

На правах рукописи



Евсюкова Наталия Викторовна

**Влияние технологических факторов и структуры
модификаторов на гидрофобные свойства волокнистых
материалов и изделий легкой промышленности**

Специальность 05.19.01

«Материаловедение производств
текстильной и легкой промышленности»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

24 ИЮН 2010

Москва – 2010

На правах рукописи



Евсюкова Наталья Викторовна

**Влияние технологических факторов и структуры
модификаторов на гидрофобные свойства волокнистых
материалов и изделий легкой промышленности**

Специальность 05.19.01
«Материаловедение производств
текстильной и легкой промышленности»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2010

Работа выполнена в Московском государственном университете
дизайна и технологии на кафедре «Материаловедение»

Научный руководитель: доктор химических наук
Серенко Ольга Анатольевна
Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Шустов Юрий Степанович
кандидат технических наук, с.н.с.
Назарова Тамара Петровна
Ведущая организация: Костромской государственный
технологический университет

Защита состоится 30 июня 2010 г. в 10.00 на заседании
диссертационного совета Д 212.144.02
при Московском государственном университете дизайна
и технологии по адресу: 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Московского государственного университета дизайна и технологии.

Автореферат разослан 27 мая 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Макарова Н.А.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Ткани для верхней одежды, спецодежды, обувь, кожанно- меховые изделия, текстильные материалы технического назначения при эксплуатации должны противостоять смачиванию водой, водными растворами различных веществ, органическими жидкостями и адгезии водосодержащих загрязнений, т.е. проявлять гидро-, олеофобные и антиадгезионные свойства. Выпуск конкурентоспособных изделий, увеличение срока их службы с сохранением высоких эксплуатационно-эстетических характеристик могут быть достигнуты с помощью гидрофобной обработки кожанно-меховых полуфабрикатов, текстильных материалов и изделий на их основе.

Придание водоотталкивающих свойств различным материалам и изделиям относится к разряду актуальных проблем. Это связано как с развитием фундаментальных представлений о гидрофильно-гидрофобных системах, так и с рядом технических факторов - повышением требований к уровню гидрофобности материалов, а также появлением новых гидрофобизаторов и приемов обработки поверхностей различной природы.

В общем виде, придание водоотталкивающих свойств материалам предполагает уменьшение их поверхностной энергии. Эффективность различных препаратов, используемых в настоящее время для этой цели, можно расположить в ряд по мере увеличения их гидрофобизирующей активности: парафины, силаны и силоксаны, фторсодержащие углеводороды. В последнее время внимание исследователей сосредоточено на разработке и получении гидрофобизаторов нового поколения, позволяющих создавать самоочищающиеся покрытия, функциональные свойства которых основаны на эффекте супергидрофобности. Отличительной характеристикой последнего являются большая величина краевого угла смачивания водой (более 140°) и небольшой угол скатывания капли или ее скольжение по поверхности. Одно из направлений решения этой проблемы - использование фторуглеводородных заместителей в составе силоксановых олигомеров.

Требуется совершенствования и технология модификации поверхностных свойств волокнистых материалов. Используемые в

настоящее время сорбционные методы из растворов и эмульсий не обеспечивают экологическую чистоту производства. Кроме того, из-за возникающих при сушке сил поверхностного натяжения может нарушиться однородность нанесенного покрытия, измениться пористая структура материалов или морфология самих покрытий. Эти процессы негативно сказываются на формировании однородного тонкого модифицирующего слоя, не искажающего структуру обрабатываемого изделия. Нанесение модификаторов из раствора в сверхкритическом флюиде и, в частности, в сверхкритическом диоксиде углерода позволяет равномерно нанести тонкий слой модифицирующего вещества на изделие при минимальном расходе модификатора без нарушения исходной структуры поверхности. Использование сверхкритического диоксида углерода соответствует требованиям «зеленых» технологий.

Целью диссертационной работы является развитие научных основ и технологических решений получения волокнистых материалов легкой промышленности с супергидрофобными и олеофобными свойствами при модификации фторосодержащими силанами.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- оценка современного состояния разработок в области создания супергидрофобных поверхностей;
- проведение сравнительного анализа эффективности используемых в настоящее время гидрофобизаторов и обоснование химической структуры модификаторов для обеспечения эффекта супергидрофобности;
- оптимизация технологических параметров обработки в зависимости от способа нанесения и вида волокнистого материала;
- установление взаимосвязи химической структуры фторсодержащих силанов и силоксанов с гидро- и олеофобными свойствами покрытий;
- исследование поверхностных, физических и эксплуатационных свойств модифицированных материалов;
- исследование возможности использования экологически чистого сверхкритического диоксида углерода для проведения гидрофобной обработки волокнистых материалов фторсодержащими силанами;

– определение технологических параметров обработки в сверхкритическом диоксиде углерода.

Объектами исследования служили ткани различного волокнистого состава, кожевенный полуфабрикат КРС хромового дубления для верха обуви, меховая овчина, фторсодержащие силаны и силосканы.

