

На правах рукописи



Кумеева Татьяна Юрьевна

**СВЕРХГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОЛИЭФИРНЫХ
ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОСРЕДСТВОМ
МОДИФИЦИРОВАНИЯ ИХ ПОВЕРХНОСТИ
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ**

**05.19.02. – Технология и первичная обработка
текстильных материалов и сырья**

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

Иваново – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химии растворов РАН (г. Иваново)

Научный руководитель:
доктор технических наук,
старший научный сотрудник

Пророкова Наталия Петровна

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор

Волков Виктор Анатольевич

доктор технических наук,
старший научный сотрудник

Никифоров Александр Леонидович

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук
Институт проблем химической физики РАН
(г. Черноголовка)

Защита состоится «___» сентября 2010 года в ___ час. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.03 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

Тел. (4932) 32-54-33, факс: (4932) 32-54-33. e-mail: dissovet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу 15300, Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10.

Текст автореферата размещен на сайте ИГХТУ: www.isuct.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2010 г.

Ученый секретарь совета Д212.063.03

Шарнина Л.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время центр мировой текстильной промышленности переместился в страны Азии, обладающие собственной сырьевой базой и дешевой рабочей силой. Однако европейские страны ориентируются на выпуск высокотехнологичной, наукоемкой продукции – текстильных материалов со специальными потребительскими свойствами («smart textile»), которые производятся в небольших объемах и имеют высокую добавленную стоимость. Путь развития национальной текстильной промышленности, носящий инновационный характер и позволяющий заложить в основу технологии достижения фундаментальной науки, предусмотрен «Стратегией развития легкой промышленности России на период до 2020 года». К такой продукции относятся и текстильные материалы со специальными свойствами. В частности, к числу востребованных относятся гидрофобные текстильные материалы. Особенный интерес производители и потребители проявляют к ультра- и супергидрофобным текстильным материалам, поэтому задача придания полиэфирным текстильным материалам сверхгидрофобности, несомненно, является актуальной.

Работа выполнена на основании планов НИР ИХР РАН на 2006-2010 г.г.; гранта РФФИ №08-03-00294 на 2008-2009 г.г.; Программы №7 Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук на 2009 и 2010 г.г.

Цель и задачи исследования. Цель настоящей работы состояла в создании научных основ новых способов придания текстильным материалам сверхгидрофобности, основанных на направленном формировании на поверхности волокон, образующих ткань, низкоэнергетического фторсодержащего покрытия посредством нанесения низкомолекулярных фторполимеров из растворов.

Для достижения указанной цели решали следующие задачи:

- исследование структуры и свойств покрытий, сформированных на поверхности полиэфирных материалов из растворов ультрадисперсного политетрафторэтилена в сверхкритическом диоксиде углерода (СК- CO_2) и теломеров тетрафторэтилена в ацетоне;

- анализ условий достижения сверхгидрофобности и выявление основных технологических факторов, посредством воздействия на которые можно обеспечить повышение гидрофобности полиэфирных тканей до ультра- и даже суперуровня при использовании растворов ультрадисперсного политетрафторэтилена и теломеров тетрафторэтилена.

Общая характеристика объектов и методов исследования. Объектом обработки являлась полиэфирная ткань, выбор которой обусловлен высокими потребностями в гидрофобных полиэфирных материалах бытового и технического назначения, а также полиэфирная пленка. В работе использовали растворы ультрадисперсного политетрафторэтилена в СК- CO_2 и теломеров тетрафторэтилена в ацетоне.

При выполнении работы применялся комплекс современных аналитических и физико-химических методов исследования (элементный анализ, гравиметрия, растровая электронная и атомная силовая микроскопия, рентгенографический, энергодисперсионный, термогравиметрический, дифференциальные термогравиметрический и термический анализы, дифференциальная сканирующая калориметрия) и общепринятых методов оценки гидрофобных свойств текстильных материалов (краевые углы смачивания, время впитывания водяной капли, водопоглощение), использовались стандартные и специально сконструированные установки.

Научная новизна. Разработаны научные основы способов придания сверхгидрофобности полиэфирным тканям за счет формирования на поверхности образующих их нитей низкоэнергетических покрытий посредством обработки растворами низкомолекулярного политетрафторэтилена в СК- CO_2 или теломеров тетрафторэтилена в

ацетоне. При этом получены следующие наиболее существенные научные результаты:

- Установлено, что обработка полиэфирной ткани растворами низкомолекулярного политетрафторэтилена в СК-СО₂ или теломеров тетрафторэтилена в ацетоне обеспечивает формирование на поверхности волокон, образующих ткань, новой низкоэнергетической поверхности, придающей ткани сверхгидрофобность при сохранении высокого уровня воздухо- и паропроницаемости.
- Показано, что покрытие, сформированное нанесением политетрафторэтилена из раствора в СК-СО₂, обладает высокой устойчивостью к эксплуатационным воздействиям и упорядоченной структурой, благодаря чему обработанная ткань характеризуется чрезвычайно низким водопоглощением, которое недостижимо при использовании промышленных препаратов и существующих методов их нанесения.
- Установлено, что нанесение фторсодержащего покрытия на поверхность волокон обеспечивает условия, при которых не происходит капиллярного всасывания жидкости в межволоконных пространствах.
- Показано, что благодаря своей наноразмерности, пленка, сформированная нанесением политетрафторэтилена из раствора в СК-СО₂, повторяет микрорельеф волокон, которые образуют ткань, способствуя обеспечению ультрагидрофобности текстильного материала.
- Обнаружено, что покрытие, образовавшееся за счет нанесения на полиэфирную ткань теломеров тетрафторэтилена, характеризуется недостаточно совершенной структурой. Предложен метод воздействия на волокнистый материал, позволяющий дополнительно повысить гидрофобные свойства за счет уменьшения толщины и повышения упорядоченности защитного покрытия.
- Впервые показано, что уровень гидрофобности текстильного материала определяется не только низкой поверхностной энергией гидрофобизатора, но и сочетанием макро-, микро- и наношероховатости подложки.
- Установлено, что повышения степени гидрофобности полиэфирной ткани до уровня супергидрофобности можно добиться за счет использования химического способа предварительного модифицирования волокнистого материала, обеспечивающего придание поверхности полиэфирных волокон дополнительной шероховатости.

