

УДК 677.494.745.3

КАЧУК Д.С., МІЩЕНКО Г.В.
Херсонський національний технічний університет
НАЗАРОВА В.В.
Херсонська державна морська академія

ОЦІНКА МІЦНОСТІ АДСОРБЦІЙНОГО КОМПЛЕКСУ «ГІДРОФОБІЗАТОР – АКРИЛОВЕ ЗВ'ЯЗУЮЧЕ – ВОЛОКНО» ЧЕРЕЗ ЕНЕРГЕТИЧНУ СКЛАДОВУ

Мета. Здійснити порівняльну оцінку міжфазних поверхневих властивостей у комплексах, утворених полімером-гідрофобізатором з тканинами різного ступеня опорядження.

Методика. У роботі використано метод вимірювання крайових кутів змочування з використанням двох типів рідин для розрахунку поверхневої енергії твердих поверхонь – полімерних плівок та тканини. Здійснено розрахунок міжфазних натягів для комплексів «полімер волокна текстильного матеріалу – полімер гідрофобізатору» та «полімер зв'язуючого – полімер гідрофобізатору».

Результати. Здійснено оцінку міцності адсорбційного комплексу «гідрофобізатор – акрилове зв'язуюче – волокно», який формується при гідрофобізації надрукованих пігментами тканин, через енергетичну складову у порівнянні з комплексом «гідрофобізатор – волокно». Визначено міжфазний натяг на межах полімерних плівок даних комплексів і показано, чому треба враховувати ступінь опорядження тканин перед їх гідрофобізацією кремнійорганічними олігомерами, зокрема наявність на поверхні пігментованої плівки.

Наукова новизна. Показано, що при гідрофобізації надрукованих пігментами тканин утворюється адсорбційний комплекс, міжфазний натяг якого є більшим, ніж у комплексі, який утворюється при гідрофобізації відбіленої тканини, що негативно впливає на гідрофобний ефект і його стійкість.

Практична значимість. Обґрунтовано необхідність врахування ступеня опорядження тканини перед її водовідштовхувальним обробленням, а саме – наявності на поверхні текстильного матеріалу пігментованої плівки зв'язуючого.

Ключові слова: гідрофобізація, тканина, пігмент, зв'язуюче, гідрофобізатор, поверхнева енергія.

Вступ. На даний час серед технологій заключного опорядження гідрофобне оброблення тканин, в результаті якого останні набувають водовідштовхувальних властивостей, займає провідне місце. Текстильні матеріали (ТМ) зі здатністю не змочуватися водою знаходять широке практичне застосування для захисного спецодягу робітників, які контактують з отрутохімікатами, рятувальників МНС, що працюють в екстремальних умовах, для військового та камуфляжного спецобмундирування, у якості плащових тканин та ін.

Водовідштовхувальні властивості текстильним матеріалам надаються шляхом нанесення спеціальних гідрофобізуючих препаратів. Серед них найбільш вагоме практичне значення мають два типи сполук: кремнійорганічні сполуки (КОС) і флуорорганічні сполуки (ФОС). Флуорорганічні сполуки забезпечують кращу якість оброблення, але вони мають високу вартість, тому перевагу віддають кремнійорганічним сполукам.

Однак наразі невирішеною залишається проблема формування якісного ефекту водовідштовхування на надрукованих пігментами текстильних матеріалах після їх заключного оброблення складами на основі кремнійорганічних гідрофобізаторів. До числа таких ТМ відносяться тканини спецпризначення із камуфляжним рисунком, створеним за пігментною технологією.

Постановка завдання. Відомості про якість гідрофобного ефекту на різних ділянках камуфляжної тканини наведено в роботі [1].

За даними цієї роботи істотний вплив на захисні властивості силосанових плівок чинить ступінь підготовки поверхні тканини перед гідрофобізацією і опорядження. Автор показав, що застосування КОС з метою гідрофобізації тканини ефективно лише при обробленні гладкофарбованого субстантивними барвниками текстильного матеріалу: ефект водовідштовхування оцінюється 100 у.о. і є стійким до прання. При гідрофобізації надрукованої пігментами тканини застосування кремнійорганічного гідрофобізатору забезпечує показник гідрофобності не більше 50 у.о.

