

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГИДРОФОБНОЙ ОТДЕЛКИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. Борисова, С.А. Рейхмане, В.П. Рассказова

В век возросших требований к качеству и конкурентоспособности выпускаемой продукции текстильной промышленности актуальной является задача о создании химических препаратов и технологий для придания комплекса положительных свойств текстильным материалам. К одному из самых быстроразвивающихся направлений в сфере гидрофобных поверхностей можно отнести создание текстильных материалов с водоотталкивающими свойствами. Гидрофобизация является одним из самых распространенных видов заключительной отделки текстильных материалов специального назначения. Ткани с такими свойствами широко используются в производстве палаток, зонтов, рабочей и защитной одежды и т.п. Идея о создании поверхности с водоотталкивающими свойствами позаимствована у природы: листья растений, лапки гекконов, ножки водомерок и т.п. Для создания гидрофобных и олеофобных материалов необходимо изменить значения поверхностной энергии и топографию поверхности материала. Обычно в таких случаях, для достижения гидрофобных свойств, уменьшают значение поверхностной энергии. Хотя замечено, что материалы с наименьшей поверхностной энергией, состоящие из равномерно распределенных гексагональных плотноупакованных $-CH_3$ групп, при определении краевого угла смачивания демонстрируют значения, не превышающие 120° . Поэтому для повышения гидрофобности необходимо также увеличить неоднородность (шероховатость) поверхности материала. У супергидрофобной поверхности показатели краевого угла смачивания больше 150° , при этом наблюдается также очень низкий гистерезис. Подобные поверхности не смачиваются водой, которая, скатываясь, удаляет также и мелкие частицы, например, пыль. Способность супергидрофобных поверхностей самоочищаться названа «эффектом лотоса». Помимо химических методов модификации поверхности (введение в структуру атомов фтора и т.д.), используют также физико-химические методы модификации:

- пламенное травление;
- плазменное осаждение;
- лазерная обработка;
- процесс золь-геля;
- анодная оксидация алюминия;
- химическое травление и др.

Применение современных технологий в отделочном производстве текстильных материалов обуславливает также создание новых химических препаратов. Так, ученых занимает вопрос о создании гидрофобизатора, способного сохранять свои положительные свойства после многократных циклов стирки, при этом не влияя на физико-механические и эксплуатационные свойства ткани. Сообщается [1], что получена супергидрофобная хлопчатобумажная ткань, способная сохранить водоотталкивающие свойства после обработки, эквивалентной 250 циклам стирки при $T = 40^\circ C$ в бытовых стиральных машинах. Данный эффект достигнут путем нанесением гидрофобного полимера с последующей обработкой гамма-излучением для образования прочных ковалентных связей между субстратом и полимером. Авторами [2] отмечается попытка улучшения гидрофобизирующих

свойств олигосилоксанов путем введения в их структуру длинноцепочных жирных алифатических радикалов, связанных с атомами кремния через оксиметиленовые фрагменты. Разработанные препараты как в виде растворов, так и в виде водных эмульсий обладают повышенной гидрофобизирующей способностью, по сравнению с промышленным полиэтилгидросилоксаном (ГКЖ-94). В работе [3] сообщается об улучшении гидрофобных свойств целлюлозы путем нанесения на поверхность полимера с присоединенным парафином в боковых частях цепи. С целью уменьшения гидрофильности целлюлозы к базовому материалу присоединены 2-этилгексилакрилат и 2-этилгексилметакрилат путем одновременной прививки. В результате отмечается уменьшение разбухания образцов при 40 % прививке. Введение в структуру атомов фтора, которые обладают малыми атомными радиусами и высокой электроотрицательностью, позволяет достичь низких показателей поверхностной энергии, благодаря чему фторированные полимеры вызывают повышенный интерес ученых. Из-за малорастворимости многие фторированные материалы не используются напрямую, а в результате присоединения или смешения с другими материалами, у которых легче модифицировать поверхность для достижения супергидрофобного эффекта. Группой ученых проведены эксперименты [4] по использованию фторосодержащих гидрофобизаторов – трифторэтиловых эфиров жирных кислот, полученных путем модификации растительных масел: касторового, пальмового и соевого посредством их гидролиза 2,2,2-трифторэтанолом. Авторами сообщается о получении отличных гидрофобных показателей на хлопчатобумажной ткани, отмечая, что наилучшими свойствами, среди представленных, обладает модифицированное пальмовое масло. Действие аппрета сохраняется после 5 циклов стирки. В свою очередь, авторами [5] сообщается о плазменной обработке хлопчатобумажной ткани в атмосфере гексафторпропана. После плазменной обработки в течение 1 минуты краевого угла смачивания образцов достигает 120° и выше, а показатели времени смачивания достигают 60 минут. Учеными указывается также положительное влияние плазменной обработки на показатели разрывной нагрузки ткани и сохранении паропроницаемости после данной обработки.