Практическая значимость. Обоснована целесообразность использования в качестве гидрофобизаторов для придания полиэфирным тканям сверхгидрофобности не импортных фторсодержащих препаратов, а различных марок отечественных низкомолекулярных фторполимеров: раствора теломеров тетрафторэтилена торговой марки «Черфлон» и ультрадисперсного политетрафторэтилена торговой марки «Форум». Способ, основанный на применении «Черфлона», отличается универсальностью, может реализоваться на существующем промышленном оборудовании. Способ, базирующийся на использовании раствора «Форума» в СК-СО₂, обеспечивает достижение краевого угла смачивания, близкого к показателям супергидрофобности, и уникально низкого водопоглощения. Он может применяться для производства материалов двойного назначения и обладает экологической чистотой, поскольку СК-технологии осуществляются по замкнутому циклу и являются безотходными.

Автор защищает:

- Экспериментально установленные характеристики структуры и свойств покрытий, сформированных на поверхности полиэфирных волокон обработкой волокнистого материала растворами низкомолекулярного политетрафторэтилена в СК-СО₂ или теломеров тетрафторэтилена в ацетоне.

- Метод воздействия на волокнистый материал, позволяющий дополнительно повысить уровень его гидрофобности за счет уменьшения толщины и повышения упорядоченности покрытия.

- Метод повышения гидрофобности полиэфирного волокнистого материала, основанный на придании поверхности полиэфирных волокон дополнительной шероховатости.

Личный вклад автора: Вклад автора является значительным на стадии планирования эксперимента и выбора методов исследования, проведения и обсуждения эксперимента, подбора библиографических источников, написания литературного обзора, обработке и обобщения экспериментальных данных.

Апробация результатов работы. Основные материалы диссертации представлены и получили положительную оценку в ходе работы: XI и XII Международных научно-практических семинаров «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы», Иваново, 2008 и 2009 г.г.; XX Симпозиума «Современная химическая физика», г. Туапсе, 2008 г.; Российской научно-практической конференции с международным участием «Фторполимерные материалы», Кирово-Чепецк, 2008 г.; III Международной научно-технической конференции «Достижения текстильной химии - в производство», Иваново, 2008 г.; X Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров, Волгоград, 2009 г.; V Международной научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», Суздаль, 2009 г.; IV Всероссийской конференции (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров», Иваново, 2009 г.; Международной научно-методической конференции «Достижения в области химической технологии и дизайна текстиля, синтеза и применения красителей», Санкт-Петербург, 2009 г.; Научно-практической конференции и выставки «Нанотехнологии в текстильной и легкой промышленности – от разработки до внедрения», Москва, 2010 г.; 2 Всероссийского семинара «Физикохимия поверхностей и наноразмерных систем», Москва, 2010 г.; XIII Московского международного Салона изобретений и инновационных технологий «Архимед», Москва, 2010 г.

Публикации. Основные положения диссертационной работы представлены в 18 работах, из них 4 статьи (3 в журналах, рекомендованных ВАК РФ).

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, методической части, экспериментальной части и обсуждения результатов (две главы), выводов, списка цитируемой литературы из 162 наименований, приложения. Основная часть диссертации содержит 138 страниц машинописного текста, в число которых входят 22 рисунка и 17 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Во введении обоснована актуальность работы, её научная новизна и практическая значимость.

Объекты и методы исследования. Методическая часть содержит характеристику объектов, а также аналитических и физико-химических методов проведения исследований.

Обзор литературы. В первой части обзора рассмотрены полиэфирные волокнистые материалы как объекты текстильной переработки. Обращается внимание на структуру и свойства полиэфирных волокон и влияние на процессы их переработки низкомолекулярной фракции полимера – олигомеров полиэтилентерефталата. Вторая часть посвящена модифицированию полиэфирных текстильных материалов, в частности, их

гидрофобизации. Рассмотрены основные принципы гидрофобизации текстильных материалов. Проанализированы публикации, посвященные новым направлениям модифицирования поверхности синтетических полимерных материалов.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов.

Глава 1. Придание полиэфирным тканям устойчивой сверхгидрофобности за счет использования растворов ультрадисперсного политетрафторэтилена в диоксиде углерода, находящемся в сверхкритическом состоянии

1.1. Свойства полиэфирной ткани, модифицированной посредством формирования на поверхности образующих её волокон пленки политетрафторэтилена

Гидрофобная отделка предусматривает придание текстильным материалам способности не смачиваться водой, сохраняя при этом воздухо- (паро-) проницаемость. Основным показателем гидрофобности материала является краевой угол смачивания (θ), который должен превышать 90° . В настоящее время предметом внимания исследователей являются сверхгидрофобные – ультра- ($\theta > 120^\circ$) и супергидрофобные ($\theta > 150^\circ$) материалы. Для придания текстильным материалам устойчивой несмачиваемости необходимо создать на внешней поверхности образующих его нитей новую поверхность с существенно более низкой поверхностной энергией. На практике снижение поверхностной энергии текстильного материала осуществляют за счет нанесения на него из эмульсий или дисперсий специальных препаратов - гидрофобизаторов, наиболее эффективными из которых являются композиции на основе фторсодержащих углеводородов. Однако такой способ придания тканям водоотталкивающих свойств обладает недостатками: покрытие характеризуется малой устойчивостью к эксплуатационным воздействиям и повышенной способностью к сухому загрязнению. Как альтернатива использованию эмульсий или дисперсий фторированных углеводородов в настоящей работе предлагается нанесение на волокнистые материалы фторсодержащих материалов из раствора. В качестве объектов модифицирования использовали наиболее широко применяемые в текстильной промышленности волокнистые материалы на основе полиэтилентерефталата. В ряде экспериментов в качестве модели текстильного материала применялась пленка, отличающаяся от ткани более простой структурой и морфологией. Несмотря на гидрофобность полиэтилентерефталатных волокон, придание свойств водоотталкивания полиэфирным текстильным материалам имеет практическое значение, поскольку они не способны удерживать капли жидкости на своей поверхности – жидкость мгновенно проникает сквозь ткань за счет сил капиллярного всасывания в межволоконные пространства.

Перспективным направлением создания принципиально новых технологий придания водоотталкивающих свойств синтетическим текстильным материалам является нанесение на них пленки фторполимера из растворов низкомолекулярного политетрафторэтилена (ПТФЭ) в сверхкритическом диоксиде углерода (СК- CO_2). СК- CO_2 обеспечивает высокую растворимость гидрофобных веществ и абсолютную смачиваемость поверхности гидрофобных полимерных материалов, способствует набуханию полиэфирных нитей. Его способность полностью удаляться из материала при декомпрессии, низкие критические параметры ($P_c = 7,39$ МПа и $T_c = 31,6^\circ\text{C}$) в совокупности с относительной инертностью делают его средой, благоприятной и для реализации целого ряда процессов текстильной химии. В качестве гидрофобизатора использовали ультрадисперсный (УД) ПТФЭ торговой марки «Форум», который является продуктом термогазодинамической деструкции промышленного ПТФЭ и состоит из смеси низкомолекулярных и высокомолекулярных перфторированных линейных цепей $(-\text{CF}_2-)_n$. В низкомолекулярной фракции длина цепей может достигать де-

сятков звеньев. Низкомолекулярная фракция «Форума» достаточно хорошо растворима в СК-СО₂.