З позицій колоїдної хімії полімерів процес водовідштовхувального оброблення тканини можна представити як процес утворення адсорбційного комплексу. При оздобленні КОС відбіленого або пофарбованого субстантивними барвниками текстильного матеріалу утворюється адсорбційний комплекс «полімер-гідрофобізатор – полімер волокна», як показано на рис. 1 [2].

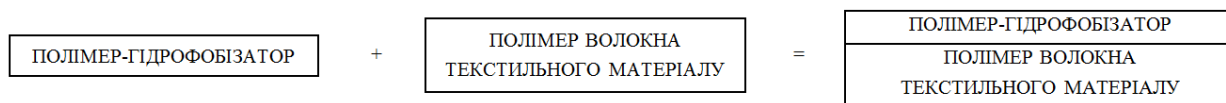


Рис. 1. Схема взаємодії полімеру-гідрофобізатору з полімером волокна текстильного матеріалу

При обробленні тканин, на які попередньо наносили полімер зв'язуючого, утворюється більш складний адсорбційний комплекс «забарвлений пігментом полімер зв'язуючого – полімер-гідрофобізатор» (рис. 2) [2].

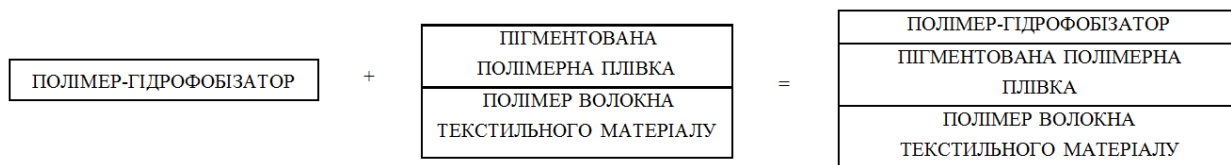


Рис. 2. Схема взаємодії гідрофобізатору з текстильним матеріалом, надрукованим пігментами

Особливістю комплексів, представлених на рис. 1 і 2, є утворення нового перехідного (міжфазного) шару між їх складовими: полімером-гідрофобізатором та полімером волокна в першому випадку і полімером-гідрофобізатором та забарвленим пігментом полімером зв'язуючого – в другому. Цей процес є результатом дії множини термодинамічних і кінетичних факторів. Такий міжфазний шар багато в чому визначає фізико-хімічні і механічні властивості вказаних комплексів [3].

Розгляд процесу формування водовідштовхувального ефекту на надрукованій пігментами тканині як утворення адсорбційного комплексу з новою міжфазною

поверхнею дає можливість вирішувати проблему його стійкості і стійкості гідрофобного ефекту з позицій колоїдної хімії.

Для дослідження адгезії полімеру гідрофобізатору до субстратів за основу доцільно обрати термодинамічний підхід. Це зумовлено тим, що міцність комплексів, представлених на рис. 1 і 2, залежить не лише від величини адгезійної взаємодії, але і від багатьох інших факторів, які отримали умовну назву «енергетичні фактори адгезії». До них, в першу чергу, відносяться всі фактори, що здійснюють вплив на утворення міжфазного контакту між поверхнею субстрату і полімером-гідрофобізатором. Серед них одне з провідних місць займає міжфазний натяг.

У зв'язку з цим важливість прогнозування адгезійних властивостей для комплексів приводить до необхідності дослідження поверхневих явищ.

До енергетичних факторів, що здійснюють вплив на утворення міжфазного контакту між поверхнею субстрату і гідрофобізатором та від яких залежить міцність комплексу «полімер гідрофобізатору – полімер субстрату», відносяться поверхнева енергія твердих тіл, якими є полімери субстратів та гідрофобізатору, і міжфазний натяг на їх межі [4].

