

Однако, среди различных категорий разработанных средств индивидуальной защиты для медицинского персонала, в научных исследованиях не уделяется достаточное внимание использованию натуральных волокон с высокой гигроскопичностью и одновременно антибактериальными свойствами. Так, работники инфекционных больниц, которые по долгу службы сталкиваются с широкой гаммой различного рода инфекций: кишечных, дыхательных путей, кровяных инфекций внешних покровов и т.д., особо нуждаются в защитной одежде с подобными свойствами.

Опираясь на ранее выявленное при исследованиях благотворное влияние льняного волокна, а также его способность угнетать жизнедеятельность микрофлоры [4] нами предпринята попытка разработки и освоения новых материалов с добавками льняных волокон для изделий медицинского и санитарно-гигиенического назначения, в частности средств индивидуальной защиты. В содружестве и под руководством специалистов КНУТД в Технологическом университете Подолье выполняются работы связанные с разработкой защитной медицинской одежды для данной категории медицинских работников.

Список использованных источников

1. Збірник тез за матеріалами Польсько-Української наукової конференції Сучасні технології в розвитку економічної інтеграції та підприємництва // Вид. м. Хмельницький - 2003. – С.50-51
2. М.С. Гензер Лечебный трикотаж. - М.: Легкая индустрия, 1975. – 219с.
3. www.ekma.kiev.ua/medicine.html
4. В.В.Живетин, Б.П. Осипов, Н.Н. Осипова Льняное сырье в изделиях медицинского и санитарно-гигиенического назначения // Российский химический журнал. – 2002. - №2, т.XLVI. – С.31-35
5. <http://medka.ru.ru/a2002/a040204.html>

Аннотация

В статье рассмотрены вопросы разработки и освоения новых материалов с добавками льняных волокон для изделий медицинского и санитарно-гигиенического назначения, в частности средств индивидуальной защиты.

Summary

The article considers problems of development and assimilation of new materials composed with the linen fibers for items of medical and sanitary-hygienic purpose, in particular, for individual protective clothes.

УДК 539.4.015.2 : 678.01

НЕРАЗРУШАЮЩИЕ ЭПР-МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АДГЕЗИИ В ВОЛОКНИСТОАРМИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

В.К. Слабин

*Витебский филиал Института современных
знаний*

Сложившаяся ситуация с проблемой ресурсосбережения требует коренной перестройки отношения к ресурсам. Прежде всего, необходимо повышение роли науки. При этом видятся следующие приоритетные направления:

- разработка и использование прогрессивных ресурсосберегающих технологий;
- развитие производства композиционных материалов на основе полимеров, металлов, древесины и других компонентов;
- снижение материалоемкости, сокращение расхода сырья на единицу продукции;
- сокращение отходов производства;
- широкое использование вторичных материалов и топливно-энергетических ресурсов.

Проблему ресурсосбережения в Беларуси следует рассматривать в аспекте непростой экологической ситуации, сложившейся и в связи с последствиями Чернобыльской аварии 1986 г., и в связи со значительным количеством химических предприятий на территории страны. Два симптоматичных примера – завод “Полимир” (Новополоцк), крупнейшее предприятие в европейской части бывшего СССР по производству полиэтилена, и завод “Лавсан” (Могилёв), крупнейшее в Европе предприятие по производству химических волокон. Такие предприятия представляют потенциальную опасность для европейского воздуха и воды, и опасность эта присутствует уже на стадии опытных работ и планирования производства.

В частности, при разработке и создании композиционных материалов одним из путей ресурсосбережения является уменьшение количества и массы отдельных опытных образцов для предварительных тестов, переход к неразрушающим методам испытания как образцов, так и готовых изделий. Перспективным является применение для этих целей радиоспектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с использованием стабильных нитрокислородных радикалов, позволяющее изучать разнообразные процессы в полимерах и жидкостях, сопровождающиеся изменением кинетической подвижности и гибкости макромолекул [1].

Особое внимание стабильные радикалы привлекают в плане учёта и исследования процессов, происходящих на границах раздела фаз, изучения межфазного взаимодействия и его влияния на структуру и свойства граничных слоёв компонентов, на эксплуатационные характеристики композита. Значительный интерес представляют оценки адгезионного взаимодействия в системах наполнитель - связующее.