Экспериментальное подтверждение факта формирования на поверхности пленок и нитей, образующих ткань, покрытия были получены методом ИК-спектроскопии (МНПВО) и рентгенографическим анализом (рис. 1,2).

Появление в спектре образцов полиэфирной ткани полос, характерных для валентных колебаний CF₂- групп и присутствующих в ИК-спектре препарата «Форум», свидетельствует о наличии на поверхности нитей фторполимера. После обработки раствором препарата «Форум» в СК - СО₂ на дифрактограмме появляется слабый рефлекс, характерный для дифрактограммы этого препарата, что может быть связано с присутствием на волокне ПТФЭ в виде отдельной фазы.

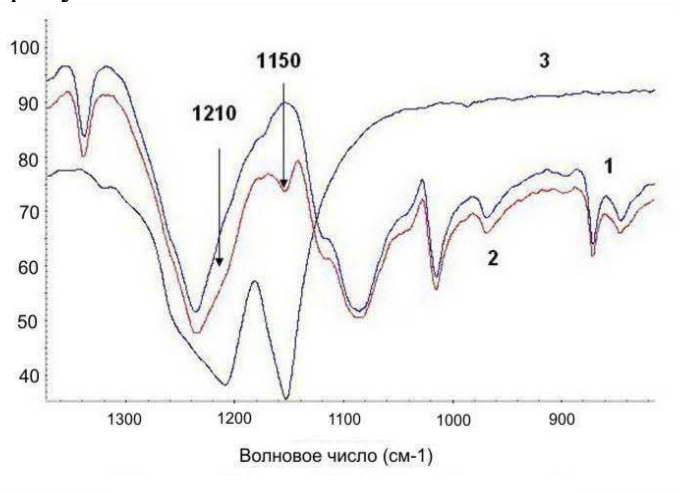


Рис. 1. ИК-спектры поглощения (метод МНПВО): 1 - исходная ткань; 2 - ткань, обработанная в СК-СО₂ «Форумом» при давлении 20 МПа, температуре 90°С; 3 – препарат «Форум»

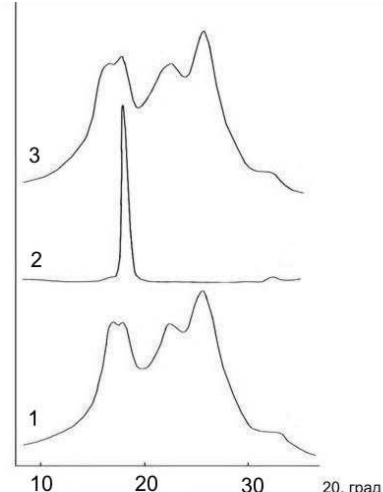


Рис. 2. Рентгенодифрактограммы: 1 - ткани, обработанной в СК-СО₂; 2 – препарата «Форум»; 3 - ткани, обработанной раствором «Форума» в СК-СО₂

О малой толщине пленки свидетельствуют данные элементного анализа: на полиэфирной ткани, обработанной раствором УД низкомолекулярного ПТФЭ в СК-СО₂ при давлении 20 МПа и температуре 90°С, содержится 0,5% фтора. Полученные данные хорошо соотносятся с результатами энергодисперсионного и гравиметрического анализов: в соответствии с ними покрытие содержит 0,57% фтора. По данным атомно-силовой микроскопии средняя толщина образовавшегося защитного покрытия составляет 20 нм. Результаты дифференциального термического и термогравиметрического анализов свидетельствуют, что наличие на поверхности ткани наноразмерной фторполимерной пленки не влияет на характер термодеструкции волокнистого материала.

Характеристики качества отделки, полученные при обработке ПЭТФ ткани СК-СО₂ растворами препарата «Форум» при варьируемых давлении и температуре, приведены в табл. 1. Для сравнения представлены также показатели гидрофобности полиэфирной ткани, обработанной наиболее эффективным из известных в настоящее время промышленных фторсодержащих гидрофобизаторов – Nuva ТТН (фирма «Клариант», Швейцария). Из табл. 1 следует, что краевые углы смачивания, достигаемые в результате обработки полиэфирной ткани растворами препарата «Форум» в СК-СО₂, превышают соответствующие показатели ткани, обработанной дисперсией препарата Nuva ТТН. Ткань с нанесенным из среды СК-СО₂ фторполимерным покрытием приобретает уникально низкие значения водопоглощения – 3,7 - 5,5%, тогда как при обработке препаратом Nuva ТТН этот показатель составляет 12%, что уже считается хорошим результатом. Воздухопроницаемость полиэфирной ткани после нанесения

препарата «Форум» из среды СК-СО₂ сохраняется на высоком уровне и составляет 125 дм³/м²·с (~ 80% от исходной), а паропроницаемость возрастает до 4,45 мг/см²·час (~ 110% от исходной). Таким образом, обработанная ткань характеризуется высокими значениями краевых углов смачивания, воздухо- и паропроницаемости.

Из литературы известно и подтверждено нами экспериментально, что в процессе обработки полиэфирных материалов в среде СК-СО₂ происходит миграция на их поверхность циклических олигомеров полиэтилентерефталата. Установлено, что отложение олигомеров на поверхности полиэфирных тканей не сказывается на качестве их гидрофобизации УД ПТФЭ из среды СК-СО₂.

Таблица 1. Показатели гидрофобности ПЭТФ ткани, обработанной раствором препарата «Форум» в СК-СО₂ при различных давлениях и температурах

Условия обработки препаратом «Форум»	Удельное поверхностное содержание препарата «Форум» (m), г/м ²	Краевой угол смачивания (Θ), град.	Водопоглощение (W)*, %
20 МПа, 90°C	0,75	137 ± 3	3,7
40 МПа, 70°C	0,50	139 ± 3	5,5
50 МПа, 70°C	0,93	138 ± 3	4,0
50 МПа, 90°C	0,86	135 ± 3	4,0
Дисперсия препарата Nuva ТТН (30 г/л)	1,59	132 ± 4	12,0

**Водопоглощение необработанной полиэфирной ткани составляет 38%*

1.2. Анализ условий достижения сверхгидрофобности и выявление основных технологических факторов, обеспечивающих повышение водоотталкивающих свойств полиэфирных тканей