Несмотря на научные разработки по созданию новых гидрофобизаторов для отделки текстильных материалов, коммерческие препараты занимают стабильную нишу в данном сегменте рынка. Ведущие зарубежные химические компании (Rudolf Chemicals, Huntsman, BASF, СНТ Везема и др.) предлагают целый ряд гидрофобизаторов, пользующихся спросом, при этом не раскрывая их химического состава, что затрудняет их сравнение. В данном случае появляется необходимость проведения серии экспериментов для сравнения эффективности препаратов. Для оценки эффективности гидрофобной отделки текстильных материалов используют следующие показатели:

- капиллярность – характеризуют высотой h , на которую поднимается через определенное время T смачивающая жидкость;
- краевого угла смачиваемости θ ;
- водопоглощаемость – характеризует количество поглощенной материалом воды при непосредственном и полном погружении его в воду (по ее величине иногда оценивают водоупорность изделий, которая тем выше, чем меньше водопоглощаемость);
- водопроницаемость – способность изделий пропускать воду, характеризующуюся коэффициентом водопроницаемости, который показывает количество воды (дм^3), проходящей за 1 с через 1 м^2 изделия при определенном давлении воды q ;
- паропроницаемость – способность изделий пропускать водяные пары из среды с повышенной влажностью воздуха в среду с меньшей влажностью;
- воздухопроницаемость – способность изделий пропускать через себя воздух, характеризующуюся коэффициентом воздухопроницаемости, который

показывает количество воздуха в кубических метрах, проходящего через 1 м² изделия за 1 с при постоянном заданном перепаде давлений p по обе стороны образца.

Поскольку одной из отличительных черт создания материала с супергидрофобными свойствами является модифицирование его поверхности, то для исследований поверхностной структуры текстильных материалов используются следующие методы:

- сканирующая электронная микроскопия;
- атомная силовая микроскопия.

В свою очередь, для исследования структуры по элементному составу применяют:

- термогравиметрический анализ;
- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
- инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье.

С целью получения достоверных результатов исследований эффективности нанесенного гидрофобного аппрета существует ряд международных и национальных стандартов, регулирующих данную сферу деятельности. Ниже приведены некоторые примеры международных стандартов:

- BS EN ISO 20811:2001 – Текстиль. Определение водоотталкивающей способности. Испытание гидростатическим давлением;
- BS EN ISO 24920:2001 – Текстиль. Определение стойкости к поверхностному смачиванию (испытание обрызгиванием);
- BS EN ISO 29865:2001 – Текстиль. Определение гидрофобных свойств текстильных изделий плоской формы с помощью дождевального испытания;
- BS EN ISO 14419: 2010 – Текстиль. Маслонепроницаемость. Испытание на устойчивость к воздействию углеводов;
- BS EN ISO 15496: 2004 – Текстиль. Измерение паропроницаемости тканей с целью контроля качества;
- BS EN ISO 9237: 2001 – Текстиль. Определение воздухопроницаемости тканей.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПРЕПАРАТЫ

Ассортимент изделий из смесей волокон за последнее время все больше расширяется. В данном случае достигается не только снижение расхода ценного природного волокнистого сырья для получения изделий бытового и технического ассортимента, но и повышение качества изделий, их комфортности и удобства практического использования. Ассортимент тканей из смесей полиэфирных и целлюлозных волокон преобладает, по сравнению с изделиями из других волокнистых смесей, поэтому в качестве исследуемого материала выбрана полиэфирно-хлопковая ткань. Целью данной работы является исследование гидрофобизирующих свойств промышленных препаратов и определение их оптимальной концентрации для отделки данной смесевой ткани. Для сравнения эффективности гидрофобной отделки выбраны следующие препараты:

- Tubicoat HP 27 (СНТ Bezema, Германия);
- Rucostar DDD (Rudolf Chemicals, Германия);
- Oleophobic ZSR (Huntsman, США).

