

1. Новорадовская Т.С. Химия и химическая технология шерсти. / Новорадовская Т.С., Садова С.Ф. – М.: Легпромбытиздат, 1986. – 200 с.
2. Текстильные биохимические технологии – сегодня и завтра: сб. тез. докл. III Конгресса химиков-текстильщиков и колористов. – М., 2000. – С. 65.
3. Биохимические технологии подготовки текстильных материалов из натуральных волокон // Биотехнология в текстильной индустрии: материалы симпозиума. – Португалия, 2000. – С. 279.
4. Пехташева Е.Л., Неверов А.Н., Викулова Н.К., Сеницин Н.М. Влияние микроорганизмов на изменение структуры волокон шерсти / Пехташева Е.Л., Неверов А.Н., Викулова Н.К., Сеницин Н.М. // «Прогресс – 2000»: материалы междунаучно-техн. конф. – Иваново, 2000. – С. 172.
5. Новорадовский А. Применение ферментов концерна «Клариянт» в отделке текстильных материалов // Текстильная химия. – 1998. – № 2. – С. 73-84.
6. Николаев А. Энзимы фирмы Новонордиск для текстильной промышленности // Текстильная химия. – 1998. – № 2 (14). – С. 65-67.
7. Takagishi T., Hayashi N., Morimoto K., Tahara M. Shrink proofing of wool fabrics by Pulse Corona Discharge and Enzymes // 19-th IFATCC Congress. – Paris, 2002.
8. Разработка научных основ и промышленного освоения новых технологий, направленных на повышение конкурентоспособности продукции шерстяной и смешанных отраслей текстильной и легкой промышленности: сборник научных трудов / [под ред. Разумеева К.Э.]. – М.: Оргсервис, 2006. – 236 с.
9. Беляев Н.Н. Модификация шерстяных и химических волокон обработкой низкотемпературной плазмой / Н.Н. Беляев // Текстильная промышленность. – М., 1983. – № 53.
10. Обработка текстильных материалов плазмой // *VivianiFabio, Riv. techol. Tess.* – 2003. – № 3. – С. 110-116.
11. Шевелева И.А. Оценка модифицирующего действия липосом на шерстяное волокно / Шевелева И.А., Белокурова О.А., Щеглова Т.Л., Заведская А.Е. // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2005. – № 1. – С. 58-60.
12. Ермолаева А.В. Интенсификация первичной обработки шерсти на основе метода электроразрядной нелинейной объемной кавитации / А.В. Ермолаева, Ю.Г. Сарибекова // Вестник Херсонского национального технического университета. – 2006. – № 3 (26). – С. 50-53.
13. Ермолаева А.В. Обоснование выбора двухстадийной технологии обработки шерсти на основе метода электроразрядной нелинейной объемной кавитации и оптимизация ее параметров / А.В. Ермолаева, Ю.Г. Сарибекова, С.А. Мясников // Вісник Хмельницького національного університету. – 2008. – № 1. – С. 111-114.
14. Кулаков О.І. Розробка мийних засобів для первинної обробки вовни на основі поверхнево-активних речовин вітчизняного виробництва / О.І. Кулаков, А.В. Ермолаєва, Ю.Г. Сарібєкова // Вісник Хмельницького національного університету. – 2007. – № 6. – С. 80-84.
15. Чешкова А.В. Ферментативная модификация природных волокнообразующих полимеров на различных стадиях подготовки текстильных материалов: Дис.... д-ра техн. наук: 05.19.02 / А.В. Чешков – Иваново, 2006. – 338 с.

Надійшла 5.5.2010 р.

УДК 667.637.4: 666.3.135

І.В. ЄМЧЕНКО, О.І. МАРТИНЮК

Львівська комерційна академія,
Луцький національний технічний університет

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ НАНОТЕХНОЛОГІЙ У РОЗРОБЛЕННІ СУЧАСНИХ СКЛАДІВ БІО- ТА ВОГНЕСТІЙКИХ ПОКРИТТІВ

У статті розглянуто сучасні методи одержання захисних покриттів для підвищення зносостійкості целюлозовмісних матеріалів. Встановлені закономірності впливу складу покриття на захисні властивості матеріалів.