Применение стабильных радикалов для изучения молекулярных процессов в полимерах и жидкостях основано на анализе интенсивности вращательных движений молекул радикала, помещённых в исследуемую среду. Стабильные радикалы вводят в изучаемую среду либо из газовой фазы, либо из соответствующих растворов. Молекулы радикала, имея незначительные размеры (0,3-1нм), легко диффундируют в объём материала и, испытывая соударения со стороны его молекул, приобретают вращательную подвижность. Интенсивность последней определяется структурой материала и подвижностью его молекул.

На основании теории, связывающей форму сигналов ЭПР с вращательной подвижностью молекул стабильного радикала [2], время корреляции τ определяют по формуле

$$\tau = 6,65 \cdot \Delta H_{\pm} (\sqrt{I_{+}/I_{-}} - 1) \cdot 10^{-10} \text{ с,}$$

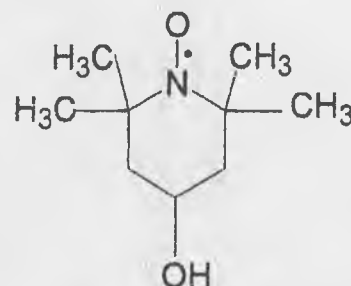
где ΔH_{\pm} - ширина компоненты спектра, расположенной в слабом поле; I_{\pm} , I_{-} - интенсивности крайних компонент в слабом и сильном полях соответственно. Время корреляции имеет смысл промежутка времени между двумя переориентациями молекулы стабильного радикала на угол $\pi/2$ и зависит от интенсивности молекулярных движений той среды, в которую радикал помещён.

Ранее стабильные радикалы были использованы для изучения влияния твёрдой поверхности на молекулярную подвижность в граничных слоях полимеров и жидкостей.

Было показано, что твёрдая подложка в зависимости от её природы и свойств обуславливает как затормаживание молекулярных движений в граничных слоях полимеров, так и их интенсификацию. Характер влияния подложки на граничные слои жидкостей (смазочных масел) в зависимости от расстояния может в отдельных случаях меняться на противоположный - интенсификация молекулярных движений вблизи подложки (до 5 мкм) и затормаживание на больших удалениях.

Нам представлялось интересным применить неразрушающий метод радиоспектроскопии ЭПР для оценки качества волокнистоармированных композиционных материалов. В частности, были исследованы характер и закономерность изменения молекулярной подвижности связующего в зависимости от природы волокнистого наполнителя и модифицирования его поверхности.

В качестве связующего композиционных систем использовали раствор сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом (Ф-42) в ацетоне (массовая доля сополимера 10%), в который был введён стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил (указанной формулы) в таком количестве, чтобы его концентрация в плёнках Ф-42 (после испарения растворителя) составляла 10^{16} - 10^{17} спин/см³.



В качестве наполнителей использовали стекловолокно, поли-м-фениленизофталамидное волокно фенилон и капроновое волокно. Наполнители опускали в раствор сополимера, извлекали и сушили при комнатной температуре до полного испарения растворителя. Толщину сформированной на волокне плёнки Ф-42 оценивали по изменению массы: она составляла 2÷5 мкм.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1306 в интервале температур 290÷450 К (заданную температуру поддерживали с точностью ± 2 К). Расчёт времени корреляции проводили для той температурной области, в которой вращательные движения радикала являются быстрыми (верхняя граница соответствует времени $\tau = 2 \cdot 10^{-9}$ с) и спектры ЭПР представляют собой хорошо разрешенные триплеты. Ошибка определения времени корреляции составляла не более 11%.

На рис. 1 представлены спектры ЭПР стабильного радикала в плёнке Ф-42, контактирующей при комнатной температуре с поверхностью волокон. Для сравнения приведён спектр ЭПР стабильного радикала в свободной плёнке Ф-42 (спектр 1). Свободная плёнка толщиной 5-10 мкм была сформирована на рамке из полиэтилена (в отсутствие подложки).

Спектр ЭПР свободной плёнки Ф-42 представляет собой суперпозицию двух спектров с различными временами корреляции, характеризующими быстрые и медленные вращения радикала (компоненты А и В соответственно).