Как было показано выше, нанесение на полиэтилентерефталатную подложку фторсодержащего покрытия из раствора в СК-СО₂, превосходно смачивающего поверхность гидрофобных полимеров, обеспечивает формирование сплошной фторполимерной пленки, обладающей высокой равномерностью и устойчивостью к эксплуатационным воздействиям. Поверхностная энергия фторсодержащего покрытия сформированного из раствора в СК-СО₂ составляет (29 ± 5) мДж/м², а поверхностная энергия необработанной полиэтилентерефталатной пленки – (50 ± 5) мДж/м² (расчет сделан на основании экспериментально определенных краевых углов смачивания для двух жидкостей). Краевые углы смачивания водой этих пленок составляют, соответственно, (119 ± 3) и (72 ± 3) град. Таким образом, нанесение фторполимерного покрытия на поверхность волокон обеспечивает придание полимерному материалу краевых углов смачивания $\Theta \geq 90$ град. В соответствии с уравнением Лапласа, связывающим капиллярное давление (P) с поверхностным натяжением жидкости (σ), краевым углом смачивания (Θ) и средним радиусом капилляров (r) $P_k = 2\sigma_{жс} \cos\Theta / r_k$, при этих условиях не будет происходить капиллярного всасывания жидкости в межволоконные пространства.

Сравнение показателей гидрофобности пленки и ткани (см. табл. 1), показывает, что краевые углы смачивания гидрофобизированной полиэфирной ткани, образованной переплетением крученых нитей, поверхность которой характеризуется наличием макро- и микрошероховатостей, значительно (~ на 20 град.) выше, чем у гладкой пленки. Полученные данные полностью согласуются с существующими теоретическими воззрениями, согласно которым краевые углы смачивания в значительной степени зависят от уровня шероховатости подложки и определяемого им режима смачивания.

Нами установлено, что изменять степень водоотталкивания полиэфирного материала, обработанного раствором ПТФЭ в СК-СО₂, можно также за счет использования сорастворителей. В табл. 2 приведены краевые углы смачивания полиэфирной пленки, обработанной раствором препарата «Форум» в СК-СО₂ с добавкой спиртов.

Из табл. 2 следует, что введение в СК-СО₂ любых сорастворителей приводит к снижению краевых углов смачивания полиэфирной пленки на 7 – 43 град. По-видимому, сорастворители адсорбируются на поверхности полиэфирной подложки, препятствуя формированию упорядоченной пленки фторполимера, причем отрицательное влияние на образующееся покрытие тем больше, чем длиннее линейная гидрофобная часть молекулы спирта. Сделанное предположение подтверждается результатами атомной силовой микроскопии образцов, обработанных с добавкой 5% сорастворителя, приведенными на рис. 3.

Таблица 2. Характеристики гидрофобности полиэфирной пленки, обработанной препаратом «Форум» из раствора в СК-СО₂ с добавками сорастворителей

Сорастворитель	Θ, град.	
	5%	10%
Без сорастворителя	119 ± 3	
Метанол	87 ± 3	112 ± 3
Этанол	82 ± 3	94 ± 3
Бутанол	76 ± 3	88 ± 3
Изобутанол	93 ± 3	103 ± 3

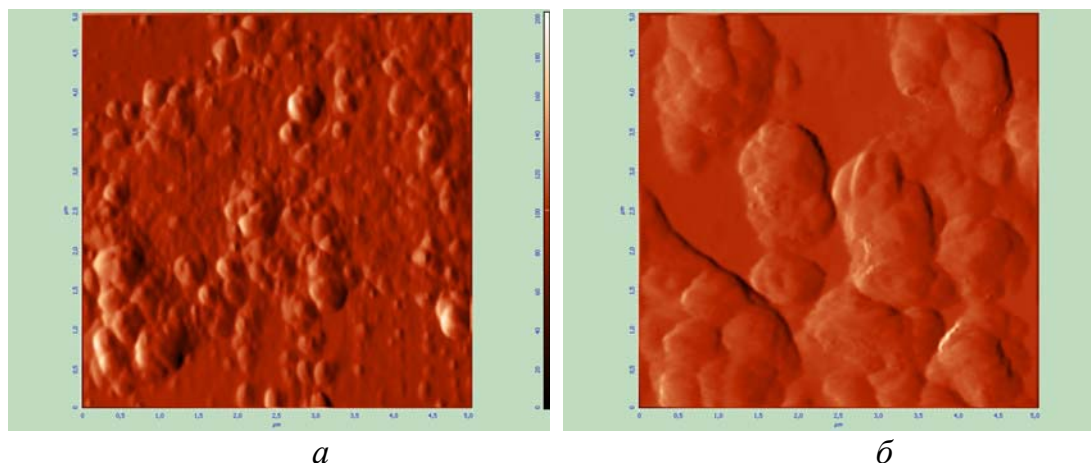


Рис.3. Полиэфирная пленка, обработанная в растворе «Форума» в СК-СО₂ с 5% сорастворителей: а – метанола; б – бутанола (участок 5х5 мкм). Средние размеры образований: а) высота 50 нм; площадь 0,2 х 0,2 мкм; б) высота 350 нм, площадь 1х2 мкм.

При увеличении количества сорастворителя с 5 до 10% размеры поверхностных образований возрастают: их высота становится для метанола – 70 нм, бутанола – 350 нм, а площадь составляет, соответственно, 0,5х0,5 мкм и 1,5х4,5 мкм. По-видимому, при высоком содержании сорастворителя краевые углы смачивания становятся выше за счет дополнительной микрошероховатости покрытия. В табл. 3 представлены краевые углы смачивания (Θ) и водопоглощение (W) полиэфирной ткани, обработанной в тех же условиях, что и пленка. Обработка ткани с введением в СК-СО₂ 5% сорастворителей также приводит к снижению краевого угла смачивания, однако при увеличении количества спиртов до 10%, которое способствует повышению микрошероховатости покрытия, проявляется тенденция к возрастанию этого показателя.

Снижение отрицательного воздействия спиртов на степень гидрофобности ткани по сравнению с пленкой можно объяснить проявлением влияния высокой микрошероховатости ткани. Повышение водопоглощения ткани, обработанной в присутст-

вии соразворителей, подтверждает сделанное нами предположение о том, что адсорбированные на подложке молекулы спиртов изменяют структуру формирующегося покрытия. На примере введения в СК-СО₂ 10% метанола (см. табл. 3) видно, что правильный подбор вида растворителя и его количества может способствовать повышению краевого угла смачивания и снижению водопоглощения гидрофобизируемой ткани.