Научная новизна проведенных исследований:

– теоретически обоснована и экспериментально подтверждена эффективность использования фторсодержащих силанов в качестве гидрофобизирующих агентов нового поколения для волокнистых материалов легкой промышленности;

– установлено, что высокий уровень гидрофобности независимо от сырьевого состава волокнистого материала достигается при наличии в химической структуре модификатора таких групп, как $-CF_3$ концевой группы, перфторированной цепи $(-CF_2-)_n$ при $n=5-7$, функциональной амидной группы и спейсерной группы с оптимальным числом $-Si-O-$ связей;

– развиты представления о формировании поверхностного монослоя модификатора на поверхности волокнистых материалов;

– определено, что супергидрофобный эффект волокнистых материалов достигается при формировании полимолекулярного слоя модификатора;

– обоснованы и оптимизированы технологические параметры обработки, при которых достигаются супергидрофобные и олеофобные свойства тканей, кожевенного полуфабриката, меховой овчины;

– установлено, что обработанные фторсодержащими силанами волокнистые материалы сохраняют высокие гигиенические и физико-механические показатели;

– показано, что применение сверхкритического диоксида углерода ($SC-CO_2$) в качестве растворителя фторсодержащих силанов при сорбционной модификации волокнистых материалов приводит к более равномерному распределению модификатора и отсутствию усадки в материалах после обработки.

Практическая значимость работы заключается в получении супергидрофобных волокнистых материалов для одежды и обуви,

характеризующихся высокими антиадгезионными и эксплуатационными свойствами. Предложен комплекс методов, позволяющих оценить гидро- и олеофобные свойства волокнистых материалов различных структур и состава.

Результаты исследования использованы в рамках контракта ОАО «ЦНИИКП» с Минпромторгом России по теме НИОКР «Разработка базовых технологий производства гидротехнических, маслобензоустойчивых композиционных мембранных материалов и средств защиты для экстремальных условий эксплуатации» шифр «СИЗ» по федеральной целевой программе «Национальная технологическая база» на 2007-2011 г., что подтверждено соответствующим документом; также представлен акт испытаний модифицированных материалов от ЦНИИПИК.

Достоверность проведенных исследований. Достоверность научных положений, выводов и результатов, полученных в работе, подтверждается согласованностью результатов теоретических и экспериментальных исследований, выполненных с применением современных методов.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались: на научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (МГУДТ, 2007); на международной научной конференции «Современные технологии и материалы» (Кутаиси, 2008); на межвузовской научно-практической конференции «Инновационные и наукоемкие технологии в легкой промышленности» (Москва, 2008); на III международной научно-технической конференции «Текстильная химия-2008» (Иваново 2008); на 61 научной конференции студентов «молодые ученые 21 веку» (Москва, 2009); на V Международной научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Суздаль, 2009); на всероссийском семинаре «Физико-химия поверхностей и наноразмерных частиц» (ИФХ РАН, Москва, 2009).

Публикации. Основные положения проведенных исследований опубликованы в 15 печатных работах, из них 5 статей в изданиях,

рекомендованных ВАК РФ и 2 положительных решения на выдачу патентов.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов по каждой главе, списка использованной литературы. Объем диссертации составляет 140 печатных листов, включая 36 рисунков, 33 таблицы, списка литературы и 147 библиографических наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, определены цели и задачи работы, сформулированы ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе приведен анализ научно-технической литературы. Рассмотрены основные тенденции развития в области антиадгезионной обработки поверхностей волокнистых материалов различной природы - текстиль, натуральная кожа и мех. Проведен критический анализ эффективности различных препаратов, применяемых для придания гидрофобности и олеофобности изделиям из этих материалов. Среди используемых технологий отделки текстильных материалов (пенная технология, обработка ПАВ, эмульсиями или дисперсиями модификаторов, молекулярное настивание) особое внимание уделено использованию перспективного, экологически безвредного метода, базирующегося на применении сверхкритических флюидов.

Во второй главе представлены характеристики объектов и методов исследования. Объектами исследования в работе служили волокнистые материалы: ткани хлопчато-бумажные арт. 14, арт. 3703, ГОСТ 29298-92; шерстяная артикул 11127, техническая на основе хлопчатобумажных и полиэфирных волокон (50% × 50%); шкуры меховой овчины выделанной по ГОСТ 4661-76, полуфабрикат хромового дубления для верха обуви ГОСТ 939-88. В качестве гидрофобизаторов были использованы синтезированные в ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН*, фторсодержащие соединения, различающиеся химическим строением (табл. 1).

Таблица 1. Марки и структурные формулы гидрофобизаторов

№ п/п	Структурная формула
МА 1	$\text{HCF}_2-(\text{CF}_2)_3-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ {3-[(2,2,3,3,4,4,5,5)октафторпентил]окси]пропил}(триметокси)силан
МА 2	$\text{HCF}_2-(\text{CF}_2)_7-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ {3-[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-гексадекофторнонил)окси]пропил}(триметокси)силан
МА 3	$\text{HCF}_2-(\text{CF}_2)_7-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{O}_1)_n$ Олигосилоксан на основе триметокси{3 [(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-гексадекафторнонил)окси]пропил} силан
МА 4	$\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_5-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-тридекафтор-N-[3-(триэтоксисилил)пропил]-гептанамид
МА 7	$\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_7-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-гептадекафтор-N-[3-(триэтоксисилил)пропил]-нонанамид
МА 8	$\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_9-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафтор-N-[3-(триэтоксисилил)пропил]-пентанамид
МА 9	$\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_5-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-тридекафтор-N-метил-N-[3-(триметоксисилил)пропил]-гептанамид
МА 10	$\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_5-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)$ N-[3-[диэтоксисилил(метил)пропил]-2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-тридекафторгептанамид
МА 11	$\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_7-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ Триэтокси{3-[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-гептадекафторнонил)окси]пропил}силан

*Автор выражает благодарность лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ РАН им. Н.С. Евиколопова, руководимой д.х.н. чл.-корр. Музафаровым А. М. за предоставление гидрофобизаторов и помощь в обсуждении результатов.