Перед аппретированием полиэфирно-хлопчатобумажная ткань подверглась промывке в растворе Felosan NOF (СНТ Bezema, Германия) (1 г/л) при температуре 60 °С в течение 60 минут. Гидрофобизаторы наносились на ткань плюсованием в течение 15 минут при температуре 40 °С. При использовании Tubicoat HP 27 и Oleophobic ZSR к растворам гидрофобизаторов добавлен 60 % раствор уксусной кислоты (CH₃COOH), согласно рекомендациям производителей. Термообработку пропитанной ткани проводили при температуре 100 – 105 °С в течение 15 минут с последующей термофиксацией при температуре 160 °С в течение 3 минут. Следует

отметить, что данная технология аппретирования выбрана по результатам ранее проведенных экспериментов по исследованию других препаратов. После пропитки ткани гидрофобный эффект определяли по величине капиллярности, водопроницаемости и воздухопроницаемости.

МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЙ И АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

Перед началом экспериментов эффективность гидрофобной отделки была оценена визуально, путем нанесения на поверхность образцов ткани капли воды (рис. 1, где а – образец исходного материала, б – образец, аппретированный препаратом Tubicoat HP 27 (20 г/л), в – образец, аппретированный препаратом Rucostar DDD (20 г/л), г – образец, аппретированный препаратом Oleophobic ZSR (20 г/л)).

Как видно из рисунка, образец исходной ткани хорошо смачивается водой. Образцы ткани, аппретированные исследуемыми химпрепаратами, демонстрируют так называемый «эффект лотоса», т.е. вода не впитывается в ткань, а остается на поверхности в виде четких капель.

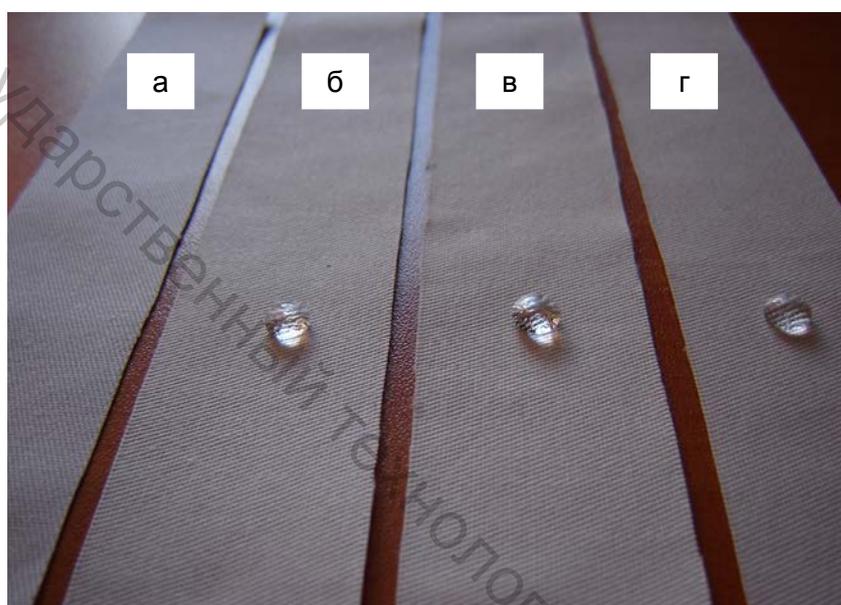


Рисунок 1

Для определения капиллярности ткани использовался раствор бихромата калия (5 г/л). У помещенных одним концом в раствор образцов ткани (5x25 см) измерялась высота подъема жидкости через 0,5; 1; 2; 3; 5; 10; 15; 20; 30 и 60 минут. В ходе проведенных экспериментов капиллярный подъем не наблюдался для образцов, аппретированных всеми препаратами с концентрацией 20, 30, 40 и 50 г/л. В свою очередь, показатель капиллярности исходного материала составил 17 см/час, у образцов, плюсованных всеми 3 препаратами в концентрации 10 г/л, капиллярный подъем составил 1 см/час. После пропитки ткани препаратами различной концентрации гидрофобный эффект определяли по величине водопроницаемости (высота столба жидкости по пенетрометру на момент образования на поверхности ткани первых трех капель воды при постоянном давлении водяного столба). Рис. 2 отображает влияние концентрации препаратов на показатели водопроницаемости образцов.

Как видно из графиков (рис. 2), с увеличением концентрации препаратов наблюдается увеличение значений водопроницаемости материала. Наибольшие значения показателя отмечаются у образцов, аппретированных препаратом Rucostar DDD, а наименьшие – у образцов, пропитанных препаратом Oleophobic ZSR. Для сравнения, водопроницаемость исходного материала составляет 15 мм

H₂O. Во время проведения экспериментов было также отмечено, что образцы, аппретированные препаратом Oleophobol ZSR, промокают насквозь. В свою очередь, образцы, пропитанные Tubicoat HP 27 и Rucostar DDD, не промокают, сохраняя свои гидрофобные свойства.