Сравнение спектров, например 1 и 2, показывает, что контактирование пленки Ф-42 с поверхностью волокна фенилон вызвало изменение (в частности, привело к росту) соотношения между интенсивностями компонент А и В, что может свидетельствовать о затормаживании молекулярных движений в Ф-42 под действием поверхности волокна. Почти полное исчезновение компоненты А в спектре пленки Ф-42, контактирующей с капроновым волокном (спектр 3), также свидетельствует о затормаживании молекулярных колебаний в пленке под действием волокнистого наполнителя. При контакте пленки Ф-42 со стекловолокном происходит некоторая интенсификация молекулярных движений в спектре ЭПР наблюдается увеличение интенсивности компоненты А и незначительное снижение интенсивности компоненты В. Таким образом, в зависимости от природы волокна межфазное взаимодействие может вызывать как затормаживание молекулярных колебаний в граничном слое связующего, так и их интенсификацию.

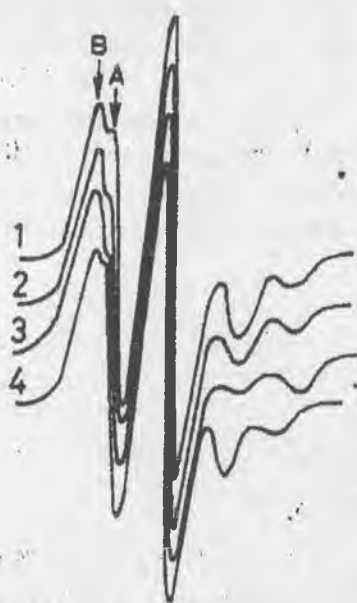


Рисунок 1 - Спектры ЭПР стабильного радикала в плёнке Ф-42, контактирующей при комнатной температуре с поверхностью волокон

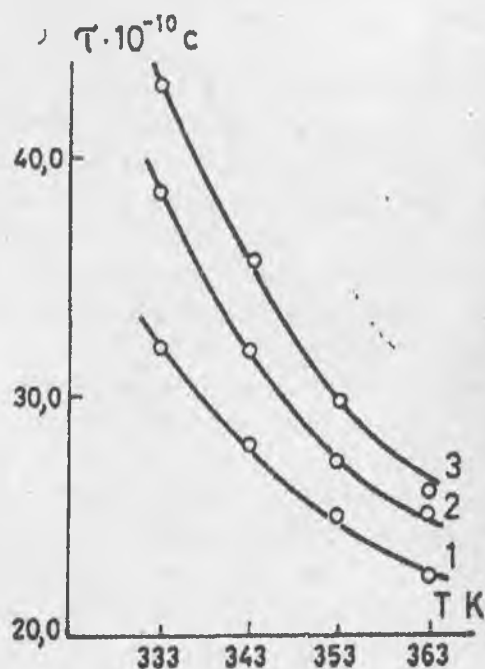


Рисунок 2 - Температурные зависимости времени корреляции радикала в плёнках Ф-42

Температурные зависимости времени корреляции радикала в плёнках Ф-42 представлены на рис. 2. Видно, что контактирование плёнки Ф-42 с волокном фенилон действительно обуславливает затормаживание молекулярных движений в материале и это наблюдается во всём исследованном температурном интервале. Химическая обработка волокна фенилон с целью усиления его адгезии к связующему способствует, как видно из рисунка, еще большему затормаживанию молекулярных движений. Обработку волокон проводили раствором поливинилового спирта, содержащего меркаптоамин.

Интенсивность межфазного взаимодействия связующего и поверхности волокна оценивали по степени изменения энергии активации сегментальных движений, расчёт которой следует из уравнения Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(E_a/RT)$, описывающего зависимость времени корреляции радикала в плёнках Ф-42 от температуры. Используя экспериментальные результаты, можно найти значения входящих в это уравнение предэкспоненциального множителя τ_0 и параметра E_a , определяемого как эффективная энергия активации сегментальных движений.

