На правах рукописи

ЛЕБЕДЕВА НАТАЛЬЯ ПАВЛОВНА

ВЛИЯНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СВОЙСТВА ПАРААРАМИДНЫХ НИТЕЙ ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Специальность 05.19.01 – «Материаловедение производств текстильной и легкой промышленности»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Санкт-Петербург - 2007

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Перепелкин Кирилл Евгеньевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Койтова Жанна Юрьевна

кандидат технических наук
Брезгина Светлана Аскольдовна

Ведущая организация: ООО НПФ «ТЕХИНКОМ»,
г. Санкт-Петербург

Защита состоится «25» декабря 2007 г. в $10^{\underline{00}}$ час. на заседании диссертационного совета Д 212.236.01 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна» по адресу: 191186, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18, ауд. 241.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна.

Текст автореферата размещен на сайте СПГУТД: www.sutd.ru

Автореферат разослан «23» ноября 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета А.Е. Рудин

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Среди новых видов химических волокон и нитей технического назначения широкое распространение получили параарамидные нити – русар (Россия), кевлар (США), тварон (Нидерланды), технора (Япония). Параарамидные волокна и нити применяют для получения различных видов изделий технического назначения: тяжело нагруженных текстильных материалов, средств спасения и безопасности (страховочные пояса, канаты, тросы, ленты, гибкие лестницы и др.), оптических и электрических кабелей, изделий баллистической защиты, высокопрочных композитов, изделий резинотехники (тяжелые шины, приводные ремни, шланги высокого давления) и других.

При хранении и эксплуатации изделия из параарамидных волокон и нитей испытывают воздействие различных внешних условий: воды и водных сред, микрофлоры, инсоляции и других, что может снизить их эксплуатационную надежность и сократить сроки возможной эксплуатации.

Влияние эксплуатационных воздействий на свойства параарамидных нитей в настоящее время изучено недостаточно. Анализ литературы показал, что информации о воздействии воды на их свойства имеется крайне мало. Сорбционные свойства параарамидных нитей представлены отрывочными данными равновесных значений влагосодержания, тогда как кинетические характеристики отсутствуют. Сведения об изменении свойств этих нитей в результате воздействия атмосферных факторов и микроорганизмов носят случайный характер и оцениваются лишь прочностными характеристиками. Данных по изменению деформационных характеристик найти не удалось. Имеющаяся в литературе информация не дает надежных сведений о сравнительных испытаниях параарамидных нитей с применением идентичных методов, что затрудняет сопоставление свойств нитей и оптимизацию их применения.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом Госбюджетных НИР СПГУТД по теме Лен. тек №1.10.04 2004 – 2006 г.г. «Создание теоретических основ материаловедения волокон и пленок с экстремальными свойствами на основе сравнительного анализа, структурной обусловленности, характеристик ориентированных полимерных материалов», а также с координационным планом Научного совета РАН по адсорбции и хроматографии 2007 года по теме № 10 2.15.1.Т «Изучение изменения физико-механических свойств арамидных волокон вдоль изотермы сорбции воды».

Цель и задачи работы. Целью работы являлось исследование влияния воздействий влаги и факторов окружающей среды на свойства параарамидных нитей, что предусматривало решение следующих задач:

- оценка равновесной сорбции водяного пара параарамидными нитями с расчетом тепловых эффектов и термодинамическим анализом гистерезисных явлений;

- усовершенствование методик исследования кинетики сорбции, десорбции

водяного пара и набухания параарамидных нитей в воде, а также определение коэффициентов диффузии;

- оценка воздействия воды на механические свойства параарамидных нитей;
- исследование изменения свойств параарамидных нитей в результате воздействия микроорганизмов, определение показателя биодеструкции;
- исследование изменения свойств параарамидных нитей в результате воздействия атмосферных факторов;
- получение аналитических зависимостей изменения разрывных характеристик, позволяющих прогнозировать свойства параарамидных нитей при хранении и эксплуатации в условиях воздействия влаги и окружающей среды;
- составление справочных данных по изменению свойств различных видов параарамидных нитей в условиях эксплуатационных воздействий.

Научная новизна работы заключается в комплексном исследовании изменения свойств основных видов параарамидных нитей отечественного и зарубежного производства в результате воздействия эксплуатационных факторов.

В диссертационной работе:

- впервые получены сравнительные данные по сорбции и десорбции водяного пара параарамидными нитями, рассчитаны тепловые эффекты данных процессов и проведен термодинамический анализ гистерезисных явлений;
- усовершенствована методика исследования кинетики сорбции, десорбции водяного пара параарамидными нитями;
- усовершенствована методика исследования кинетики набухания параарамидных нитей в воде;
- впервые получены кинетические коэффициенты зависимостей, описывающих кинетику сорбции, десорбции водяного пара и набухания параарамидных нитей в воде. Для исследованных нитей рассчитаны коэффициенты диффузии;
- установлено влияние воды на деформационные и прочностные свойства параарамидных нитей;
- впервые определена устойчивость параарамидных нитей к воздействию почвенных микроорганизмов, спонтанной микрофлоры и стандартному набору грибов. Для вышеуказанных микробиологических воздействий данные по изменению деформационных и прочностных свойств дополнены расчетом показателя биодеструкции;
- выявлено изменение свойств параарамидных нитей при длительном воздействии атмосферных факторов;
- предложены экспоненциальные зависимости изменения разрывных характеристик параарамидных нитей, которые позволяют прогнозировать изменение свойств нитей при длительном воздействии влаги, почвенных микроорганизмов и атмосферных факторов;
- впервые выполнен сравнительный анализ изменения свойств параарамидных нитей отечественного и зарубежного производства в результате воздействия основных видов эксплуатационных факторов.

