

Баева Нина Николаева,

инженер технолог отделочного производства,

АО ФПГ «Энергоконтракт»,

г. Москва

АРАМИДНЫЕ ВОЛОКНА И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ КОЛОРИРОВАНИЯ

Аннотация. Особенностью колорирования арамидных волокон является наличие природной желто-зеленой окраски волокна, а также высокая температура стеклования жесткоцепных полимеров и связанная с этим низкая диффузионная проницаемость волокна для молекул красителя в обычных условиях крашения. Надмолекулярная структура волокна формируется в процессе его получения и завершается на стадии сушки и термообработки. Сформованное и отмытое волокно содержит много воды, которая находится в межволоконном и межфибрилярном пространстве. Проведение процесса крашения такого волокна возможно за счет замещения молекул воды внутри волокна на молекулы красителя красильного раствора в набухшем состоянии.

Ключевые слова: огнестойкие волокна, арамидные волокна, колорирование арамидных волокон, набухание волокон, надмолекулярная структура волокна.

Полимерной основой арамидных волокон являются волокнообразующие ароматические полиамиды (арамиды), макромолекулы которых построены как правило чередованием фенильных колец и амидных групп. Благодаря ароматическому характеру исходных полимеров эти волокна отличаются от обычных синтетических волокон, получаемых переработкой алифатических полимеров (полиамиды, полиакрилонитрил, полиолефины) или ароматикоалифатического полиэтилентерефталата, высокими показателями термостойкости и огнезащищенности.

Почти сразу со времени их возникновения арамидные волокна развивались в двух направлениях – как метаарамидные широкого текстильного и отчасти технического назначения и в виде параарамидных высокопрочных и высокомодульных нитей для создания на их основе весьма эффективных органических полимеров в авиации, космической, ракетной и атомной технике, а также изделий мягкой броневой защиты (бронезилеты, каски) и др. Важнейшие области применения метаарамидных волокон относятся к обеспечению безопасности деятельности человека, а именно:

- негорючая полетная одежда летчиков и космонавтов;
- обмундирование армии и внутренних войск;
- защитная одежда спасателей, пожарных, энергетиков, сварщиков, металлургов, нефтяников и др.;
- оплетка нагревостойких проводов в двигателях взрывозащищенного исполнения;
- огнезащитные мебельные и декоративные ткани для салонов авиалайнеров, морском и наземном транспорте, напольные покрытия;
- фильтровальные ткани для фильтрации горячих газов и очистки их от токсичных пылей и др.

Для большинства из перечисленных областей использования метаарамидные волокна являются наиболее эффективными текстильными материалами, поскольку они обеспечивают постоянный уровень огнезащиты, не зависящий от сроков эксплуатации, количества стирок и химчисток (в отличие от текстиля, обработанного антипиренами).

Перспективность применения арамидных волокон привела к постоянному возрастанию рыночного спроса на них, что обусловило быстрый рост их производства в последние годы. За последние пять лет производство как пара-, так и метаарамидных волокон практически удвоилось.

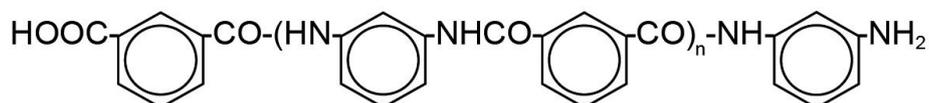
Свыше 95% выпуска параарамидных волокон базируется на простейшем и наиболее доступном арамиде-полипарафенилентерефталамиде (ПФТА):



Это волокна кевлар компании Дюпон (США), вырабатываемые на заводах в США, Северной Ирландии и Японии, а также тварон Японской фирмы Тэйджин, производства по которому сосредоточены в Нидерландах и Японии. Китайская фирма Guangdong Charming Chemicab Co. сообщила о разработке своего высокопрочного параарамидного волокна Chitelon, а корейская фирма Kolon вырабатывает аналогичные нити под названием Hecaron.

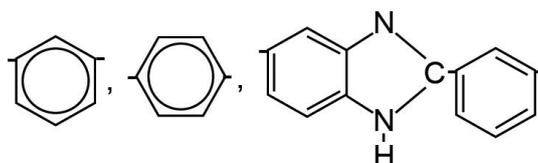
Помимо ПФТА как базового полимера для производства кевлара и тварона, для получения других высокопрочных параарамидных волокон используют сополимеры ПФТА, в частности арамид, включающий 25 мол. звеньев 3, 4' - диаминодифенилоксида, на основе которого фирма Тэйджин в Японии производит высокопрочное волокно технора. В России для получения сверхпрочных высокомодульных нитей армос и русар используют сополиамидо-бензимидазы (ПАБИ).