Таблица 3. Характеристики гидрофобности полиэфирной ткани, обработанной «Форумом» из раствора в СК-СО₂ (20 МПа, 90°С) с добавками соразворителей

Соразворитель	Θ, град.		W, %	
	5%	10%	5%	10%
Без соразворителя	137 ± 3		3,7	
Метанол	119 ± 3	140 ± 3	16,6 ± 3	3,6
Этанол	121 ± 3	139 ± 3	15,7 ± 3	5,1
Бутанол	118 ± 3	139 ± 3	14,4 ± 3	7,2
Изобутанол	119 ± 3	132 ± 3	15,8 ± 3	8,2

Оценено влияние на степень гидрофобности полиэфирной ткани химического способа модифицирования (активации) полиэфирного волокнистого материала. Способ, разработанный в ИХР РАН, основан на слабом щелочном гидролизе поверхностно локализованных макромолекул полиэтилентерефталата по сложноэфирным связям, в результате которого образуются активные кислородсодержащие группы. Авторами способа установлено, что активация способствует формированию на поверхности наноразмерных образований.

Краевой угол смачивания предварительно модифицированной полиэфирной ткани, обработанной ПТФЭ из раствора в СК-СО₂ (давление 20 МПа, температура 90°С) составил 142°, тогда как для немодифицированной ткани, гидрофобизированной в аналогичных условиях, его величина равнялась 137°. Таким образом, предварительное модифицирование, увеличивающее шероховатость поверхности нитей, способствует некоторому дополнительному возрастанию гидрофобности текстильного материала – его уровень близок к супергидрофобности. Водопоглощение гидрофобизированной после предварительной активации ткани составляет 3,2%, т.е. является сверхнизким, что свидетельствует о непрерывности и равномерности сформировавшейся защитной пленки.

Об устойчивости эффекта гидрофобности на ткани судили по краевому углу смачивания после 100 истирающих циклов, 5 стирок и 5 химчисток. Полученные при использовании раствора ПТФЭ в СК-СО₂ (давление 20 МПа, температура 90°С) и препарата Nuva ТТН данные приведены в табл. 4.

Таблица 4. Устойчивость эффекта гидрофобности к эксплуатационным воздействиям

Препарат	Θ исходн., град.	Θ, град., после		
		истирания	стирок	химчисток
«Форум» (20 МПа, 90°С)	137 ± 3	131 ± 3	136 ± 3	135 ± 3
Nuva ТТН	132 ± 4	117 ± 4	108 ± 5	126 ± 5

Из таблицы следует, что эффект гидрофобности, достигнутый за счет образования на поверхности полиэфирных нитей покрытия ПТФЭ, нанесенного из раствора в СК-СО₂, более устойчив к эксплуатационным воздействиям, чем полученный при использовании наиболее эффективного из применяемых в настоящее время импортного фторсодержащего препарата Nuva ТТН.

Глава 2. Придание полиэфирным тканям сверхгидрофобности посредством использования растворов теломеров тетрафторэтилена

2.1. Исследование свойств полиэфирной ткани, обработанной раствором теломеров тетрафторэтилена

Другим перспективным материалом для создания ультратонких покрытий являются растворы теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ) в ацетоне (торговая марка «Черфлон») – препарат, разработанный и получаемый в ИПХФ РАН с использованием радиационно-химического инициирования реакции теломеримеризации мономеров ТФЭ (γ -излучение ^{60}Co) в ацетоне. В результате образуется смесь гомологических низкомолекулярных соединений, содержащая более 90% теломеров состава $R_1-(\text{C}_2\text{F}_4)_n-R_2$, где R_1 и R_2 : H , CH_3 или COCH_3 и CH_2COCH_3 , а среднее значение n более 5. Нанесение препарата на материал осуществляли при помощи пульверизатора. Поскольку, как было показано в литературе, образовавшееся покрытие носит не сплошной, а «островной» характер, рекомендуется проводить прогрев подложки и нанесенного слоя до температуры 180-200°C. При этом происходит потеря концевых ацетонных фрагментов макромолекулы теломеров, размягчение фторполимера и растекание его по поверхности подложки. В результате образуется сплошная фторполимерная пленка. Применительно к тканевой поверхности для достижения подобного результата после нанесения теломеров и подсушки на воздухе ткань проглаживали.

Учитывая возможность набухания волокнообразующего полимера в ацетоне, следствием которого могла стать диффузия молекул теломера во внутренние области нитей, необходимо было экспериментально подтвердить факт осаждения теломеров на поверхности волокнистого материала. Для этого использовали метод ИК-спектроскопии (МНПВО). Получены спектры поглощения, аналогичные приведенным на рис. 1. Появление на спектре обработанной ткани полос поглощения, характерных для фторполимеров, является доказательством образования на поверхности ткани фторсодержащего покрытия. О характере образовавшегося фторполимерного покрытия позволяют судить изображения, полученные методом атомной силовой микроскопии (рис. 4).

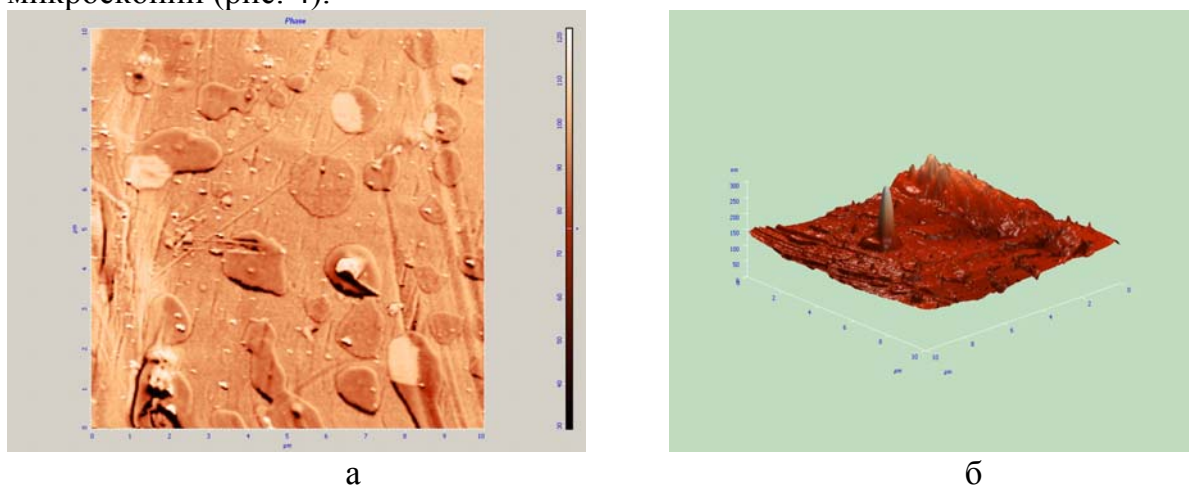


Рис. 4. АСМ - изображения полиэфирной ткани с покрытием, сформированным на основе теломеров ТФЭ: а – фазовое представление; б - 3D представление. Размеры образований: диаметр «островков» -0,75-1,5 мкм; высота – 4-9 нм; высота конических образований – 10-20 нм.