In the article the modern methods of receipt of sheeting are considered for the increase of wear resistance of cellulose materials. The regularities of influence of coverage's composition on protective properties of materials are established.

Ключові слова: нанотехнології, текстильні матеріали, вогне- і біозахист, силіційорганічні сполуки, композиції.

Вступ

Незважаючи на достатньо великі обсяги випуску, на сьогодні існує потреба у текстильних матеріалах з покращеними захисними властивостями, зокрема такими як термо- і вогнезахисними, гідрофобними, масло- і брудовідштовхуючими, біоцидними, і в той же час недорогих. На даний час це може

забезпечити нанотехнологія. Створення галузі, із застосуванням нанотехнологій, може бути тим засобом, що виведе вітчизняне виробництво волокон, текстильних матеріалів, одягу з кризи.

Нанотехнологія – це наука про синтез нанодисперсних систем та захисних покриттів і матеріалів із регулюванням їх фізичних і хімічних перетворень у процесі синтезу та експлуатації. Перехід від мікро- до нано – є якісним процесом впливу частинок розмірами від 1 до 100 нм [1].

На даний час індустриальні країни сформували національні програми із розвитку нанотехнологій, що стало інструментом для збільшення фінансування у цій галузі.

Аналіз останніх наукових досліджень

Важливим є питання застосування нанотехнологій для збільшення зносостійкості целюлозовмісних текстильних матеріалів та визначення економічного ефекту.

Засвоєння нанотехнологій текстильною галуззю вимагає створення нового устаткування і нових форм обробних матеріалів, вирішення проблем стабілізації наноемульсій і контролю якості текстильних матеріалів з новими видами оброблень та ефектів. Зрозуміло, це вимагає значних матеріальних витрат, але у промислово розвинутих країнах пріоритетним напрямом у текстилі є провадження наукомістких технологій (hi-tech), що дозволяє виробляти матеріали нового покоління. Активно проводяться дослідження у США, країнах Євросоюзу та Японії, на частку яких припадає відповідно 34, 15 и 20 % світових інвестицій у нанотехнології.

Для заключного оброблення текстильних матеріалів застосовують наночастинки різних речовин у вигляді наноемульсій і нанодисперсій. При цьому матеріалам можуть надаватися такі властивості, як водо- і маслостійкість, термо- і вогнестійкість, антибактеріальний ефект, самоочищуюча здатність [2, 3].

Поява численних досліджень нанорозмірних частинок вказує, що деякі технології дають пояснення впливу частинок на їх властивості [4, 5]. Так, при вогнезахисті матеріалів з полівінілхлориду цинку оксидом зменшення розміру металовмісних часток веде до підвищення ефекту вогнезахисту, а при використанні феруму оксиду – навпаки. Нанотехнології не обмежуються лише тими методами, за допомогою яких вводять у матеріал наночастинки. Нанорозмірні елементи можуть виникнути і під час синтезу.

Відомий широкий спектр захисних покриттів на основі силікатних матеріалів, процес синтезу яких проходить на нанорівні [6, 7]. Використовуючи мономерні та полімерні матеріали у таких покриттях можливо значно розширити галузі їх ефективного використання [8-10].

Але, щоб використовувати наноефекти, необхідно візуалізувати наноб'єкти та їх взаємодію з метою знаходження кількісних характеристик явищ, які проходять у матеріалі.

Мета роботи полягає у встановленні загальних закономірностей синтезу захисних покриттів на нанорівні.

Результати роботи

Розміри та форма частинок мають визначальний вплив на властивості дисперсних систем. Для мілких частинок виникають сприйнятливіші умови для встановлення контактів між ними, що надає специфічні властивості поверхні та поверхневим явищам дисперсних систем.

