N.Kozlov

Results of preliminary experiments on kinetics of extraction of polyethylene (PENP) from non-woven fabrics impregnated with latexes and poly-ester-urethan and unimpregnated ones prepared from composite fibers of a matrix (PENP)-fibril (polyethylene terephthalate) type are discussed. Influence of the thermotreatment conditions, composition and structure of the non-woven fabrics on a rate of PENP removing is discussed. Relationship between efficiency of the extraction and PENP concentration in the extracting medium is stated.