Практическая значимость результатов работы:

Результаты проведенных исследований использованы при разработке рекомендаций и составлении справочных данных по влиянию эксплуатационных воздействий на свойства параарамидных нитей. Анализ сведений, представленных в работе, по изменению свойств параарамидных нитей под влиянием эксплуатационных воздействий выявляет резервы их эксплуатационной надежности и позволяет производителям изделий, создаваемых на основе параарамидных нитей, осуществлять научно-обоснованный выбор применяемых нитей, что необходимо для оптимизации свойств и повышения надежности выпускаемых изделий.

Результаты диссертационной работы использованы в ООО НПФ «ТЕХИНКОМ», ООО НПФ «Термостойкие изделия», ООО «Линтекс», а также в учебном процессе на кафедре материаловедения Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на международной научно-технической конференции «Современные наукоемкие инновационные технологии развитию промышленности региона» (Лен), 2006 г., Кострома (КГТУ); международных научно-технических конференциях «Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности» (Прогресс), 2006, 2007 г.г., Иваново (ИГТА); межвузовских научно-технических конференциях аспирантов и студентов «Молодые ученые - развитию текстильной и легкой промышленности» (Поиск), 2006, 2007 г.г., Иваново (ИГТА); всероссийских научно-технических конференциях студентов и аспирантов «Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности» (Дни науки), 2006, 2007 г.г., Санкт-Петербург (СПГУТД).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 работ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, заключения, 4 приложений. Работа выполнена на 180 страницах, содержит 40 рисунков, 37 таблиц, список использованных источников состоит из 176 наименований.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, конкретизированы цель и задачи исследований.

В первой главе представлен критический анализ литературы, посвященной особенностям получения, строения и свойств параарамидных волокон и нитей. Рассмотрены основные области их применения и выявлены факторы, воздействующие на параарамидные нити и изделия на их основе при хранении и эксплуатации.

Отмечено, что вопросам воздействия влаги и внешних сред на свойства параарамидных нитей уделено недостаточно внимания. Имеющиеся сведения ограничены и вследствие применения исследователями различных методик в ряде случаев противоречивы. Отсутствие сравнительных исследований влияния

эксплуатационных воздействий на различные виды параарамидных волокон и нитей затрудняет оптимизацию их применения.

На основе проведенного анализа литературы сформулированы задачи работы.

Во второй главе представлена характеристика объектов и методов исследования. В качестве объектов исследования выбраны параарамидные технические нити отечественного и зарубежного производства, отличающиеся химическим строением и свойствами (таблица 1).

Таблица 1 – Характеристика объектов исследования

	Нить	Страна, фирма-изготовитель	Полимер	Линейная плотность, текс	Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	Удлинение при разрыве, %
1	Русар	Россия, ОАО «Каменскволокно»	СпАБИ	59	220	3,3
2	Кевлар 49	США, Du Pont de Nemour	ПФТА	130	152	2,2
3	Тварон 2200	Нидерланды, Teijin Twaron b. v.	ПФТА	121	183	2,4
4	Тварон 2000			110	183	2,9
5	Тварон 1000			110	166	3,0
6	Технора Т200	Япония, Teijin	СпПФОФТА	110	168	3,5

Примечание: СпАБИ – сополимер амидобензимидазола; ПФТА – полипарафенилентерефталамид; СпПФОФТА – сополимер парафенилен 3,4- оксидифенилентерефталамида

Для повышения точности получаемых данных при оценке сорбционных свойств параарамидных нитей в работе предложены усовершенствованные методики исследования неравновесной (кинетики) сорбции, десорбции водяного пара и кинетики набухания параарамидных нитей в воде, включающие в себя подготовку проб и проведение экспериментов.

Подготовка проб при оценке сорбционных свойств заключалась в удалении с нитей замасливателя путем экстрагирования их четыреххлористым углеродом и последующем высушивании образцов до постоянной массы при температуре $108 \pm 2\ ^0$С.

Кинетику сорбции и десорбции водяного пара измеряли интегральным методом в герметизированных цилиндрах с пружинными весами. Для создания заданной относительной влажности воздуха при изучении сорбции использовали насыщенный раствор сернокислой меди (P/P_0 = 98 %), при десорбции – высушенный гранулированный силикагель (P/P_0 = 0 %). Навеску располагали вблизи поверхности раствора или силикагеля, изменения положения пружины измеряли с помощью катетометра с точностью ± 0,005 мм.

Кинетику набухания параарамидных нитей в воде изучали методом кинетической денсиметрии, измеряя на аналитических весах точностью ± 0,0001 г изменение массы предварительно высушенного и вакуумированного образца, погруженного в дегазированную дистиллированную воду. Для определения степени набухания показания весов в момент времени $\tau = 0$ находили экстраполяцией начального участка кинетической кривой к $\tau = 0$.

При исследовании влияния влаги, микроорганизмов и атмосферных факторов на деформационные и прочностные свойства параарамидных нитей критериями оценки служили соотношения значений разрывных характеристик нитей, выдержанных в течение заданного времени в условиях воздействия соответствующей среды, к аналогичным характеристикам исходных нитей.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена согласованностью результатов теоретических и экспериментальных исследований, обоснованным объемом выборок, применением методов математической статистики.

Третья глава посвящена исследованию сорбционных свойств параарамидных нитей.

Изотермы сорбции водяного пара, полученные в ходе исследования, имеют σ-образную форму (рис. 1), характерную для аморфно-кристаллических стеклообразных полимеров и волокон, нитей на их основе.

Результаты экспериментов по определению равновесной влажности образцов нитей в зависимости от относительной влажности воздуха аппроксимировали термическим уравнением теоретико-вероятностной модели сорбции (ТВМ):

$$W = W_0 \exp\left[-\left(-\Delta\mu_1 / E_i\right)^n + \alpha\left(T - T_0\right)\right], \qquad (1)$$

где W – величина сорбции при парциальном давлении пара P и температуре T;

W_0 – предельная величина сорбции при давлении насыщенного пара P_0 и температуре T_0;

E_i – характеристические энергии сорбции и десорбции;

n – ранг распределения относительной сорбции $\gamma = W / W_0$ по химическому потенциалу сорбата $\Delta\mu_1 = RT\ln\left(P/P_0\right)$;

α – термический коэффициент сорбции.