Метою роботи було здійснити порівняльну оцінку міжфазних поверхневих властивостей у комплексах, утворених полімером-гідрофобізатором з тканинами різного ступеня опорядження, що дає можливість визначитися зі шляхами вирішення проблеми підвищення якості ефекту водовідштовхування.

Результати дослідження. Визначення поверхневої енергії має ключове значення при розгляді системи «гідрофобізатор – субстрат». В даній роботі для визначення поверхневої енергії твердих поверхонь використано метод вимірювання крайових кутів змочування. Дану величину визначали для складових комплексів, зображених на рис. 1 та 2, а саме:

- полімерної плівки кремнійорганічної сполуки-гідрофобізатору – олігометилгідридсилоксану;
- плівки акрилового кополімеру, що виконує роль зв'язуючого у пігментних складах для друкування, та являє собою стирол-акриловий кополімер з підвищеним вмістом карбоксильних груп;
- відбіленої бавовняної тканини.

Для визначення крайових кутів змочування (θ) було використано два типи рідин: дистильовану воду і гліцерол. Дана методика передбачає знаходження поверхневої енергії та її складових за допомогою двох рідин, у яких значення дисперсійної компоненти γ^d та компоненти γ^h , обумовленої водневими зв'язками, дуже відрізняються за значеннями (табл. 1) [5].

Таблиця 1

Табличні дані компонент поверхневої енергії води і гліцеролу

Рідина	γ^d , мДж/м ²	γ^h , мДж/м ²	γ , мДж/м ²
Вода	21,8	51	72,8
Гліцерол	33,4	26	59,4

Для одержання значень γ_s^d і γ_s^h для досліджуваних полімерів за даними крайових кутів змочування θ двох рідин, якщо значення γ_l , γ_l^d і γ_l^h обох рідин відомі, застосовується рівняння, що запропонували Оуенс і Вендт [5]:

$$1 + \cos \theta \approx 2 \left[\frac{(\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} (\gamma_l^d)^{\frac{1}{2}}}{\gamma_l} + \frac{(\gamma_s^h)^{\frac{1}{2}} (\gamma_l^h)^{\frac{1}{2}}}{\gamma_l} \right], \quad (1)$$

де γ_l – загальна поверхнева енергія рідини, мДж/м²;

γ_l^d – дисперсійна компонента поверхневої енергії рідини, мДж/м²;

γ_l^h – компонента поверхневої енергії рідини, обумовлена утворенням водневих зв'язків, мДж/м²;

γ_s^d – дисперсійна компонента поверхневої енергії твердої поверхні, мДж/м²;

γ_s^h – компонента поверхневої енергії твердої поверхні, обумовлена утворенням водневих зв'язків, мДж/м².

Сумарна вільна енергія поверхні утворюється із вкладів різних міжмолекулярних сил, що діють на поверхні. Тому отримавши значення компонент поверхневої енергії твердих тіл, можна розрахувати останню, адже її можна записати наступним чином:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^h, \quad (2)$$

де γ – поверхнева енергія, мДж/м²;

γ^d – дисперсійна компонента поверхневої енергії, мДж/м²;

γ^h – компонента поверхневої енергії, обумовлена утворенням водневих зв'язків, мДж/м².

В табл. 2 наведено значення загальної поверхневої енергії та її компонент для досліджуваних полімерів.

Таблиця 2

Значення компонент поверхневої енергії складових адсорбційних комплексів

Складові адсорбційних комплексів	γ_s^d , мДж/м ²	γ_s^h , мДж/м ²	γ_s , мДж/м ²
Плівка КОС	21,13	0,01	21,14
Плівка акрилового кополімеру	32,60	26,38	58,98
Тканина	23,97	18,01	41,98

Знання величин поверхневої енергії та її компонент дозволяє оцінити міжфазний натяг $\gamma_{s_1s_2}$ для комплексів «полімер волокна ТМ – полімер гідрофобізатору» та «полімер зв'язуючого – полімер гідрофобізатору» [5]:

$$\gamma_{s_1 s_2} = \gamma_{s_1} + \gamma_{s_2} - 2\left(\gamma_{s_1}^d \gamma_{s_2}^d\right)^{\frac{1}{2}} - 2\left(\gamma_{s_1}^h \gamma_{s_2}^h\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