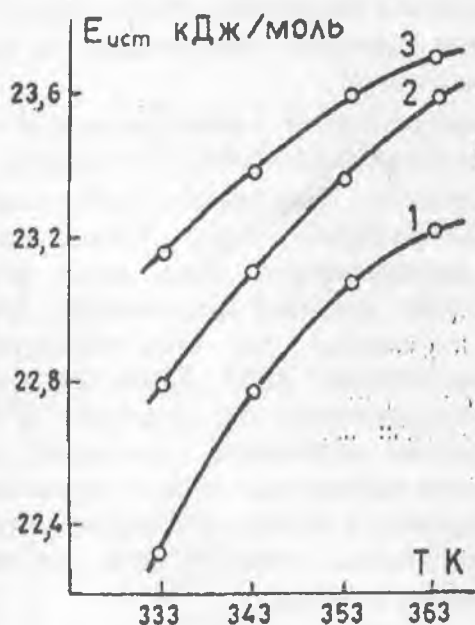


Рисунок 3 - Температурные зависимости истинной энергии активации сегментальных движений в плёнках Ф-42

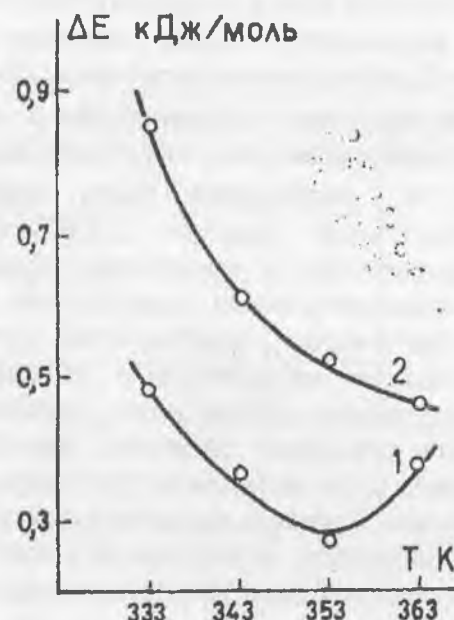


Рисунок 4 - Значения ΔE и её зависимость от температуры

Для анализа изменений энергетического состояния макромолекул в граничных слоях Ф-42 использовали значения истинной энергии активации, которая определялась при значении предэкспоненты $\tau_0 = 1 \times 10^{-12}$ с. Температурные зависимости истинной энергии активации сегментальных движений в плёнках Ф-42 приведены на рис. 3. Видно, что контактирование Ф-42 с поверхностью волокна, сопровождающееся затормаживанием молекулярных движений, вызывает рост энергии активации. Изменение энергии активации сегментальных движений в плёнке Ф-42 происходит в результате её межфазного взаимодействия с поверхностью волокна. Интенсивность этого взаимодействия, по-видимому, можно оценивать по степени изменения энергии активации сегментальных движений, т.е. по величине $\Delta E = E_{\text{ист.к}} - E_{\text{ист.св}}$, где $E_{\text{ист.св}}$ - энергия активации в свободной плёнке Ф-42, $E_{\text{ист.к}}$ - энергия активации в плёнке Ф-42, контактирующей с волокном. Значения ΔE и её зависимость от температуры приведены на рис. 4. Расчёт показывает, что от поверхности волокна фенилон связующему была передана энергия порядка $0,3 \div 0,5$ кДж/моль (при температурах 333–363 К). Она была затрачена на затормаживание молекулярных движений. Со стороны химически модифицированного волокна воздействие было более сильным, для этого температурного диапазона переданная энергия составляет $0,5 \div 0,9$ кДж/моль. Естественно, что молекулы, находящиеся ближе к подложке, получили энергии больше, более удалённые - меньше. То есть, усиление адгезии связующего к волокнам фенилон, достигнутое за счет химической обработки последнего, приводит к ещё большему затормаживанию молекулярных движений в связующем. Отметим, что по данным спектроскопии ядерного магнитного резонанса, энергия межмолекулярного взаимодействия в полимерах составляет $6 \div 11$ кДж/моль.

Для дополнительной экспериментальной оценки величины адгезии связующего к волокну фенилон проводили фрикционные испытания по схеме вал (связующее) - гибкая нить и находили зависимость силы трения от нагрузки. Из экспериментальных данных, если их пересчитать на площадь контакта, следует, что прочность сцепления связующего с волокнами составляет $100 \div 200$ Н/м², при шероховатости поверхности вала

$R_a = 0,02 + 0,03$ мкм это соответствует значениям константы Гамакера $A = (0,5 + 1,8) \times 10^{-19}$ Дж и совпадает по порядку величин с теоретическими оценками, полученными на основе общей теории молекулярных ван-дер-ваальсовых сил [4].