По формуле (2) рассчитаны значения интегральных теплот q_i сорбции и десорбции:

$$q_i = \frac{E_i W_0 \left(1 - \alpha T\right)\Gamma\left(1/n\right)}{M_{H_2O} n}, \qquad (2)$$

где Γ (1/n) – гамма-функция;

M_{H_2O} – молекулярная масса воды.

Результаты расчета W_0, E_i, q_i, представлены в таблице 2.

Термодинамический анализ гистерезисных явлений показал, что они связаны с внутренними напряжениями $\Delta\eta$ в нити.

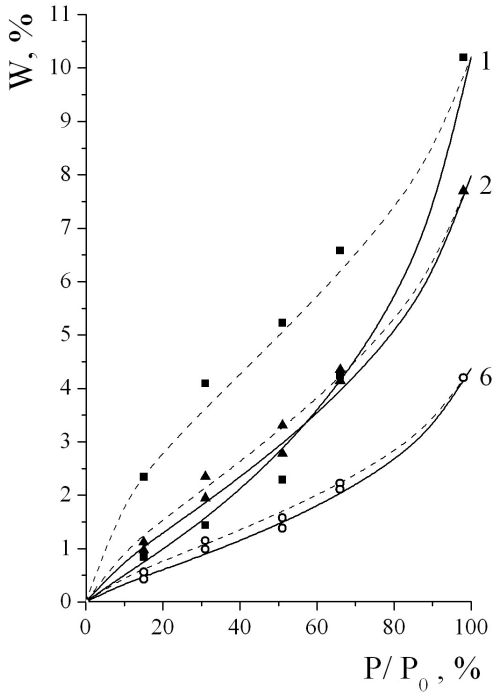


Рисунок 1 – Изотермы сорбции-десорбции водяного пара нитями (точки – эксперимент, линии рассчитаны по уравнению (1); нумерация образцов приведена в таблице 1)

Чем больше изменение надмолекулярной структуры произошло при сорбции, тем значительнее петля гистерезиса и соответственно различие в теплотах сорбции и десорбции. Изученные нити, кроме нити русар, имеют близкие значения параметра $\Delta\eta$, максимальные значения которого представлены в таблице 2.

Кинетика сорбции и десорбции водяного пара и набухания параарамидных нитей в воде (рис. 2) описываются уравнением (3):

$$\gamma = 1 - \exp\left(-\delta \cdot \tau^{n}\right), \qquad (3)$$

где n – коэффициент, характеризующий природу полимера,

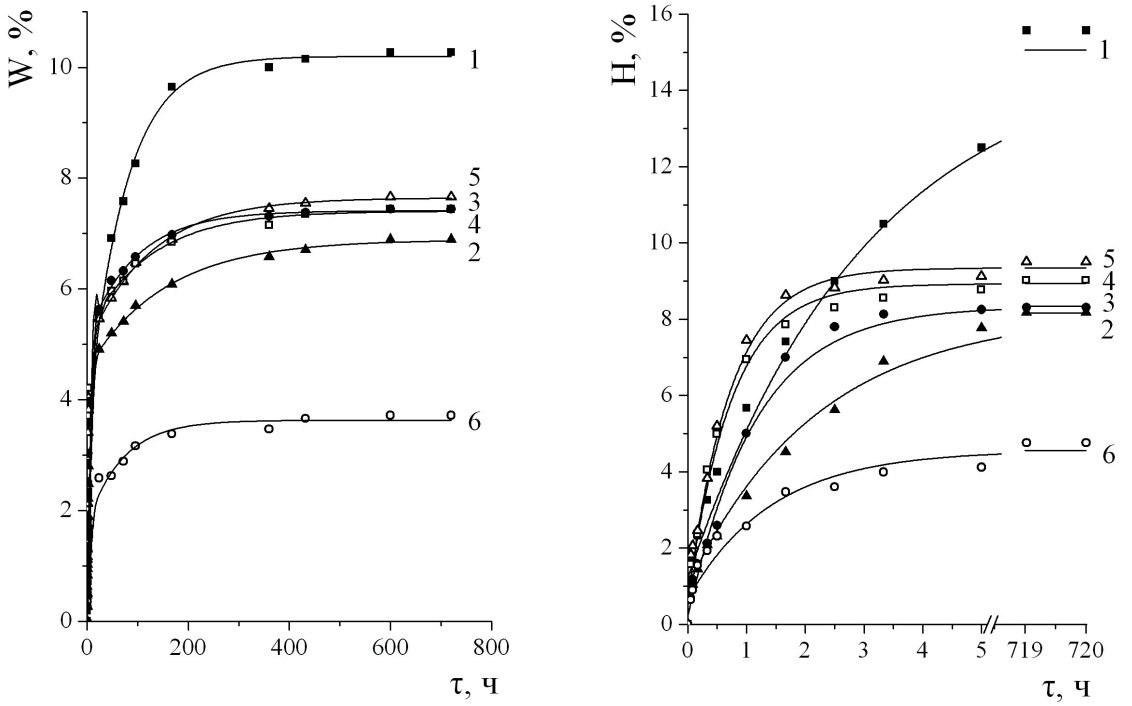
δ – коэффициент, связанный со временем диффузионной релаксации. Коэффициенты, входящие в уравнение (3) представлены в таблице 3.