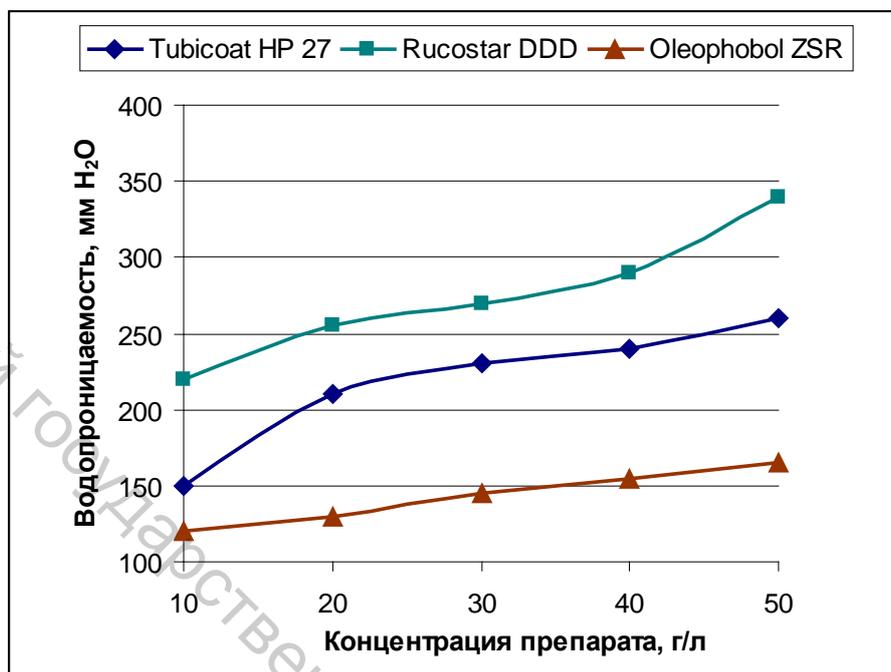


Рисунок 2

Как отмечалось ранее, воздухопроницаемостью материала называется его способность пропускать воздух. Этот показатель влияет на теплообменные процессы человека в условиях эксплуатации одежды. В зависимости от назначения тканей требования к их воздухопроницаемости также различны. Поскольку одним из компонентов исследуемой смесовой ткани является хлопковое волокно, используемое в т.ч. для улучшения санитарно-гигиенических свойств, важно определить влияние технологии аппретирования на воздухопроницаемость ткани в целом. Для решения данной задачи проведена серия экспериментов согласно стандарту LVS EN ISO 9237:2001. Для определения коэффициента воздухопроницаемости используется следующее выражение:

$$R = \frac{\bar{q}_v}{A} \times 167,$$

\bar{q}_v – средняя воздухопроницаемость, л/мин;

A – площадь материала, через которую прошел воздух, см²;

167 – численное значение для выражения показателя в мм/сек.

В данном случае $A = 5$ см², а разность давлений с обеих сторон образца составляет 100 Па. Согласно стандарту, для определения средней воздухопроницаемости необходимо провести 10 измерений в различных местах образца. В таблице отражены результаты изменения воздухопроницаемости полиэфирно-хлопковой ткани, пропитанной промышленными гидрофобизаторами в различных концентрациях.

Из приведенных в таблице данных следует, что, в сравнении с показателем воздухопроницаемости исходного материала ($R = 67,80$ мм/сек), различная концентрация препаратов практически не влияет на значение данного коэффициента.

Таблица

Наименование препарата	Коэффициент воздухопроницаемости R , мм/с				
	Концентрация препарата, г/л				
	10	20	30	40	50
Tubicoat HP 27	67,47	68,47	68,14	67,47	68,80
Rucostar DDD	68,47	67,80	67,13	67,47	67,80
Oleophobol ZSR	66,80	69,47	69,81	70,14	70,14

Новизна работы заключается в выявлении наиболее эффективного метода гидрофобной отделки способом плюсования-термофиксации с применением ранее не исследованных химических препаратов. Практическая значимость работы состоит в создании промышленно пригодной супергидрофобной отделки, характеризующейся углом смачивания более 150 °С.

ВЫВОДЫ

В ходе данной работы исследованы гидрофобизирующие свойства 3 промышленных препаратов, нанесенных на полиэфирно-хлопчатобумажную ткань плюсовочно-термофиксационным методом в концентрациях 10, 20, 30, 40 и 50 г/л.

Установлено, что с увеличением концентрации препаратов увеличиваются значения водопроницаемости образцов. При этом наибольшие значения водопроницаемости отмечаются у образцов, аппретированных препаратом Rucostar DDD, а наименьшие – у образцов, пропитанных препаратом Oleophobol ZSR, которые также промокают насквозь в ходе экспериментов.