Тем не менее, в дальнейшем в этой традиционной методике – неразрушающей и ресурсосберегающей – нами были выявлены возможности существенного улучшения.

Во-1-х, необходимо было повисить достоверность. Вводимый стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил равномерно распределялся в материале. Однако влияние молекулярного поля лишь для высокоэнергетических поверхностей (металлы) достигает десятков микрометров. Для неметаллических поверхностей (стекло, кварц, полимеры) оно ограничивается несколькими микрометрами. В связи с этим значительна доля материала, не претерпевшего адгезионного взаимодействия, и определяемая по спектрам ЭПР частота вращения радикала являлась некоей средней величиной, зависящей от толщины слоя материала. Достоверность определения адгезии при этом получалась невысокой. Разница вращательных подвижностей радикала в объёме и поверхностном слое материала наблюдается и вне контакта с поверхностью твёрдого тела, так как поверхностный слой вещества всегда имеет уплотнённую структуру.

Во-2-х, следовало увеличить надёжность методики. Диффузия указанного радикала в объём материала есть процесс обратимый, что особенно проявляется при температуре в ячейке резонатора радиоспектрометра выше 330-340 К. Вследствие улетучивания радикала концентрация парамагнитных частиц становится меньше 10^{11} см⁻³. Это лежит за пределами чувствительности современных радиоспектрометров, и исследование становится невозможным.

Во-3-х, было желательно преодолеть ограничение диапазона толщины исследуемых материалов 50-60 мкм. Считается, что выше этой толщины изменение частоты вращения радикала в поверхностном слое по отношению к объёму не превышает ошибки её определения по спектрам ЭПР. Поскольку определяемая частота вращения радикала зависит от толщины слоя, нужно было добиваться, чтобы в каждой серии опытов толщины слоёв материалов были одинаковыми. С одной стороны, это достаточно трудоёмко, а с другой – на практике толщины покрытий, смазок, красок на твёрдых поверхностях достигают сотен микрометров.

Возникла необходимость в разработке более достоверного и надёжного способа определения адгезии покрытий произвольной толщины. Для достижения поставленной цели было предложено техническое решение [5], существенными отличиями которого являлись следующие моменты:

- полученный раствор выдерживали в замкнутом объёме в течение времени, достаточного для диффузии радикала в поверхностный слой,
- при нанесении исследуемого материала на подложку поверхность раздела раствор/газ минимизировали.

Исследовали достоверность способов определения адгезии по отношению частот вращения радикалов на примере сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом, полиарилата (покрытия) и поли-ε-капроамида, полиэтилена (субстраты).

Найденные базовым способом значения v_0 и v_c существенно разнятся в зависимости от того, проводят ли их определение сразу после изготовления образца или после высокотемпературной выдержки. Причина этого – улетучивание используемого радикала. В любом случае (значительного уменьшения сигнала ЭПР или его полное исчезновение (ячейки X)) это означает большую относительную ошибку. В противоположность этому, значения v_0 и v_c , найденные новым способом, стабильны.

Таблица - Частоты вращения радикала, найденные с 4-часовой выдержкой при 340 К

Материал		Известный способ				Предложенный новый способ			
покрытия	субстрата	ν_0 (до)	ν_0 (после)	ν_c (до)	ν_c (после)	ν_0 (до)	ν_0 (после)	ν_c (до)	ν_c (после)
сополимер тетрафтор-этилена с винилиден- фторидом	поли-ε- капро- амид	2,30	X	0,56	0,40	2,09	2,09	0,42	0,41
	поли- этилен	2,30	X	1,60	X	2,09	2,09	1,20	1,18
полиарилат	поли-ε- капро- амид	1,90	1,72	0,85	0,30	1,54	1,53	0,60	0,60
	поли- этилен	1,90	X	1,70	1,20	1,54	1,52	1,25	1,24

Таким образом, неразрушающие ЭПР-методы определения адгезии в волокнисто-армированных композиционных материалах с использованием стабильных нитрокислородных радикалов позволяет существенно экономить полимеры (связующее и наполнитель) и являются эффективной ресурсосберегающей исследовательской технологией, заслуживающей дальнейшего усовершенствования в промышленных лабораториях страны.