Изображения обработанного раствором теломеров образца свидетельствуют, что поверхность фторполимерного покрытия отличается неравномерностью, наличием следов «островных» образований. О некоторой неравномерности образовавшейся пленки свидетельствует также разброс результатов энергодисперсионного и элемент-

ного анализ. Данные термогравиметрического и дифференциального термогравиметрического анализ исходной и обработанной теломерами ткани практически идентичны: образование на поверхности ткани фторсодержащей пленки не влияет на характер термодеструкции волокнистого материала, что связано с малым количеством теломеров, нанесенных на ткань. В табл. 5 приведены характеристики гидрофобности обработанной растворами теломеров полиэфирной ткани: краевые углы смачивания (Θ), время впитывания капли воды (τ), водопоглощение (W), а также удельное поверхностное содержание гидрофобизатора (m).

Таблица 5. Характеристики гидрофобности обработанной растворами теломеров полиэфирной ткани

Вид обработки	m , г/м ²	Θ , град.		τ , мин.		W , %
		до истирания	после истирания	до истирания	после истирания	
Исходная ткань	-	-	-	-	-	38
Однократная	0,28	127±5	143± 5	5	15	28
Двукратная	0,45	127±5	137± 5	5	>30	22
Трехкратная	1,26	129±4	129± 4	>30	>30	18
Четырехкратная	1,31	129±4	130±4	>30	>30	18
Пятикратная	1,44	129±4	129± 4	>30	>30	18
Дисперсия препарата Nuva ТТН (30 г/л)	1,55	132±4	129±4	>30	>30	12

Из таблицы следует, что в результате нанесения теломеров на полиэфирную ткань она приобретает высокие показатели водоотталкивания, приближающиеся к характеристикам, достигаемым при использовании высокоэффективного концентрированного препарата Nuva ТТН. Обработка полиэфирной пленки приводит к увеличению краевого угла смачивания с (72 ± 3) град. до (92 ± 3) град, т.е. обеспечивается условие, при котором не будет происходить капиллярное всасывание жидкости. Воздухопроницаемость ткани остается на высоком уровне и составляет 111 дм³/м²·с (~ 70% от исходной), а паропроницаемость не изменяется и составляет 4,00 мг/см²·час.

2.2. Основные условия, определяющие достижение сверхгидрофобности волокнистого материала за счет обработки раствором теломеров тетрафторэтилена

Для выявления влияния на уровень гидрофобности полиэфирного материала вида подложки осуществляли трехкратную обработку раствором теломеров полиэфирной пленки (табл. 6).

Таблица 6. Характеристика гидрофобности полиэфирной пленки

Вид обработки	Θ , град.
Необработанная	72 ± 3
Теломер, термофиксация	92 ± 3
Теломер, термофиксация, истирание	88 ± 2

В результате истирающего воздействия краевой угол смачивания несколько уменьшается. Как видно из рис. 5, на котором представлен микрорельеф теломерной пленки после воздействия истирания, такое покрытие характеризуется наношероховатостью. Однако, как следует из сравнения рис. 4 и 5, в результате истирания происходит ликвидация более крупных образований – следов «островного» покрытия. Вследствие этого уровень микрошероховатости после истирания уменьшается, что и приводит к некоторому снижению краевого угла смачивания.

Сопоставление табл. 4 и 5 показывает, что краевой угол смачивания полиэфирной ткани, обладающей, за счет сложной структуры, макро- и микрошероховатостью, после обработки раствором теломеров ТФЭ на 35 град. превышает краевой угол сма-

чивания обработанной в таких же условиях гладкой полиэфирной пленки, т.е. совместное влияние макро- и микрошероховатости подложки, а также наношероховатости защитного покрытия приводит к тому, что полиэфирная ткань приобретает ультрагидрофобность.

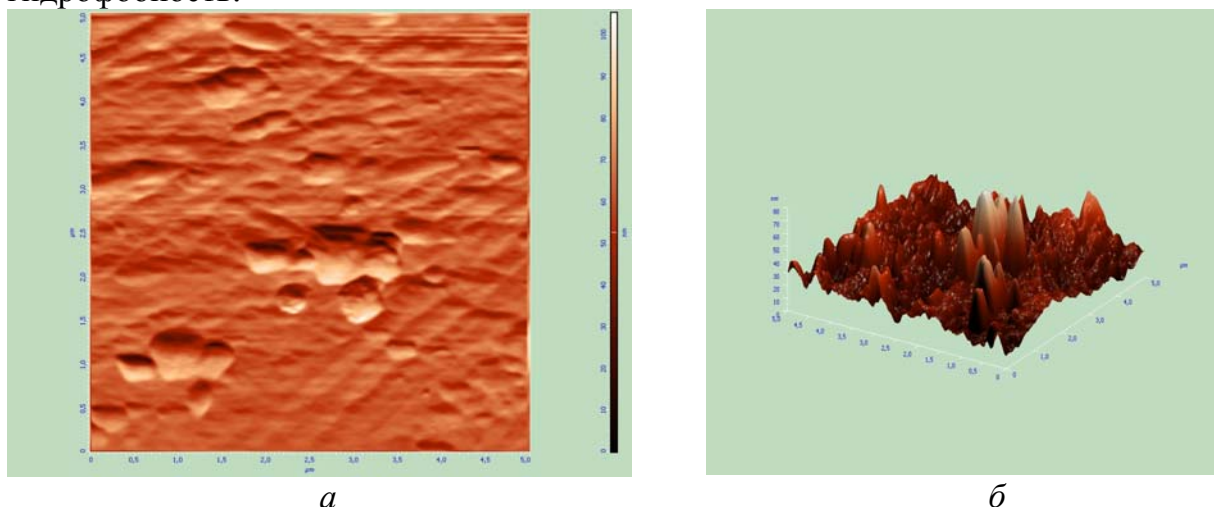


Рис. 5. Теломерное покрытие (трехкратное нанесение) на поверхности полиэфирной пленки после истирающего воздействия (по данным атомной силовой микроскопии): а – фазовое представление; б – 3D представление. Средняя высота шероховатостей 20 нм.