Определены *свойства гидрофобизаторов*: показатель преломления n (рефрактометр типа Аббе с точностью измерений $\pm 2 \times 10^{-4}$); плотность (микроореометры с точностью измерений $\pm 0,0001 \text{ г/см}^3$); поверхностное натяжение (тензиометр Дю-Нуи). Растворимость модификаторов в СК CO_2 исследовали на установке фирмы High Pressure Equipment (США) ($T \pm 0,5^\circ\text{C}$, $P \pm 0,2 \text{ МПа}$). Плотность СК- CO_2 в зависимости от давления и температуры в системе рассчитывали с помощью компьютерной программы «NIST» американского национального института стандартов и технологии (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg). Установлено, что растворение (МА4) в СК CO_2 начинается при 35°C и 20 МПа и заканчивается при температуре 35°C и давлении больше 23 МПа. При этих условиях система CO_2 -МА образует однородный прозрачный раствор и находится в сверхкритическом состоянии.

Поверхностные свойства модифицированных материалов определяли по краевому углу смачивания на микроскопе МИН-4, снабженном угло-измерительной шкалой с погрешностью измерения $\pm 2^\circ$; по углу скатывания на специализированном приборе с поворотным предметным столиком; олеофобность оценивали по методу «ЗМ» (США); структуру поверхности материалов исследовали с помощью оптического микроскопа «БИОР» и растрового электронного микроскопа «Hitachi S-520». Определение удельной поверхности кожевенного полуфабриката проводили на анализаторе удельной поверхности Gemini VII фирмы Micromeritics (США)

Физические свойства волокнистых материалов оценивали по гигроскопичности, паропроницаемости и пароемкости с использованием аналитических весов АФ -- 220СЕ с точностью взвешивания $\pm 0,001 \text{ г}$, капиллярности и водопоглощению (ГОСТ 3816-81), влагоемкости кож (ГОСТ 938.24-72), водопромокаемости в статических условиях (ГОСТ 938.21-71), пористости.

Содержание несвязанных жировых веществ, вымываемых органическими растворителями, определяли методом экстрагирования с использованием четыреххлористого углерода.

Физико-механические свойства материалов оценивали по показателям прочности и относительного удлинения при разрыве при одноосном растяжении (динамометрические установки РТ-250М-2 и АGS-Н фирмы Shimadzu, Япония). Также определяли упругость волоса, термомеханические свойства кожаной ткани.

Эксплуатационные свойства модифицированных материалов оценивались по истиранию (ИКП-1), изгибу (ИПК-2), климатическим факторам в камере искусственной светопогоды ПДС, устойчивости к бытовым стиркам.

В третьей главе проведен анализ влияния структуры фторсодержащих кремнийорганических соединений и определены требования, необходимые для достижения супергидрофобности материалов. Оценено влияние технологических факторов на достигаемый эффект. Определены характеристики модифицированных материалов и устойчивость гидрофобных свойств к воздействию факторов износа.

Проведен теоретический расчет предполагаемых углов смачивания в зависимости от строения концевой группы гидрофобизатора (табл. 2), по уравнениям Фоукса:

$$\cos\theta = -1 + 2(\sqrt{\sigma_{mz}^d * \sigma_{жсг}^d}) / \sigma_{жсг} \quad (1)$$

и Юнга:

$$\cos\theta = (\sigma_{mz} - \sigma_{жсг}^d) / \sigma_{жсг} \quad (2)$$

где $\sigma_{жсг} = \sigma_{жсг} + \sigma_{mz} - 2\sqrt{\sigma_{жсг}^d * \sigma_{mz}^d}$

где $\sigma_{жсг}$ – поверхностное натяжение на границе жидкость – твердая поверхность; $\sigma_{тг}$ – критическое поверхностное натяжение поверхности; $\sigma_{жг}$ – поверхностное натяжение воды при 20°C; $\sigma_{жг}^d$ и $\sigma_{тг}^d$ дисперсионные составляющие поверхностных натяжений.

Таблица 2. Расчетные значения равновесных краевых углов смачивания твёрдого тела водой

Метод расчета	Концевая группа	
	- CHF ₂	- CF ₃
Метод Фоукса	119°	131°
Метод Юнга	119°	131°

Установлено, что обработка модификаторами с концевыми группами -CF₃ или -CHF₂ позволяет придать поверхности высокую степень гидрофобности ($\theta \geq 120^\circ$), при этом химические соединения с концевой

группой $-CF_3$ более эффективны. Учитывая, что гидрофобный слой на волокнистых материалах характеризуется многомодальным рельефом с низкой поверхностной энергией, можно ожидать и более высоких значений краевых углов смачивания.