Таблица 2 – Результаты определения предельной величины сорбции, а также энергетических характеристик при сорбции и десорбции водяного пара нитями

№ образца	W_0, %	$\Delta\eta_{max}$ Дж/см^3	Сорбция		Десорбция	
			E_i, Дж/моль	q_i, Дж/г	E_i, Дж/моль	q_i, Дж/г
1	10,2	3,50	1180	17,3	2754	42,4
2	8,0	0,62	1690	19,4	1952	22,2
3	8,9	0,84	1610	20,6	1930	24,2
4	8,6	0,79	1602	19,7	1914	23,4
5	9,0	0,84	1567	20,4	1882	24,2
6	4,4	0,39	1493	9,4	1796	10,9

Таблица 3 – Значения кинетических коэффициентов n и δ уравнения (3)

Процесс	Коэффициент	Нить					
		Русар	Кевлар 49	Тварон 2200	Тварон 2000	Тварон 1000	Технора Т200
Сорбция водяного пара	n	0,56	0,48	0,52	0,52	0,51	0,44
	δ	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$
Десорбция водяного пара	n	0,57	0,77	0,60	0,54	0,67	0,89
	δ	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$
Набухание в воде	n	0,60	0,62	0,89	0,58	0,52	0,50
	δ	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$10,8 \cdot 10^{-3}$	$22,3 \cdot 10^{-3}$	$15,3 \cdot 10^{-3}$



а б

Рисунок 2 – Кинетика сорбции водяного пара (а) и набухания параарамидных нитей в воде (б)
(нумерация образцов приведена в таблице 1)

Для характеристики процессов сорбции и десорбции водяного пара и набухания нитей в воде методом моментов кинетических кривых вычислены эффективные коэффициенты диффузии. При десорбции водяного пара коэффициенты диффузии выше, чем при сорбции, так как нить находится не в стеклообразном, как при сорбции, а уже в высокоэластическом состоянии и внутренние напряжения в ней минимальны. Наибольшие значения коэффициентов диффузии получены для процесса набухания нитей в воде. Это обусловлено тем, что под действием воды время структурной релаксации нити значительно снижается по сравнению с паро-воздушной средой. У нити русар под действием воды надмолекулярная структура может значительно изменяться, этот процесс достаточно медленный, что отразилось на значительно более низком коэффициенте диффузии при сорбции из жидкой фазы, чем у других параарамидных нитей.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния влаги на механические свойства параарамидных нитей.

Прочность параарамидных нитей в мокром состоянии с учетом установления равновесной степени набухания снижается не более, чем на 10 %. По потере прочности от большей к меньшей можно расположить нити в ряд: русар, тварон 1000, тварон 2000, тварон 2200, кевлар 49, технора Т200. Под действием влаги удлинение всех нитей увеличивается. Падение прочности и прирост удлинения при разрыве наблюдаются вследствие проявления эффекта пластификации.

Высушивание параарамидных нитей после выдерживания их в воде способствует значительному восстановлению разрывных характеристик. Изменение способности нитей при высушивании к восстановлению деформационных и прочностных свойств в зависимости от длительности выдерживания образцов в воде (рис. 3) аппроксимируется экспоненциальными уравнениями (4) и (5):

$$P_{в.\tau}/P_{исх} = \left(P_{в.\tau}/P_{исх}\right)_{ост4} + A_4 \cdot \exp\left(-\tau/t_4\right), \quad (4)$$

$$\varepsilon_{в.\tau}/\varepsilon_{исх} = \left(\varepsilon_{в.\tau}/\varepsilon_{исх}\right)_{ост5} + A_5 \cdot \exp\left(-\tau/t_5\right), \quad (5)$$

где $P_{в.\tau}$, $\varepsilon_{в.\tau}$ - разрывная нагрузка и удлинение при разрыве нитей, высушенных после воздействия воды в течение времени τ;

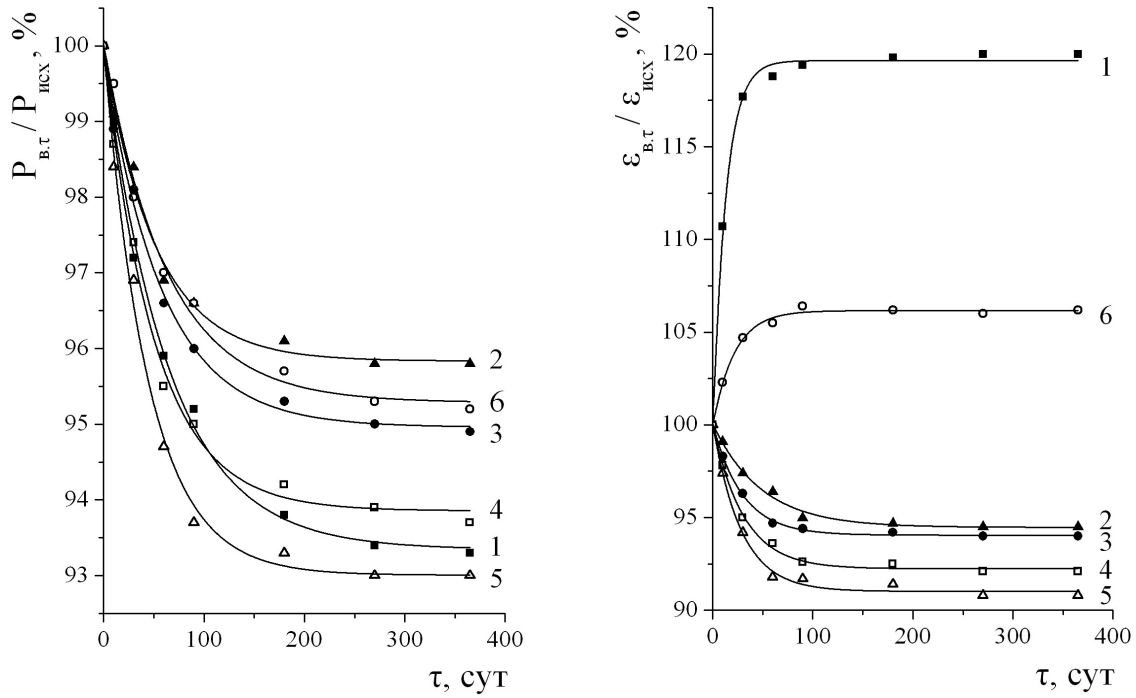
$P_{исх}$, $\varepsilon_{исх}$ - разрывная нагрузка и удлинение при разрыве исходных нитей;