Як відомо, мірою подрібнення речовини вважають ступінь дисперсності Δ – величину, обернену до розміру частинок l :

$$\Delta = \frac{1}{l} \text{ [м}^{-1}\text{]} \quad (1)$$

Найзручніше користуватися показником дисперсності $p \Delta$:

$$p \Delta = \lg \Delta = - \lg l \quad (2)$$

Сумарна поверхня 1 м^3 дисперсної фази дорівнює $[\text{м}^{-1}]$.

Тут S і V – сумарні поверхня та об'єм дисперсної фази;

s, v – поверхня та об'єм однієї частинки.

Ступінь дисперсності залежить від кількісного співвідношення та форми частинок.

Додавання полімерів, зокрема силіційорганічних сполук, значно впливає на їхню седиментаційну стійкість. Цей процес проходить надто глибоко та не залежить від виду полімеру. Підвищення концентрації полімеру призводить до стабілізації вихідної композиції для захисного покриття, одержаного методом сумісного подрібнення компонентів у кульових млинах.

Адсорбована макромолекула силіційорганічної сполуки контактує безпосередньо з поверхнею твердої (оксидної) фази тільки у декількох місцях. Під дією сил притягання адсорбційні шари проникають один в інший, внаслідок чого зменшується число ступенів свободи та вільна енергія системи. Для протидії цим явищам у системи розвиваються сили відштовхування між частинками для уникнення взаємопроникнення. Тому, перспективним є метод застосування наповнених оксидними та силікатними компонентами поліорганосилоксанів для створення захисних багаточарових покриттів, у яких досить точно можна регулювати їх товщину.

Дисперсні системи здатні до коагуляції після їхнього одержання або зберігання, що залежить від їх ступеня дисперсності та однорідності у всьому об'ємі матеріалу. Незалежно від тривалості зберігання вихідних композицій у стабілізованому стані вказані системи є термодинамічно нестійкими. З принциповою термодинамічною нестійкістю таких систем пов'язана відносність агрегативної стійкості, яка визначається

здатністю системи зберігати первинний ступінь дисперсності.

Агрегативна та седиментаційна стійкість наповнених полімерних високодисперсних систем тісно взаємозв'язані. Якщо при агрегації утворюються достатньо великі частинки, внаслідок чого система втрачає седиментаційну стійкість за рахунок розділення фаз дисперсної системи, можливе утворення агрегованих частинок. Цей бар'єр можуть долати частинки лише з достатньо великою кінетичною енергією.

Найпростішим методом усунення потенціального бар'єра є додавання до систем електролітів. Низький потенціальний бар'єр долається за рахунок кінетичної енергії додатків, що знаходяться на віддалях, які відповідають первинному потенціальному мінімуму. При цьому, тверді дисперсні частинки не наближуються до безпосереднього контакту поверхонь та зберігають тонкі прошарки полімеру товщиною декілька нанометрів.

Агрегація макромолекул, особливо при затвердінні покриття, зумовлена посиленням взаємодії між компонентами покриття, призводить до виникнення просторового каркаса та характеризується двофазним складом. Такі системи є досить стійкими завдяки високій в'язкості каркасу, але вони можуть руйнуватися внаслідок високих внутрішніх напружень.

Основна особливість наноматеріалів полягає у вирішальній ролі поверхні, а не об'єму. Зменшення розмірів частинок до нанометрових призводить до зміни поверхневої та хімічної активності, теплоємності, теплопровідності. Наноматеріали на основі різноманітних видів алюмосилікатів являють значний інтерес з позиції їх потенційного використання за рахунок можливості їх ефективної модифікації активними наповнювачами. Використання нанопорошкових матеріалів є позитивним моментом у вогнегасних сумішах, що обумовлює вибір як наповнювача алюмосилікатів, а саме монтморилоніта та каоліна, які при диспергації утворюють пластичну структуру. Необхідність регулювання та контролю дисперсності для запобігання агрегації частинок створює значні проблеми при одержанні наноматеріалів. Вирішення цієї задачі можливе при використанні функціональних силіційорганічних модифікаторів.