Исходя из структурных формул гидрофобизаторов, по значениям длин межатомных связей в молекулах (r_i) и с учетом углов между ними (φ) были рассчитаны длины молекул L и оценена площадь, занимаемая молекулой модификатора $S_{м.п.}$ Полученные расчетные результаты согласуются с литературными данными. L для различных типов гидрофобизаторов изменяется от 1 до 1,5 нм, $S_{м.п.}$ от 0,3 до 0,4 нм².

Исходя из площади удельной поверхности кожевенного п/ф (2,6 м²/г) и х/б ткани (4 м²/г), оценена величина мономолекулярной адсорбции Γ_M (моль/г) гидрофобизатора на 1 г субстрата.

$$\Gamma_M = \frac{S_{уд}}{S_{м.п.} N_a}, \quad (3)$$

где $S_{уд}$ – удельная поверхность субстрата м²/г, N_a – постоянная Авогадро $6,02 \cdot 10^{23}$. Мономолекулярная адсорбция для х/б ткань арт. 14 составляет $2,15 \cdot 10^{-5}$ (моль/г), для кожевенного п/ф $1,40 \cdot 10^{-5}$ (моль/г).

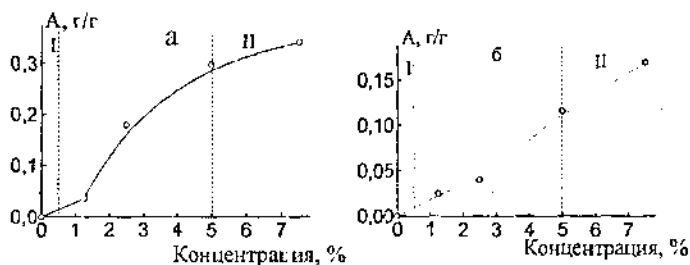


Рис. 1. Изотермы адсорбции МА7 на х/б ткани (а) и на кожевенном п/ф (б); I – область мономолекулярного слоя, II – область реализации супергидрофобных свойств материалов

Анализ изотерм адсорбции позволил определить влияние концентрации гидрофобизатора на характер и толщину сорбционного слоя (рис. 1). На изотермах адсорбции отмечена область мономолекулярной адсорбции (I) и область (II), в которой реализуются супергидрофобные

свойств материалов. Вероятно, в области II при формировании на поверхности адсорбатов полимолекулярного слоя образуется высокоорганизованная структура перфторированных цепочек гидрофобизатора, обеспечивающая супергидрофобность материалов.

На основании анализа литературных данных и химической структуры модификаторов предложен механизм формирования мономолекулярного слоя, представляющего собой сложную многоцентровую систему взаимодействий, включающую образование химически стойких, химически не стойких и физических связей (рис. 2). К химически стойким относятся силоксановые связи, формирующиеся при взаимодействии функциональных групп соседних молекул гидрофобизатора в процессе гидролитической поликонденсации на воздухе. Силоксановые связи превращают точечные контакты молекул гидрофобизатора в многоцентровые. К химически не стойким относятся группировки, возникающие при взаимодействии поверхностных гидроксильных или карбоксильных групп подложки со спейсерными группами гидрофобизатора. К физическим связям формирующегося мономолекулярного слоя относятся водородные связи.

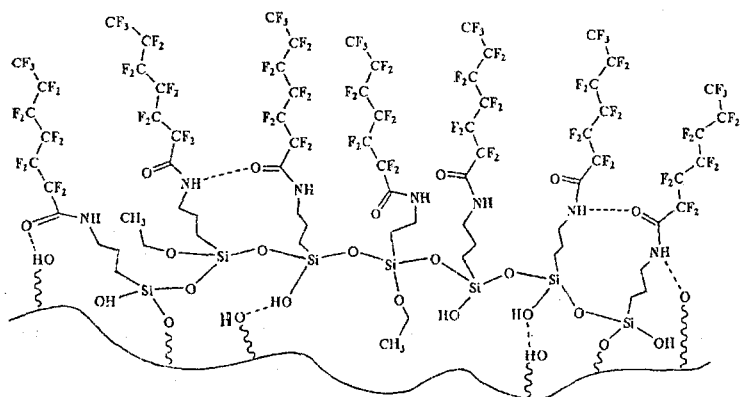


Рис. 2. Схема формирования мономолекулярного слоя

Установлено влияние химической структуры фторсодержащих гидрофобизаторов, различающихся химическим строением (концевыми

группами, длиной перфторированного радикала, функциональными и спейсерными группами) на свойства модифицированных волокнистых материалов. Показано, что независимо от вида волокнистого материала, наиболее эффективными и универсальными являются модификаторы МА4 и МА7, содержащие в своей структуре концевую группу $(-CF_3)$, перфторированную цепочку $(-CF_2-)_n$ с n равным 5 – 7, а также функциональную амидную группу $(-C(O)-NH-)$ и спейсерную группу с оптимальным числом $-Si-O-$ связей.

Обоснованы технологические параметры растворной технологии гидрофобной обработки волокнистых материалов. Рекомендуемые параметры для текстильных материалов: время – 5 мин, последующий отжим до влажности 70%, сушка при $130^\circ C$ в течении 10 мин. В случае меховой овчины и кожевенного полуфабриката: время обработки 15 мин и последующая сушка в естественных условиях. Так как фторсодержащие кремнийорганические соединения способны структурироваться при повышенных температурах, исследовано влияние режимов дополнительной термобработки на свойства модифицированных материалов. В дальнейшем термобработку текстильных материалов проводили прогревом поверхности глажением при $180 \pm 2^\circ C$ в течении 1 мин. Меховую овчины подвергали глажению при $180 \pm 2^\circ C$ в течении 1-2 мин. Кожевенный полуфабрикат выдерживали в термошкафу при $100 \pm 2^\circ C$ 7 мин.