або

$$\gamma_{s_1 s_2} = \left[\left(\gamma_{s_1}^d\right)^{\frac{1}{2}} - \left(\gamma_{s_2}^d\right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 + \left[\left(\gamma_{s_1}^h\right)^{\frac{1}{2}} - \left(\gamma_{s_2}^h\right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad (4)$$

де $\gamma_{s_1 s_2}$ – міжфазний натяг на межі розділу між твердими тілами, мДж/м²;

$\gamma_{s_1}^d, \gamma_{s_2}^d$ – дисперсійна складова поверхневої енергії для твердих тіл, що формують межу розділу, мДж/м²;

$\gamma_{s_1}^h, \gamma_{s_2}^h$ – складова поверхневої енергії, обумовлена утворенням водневих зв'язків, для твердих тіл, що формують межу розділу, мДж/м².

Розраховані дані міжфазного натягу наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Значення міжфазних натягів адсорбційних комплексів

Адсорбційний комплекс	Міжфазний натяг
Гідрофобізатор – акрилове зв'язуюче	26,60
Гідрофобізатор – волокно	17,41

Як засвідчують дані табл. 3, ступінь опорядження тканини (відбілена, надрукована пігментами), на яку наносять гідрофобізатор, може здійснювати істотний вплив на величину міжфазного натягу: на межі розділу «гідрофобізатор – акрилове зв'язуюче» поверхневий натяг є більшим, ніж на межі розділу «гідрофобізатор – волокно».

З точки зору термодинаміки система прагне до мінімального запасу енергії. Зі зменшенням вільної поверхневої енергії на межі двох фаз збільшується імовірність утворення міцних зв'язків між ними. Одержані дані дозволяють зробити кількісну порівняльну оцінку міцності комплексів, зображених на рис. 1 і 2, а також зробити висновки щодо стійкості водовідштовхувального ефекту на текстильних матеріалах різного ступеня опорядження.

Висновки

1. Проведено оцінку міцності адсорбційного комплексу, що утворюється при гідрофобізації текстильних матеріалів, надрукованих пігментами, на основі визначення енергетичних параметрів комплексу та його складових у порівнянні з таким, що утворюється при гідрофобізації тканини лише відбіленої.

2. Встановлено, що при водовідштовхувальному обробленні надрукованих пігментами тканин утворюється адсорбційний комплекс, міжфазний натяг якого є більшим, ніж у комплексі, який утворюється при гідрофобізації відбіленої тканини. Отже, при гідрофобізації тканин кремнійорганічними олігомерами треба враховувати ступінь опорядження тканини перед її обробленням гідрофобізатором, зокрема наявність на поверхні пігментованої плівки зв'язуючого.

Список використаних джерел

1. Назарова В. В. Розробка матеріало- та енергозберігаючої технології гідрофобної обробки тканин кремнійорганічними олігомерами : дис. ... канд. техн. наук : 05.19.03 : захищена 05.11.2009 / Назарова Вікторія Вікторівна. – Херсон, 2009. – 219 с.
2. Качук Д. С. Гидрофобная отделка кремнийорганическими соединениями текстильных материалов, напечатанных пигментами / Д. С. Качук, Л. А. Нестерова, Е. А. Венгер // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2014. – № 5. – С. 123-129.
3. Скрипник Е. С. Изменение поверхностной энергии в связующем акриловой композиции / Е. С. Скрипник, С. М. Золотов // Комунальне господарство міст. – 2011. – № 99. – С. 474-478.
4. Скрипник Е. С. Поверхностное натяжение в системе энергетических характеристик акриловых клеев / Е. С. Скрипник, С. М. Золотов // Комунальне господарство міст. – 2010. – № 97. – С. 66-73.
5. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров / Д. В. Ван Кревелен ; пер. с англ. Ф. Ф. Ходжеванова ; под ред. А. Я. Малкина. – М. : Химия, 1976. – 415 с.