$P_{в.\tau}/P_{исх}$, $\varepsilon_{в.\tau}/\varepsilon_{исх}$ - относительные значения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве нитей, высушенных после воздействия воды в течение времени τ;

$\left(P_{в.\tau}/P_{исх}\right)_{ост4}$, $\left(\varepsilon_{в.\tau}/\varepsilon_{исх}\right)_{ост5}$ - относительные значения остаточной разрывной нагрузки и остаточного удлинения при разрыве;

A_4, A_5, t_4, t_5 – коэффициенты, зависящие от вида нити.

Значения $\left(P_{в.\tau}/P_{исх}\right)_{ост4}$, $\left(\varepsilon_{в.\tau}/\varepsilon_{исх}\right)_{ост5}$, A_4, A_5, t_4, t_5 представлены в таблице 4.



а б

Рисунок 3 – Изменение разрывной нагрузки (а) и удлинения при разрыве (б) нитей, высушенных после длительного воздействия воды (нумерация образцов приведена в таблице 1)

Таблица 4 – Коэффициенты уравнений (4) и (5)

№ образца	$(P_{в.\tau}/P_{исх})_{ост4}$	A_4	t_4	$(\varepsilon_{в.\tau}/\varepsilon_{исх})_{ост5}$	A_5	t_5
1	93,3	6,6	64,4	120,0	-19,6	12,9
2	95,8	4,1	51,8	94,5	5,6	48,6
3	95,0	4,9	58,1	94,1	6,0	29,7
4	93,9	6,1	51,0	92,2	7,7	30,9
5	93,0	7,0	44,4	91,0	9,0	28,3
6	95,3	4,7	62,8	106,0	-6,2	21,7

При длительном воздействии влаги снижение прочностных характеристик исследуемых нитей является следствием эффекта пластификации, а также микробиологической деструкции, обусловленной развитием микроорганизмов на поверхности нитей. Микрофлора, развивающаяся на параарамидных нитях в дистиллированной воде, однообразна и представлена в основном бактериями вида Bacillus (subtilis).

Увеличение удлинения нити русар после длительного выдерживания в воде обусловлено в основном пластифицирующим действием влаги на лабильную структуру волокнообразующего полимера, а нити технора Т200 – особенностями исходной структуры нити. У нитей на основе ПФТА наблюдается снижение удлинения при разрыве.

В пятой главе представлены результаты исследования микробиологической устойчивости параарамидных нитей к воздействию почвенных микроорганизмов, спонтанной микрофлоры и стандартному набору грибов.

Экспериментальные данные по изменению деформационных и прочностных характеристик параарамидных нитей после выдерживания их в почве и воздействия почвенных микроорганизмов аппроксимированы экспоненциальными зависимостями изменения прочности и удлинения при разрыве нитей от времени пребывания образцов в почве (рис. 4), выражаемыми уравнениями (6) и (7):

$$P_{п.\tau}/P_{исх} = (P_{п.\tau}/P_{исх})_{ост6} + A_6 \cdot \exp(-\tau/t_6), \quad (6)$$

$$\varepsilon_{п.\tau}/\varepsilon_{исх} = (\varepsilon_{п.\tau}/\varepsilon_{исх})_{ост7} + A_7 \cdot \exp(-\tau/t_7), \quad (7)$$

где $P_{п.\tau}$, $\varepsilon_{п.\tau}$ - разрывная нагрузка и удлинение при разрыве нитей после воздействия почвенных микроорганизмов в течение времени τ;

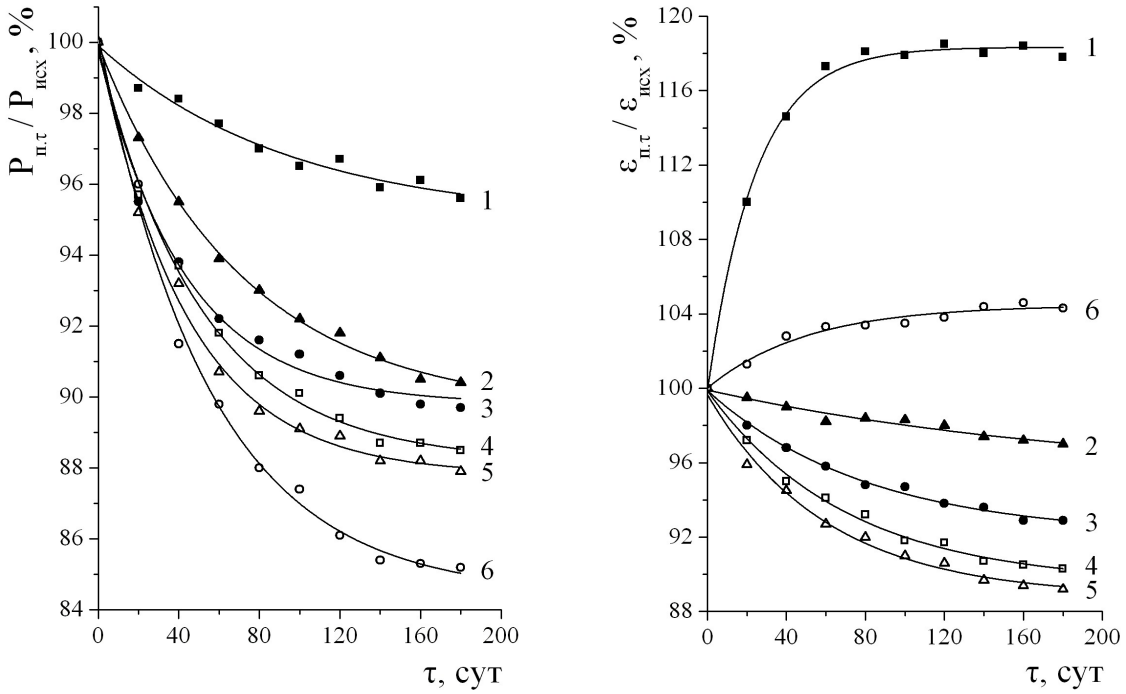
$P_{п.\tau}/P_{исх}$, $\varepsilon_{п.\tau}/\varepsilon_{исх}$ - относительные значения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве после воздействия почвенных микроорганизмов в течение времени τ;