Фторсодержащий силан обладает универсальными свойствами по отношению к кожевному полуфабрикату и хлопчатобумажной ткани (табл. 3). Так, модифицированный текстильный материал приобретает супергидрофобные и олеофобные свойства ($\Theta > 140^\circ$, М.О. 140 усл.ед.), снижается влагоемкость и гигроскопичность. Обработка кожевенного полуфабриката придает ему высокогидрофобные и олеофобные свойства ($\Theta > 120^\circ$, М.О. 120 усл.ед.), со стороны бахтармы наблюдается эффект скольжения капли ($\Theta > 140^\circ$). После обработки значительно снижаются влагоемкость и намокаемость кожевенного полуфабриката, повышается устойчивость к водопомоканию в статических условиях. Такие

гигиенические показатели как паропроницаемость и пароемкость модифицированных образцов изменяются незначительно.

Таблица 3. Свойства волокнистых материалов, модифицированных силаном МА7

Показатель	Образец			
	кожевенный п/ф		ткань ГОСТ 29298-92	
	контроль ный	модифицир ованный	контроль ный	модифици рованный
Краевой угол смачивания, Θ°	90/102*	127/143*	0	143
Угол скатывания, α°	–	–	–	42
М.О., усл.ед.	0	120/120*	0	140
Θ после выдержки при $\varphi=100\%$	83/90*	122/140*	0	142
Влагоемкость $B_2, \%$	198	67	168	40
Намокаемость $H_2, \%$	144	37	–	–
Водопроницаемость в стат. условиях, мин	5	170	–	–
Гигроскопичность $\Gamma, \%$	–	–	14,5	12,9
Пароемкость $P_{\text{отн.}}, \%$	29	31	6,1	5,0
Паропроницаемость $B_0, \%$	41	38	93	77

*в числителе значения Θ измеренные по лицу, в знаменателе по бахтарме.

Показано, что обработка фторсодержащим силаном, независимо от химической природы подложки, придает материалам супергидрофобные и олеофобные свойства. Универсальность предлагаемых модификаторов (МА7 и МА4) была подтверждена на текстильных материалах различной химической природы (табл. 4). Физико-механические показатели обработанной ткани остаются на уровне исходных. Модифицированный кожевенный полуфабрикат характеризуется увеличением предела прочности (~20%) и уменьшением относительного удлинения при разрыве (~7%) по сравнению с исходным.

Таблица. 4. Лифобные свойства текстильных материалов
различной химической природы

Образец	Краевой угол смачивания, Θ°	М.О. усл. ед.
х/б ткань арт.14	142	140
х/б ткань ГОСТ 29298-92	143	140
х/б ткань арт. 3703	144	120
шерстяная арт. 11127	145	120
техническая (50% х/б×50%ПЭ)	145	110

Экспериментально показано, что полученные супергидрофобные свойства сохраняются при воздействии различных внешних факторов износа. Воздействие светопогоды на ткань не приводит к снижению краевого угла смачивания, он остается на уровне исходного (142°).

Для определения влияния стирок рассмотрены два режима: без глажения (режим 1) и с промежуточным глажением при 180°C (режим 2) (рис. 4). Модифицированная, постиранная ткань с последующей термообработкой сохраняет высокий краевой угол смачивания, который и после 5 стирок остается на уровне исходного.

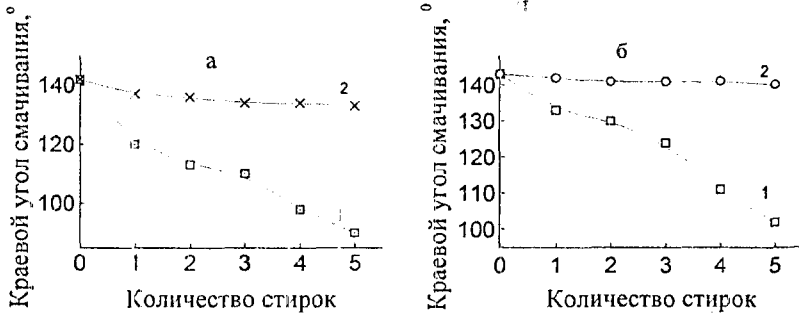


Рис. 4. Влияние стирок на гидрофобные свойства ткани, модифицированной МА 4 (а) и МА 7 (б): 1 – режим 1; 2 – режим 2

Установлено, что изгибающее воздействие (1000 циклов) на коженый полуфабрикат не приводит к изменению значений краевого

угла смачивания. Истирающее воздействие снижает значения Θ как по лицу, так и по бахтарме на ~25%, при этом показатели влагоемкости и намокаемости после 400 циклов истирания остаются на уровне исходных. Воздействие факторов светопогоды снижает значения краевого угла смачивания кожаного полуфабриката на ~ 15% по сравнению с исходным образцом.