Отмечено, что концентрация препаратов практически не влияет на показатели капиллярного подъема и коэффициента воздухопроницаемости ткани.

На основании начальных экспериментальных данных установлено, что для придания ткани гидрофобных свойств достаточно использование данных промышленных препаратов в концентрации 20 г/л. При сравнении препаратов наиболее эффективными являются Rucostar DDD и Tubicoat HP 27.

Для определения более полной картины эффективности данных гидрофобизаторов целесообразно провести исследования устойчивости гидрофобного эффекта к стиркам, а также определить показатели краевого угла смачиваемости.

В заключение хотелось бы добавить, что, несмотря на существование и широкое использование гидрофобной отделки текстильных материалов, вопрос о создании универсальной супергидрофобной отделки, сохраняющей положительные свойства после многократных циклов стирки, пока не решен. Учеными отмечается важность продолжения исследований в направлении создания супергидрофобных поверхностей текстильных материалов с целью оптимизации и удешевления разработанных технологий и нахождения решений для их практического применения, используя современную материальную и техническую базу.

Список использованных источников

1. Deng B., Cai R., Yu Y., Jiang H. et.al. Laundering durability of superhydrophobic cotton fabric. *Adv Mater* 2010; 48 (22): 5473-5477.
2. Измайлов, Б. А. Гидрофобная отделка текстильных материалов из хлопчатобумажных и полшерстяных волокон высшими олиго(алкилоксиметил)силоксанами / Б. А. Измайлов, А. В. Неделькин, О. В. Ямбулатова // *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности.* – 2009. – № 2. – С. 43-46.

3. Takacs E., Wojnarovits L., Borsa J., Racz I. Hydrophylic/hydrophobic character of grafted cellulose. *Radiat Phys Chem* 2010, 79: 467-470.
4. Ren Q., Zhao T. Synthesis and application of modified vegetable oils in water-repellent finishing of cotton fabrics. *Carbohydr Polym* 2010; 80: 381-386.
5. Li S., Jinjin D. Improvement of hydrophobic properties of silk and cotton by hexafluoroprene plasma treatment. *Appl Surf Sci* 2007; 253: 5051-5055.

Статья поступила в редакцию 22.04.2011

SUMMARY

Hydrophobicity is one of the widely-spread examples of textile materials finishing for the special purpose. In spite of a broad use of textile materials with hydrophobic properties, the task of universal superhydrophobic finish creation, which can preserve its positive properties during multi-cycle laundering, is still topical. The purpose of this work is to analyze hydrophobic properties of three commercially available chemicals and determine their optimal concentration for cotton/polyester fabric's finishing. It has been determined that chemicals different concentrations almost don't have an influence on capillarity and air permeability properties of the fabric, but the increase of chemical concentration increases water permeability values. According to experimental study it has been ascertained that the sufficient concentration of examined chemicals for bringing hydrophobic properties to the fabric is 20 g/l. In order to have full measure of chemicals effectiveness, it's necessary to examine washing durability and contact angle of treated samples. The importance of research in the field of superhydrophobic textile materials' surfaces is noted by many scientists in order to optimize and reduce the price of developed technologies, arrive at a solution for its practical application on basis of modern material and technical base.

УДК 504.054

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ШЛАКОВ БЕЛОРУССКОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ЗАВОДА В ДОРОЖНОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ

А.В. Бусел, Н.П. Матвейко, А.О. Калыска

На территории Республики Беларуси ежегодно вывозится в отвалы миллионы тонн промышленных отходов, многие из которых содержат шлак. Запасы шлака в отвалах на данный момент составляют около 2 млн. т, увеличиваясь ежегодно на 120 тыс. тонн [1]. Для хранения шлаков необходимы большие площади. Кроме того, при хранении шлаков происходит загрязнение окружающей среды компонентами, входящими в его состав. Шлаки предлагается использовать в качестве минерального сырья при производстве бетонных и железобетонных конструкций [2,3]. Следует поэтому ожидать, что применение шлаков в строительстве будет расти.

Наиболее значительное количество шлака (электросталеплавильного шлака) образуется на Белорусском металлургическом заводе (БМЗ). Этот шлак используется в дорожном строительстве как заменитель щебня природного камня, в виде самоотверждающихся смесей на его основе или в качестве наполнителя в асфальтобетоне [3]. Особенностью шлака БМЗ является его подверженность распаду с образованием порошка [4]. Причиной распада являются включения негашеной извести и наличие силиката кальция $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. Продукты гидратации извести занимают большой объем, а β -форма силиката кальция постепенно