ОЦЕНКА ПРОЧНОСТИ АДСОРБЦИОННОГО КОМПЛЕКСА «ГИДРОФОБИЗАТОР – АКРИЛОВОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ – ВОЛОКНО» ЧЕРЕЗ ЭНЕРГЕТИЧЕСКУЮ СОСТАВЛЯЮЩУЮ

КАЧУК Д.С., МИЩЕНКО Г.В.

Херсонський національний технічний університет

НАЗАРОВА В.В.

Херсонська державна морська академія

Цель. Осуществить сравнительную оценку межфазных поверхностных свойств в комплексах, образованных полимером-гидрофобизатором с тканями разной степени отделки.

Методика. В работе использован метод измерения краевых углов смачивания с использованием двух типов жидкостей для расчета поверхностной энергии твердых поверхностей – полимерных пленок и ткани. Осуществлен расчет межфазных натяжений для комплексов «полимер волокна текстильного материала – полимер гидрофобизатора» и «полимер связующего – полимер гидрофобизатора».

Результаты. Осуществлена оценка прочности адсорбционного комплекса «гидрофобизатор – акриловое связующее – волокно», который формируется при гидрофобизации напечатанных пигментами тканей, через энергетическую составляющую в сравнении с комплексом «гидрофобизатор – волокно». Определено межфазное натяжение на границах полимерных пленок данных комплексов и показано, почему нужно учитывать степень отделки тканей перед их гидрофобизацией кремнийорганическими олигомерами, в частности наличие на поверхности пигментированной пленки.

Научная новизна. Показано, что при гидрофобизации напечатанных пигментами тканей образуется адсорбционный комплекс, межфазное натяжение которого является

большим, чем в комплексе, который образуется при гидрофобизации отбеленной ткани, что отрицательно влияет на гидрофобный эффект и его устойчивость.

Практическая значимость. Обоснована необходимость учета степени отделки ткани перед ее водоотталкивающей обработкой, а именно – наличия на поверхности текстильного материала пигментированной пленки связующего.

Ключевые слова: *гидрофобизация, ткань, пигмент, связующее, гидрофобизатор, поверхностная энергия.*

EVALUATION OF THE STRENGTH OF THE ADSORPTION COMPLEX "WATER REPELLENT - ACRYLIC BINDER - FIBER" THROUGH THE ENERGY COMPONENT

KACHUK D.S., MISHCHENKO H.V.

Kherson National Technical University

NAZAROVA V.V.

Kherson State Maritime Academy

Purpose. Carry out a comparative evaluation of the interfacial properties in the complexes formed by the polymer-water repellent with the fabrics of varying degrees of finish.

Methodology. The method of measuring of contact angles using of two types of liquids for calculate of the surface energy of solid surfaces – polymer films and fabrics was used. The calculation of interfacial tensions for complexes "polymer of textile material fiber – polymer of water repellent" and "polymer of binder – polymer of water repellent" was done.

Findings. The estimation of the strength of the adsorption complex "water repellent – acrylic binder – fiber", which is formed during hydrophobization of fabrics printed by pigments, through the energy component in comparison with the complex "water repellent – fiber" was carried out. The interfacial tension on the boundaries of the polymer films of these complexes was determined and it was shown why it is necessary to take into account the degree of finishing of fabrics before its' hydrophobization by silicone oligomers, in particular the presence of the pigmented film on the surface.

Originality. It was shown that during the hydrophobization of fabrics printed by pigments the adsorption complex, the interfacial tension of which is greater than the interfacial tension of the complex, which is formed by hydrophobization of bleached fabric, is formed which affects adversely on the hydrophobic effect and it's stability.

Practical value. The necessity of taking into account the degree of finishing the fabric before it's water-repellent treatment, namely, the presence of pigmented film of binder on the surface of the textile material, was justified.

Keywords: *hydrophobization, fabric, pigment, binder, water repellent, surface energy.*