Рассмотрена специфика влияния гидрофобной обработки фторсодержащим силаном МА 4 на свойства меховой овчины (табл. 5). Волос изначально является гидрофобным, поэтому не наблюдается значительного увеличения краевого угла смачивания, однако при этом изменяются другие свойства модифицированного волоса. По органолептическому показателю образцы, обработанные раствором гидрофобизатора, приятны на ощупь, имеют блестящий и шелковистый мех. Снижается его гигроскопичность, повышаются упругость (~5%) и устойчивость к свойлачиванию. Прочность волоса после обработки возрастает (~50%), при этом происходит снижение относительного удлинения при разрыве (~25%).

Таблица. 5. Свойства меховой овчины, обработанной МА 4

Показатель	Образец			
	кожевая ткань		волос	
	контроль ный	модифици рованный	контроль ный	модифици рованный
Краевой угол смачивания $\Theta, ^\circ$	90	120	137	146
Гигроскопичность $\Gamma, \%$	--	--	12,4	9,0
Относительное сжатие $ \Delta L/L_0 , \%$	--	--	16,6	8,3
Влагоемкость $B_2, \%$	211	150	--	--
Намокаемость $H_2, \%$	155	105	--	--

Положительное влияние оказывает гидрофобная обработка и на кожную ткань овчины, после обработки она проявляет высокогидрофобные свойства ($\Theta > 120^\circ$), снижаются показатели влагоемкости и намокаемости. Определено, что гидрофобный эффект волоса устойчив к истирающему воздействию и отмыванию в горячей воде или растворителе, краевой угол смачивания Θ остается на уровне исходного. Полученные данные подтверждают универсальность предлагаемых модификаторов, полученный супергидрофобный эффект на меховой овчине устойчив к воздействию факторов износа.

В четвертой главе рассмотрены закономерности модификации волокнистых материалов в среде сверхкритического диоксида углерода: определены технологические параметры обработки, исследованы свойства волокнистых материалов*.

Провариваются различные параметры обработки х/б ткани (T , P , концентрации C , время экспозиции τ , скорость декомпрессии ν). Определены оптимальные параметры обработки: $T=50^\circ\text{C}$ и $P=15$ МПа, $C=4.5$ мг/см³, $\tau=2$ ч, $\nu=0.5$ см³/мин.

После обработки МА 4 в растворе СК-СО₂ х/б ткань имеет краевой угол смачивания $\sim 143^\circ$, при этом наблюдается легкое скольжение капли по поверхности. Микроскопические исследования ткани показали, что условия обработки в сверхкритической среде не оказывают негативного действия на морфологию волокон ткани (рис. 5). Обработанные волокна остаются ровными и гладкими, без видимых дефектов.

Меховая овчина, обработанная в среде СК-СО₂ фторсодержащим силаном, обладает хорошими органолептическими характеристиками (мягкий, приятный гриф, шелковистый, рассыпчатый мех). Снижается гигроскопичность волоса (на 4%), влагоемкость (на 50%) и намокаемость (на 30%) кожной ткани (табл. 6) так же появляется олеофобный эффект.

*Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. Никитину Л.Н. за помощь в проведении эксперимента и за плодотворное обсуждение результатов.

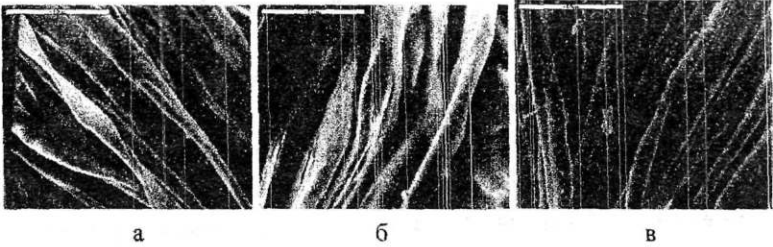


Рис. 5. Микрофотографии образцов ткани:
 а - исходного; б – обработанного в СК-СО₂;
 в – модифицированного МА 4. Масштаб – 50 мкм

Таблица. 6. Гидрофобно-гидрофильные характеристики исходной (I) и модифицированной в среде СК-СО₂ (II) меховой овчины

Показатель	Образец			
	кожевая ткань		волос	
	I	II	I	II
Краевой угол смачивания, Θ°	90	128	137	140
Гигроскопичность, Г, %	–	–	12,4	8,4
Влагоемкость В ₂ , %	211	160	–	–
Намокаемость Н ₂ , %	155	125	–	–
Олеофобность, усл. ед.	0 (отсут.)	100 (хор.)	0 (отсут.)	130 (прев.)

Обработка гидрофобизатором придает упругость волосу меховой овчины. Его сминаемость после снятия нагрузки уменьшилась, сократилось время полного восстановления начальной длины, по сравнению с необработанным образцом (рис. 6). Эти улучшенные свойства обработанного волосяного покрова позволят сохранить высокие эксплуатационные характеристики меховых изделий в процессе эксплуатации.

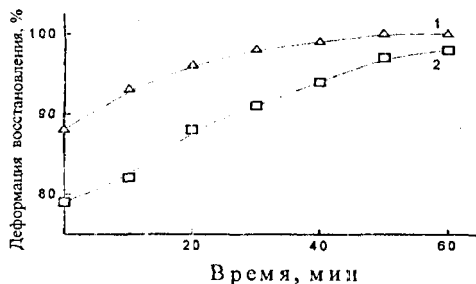


Рис. 6. Кинетика восстановления упругой деформации модифицированного (1) и исходного (2) волосяного покрова полуфабриката.