$(P_{п.\tau}/P_{исх})_{ост6}$, $(\varepsilon_{п.\tau}/\varepsilon_{исх})_{ост7}$ - относительные значения остаточной разрывной нагрузки и остаточного удлинения при разрыве;

A_6, A_7, t_6, t_7 – коэффициенты, зависящие от вида нити.

Значения $(P_{п.\tau}/P_{исх})_{ост6}$, $(\varepsilon_{п.\tau}/\varepsilon_{исх})_{ост7}$, A_6, A_7, t_6, t_7 представлены в таблице 5.

Для нитей на основе ПФТА показано снижение деформационных и прочностных характеристик, что обусловлено микробиологической деструкцией.



а б

Рисунок 4 – Изменение разрывной нагрузки (а) и удлинения при разрыве нитей (б) после воздействия почвенных микроорганизмов (нумерация образцов приведена в таблице 1)

Таблица 5 – Коэффициенты уравнений (6) и (7)

№ образца	$(P_{п.т}/P_{исх})_{ост6}$	A_6	t_6	$(\varepsilon_{п.т}/\varepsilon_{исх})_{ост7}$	A_7	t_7
1	95,0	4,9	95,2	118,0	-18,4	24,3
2	89,6	10,3	71,1	95,2	4,7	196,0
3	89,8	9,9	42,9	92,1	7,8	81,0
4	88,2	11,7	51,2	89,5	10,4	70,6
5	87,8	12,1	44,2	88,8	10,9	60,1
6	84,4	15,8	55,1	105,0	-4,5	50,3

У нитей русар и технора Т200 наряду с падением прочности отмечено увеличение удлинения при разрыве, что объясняется конкурирующим влиянием эффекта пластификации и микробиологической деструкции на структуру данных нитей. Наибольшее снижение прочности (до 15 % у нити технора Т200) наблюдалось при воздействии адаптивных штаммов почвенных микроорганизмов на нити в течение 180 сут. Грибостойкость, определенная по стандартной методике (ГОСТ 9.049), выявила меньшую потерю прочностных свойств (до 6 % у нити технора Т200) после воздействия стандартного набора грибов в течение 30 сут, которым для активного развития необходимо было предварительно адаптироваться к новым условиям. Спонтанная микрофлора вызвала наименьшие изменения свойств нитей в виду меньшего количества микроорганизмов, приходящихся на единицу площади волокна. Наряду с определением раз-

рывных характеристик нитей после воздействия на них микроорганизмов был определен по методу профессора Ермиловой И.А., показатель биодеструкции, который выявил начальные изменения поверхности волокна.

В почве на нити воздействуют в основном бактерии вида Bacillus (subtilis), спонтанная микрофлора выделенная с поверхности нитей представлена видами Bacillus (subtilis) и Pseudomonas (fluorescens). Характерными микробиологическими повреждениями параарамидных нитей являются обрастания, пятнистость и испещренность.

В шестой главе представлены результаты исследования изменения свойств параарамидных нитей в результате воздействия атмосферных факторов в естественных условиях Северо-Западного региона России в течение до 180 сут весенне-летне-осеннего периода. Анализ полученных результатов выявил экспоненциальную зависимость снижения прочности и удлинения при разрыве нитей от времени экспонирования образцов в естественных климатических условиях (рис. 5), выражаемую соответственно уравнениями (8) и (9):

$$P_{а.\tau}/P_{исх} = \left(P_{а.\tau}/P_{исх}\right)_{ост8} + A_8 \cdot \exp\left(-\tau/t_8\right), \quad (8)$$

$$\varepsilon_{а.\tau}/\varepsilon_{исх} = \left(\varepsilon_{а.\tau}/\varepsilon_{исх}\right)_{ост9} + A_9 \cdot \exp\left(-\tau/t_9\right), \quad (9)$$

где $P_{а.\tau}$, $\varepsilon_{а.\tau}$ - разрывная нагрузка и удлинение при разрыве нитей после воздействия атмосферных факторов в течение времени τ;

$P_{а.\tau}/P_{исх}$, $\varepsilon_{а.\tau}/\varepsilon_{исх}$ - относительные значения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве после воздействия атмосферных факторов в течение времени τ;

$\left(P_{а.\tau}/P_{исх}\right)_{ост8}$, $\left(\varepsilon_{а.\tau}/\varepsilon_{исх}\right)_{ост9}$ - относительные значения остаточной разрывной нагрузки и остаточного удлинения при разрыве;

A_8, A_9, t_8, t_9 – коэффициенты, зависящие от вида нити.