Наявність температурного діапазону мезофази силіційорганічних сполук дозволяє контролювати процес диспергування наповнювача (Al_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , TiO_2 , каолін) в органічному середовищі. У той же час силіційорганічні сполуки взаємодіють з поверхнею целюлозовмісного матеріалу та забезпечують йому гідрофобні властивості. Для одержання захисних покриттів у роботі використано ефективний метод механо-хімічного диспергування у кульових млинах.

Процеси взаємодії між вихідними компонентами захисних покриттів доцільно вивчати за допомогою прямих методів досліджень (тонких плівок), які дають повну інформацію щодо перебігу фізико-хімічних процесів на межі контакту окремих компонентів. Тому для створення наукових основ формування властивостей та можливості їх регулювання встановлено взаємозв'язок між кристалохімічними особливостями структури вихідних компонентів та їх хімічною активністю у процесі нагрівання до максимально можливої температури експлуатації покриттів за допомогою електронномікроскопічного і електроннографічного методів аналізу.

Як силіційорганічні компоненти використані поліметилфенілсилоксановий (КО-08) і карборансилоксановий (К-2104) лаки, що виробляються вітчизняною промисловістю, і характеризуються високою еластичністю, температуростійкістю, адгезією тощо.

Нагрівання двошарових тонких плівок композицій на основі системи КО-08- Al_2O_3 - ZrO_2 і К-2104- Al_2O_3 - ZrO_2 відповідно до температури 873 та 673 К приводить до появи на поверхні матеріалу продукту термоокисної деструкції зв'язки з дифракційними максимумами $d/n=0,425$; $0,334$ нм, які відповідають α -кварцу. Подальше нагрівання тонких плівок супроводжується ростом частинок, які кристалізуються із аморфної оксидної фази та процесами взаємодії із утворенням нових кристалічних фаз. Інтенсивність вказаних фізико-хімічних процесів при нагріванні залежить від складу вихідної композиції.

Так, нагрівання композиції системи КО-08- Al_2O_3 - ZrO_2 до температури вище від 1523 К (рис. 1 ж, з) окрім збільшення розмірів закристалізованих із аморфної фази корунду, цирконію (IV) та силіцію оксидів, приводить до утворення ниткоподібних кристалів муліту, а при 1673 – циркону (рис. 1 к, л).

Встановлено, що утворення мулітової фази в композиції на основі системи К-2104- Al_2O_3 - ZrO_2 проходить при нагріванні до температури 1153 К (рис. 2 д, є), а циркону – 1673 К (рис. 2 к, л).

Структура тонких плівок досліджуваних композицій на основі карборансилоксану при нагріванні вище від 1673 К представлена мулітом, цирконом, непрореагованими залишками оксидних компонентів, порами і скловидною фазою.

Одержані на нанорівні результати досліджень переконливо підтверджують можливість синтезу в складі композицій при нагріванні температуро- і жаростійких мулітової та цирконової фаз.

На даний час розроблені проекти рецептур композицій для захисних покриттів на основі досліджених систем та створені основи регулювання споживчих властивостей шляхом додавання до їх складу каоліну.

Попередні лабораторні результати показали високу біо- та вогнестійкість оброблених композиціями целюлозовмісних текстильних матеріалів, а також водо- і термостійкість.

На відміну від традиційних технологій аналогічного призначення, наночастинки надають необхідні ефекти і не перекривають капілярно-пористу структуру волокнистого матеріалу, його мікропори залишаються відкритими для повітрообміну.

Вирішити задачу розроблення та ефективного використання нанодисперсних водо-, біо- та

вогнестійких захисних покриттів можливе комплексно разом із вдосконаленням методів оброблення матеріалу.