В группе метаарамидных волокон также имеется доминирующий полимер, на основе которого производится не менее 90% таких волокон. Это полиметафениленизофталамид (ПМФИА):



- исходный арамид для выработки волокон номекс компании Дюпон и конекс фирмы Тэйджин. В России пока отсутствует производство метаарамидных волокон, но на основе политерефталамида:





где разработано новое метапараарамидное волокно Арлана, по своим текстильным характеристикам практически соответствующее метаарамидным волокнам, а по термостойкости и влагосодержанию превосходящее их.

Основные показатели химического строения и структуры пара- и метаарамидных волокон, а также их свойств представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Структура и свойства арамидных волокон

Показатели	Волокна на основе ПФТА	Волокна на основе ПМФИА	Российские волокна		
			Армос	Русар	Арлана
1	2	3	4	5	6
Температура, °С стеклования	345-360	270	265-280	260-280	~300
Температура, °С плавления	не плавится до темпер.разлож.	430	-	-	-
Температура, °С Начала усадки при нагревании	420	280-300	400	400	300
Плотность, г/см ³	1,43-1,45	1,38	1,42-1,45	1,43	1,37
Прочность, сН/текс	200-230	35-45	240-290	240-290	30-40
Удлинение, %	3,5-5,0	25-30	2,5-3,0	2,5-3,0	10-12
Модуль упругости, ГПа	100-180	14-15	140-160	160-180	14-18
Кислородный индекс, %	29	29	38-42	38-42	34-35

Равновесное влаго- содержание при 65%-ной относи- тельной влажности воздуха, %	4-5	4-5	3,5-5,0	3,5-5,0	10-11
Удельная поверх- ность волокна, м ² /г	0,1-0,2	0,3-0,4	~0,2	~0,2	0,4

Исходя из основных областей применения арамидных волокон, метаарамидные волокна можно охарактеризовать как текстильные, а параарамидные как технические. Поэтому проблема крашения арамидных волокон представляет интерес в основном для первых. Однако параарамидные волокна часто используют в смеси с метаарамидными для повышения степени огнезащитности текстиля, поскольку при этом снижается его тепловая усадка, особенно опасная усадка в пламени. Кроме того, в некоторых случаях используют и окрашенные параарамидные нити.

На основании приведенных данных о структуре арамидных волокон можно сделать заключение о том, что они являются весьма сложными объектами для колорирования по следующим причинам:

- макромолекулы арамидов построены чередованием фенильных колец и амидных групп, поэтому они обладают сильным межмолекулярным взаимодействием по водородным связям и между фенильными группами;
- как высокомолекулярные полимеры волокнообразующие арамиды содержат мало концевых полярных групп, способных взаимодействовать с молекулами красителя или являющихся центрами сорбции красителя;
- они имеют плотную высокоупорядоченную и высокоориентированную структуру и низкую объемную пористость;

- указанные трудности для параарамидных волокон усугубляются естественной окраской от соломенно-желтого (ПФТА волокна) до светлоричного (ПАБИ–волокна) цветов.

Несмотря на эти трудности проблема крашения арамидных волокна была более или менее успешно решена не только в отношении метаарамидных волокон, но и для параарамидов.

Крашение арамидных волокон осуществляется тремя основными способами, различающимися по стадиям переработки полимеров в волокна:

- крашение «в массе», при котором краситель вводится в прядильный раствор или расплав. Наряду с преимуществами такого способа (высокая светостойкость окраски и стойкость к мокрым обработкам, исключение затрат энергии и труда на крашение готового волокна или текстильных изделий на его основе), он имеет и существенные недостатки (потери полимера при изменении цветов на волокне, снижение стабильности растворов или расплавов, засорение фильер, возможный переход красителя в осадительную ванну), из-за которых этот способ является наиболее дорогим;

- крашение волокна в набухшем состоянии или «в геле», которое может осуществляться как в процессе формирования волокна после его промывки перед сушкой, так и на готовом текстиле. Сформованное и отмытое от растворителя волокно содержит от 200 до 300% воды, которая находится в межволоконном и межфибрилярном пространстве. Проведение процесса крашения такого волокна возможно за счет замещения молекул воды внутри волокна на молекулы красителя красильного раствора. Известно, что в процессе сушки при испарении воды, которая обладает высоким поверхностным натяжением, происходит коллапс пор и структура волокна становится труднодоступной для диффузии внутрь него;

- обычное поверхностное крашение волокон, чаще всего в виде тканей и крашение с набуханием.

Поведено исследование процесса крашения невысушенного арамидного волокна анионными (прямыми, кислотными, активными) и дисперсными красителями. Крашение по традиционной технологии позволяет получать высокую интенсивность окраски исследованными классами красителей. При определении устойчивости окраски к стирке установлено, что образцы окрашенные активными, дисперсными и отдельными марками прямых и кислотных красителей имеют хорошие показатели устойчивости. На основании этого дальнейшие исследования проводились с использованием активных и дисперсных красителей.