Значения $\left(P_{а.\tau}/P_{исх}\right)_{ост8}$, $\left(\varepsilon_{а.\tau}/\varepsilon_{исх}\right)_{ост9}$, A_8, A_9, t_8, t_9 представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Коэффициенты уравнений (8) и (9)

№ образца	$\left(P_{а.\tau}/P_{исх}\right)_{ост8}$	A_8	t_8	$\left(\varepsilon_{а.\tau}/\varepsilon_{исх}\right)_{ост9}$	A_9	t_9
1	76,4	23,4	64,7	80,9	19,2	52,9
2	57,2	43,4	52,2	65,5	34,7	108,0
3	49,3	50,4	65,3	64,4	36,1	86,9
4	48,0	52,6	64,5	62,1	38,4	50,6
5	48,9	51,5	69,4	58,2	42,1	72,7
6	33,2	67,4	63,7	41,6	58,6	88,2

Установлено, что в течение времени воздействия естественной инсоляции окраска нитей, постепенно темнея, значительно изменяется.

Седьмая глава посвящена сравнительному анализу устойчивости параарамидных нитей к воздействию эксплуатационных факторов и обсуждению результатов выполненных исследований, что выявило общие закономерности процессов старения параарамидных нитей в результате воздействия различных эксплуатационных

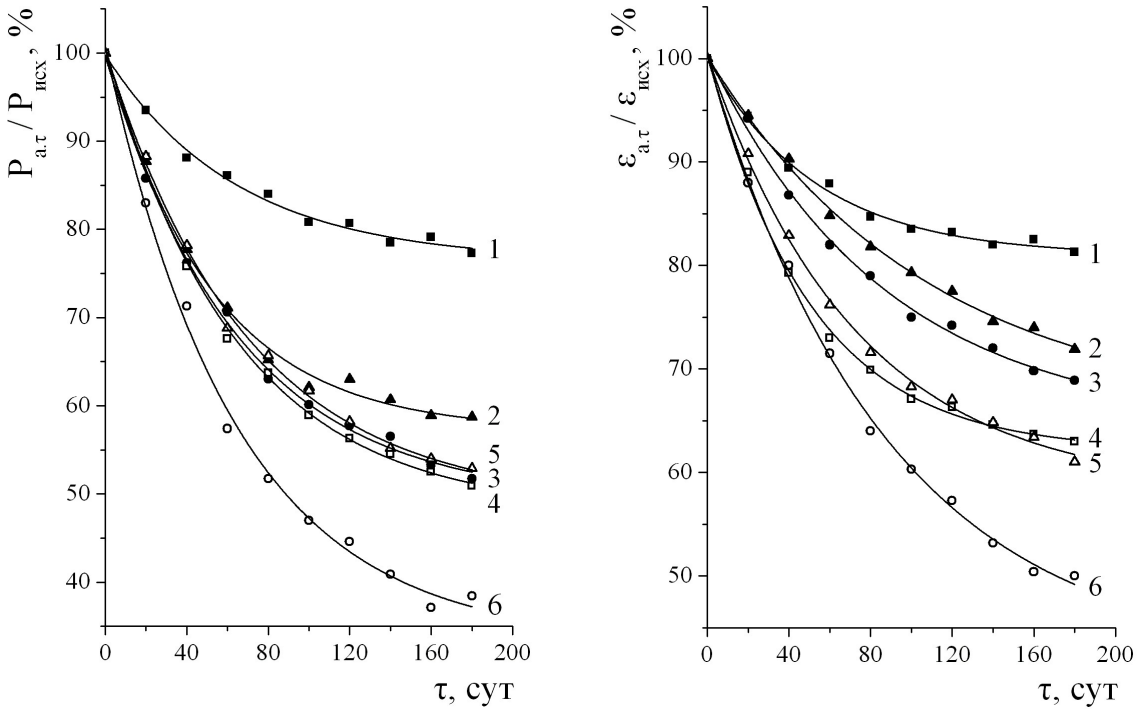
факторов, которые можно представить в виде экспоненциальной зависимости:

$$Y = Y_{ост} + A \cdot \exp(-\tau/t), \qquad (10)$$

где Y и $Y_{ост}$ - текущее и остаточное значение характеристики воздействия отдельных факторов окружающей среды;

A, t – коэффициенты, зависящие от вида нити;

τ – время.



а б

Рисунок 5 - Изменение разрывной нагрузки (а) и удлинения при разрыве нитей (б) после воздействия атмосферных факторов (нумерация образцов приведена в таблице 1)

По результатам работы составлены рекомендации и справочные данные, имеющие практическую значимость для организаций, занимающихся производством и эксплуатацией изделий на основе параарамидных волокон и нитей. Эти данные позволяют организациям-производителям осуществлять выбор волокон и нитей для производства изделий технического назначения и повысить конкурентоспособность выпускаемой ими продукции, а организациям-потребителям позволяют объективно оценивать эксплуатационную надежность и сроки возможной эксплуатации этих изделий.

Основные выводы

1. На основе усовершенствованных методик, позволяющих в течение длительного времени поддерживать постоянные параметры воздействия окружающей среды, проведены исследования кинетики сорбции, десорбции водяного пара, и кинетики набухания параарамидных нитей в воде.

2. На основе исследований равновесной сорбции водяного пара параарамидными нитями отечественного и зарубежного производства определены тепловые эффекты сорбции и десорбции, необходимые для расчета и оптимизации условий процессов массопереноса.

3. Проведен термодинамический анализ гистерезисных явлений при сорбции и десорбции водяного пара. Установлено, что величина гистерезиса зависит от степени неравновесности структуры нитей, которая в наибольшей степени проявляется у нити русар.

4. Рассчитаны коэффициенты диффузии при сорбции и десорбции водяного пара и набухании параарамидных нитей в воде. Наибольшая величина коэффициентов диффузии найдена при набухании нитей в воде; установлено, что коэффициенты диффузии при десорбции выше, чем при сорбции, так как в начале процесса десорбции нить находится в высокоэластическом состоянии, а в начале процесса сорбции – в стеклообразном.