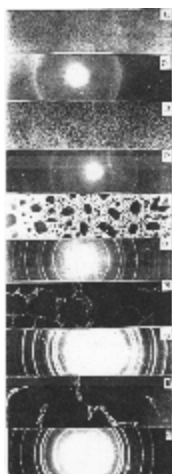


Рис. 1. Стадії взаємодії між компонентами тонких плівок композиції системи KO-08- Al_2O_3 - ZrO_2 в процесі нагрівання:
а, б – вихідні; в, г – 873 К; д, е – 1273 К; ж, з – 1523 К;
к, л – 1673 К
(x 10000)

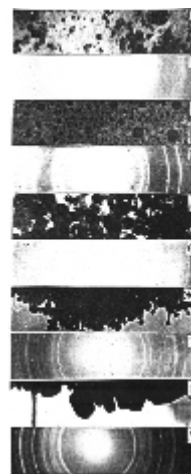


Рис. 2. Стадії взаємодії між компонентами тонких плівок композиції системи K-2104 – Al_2O_3 - ZrO_2 при нагріванні до температури:
а, б – вихідні; в, г – 773 К; д, е – 1153 К;
ж, з – 1393 К; к, л – 1673 К
(x 10000)

Висновок

Одержані результати доводять, що нанодисперсні матеріали на основі наповнених алюмінію та цирконію оксидами силіційорганічних сполук можуть використовуватися як захисні покриття для целюлозовмісних текстильних матеріалів технічного призначення. Наявність у складі покриття силіційорганічного компонента при експлуатації матеріалу в природних умовах значно підвищує його водостійкість та механічну міцність а при дії високих температур і вогню – термо- і вогнестійкість. Тому, принципово новий підхід до розроблення захисних покриттів дозволить підвищити якість, економічність, екологічність та зносостійкість целюлозовмісних текстильних матеріалів і розширити практику їх використання.

Література

1. Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. / Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф. [4-е изд.] Техносфера, 2007. – 336 с.
2. Нижник В.В. Фізична хімія дисперсних систем та полімерів: [підручник] / В.В. Нижник, В.А. Волошинець, І.О. Усков. – К.: Фітосоціоцентр. 2009. – 248 с.
3. Романовский Б.В. Нанокompозиты как функциональные материалы / Б.В. Романовский, Е.В. Макшина // Соросовский образовательный журнал. – Т. 8. – № 2. – С. 50-55.
4. Сергеев Г.Б. Нанохимия: / Г.Б. Сергеев – [2-е изд., исп. и доп.]. – Изд-во МГУ, 2007. – 336 с.
5. Бобрышева С.Н. Создание высокоэффективных порошков для технологий ликвидации ЧС / С.Н. Бобрышева, В.Б. Боднарук, Н.А. Демченко // : Защита от чрезвычайных ситуаций: инновации и перспективы дополнительного образования. матер. междунар. науч. – прак. конфер. – 2006. Светлая Роща. – С. 2000-2002.
6. Туторский И.А. Структура слоистых силикатов, строение и получение нанокompозитов / И.А. Туторский, Б.В. Покидько // Эластомерные нанокompозиты со слоистыми силикатами // Каучук и резина. – 2004. – № 5. – С. 23-29.
7. Бек М.В. Муллитобразование при нагревании тонких пленок эвтектического состава алюмосиликатных систем / М.В. Бек, В.А. Свицерский, Н.Н. Гивлюд // Стекло и керамика. – М.: Стройиздат, 1987. – № 9. – С. 23-25.
8. Нанотекстиль. Или старые технологии в новой обертке. Российский электронный журнал. – 2009. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.nanotextil.ru
9. Гивлюд М.М. Дослідження впливу фазового складу на термо- і жаростійкість наповнених силіційелементорганічних захисних покриттів / М.М. Гивлюд, І.В. Ємченко // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2007. – № 4 (56). – С. 115-120.
10. Бобрышева С.Н. Влияние поверхностно-активных и адсорбционных характеристик жидких кристаллов на свойства конденсированных сред / С.Н. Бобрышева, В.Б. Боднарук, Н.А. Демченко // : матер. междунар. научн. – практ. симпозиума Интегрированное научно-техническое обеспечение качества трибообъектов, их производства и эксплуатации «Славянтрибо-6» СПб., 2006. – С. 283-288.

Надійшла 13.5.2010 р.