Список использованных источников

1. Вассерман А.М., Коварский А.Л., Нейман М.Б., Бучаченко А.Л. Изучение молекулярных движений в жидкостях и полимерах методом парамагнитного зонда // Высокомолекулярные соединения. – Сер. Б. - 1970. – Т.11. - С. 295-312.
2. Кузнецов А.Н. Метод спинового зонда. М., 1976. – 212 с.
3. И.О.Деликатная, В.К.Слабин, В.А.Смуругов. Оценка энергетики межфазного взаимодействия в волокнистых композитах методом электронного парамагнитного резонанса // Веснік Віцебскага дзяржаўнага ўніверсітэта. – 2001. – №1. – С.83-87.
4. Слабин В.К., Деликатная И.О. Об использовании фрикционных испытаний для оценки адгезии волокна к связующему // Физика и механика композиционных материалов на основе полимеров. XVIII научно-техническая конференция молодых учёных и специалистов, 15-19.05.89. Гомель, 1989. С.14-15.
5. Слабин В.К., Слабина В.И. Способ определения адгезии. Положительное решение о выдаче авторского свидетельства СССР по заявке №4809045/25. МКИ⁵ G01N 24/10. Приоритет 04.04.1990.

Аннотация

Проблема ресурсосбережения предполагает разработку неразрушающих методов испытания лабораторных и промышленных образцов. Перспективным путём является использование стабильных нитрокислородных радикалов и радиоспектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для неразрушающего определения адгезии на границе раздела волокно/связующее в волокнистоармированных композиционных ма-

териалах. В статье приведены результаты исследования энергетических параметров межфазного взаимодействия полимерного связующего (сополимера политетрафторэтилена с винилиденфторидом) с волокнистым наполнителем (стекловолокном, полимета-фениленизофталамидом, поли-ε-капроамидом) в композиционных материалах. Сообщается об усовершенствовании базового способа и разработке более эффективного технического решения.

Summary

The issue of economizing resources implies developing non-destructing techniques for testing industrial samples and products. A perspective way is employing stable radicals and radiospectroscopy of electron spin resonance (ESR) for non-destructing measuring adhesion on fiber/matrix interface in composites. The paper presents data on studying interface interaction between matrix (co-polymer of polytetrafluorethylene and vinylidenfluoride) and filler (glass, poly-m-phenylenisophtalamide) in composites. The prototype technique has been advanced and the appropriate invention application registered.

ВЛИЯНИЕ СТАТИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ТОКОПРОВОДЯЩЕЙ ПРЯЖИ

Э.Р. Мангутова, Р.Д. Акбаров, Б.Х. Баймуратов
Ташкентский институт текстильной и лёгкой
промышленности

В последнее время в мире большое внимание уделяется исследованиям в области текстильной электроники или электоротекстиля. Имеются многочисленные публикации результатов исследований, а также на конференциях и симпозиумов. Интерес к этой области вызван возможностью развития производства изящных и лёгких тканей, которые могут применяться для изготовления обогреваемых текстильных изделий, жилетов, оснащёнными музыкальными приборами в виде плат, гибкой, складывающейся клавиатуры для компьютеров и т.д. - для производства которых используется электропроводящая пряжа. Вся эта электротехническая продукция в настоящее время уже реально может быть поставлена в торговую сеть.

Работа посвящена изучению зависимости электрического сопротивления электропроводящей пряжи от изменения статической нагрузки

В лаборатории «Специальные волокна и материалы» ТИТЛП разработана технология получения металлизированного волокна. Данная технология основана на использовании высокой сорбционной способности свежесформованного волокна нитрон, позволяет получить никелированные волокна с удельным электрическим сопротивлением $10^{-4} - 10^{-6}$ Ом м. На основе металлизированного волокна получена электропроводящая пряжа со следующими характеристиками:

Линейная плотность-0,53-0,54 текс;

Удельная разрывная нагрузка -17-18 сН/текс;

Разрывное удлинение - 30-31 %;

Удельное электрическое сопротивление- $2 \cdot 10^{-5}$ Ом-м;

Содержание металла на волокне - 16,8 %.

В качестве второго компонента пряжи использовали средневолокнистое хлопковое волокно со следующими показателями:

Линейная плотность - 0,16-0,17 текс;

Удельная разрывная нагрузка 25-29 сН/текс;