Изучение зависимости интенсивности окраски от времени крашения и концентрации дисперсного красителя в ванне показало, что при крашении в желтые и зеленые цвета при концентрации красителя в красильной ванне 1-2 г/л, требуемая интенсивность окраски достигается за 0,5 -1 мин. Окрашенное волокно имеет высокие показатели устойчивости окраски к стирке.

При крашении волокна активными красителями различных марок установлено, что интенсивные желтые и красные цвета достигаются в течении 30 сек. (концентрация красителя -4 г/л). Повышение концентрации красителя в красильной ванне до 20-50 г/л позволяет получить, за это же время крашения, интенсивную окраску фиолетового, синего и черного цвета. Устойчивость окраски к стирке, образцов волокна, окрашенного активными красителями, составляет 4-5 баллов.

Изучение кинетики крашения невысушенного волокна красителем активным алым ЖТ показало, что сорбция красителя волокном происходит в первые секунды погружения волокна в раствор красителя. При температуре 50°C краситель сорбируется волокном на 80-85%, а при повышении температуры до 80- 90°C краситель сорбируется на 98-99%, при концентрации красителя в красильной ванне 1 г/л.

Проведенные исследования показали возможность получения интенсивной, устойчивой к физико-химическим воздействиям окраски арамидных волокон.

Для арамидных волокон оказались приемлемыми все три способа, но на первых порах из-за указанных выше трудностей колорирования арамидов в виде готового волокна основное внимание уделялось первым двум способам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Армирующие химические волокна для композиционных материалов. – М.: Химия, 1992. – 236 с.
2. Айзенштейн Э.М. Химические волокна. – 2004. – №6. – С. 60-73.
3. Айзенштейн Э.М. Химические волокна. – 2008. – №6. – С. 49-59.
4. Баева Н.Н., Грибкова В.А., Николаева Н.В., Шленникова О.А. Технический текстиль: новый вектор дополнительного профессионального образования / Сб. тезисов докладов Междунар. Научно-методической конференции «Инновационно-образовательные технологии в менеджменте и индустрии моды». – М., 2015. – С. 59-61.
5. Баева Н.Н., Манюков Е.А., Садова С.Ф. и др. Сорбционные и денситометрические свойства метапараарамидных волокон // Химические волокна. – 2007. – №3. – С. 26-30.
6. Волохина А.В., Кия-Оглу В.Н., Сокира А.Н. и др. Волокна и нити специального назначения: получение, структура, свойства, применение / Сб. научных трудов ООО «Лирсот». – М.: ООО «Лирсот», 2008. – Вып.1 – С. 118-129.
7. Волохина А.В., Лукашева Н.В., Кия-Оглу В.Н. и др. Тезисы доклады на 9-й Межд. конф. «Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты». – Москва, ОАО «НИИ Стали», 2007.
8. Иовлева М.М. Волокна и нити специального назначения: получение, структура, свойства, применение / Сборник научных трудов ООО «Лирсот». – М.: ООО «Лирсот», 2008. – Вып.1 – С.141-155.
12. Иовлева М.М. Высокомолекулярные соединения. – Сер. А. – 2008. – Т. 50. – №7 – С. 1191-1196.
9. Лобанова Л.А., Николаева Н.В., Грибкова В.А. Исследование красящей способности и оценка значимости показателей свойств активных красителей в процессах колорирования / Сб. трудов VI Междунар. конференции «Современные инновационные технологии в об-

разовании, науке и промышленности». – М.: Московский государственный университет технологий и управления имени К.Г. Разумовского, 2016. – С. 66-69.

10. Манюков Е.А., Садова С.Ф., Баева Н.Н. Исследование окрашивания термостабильных пара и мета-арамидных волокон // Химические волокна. – 2005. – №1 – С. 50-53.

11. Николаева Н.В., Лобанова Л.А., Макарова О.Ю. Сравнительный анализ химических и технологических свойств современного ассортимента активных красителей, используемых в технологиях колорирования целлюлозосодержащих волокон. – Технологии 21 века в пищевой, перерабатывающей и легкой промышленности. – 2013. – №7-1. – С. 4.

12. Перченко Н.В., Сокира А.Н., Лукашева Н.В. и др. Тезисы докладов междунар. конф. «Актуальные вопросы авиационного материаловедения». – М.: ФГУП ВИАМ, 2007.

13. Chem and. Eng. News. 2001, т.79, №42. – С.18.

14. S. Ozawa. Polym. Journ. – 1987. – Т. 19. – №1 – С. 119-125.