Как видно из табл. 4, истирающее воздействие на ткань, подвергнутую однократной или двукратной обработке теломерами, приводит к дополнительному и весьма существенному (на 10 – 16 град.) повышению краевого угла смачивания. Краевой угол смачивания подвергнутой истиранию ткани с пленкой препарата «Черфлон» достигает значений краевого угла смачивания ткани, обработанной препаратом Nuva ТТН (фирма «Клариант»). Поскольку за счет истирания происходит удаление с ткани избыточного количества теломеров, и сформированное после истирания теломерное покрытие становится очень тонким, а также приобретает наношероховатость (см. рис. б), следует предположить, что дополнительное повышение краевого угла смачивания проявляется за счет совместного влияния на смачивание макро- и микрошероховатости рельефа ткани, который повторяет пленка гидрофобизатора за счет своей малой толщины, и собственной наношероховатости теломерного покрытия. Истирающее воздействие обеспечивает также увеличение времени впитывания водяной капли и снижение водопоглощения, что связано, по нашему мнению, с упорядочением структуры защитного покрытия и ликвидацией его микродефектов.

Выше было показано, что предварительная химическая активация полиэфирной ткани обеспечивает повышение степени гидрофобности ткани, обработанной раствором ПТФЭ в СК-СО₂. Данные о влиянии активации полиэфирной ткани, обеспечивающей образование дополнительного количества активных групп и увеличение наношероховатости поверхности, на уровень гидрофобности полиэфирной пленки и ткани приведены в табл. 7.

Из таблицы следует, что обработка препаратом «Черфлон» активированной полиэфирной ткани приводит к повышению краевого угла смачивания на 1-8 град. После истирающего воздействия этот показатель дополнительно увеличивается еще на 7-11 град. Как видно из изменения продолжительности впитывания капли воды, модифицирование ткани влияет также на структуру пленки гидрофобизатора. По-видимому, после химической активации на поверхности ткани формируется более упорядоченная и обладающая меньшим количеством дефектов защитная пленка. Об этом же свидетельствует и снижение водопоглощения такой ткани с 18 до 15%.

Таблица 7. Показатели гидрофобности полиэфирной ткани, подвергнутой химической активации и обработанной гидрофобизирующим препаратом «Черфлон»

Вид и кратность обработки «Черфлоном»	m , г/м ²	Θ , град.		τ , мин.	
		до истирания	после истирания	до истирания	после истирания
1-ная обработка	0,28	127 ± 5	143 ± 5	5	15
Активация, 2-ная обработка	0,02	131 ± 5	139 ± 5	>30	>30
2-ная обработка	0,45	127 ± 5	137 ± 5	5	>30
Активация, 2-ная обработка	0,07	135 ± 4	146 ± 4	>30	>30
3-ная обработка	1,26	129 ± 4	131 ± 4	>30	>30
Активация, 3-ная обработка	0,45	130 ± 3	137 ± 3	>30	>30

Устойчивость эффекта гидрофобности оценивалась по краевому углу смачивания после эксплуатационных воздействий средней интенсивности: 100 истирающих циклов, 5 стирок и 5 химчисток. Характеристики гидрофобности полиэфирной ткани после её предварительной активации и трехкратной обработки препаратом «Черфлон», а также обработанной препаратом Nuva ТТН, приведены в табл. 8.

Таблица 8. Сравнительная устойчивость эффекта гидрофобности к эксплуатационным воздействиям

Препарат	Θ исходн., град.	Θ , град., после		
		истирания	стирок	химчисток
«Черфлон»	130 ± 3	135 ± 3	134 ± 3	130 ± 3
Nuva ТТН	132 ± 4	117 ± 4	108 ± 5	126 ± 5

Из таблицы следует, что эффект гидрофобности, достигнутый за счет образования на поверхности полиэфирных волокон теломерного покрытия, в отличие от полученного при использовании высокоэффективного фторсодержащего препарата Nuva ТТН, не ухудшается при эксплуатационных воздействиях средней интенсивности, которые, по-видимому, оказывают положительное воздействие на структуру покрытия.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведена гидрофобизация полиэфирной ткани обработкой её раствором низкомолекулярного политетрафторэтилена в сверхкритическом диоксиде углерода. Показано, что на поверхности волокон образуется пленка политетрафторэтилена, которая снижает поверхностную энергию полиэфирного материала, обеспечивая его ультрагидрофобность, высокую воздухо- и паропроницаемость, очень малое водопоглощение и устойчивость к стиркам.
2. Установлено, что нанесение фторполимерного покрытия на поверхность волокон обеспечивает придание полимерному материалу краевых углов смачивания ≥ 90 град., при которых капиллярного всасывания жидкости в межволоконных пространствах не происходит.
3. Показано, что олигомеры полиэтилентерефталата, мигрирующие на поверхность полиэфирных волокон в процессе обработки волокнистого материала в сверхкритическом диоксиде углерода, не влияют на показатели его гидрофобности.
4. Показано, что пленка политетрафторэтилена, сформированная из раствора в СК-СО₂, характеризуется средней толщиной около 20 нм. Благодаря своей наноразмерности покрытие повторяет микрорельеф волокон, которые образуют ткань, что способствует обеспечению ультрагидрофобности текстильного материала и чрезвычайно низкого водопоглощения, которое недостижимо при использовании промышленных препаратов и существующих методов их нанесения.

5. Установлено, что на структуру покрытия, формируемого из раствора политетрафторэтилена в СК-СО₂, оказывает влияние введение в СК-СО₂ сорастворителей – их наличие позволяет регулировать степень микрошероховатости формируемого покрытия. Показано, что подбор растворителя может способствовать повышению краевого угла смачивания и снижению водопоглощения гидрофобизируемой ткани.
6. В целях формирования низкоэнергетического покрытия на поверхности волокон, образующих полиэфирную ткань, осуществлена её обработка раствором теломеров тетрафторэтилена в ацетоне. Установлено, что защитное покрытие на основе теломеров тетрафторэтилена обеспечивает придание волокнистому материалу высокого уровня гидрофобности при сохранении высокой воздухо- и паропроницаемости.
7. Показано, что образовавшееся покрытие на основе теломеров тетрафторэтилена характеризуется недостаточно совершенной структурой. Предложен метод воздействия на волокнистый материал, позволяющий дополнительно повысить гидрофобные свойства ткани за счет уменьшения толщины и повышения упорядоченности защитного покрытия. Установлено, что исследованные эксплуатационные воздействия положительно влияют на степень гидрофобности ткани за счет улучшения структуры покрытия.
8. Показано, что уровень гидрофобности текстильного материала определяется не только низкой поверхностной энергией гидрофобизатора, но и сочетанием макро-, микро- и наношероховатости подложки. Установлено, что повышения степени гидрофобности полиэфирной ткани до уровня супергидрофобности можно добиться за счет использования химического способа предварительного модифицирования волокнистого материала, обеспечивающего придание поверхности полиэфирных волокон дополнительной шероховатости.