5. Установлены кинетические зависимости сорбции, десорбции водяного пара и набухания параарамидных нитей в воде, описываемые экспоненциальными уравнениями, что позволяет прогнозировать ход этих процессов во времени. Найдены коэффициенты этих уравнений.

6. Определены деформационные и прочностные характеристики параарамидных нитей в мокром состоянии после достижения ими равновесной степени набухания. Для всех исследуемых нитей отмечено незначительное падение прочности (5 – 10 %) и увеличение удлинения при разрыве.

7. Показано, что длительное выдерживание параарамидных нитей в воде сопровождается развитием микроорганизмов на их поверхности. Пластификация и деструкция снижают разрывные характеристики параарамидных нитей.

8. Выявлена высокая устойчивость параарамидных нитей к воздействию почвенных микроорганизмов, спонтанной микрофлоры и стандартному набору грибов. Для вышеуказанных микробиологических воздействий данные по изменению деформационных и прочностных свойств дополнены расчетом показателя биодеструкции, подтверждающим наличие начальной стадии повреждений.

9. Выявлено снижение деформационных и прочностных свойств параарамидных нитей при длительном воздействии атмосферных факторов, что необходимо учитывать для изделий, эксплуатируемых на открытом воздухе, при определении предельных сроков хранения и эксплуатации.

10. Анализ изменения свойств параарамидных нитей отечественного и зарубежного производства в результате воздействия основных видов эксплуатационных факторов позволяет осуществлять научно-обоснованный выбор параарамидных нитей и оптимизировать их применение в различных материалах и изделиях.

11. Рекомендации и справочные данные по влиянию эксплуатационных воздействий на свойства параарамидных нитей, представленные в работе, используются в ООО НПФ «ТЕХИНКОМ», ООО НПФ «Термостойкие изделия» при создании средств защиты на их основе.

Публикации, отражающие содержание работы

Статьи в журналах, входящих в перечень ВАК РФ

1. Романов, В.Е. Старение сверхпрочных параарамидных технических нитей в условиях эксплуатационных воздействий [Текст]/ В.Е. Романов, Н.П. Лебедева, К.Е. Перепелкин, Е.В. Бызова, А.В. Виноградова// Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 2007. – №1с (300). – С. 35 – 39.

2. Перепелкин, К.Е. Сорбция водяных паров высокопрочными параарамидными нитями [Текст]/ К.Е. Перепелкин, С.Ф. Гребенников, Н.П. Лебедева// Химические волокна. – 2007. – №5. – С.50 – 52.

Статьи в журналах и научных сборниках

3. Бызова, Е.В. Набухание и изменение свойств отечественных параарамидных нитей армос и русар при действии влаги [Текст]/ Е.В. Бызова, К.Е. Перепелкин, Н.П. Травина// Технический текстиль. – 2006. – №13. – С. 18 – 19.

4. Травина, Н.П. Исследование кинетики набухания высокопрочных нитей тварон и технора [Текст]/ Н.П. Травина, К.Е. Перепелкин// Дни науки – 2006, сб. трудов аспирантов и докторантов, Выпуск 11/ СПГУТД – СПб., 2006. – С. 109 – 111.

5. Лебедева, Н.П. Устойчивость параарамидных нитей технического назначения к эксплуатационным воздействиям [Текст]/ Н.П. Лебедева, К.Е. Перепелкин, Е.В. Бызова// Сб. научных трудов по текстильному материаловедению/ МГТУ им. А.Н. Косыгина – М., 2007. – С. 337 – 342.

Материалы конференций и тезисы докладов

6. Травина, Н.П. Влияние естественной инсоляции и микроорганизмов на механические свойства высокопрочных нитей [Текст]/ Н.П. Травина, К.Е. Перепелкин// Лен – 2006, сб. матер./ КГТУ – Кострома, 2006. – С. 80 – 81.

7. Травина, Н.П. Набухание в воде параарамидных нитей технического назначения [Текст]/ Н.П. Травина, К.Е. Перепелкин// Прогресс – 2006, сб. матер., Ч.1/ ИГТА – Иваново, 2006. – С. 206 – 208.

8. Травина, Н.П. Влияние почвенных микроорганизмов на изменение Физико-механических свойств высокопрочных нитей [Текст]/ Н.П. Травина, К.Е Перепелкин// Поиск – 2006, сб. матер., Ч.1/ ИГТА – Иваново, 2006. – С. 129 – 130.

9. Артемьева, Е.Н. Влияние атмосферных факторов на изменение механических свойств параарамидных нитей [Текст]/ Е.Н. Артемьева, Н.П. Травина// Дни науки – 2006, тез. докл./ СПГУТД – СПб., 2006. – С. 83 – 84.

10. Лебедева, Н.П. Сорбция паров воды параарамидными нитями [Текст]/ Н.П. Лебедева, С.Ф. Гребенников, К.Е. Перепелкин// Прогресс – 2007, сб. матер., Ч.1/ ИГТА – Иваново, 2007. – С. 192 – 193.

11. Лебедева, Н.П. Влияние эксплуатационных воздействий на изменение физико-механических свойств параарамидных нитей технического назначения [Текст]/ Н.П. Лебедева, Е.В. Бызова// Поиск – 2007, сб. матер., Ч.1/ ИГТА – Иваново, 2007. – С. 83 – 84.

12. Артемьева, Е.Н. Исследование биологической устойчивости параарамидных нитей [Текст]/ Е.Н. Артемьева, Н.П. Лебедева// Дни науки – 2007, тез. докл./ СПГУТД – СПб., 2007. – С. 84 – 85.

Подписано в печать 19.11.2007. Печать трафаретная.
Усл. печ. л. 1,0. Формат 60 × 84 1/16. Тираж 100 экз. Заказ № 57
Отпечатано в типографии СПГУТД
191028, Санкт-Петербург, ул. Моховая, д.26