Микроскопическое исследование поверхности модифицированного волоса показало, что выдержка в чистом СК-СО₂ не изменяет его морфологию по сравнению с исходной. Гидрофобизатор, обволакивая волос по всей длине тонким, однородным слоем, маскирует его чешуйки, он становится ровным и гладким.

Результаты проведенной работы показывают возможность использования современной, экологически чистой технологии, с использованием сверхкритического СО₂, для проведения гидрофобной отделки волокнистых материалов фторсодержащим силаном. Обработка в СК СО₂ имеет ряд преимуществ перед растворной технологией: уменьшается расход гидрофобизатора; отсутствует стадия сушки; отсутствует усадка образца. Свойства модифицированных в среде СК СО₂ материалов находятся на уровне показателей, полученных при модификации из растворов.

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Проведен сравнительный анализ эффективности наиболее распространенных и используемых гидрофобизаторов для волокнистых материалов легкой промышленности. Показано, что эффективность

гидрофобизирующих препаратов зависит от их химической структуры и возрастает в ряду парафины, силаны и силоксаны, фторсодержащие углеводороды, фторсодержащие кремнийорганические соединения.

2. Показано, что применение фторсодержащих силанов удовлетворяет требованию снижения критического поверхностного натяжения до 10 мДж/м^2 , необходимого для реализации эффекта супергидрофобности ($\Theta > 140^\circ$).

3. Установлено, что волокнистые материалы легкой промышленности характеризуются супергидрофобными и олеофобными свойствами после их обработки химическими соединениями, в структуру которых входит концевая группа $(-\text{CF}_3)$, перфторированная цепочка $(-\text{CF}_2)_n$ при $n = 5$ или 7, функциональная амидная группа $(-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-)$ и спейсерная группа с оптимальным числом $-\text{Si}-\text{O}-$ связей. Определены требования к химической структуре гидрофобизаторов, необходимых для разработки самоочищающихся волокнистых материалов.

4. Экспериментально доказано, что для достижения устойчивого супергидрофобного эффекта целесообразно подвергать материалы, модифицированные фторсодержащими силанами или силоксанами, дополнительной термообработке, в ходе которой осуществляется структурирование поверхностного слоя модификатора.

5. Предложен механизм образования мономолекулярного слоя гидрофобизатора, включающий взаимодействие между гидрофобизатором и поверхностными группами волокнистых материалов, а также между молекулами модификатора.

6. Определена универсальность гидро- и олеофобной эффективности фторсодержащих силанов по отношению к следующим волокнистым материалам: хлопчато-бумажной (арт. 14, ГОСТ 29298-92, арт. 3703), шерстяной (арт. 11127), технической (50% х/б×50%ПЭ) тканям, полуфабрикату хромового дубления для верха обуви (ГОСТ 939-88); меховой овчины (ГОСТ 4661-76). После гидрофобной обработки тканей различного волокнистого состава краевой угол смачивания достигает $\Theta \geq 140^\circ$, М.О. ≥ 120 усл. ед. Для кожи эти показатели составили $\Theta = 127^\circ$, М.О. 120 усл. ед. по лицу и 142 и 120 по бахтарме соответственно.

7. Установлено, что обработка фторсодержащим силаном волокнистых материалов различного волокнистого состава позволяет: в 5 раз снизить намокаемость х/б ткани, в 3 раза уменьшить влагоемкость и намокаемость кожевенного полуфабриката, увеличить его сопротивление водопомокаанию с 5 мин до ~170 мин, повысить упругость волоса.

8. Показано, что гидрофобизация фторсодержащим силаном не приводит к снижению гигиенических свойств: показатели пароемкости и паропроницаемости меняются незначительно, достигнутый супергидрофобный эффект устойчив к действию факторов износа (климатических факторов, истиранию, бытовым стиркам).

9. Установлено, что использование фторсодержащих силанов позволяет применять современную, перспективную, экологически чистую технологию гидрофобной обработки волокнистых материалов легкой промышленности, базирующуюся на сверхкритических флюидах. Определены параметры растворения гидрофобизатора в сверхкритическом флюиде и оптимальные технологические режимы обработки волокнистых материалов: температура $T=50^{\circ}\text{C}$, давление $P=15$ МПа, концентрация модификатора $C=4.5$ г·см⁻³, продолжительность экспозиции $\tau=2$ ч, скорость декомпрессии $v=0.3$ см³·мин⁻¹. Показано, что гидрофобная обработка материалов различного волокнистого состава фторсодержащим силаном в среде СК CO₂ придает им устойчивые лиофобные свойства.

РАБОТЫ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. Полухина, Л.М. Сверхкритический диоксид углерода в технологии переработки полимеров и биополимеров [Текст] / Полухина Л.М., Серенко О.А., Евсюкова Н.В. - Дизайн и технологии №9 (51). 2008. С. 80-86.

2. Евсюкова, Н.В. Фторсодержащие силоксановые препараты – перспективные гидрофобизаторы текстильных материалов [Текст] / Евсюкова Н.В., Мышковский А.М., Серенко О.А., Полухина Л.М., Музафаров А.М. - Швейная промышленность №3. 2008. С. 33-34.