Публикация основных результатов диссертации

1. Киселев М.Г., Кумеева Т.Ю., Пуховский Ю.П. Применение сверхкритического диоксида углерода в текстильной промышленности // Российский химический журнал: Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. 2002. Т. XLVI, N 1, ч. 1. С. 116-120
2. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Завадский А.Е., Никитин Л.Н. Модификация поверхности полиэтилентерефталатных тканей посредством нанесения гидрофобизирующего покрытия в среде сверхкритического диоксида углерода // Химические волокна. 2009, №1. С.26-30
3. Пророкова Н.П., Бузник В.М., Кириухин Д.П., Вавилова С.Ю., Кумеева Т.Ю. Перспективные направления модификации синтетических материалов иммобилизацией ультра- и наночастиц фторполимеров // Дизайн. Материалы. Технология. 2009, № 4 (11). С. 95-99
4. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю. Придание гидро- и олеофобных свойств синтетическим волокнистым материалам с использованием сверхкритического диоксида углерода // В мире оборудования. 2009, №2. С. 22-23.
5. Кумеева Т.Ю., Пророкова Н.П. Придание гидро- и олеофобных свойств синтетическим волокнистым материалам с использованием сверхкритического диоксида углерода // Сборник материалов XI Международного научно-практического семинара «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы SMARTEX-2008», Иваново, 2008 г. С. 69-72.
6. Пророкова Н. П., Кумеева Т.Ю., Николаев А.Ю., Вопилов Ю.Е., Никитин Л.Н. Свойства поверхности полиэфирных волокнистых материалов, обработанных растворами низкомолекулярного политетрафторэтилена в сверхкритическом диоксиде углерода // Аннотации докладов XX Симпозиума «Современная химическая физика», 2008 г., г. Туапсе. С. 85
7. Кумеева Т.Ю., Пророкова Н.П., Никитин Л.Н. Гидрофобизация полиэфирных тканей посредством использования растворов низкомолекулярного политетрафторэтилена в сверхкритическом диоксиде углерода // Тезисы докладов I Российской научно-практической конференции с международным участием «Фторполимерные материалы. Научно-технические, производственные и коммерческие аспекты», Кирово-Чепецк, 2008 г., с. 69.

8. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Большаков А.И., Кичигина Г.А., Бузник В.М., Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю. Синтез и использование теломеров тетрафторэтилена для гидро- и олеофобизации синтетических и натуральных тканей // III Международная научно-техническая конференция «Достижения текстильной химии в производство», Иваново, 2008 г. С. 53.
9. Никитин Л.Н., Кумеева Т.Ю., Пророкова Н.П. Сверхкритический диоксид углерода — перспективный растворитель для процессов гидрофобизации в текстильной химии // III Международная научно-техническая конференция «Достижения текстильной химии в производство», Иваново, 2008 г. С. 117.
10. Жердев В.П., Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Кумеева Т.Ю. Оценка свойств поверхности модифицированных синтетических нитей посредством исследования электрооптических эффектов в мезофазе // III Международная научно-техническая конференция «Достижения текстильной химии в производство», Иваново, 2008 г. С. 128-129.
11. Кумеева Т.Ю., Пророкова Н.П., Кузьмин С.М. Придание синтетическим текстильным материалам гидрофобных свойств посредством использования растворов теломеров тетрафторэтилена // Сборник материалов XII Международного научно-практического семинара «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы» («SMARTEX-2009»), ИГТА, Иваново, 2009 г. С. 80-83.
12. Кумеева Т.Ю., Пророкова Н.П., Никитин Л.Н. Олигомеры полиэтилентерефталата в процессах обработки полиэфирных волокнистых материалов сверхкритическим диоксидом углерода // Тезисы докладов X Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров («Олигомеры-2009»), Волгоград, 2009 г. С. 268.
13. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Никитин Л.Н., Бузник В.М. Гидрофобизация полиэтилентерефталатных тканей посредством нанесения фторполимерной пленки в среде сверхкритического углерода // Тезисы докладов V Международной научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», Суздаль, 2009 г. С. 43.
14. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Никитин Л.Н. Влияние параметров обработки полиэтилентерефталатных волокнистых материалов сверхкритическим диоксидом углерода на диффузию олигомеров из внутренних областей волокна // Тезисы докладов V Международной научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», Суздаль, 2009 г. С. 83.
15. Кумеева Т.Ю., Пророкова Н.П., Кирюхин Д.П. Поверхностная модификация полиэтилентерефталатных волокнистых материалов посредством использования теломеров // Тезисы докладов IV Всероссийской конференции (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров», Иваново, 2009 г. С. 126-127.
16. Кумеева Т.Ю., Пророкова Н.П., Никитин Л.Н. Поверхностная модификация полиэтилентерефталатных волокнистых материалов посредством нанесения на них политетрафторэтилена из среды сверхкритического диоксида углерода // Тезисы докладов IV Всероссийской конференции (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров», Иваново, 2009 г. С. 127-128.
17. Кумеева Т.Ю., Пророкова Н.П. Придание гидрофобных свойств тканям различного состава с использованием теломеров тетрафторэтилена // Тезисы докладов международной научно-методической конференции «Достижения в области химической технологии и дизайна текстиля, синтеза и применения красителей», Санкт-Петербург, 2009 г. С. 34-35.
18. Пророкова Н.П., Бузник В.М., Кирюхин Д.П., Кумеева Т.Ю., Вавилова С.М. Перспективные направления модификации синтетических материалов иммобилизацией ультра- и наночастиц фторполимеров // Тезисы докладов международной научно-методической конференции «Достижения в области химической технологии и дизайна текстиля, синтеза и применения красителей», Санкт-Петербург, 2009 г. С. 63-64.

Автор выражает глубокую благодарность за научное консультирование работы д.х.н., академику Бузнику В.М., за помощь в проведении исследований методом рентгенографии - д.т.н. Завадскому А.Е., методом атомной силовой микроскопии - к.ф.-м.н. Холодкову И.В., методом дифференциальной сканирующей калориметрии – к.х.н. Манину Н.Г., методом энергодисперсионного анализа – к.х.н. Таратанову Н.А.

Ответственный за выпуск

Кумеева Т.Ю.

Подписано в печать _____
Формат 60х84/16. Печать плоская. Усл. печ. л. 1,0.
Заказ № ____ Тираж 80 экз.
Изд. лицензия ЛР № 010221 от 03.04.1997

Отпечатано в ОАО «Издательство «Иваново»
153012, г. Иваново, ул. Советская, 49
E-mail: riaivan@ipn.ru. Тел. 32-67-91, 32-47-43