3. Евсюкова, Н. В. Гидрофобизация кожевенно-мехового полуфабриката фторсодержащими функциональными силанами и

силоксанами [Текст] / Евсюкова Н. В., Воробьева И. В., Полухина Л. М., Есина Г. Ф., Мышковский А. М., Серенко О. А., Музафаров А. М. - Дизайн и технологии №11(53). 2009. С. 68-71.

4. Евсюкова, Н.В. Гидрофобизация тканей фторсодержащим силаном в среде сверхкритического диоксида углерода [Текст] / Евсюкова Н.В., Мышковский А.М., Полухина Л.М., Серенко О.А., Никитин Л.Н., Музафаров А.М. - Химические волокна №1. 2009. С. 39-44.

5. Евсюкова Н.В., Обработка кожевенно-мехового полуфабриката фторсодержащим силаном в среде сверхкритического диоксида углерода [Текст] / Евсюкова Н.В., Мышковский А.М., Оболонкова Е. С., Серенко О.А., Полухина Л.М., Никитин Л.Н., Музафаров А.М. - Дизайн и технологии №16 (54). 2010.

Материалы выступлений на научных конференциях, семинарах:

1. Евсюкова, Н.В. Антиадгезионная отделка ткани в среде сверхкритического диоксида углерода [Текст] / Евсюкова Н.В., Серенко О.А., Никитин Л.Н., Полухина Л.М. - Международная научная конференция «Современные технологии и материалы» 19-21 мая 2008. Кутаиси. С. 12.

2. Евсюкова, Н.В. Новые модификаторы для гидрофобной отделки ткани [Текст] / Евсюкова Н.В., Мышковский А.М., Серенко О.А., Полухина Л.М., Музафаров А.М. - Доклады научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. 19-21 октября 2007. Москва. С. 165-168.

3. Евсюкова, Н.В. Адсорбционное модифицирование поверхности волокнистых материалов в среде сверхкритического диоксида углерода [Текст] / Евсюкова Н.В., Полухина Л.М., Мышковский А.М., Серенко О.А., Музафаров А.М., Никитин Л. Н. - Доклады межвузовской научно-практической конференции «Инновационные и наукоемкие технологии в легкой промышленности». 23-25 апреля. 2008. Москва. С. 35-39.

4. Евсюкова, Н.В. Гидрофобизация текстильных материалов в среде сверхкритического диоксида углерода [Текст] / Евсюкова Н.В., Мышковский А.М., Серенко О.А., Никитин Л.Н., Полухина Л.М.,

Музафаров А.М. - 3 международная научно-техническая конференция «Текстильная химия-2008». 9-11 декабря. 2008. Иваново. С. 153.

5. Евсюкова, Н.В. Функциональные фторсодержащие кремнийорганические олигомеры в качестве гидрофобизирующих агентов [Текст] / Евсюкова Н.В., Мышковский А.М., Полухина Л.М., Серенко О.А., Никитин Л.Н., Музафаров А.М. - Всероссийский семинар «Физико-химия поверхностей и наноразмерных частиц». 3-4 февраля. 2009. Москва.

6. Михайлова, Е.Н. Влияние фторсодержащих покрытий на свойства ткани [Текст] / Михайлова Е.Н., Евсюкова Н.В., Серенко О.А., Полухина Л.М., Музафаров А.М. - Доклады 61 научной конференции студентов «Молодые ученые 21 веку». 14-17 апреля. 2009. Москва. С. 85-86.

7. Низамова, З.К. Гидрофобизация кожевенного полуфабриката фторсиланами [Текст] / Низамова З.К., Евсюкова Н.В., Серенко О.А., Полухина Л.М., Музафаров А.М. - Доклады 61 научной конференции студентов «Молодые ученые» 21 веку». 14-17 апреля 2009. Москва. С. 86-87.

8. Евсюкова, Н.В. Гидрофобизация кожевенно-мехового полуфабриката в среде сверхкритического диоксида углерода [Текст] / Евсюкова Н.В., Мышковский А.М., Серенко О.А., Никитин Л.Н., Полухина Л.М., Музафаров А.М. - V Международная научно-практическая конференция. 15-18 сентября 2009. Суздаль. С. 72.

Патенты:

1. Заявка на патент 1008143190 от 9.12.08. Музафаров А.М., Серенко О.А., Мышковский А.М., Полухина Л.М., Евсюкова Н.В. Способ получения защитного гидрофобного и олеофобного покрытия на текстильном материале. Положительное решение о выдаче патента от 05.02.2010.

2. Заявка на патент 2008148190 от 9.12.08. Музафаров А.М., Серенко О.А., Мышковский А.М., Полухина Л.М., Евсюкова Н.В. Способ гидрофобизации кожевенно-мехового полуфабриката. Положительное решение о выдаче патента от 27.11.2009.

Евсюкова Наталья Викторовна

**Влияние технологических факторов и структуры модификаторов
на гидрофобные свойства волокнистых материалов
и изделий легкой промышленности**

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Усл.-печ. 1,0 п.л. Тираж 80 экз. Заказ № *028-70*

Информационно-издательский центр МГУДТ

117997, г. Москва, ул. Садовническая, 33

Отпечатано в ИИЦ МГУДТ