

2. Федорова А.Ф. Технология химической чистки и крашения одежды : [учеб. для вузов] / Федорова А.Ф. – М. : Легкая индустрия, 1973. – 304 с.

3. Справочная книга мастера прачечного производства / [Ф.П. Бельфер, В.П. Буданов, В.П. Ильин, Е.И. Лихтцер и др.]. – М. : Легкая и пищевая промышленность, 1982. – 256 с.

Рецензент: проф. Мандзюк І.А.

Надійшла 15.2.2012 р.

УДК 677.862.52

Д.Г. САРИБЕКОВА

Херсонский национальный технический университет

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ОТДЕЛОЧНЫХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ КИСЛОТОЗАЩИТНОЙ ОТДЕЛКИ

У статті наведені результати досліджень, присвячених теоретичному й експериментальному обґрунтуванню застосування гідрофобізуючих препаратів для надання текстильним матеріалам кислотозахисних властивостей.

The results of researches of theoretical and experimental substantiation of using waterproofing agents for giving acid-proof properties to textile materials.

Ключові слова: кислотозахисна обробка, гідрофобізатори, кислотонепроникність, целюлозовміщуючий текстильний матеріал.

Введение

Комплекс кислотозащитных свойств ткани после отделки включает такие показатели как кислотостойкость и кислотонепроницаемость. Оба этих показателя важны для эксплуатационной характеристики тканей. Однако эти показатели не являются взаимосвязанными: наличие эффекта кислотонепроницаемости, устойчивого к многократным мыльно-содовым обработкам, не гарантирует кислотостойкости текстильного материала.

Анализ предыдущих исследований и постановка проблемы

Анализ патентной и периодической литературы, посвященной процессам придания кислотозащитных свойств текстильным материалам, позволяет отметить, что не существует отдельного класса препаратов, предназначенных для кислотозащитной отделки, и для этой цели используют отдельные гидрофобизаторы [1]. Химическое соединение, предназначенное для придания волокнистым материалам гидрофобных свойств, должно включать в себя условно две части: активные группы, посредством которых гидрофобизатор присоединяется к волокну, и группы или цепочку с гидрофобными концами, способными образовывать на текстильных материалах сплошной застил, т.е. новую гидрофобную поверхность. Используемые гидрофобизирующие препараты отличаются по химической природе и типу радикала, ответственного за образование сплошного заслона, т.е. новой поверхности, экранирующей гидрофильные группы волокна от взаимодействия с молекулами воды. Концевые группы в составе отделочного препарата определяют поверхностную энергию субстрата, т.е. главного параметра, характеризующего устойчивость текстильного материала к смачиванию различными жидкостями.

Цели исследования

Целью исследования являлось теоретическое и экспериментальное обоснование выбора отделочных препаратов для придания кислотозащитных свойств текстильным материалам.

Объекты и методы исследований

В данной работе для выбора препаратов с целью придания кислотозащитных свойств текстильным материалам нами усовершенствована классическая классификация гидрофобизаторов: в зависимости от химического строения групп, образующих гидрофобную поверхность, препараты разделены на три группы вместо шести, то есть препараты 1-го – 4-го классов традиционной классификации объединены в один класс, поскольку они имеют одинаковые гидрофобные радикалы – остатки высших жирных кислот (табл. 1).

Для придания кислотозащитного эффекта текстильным материалам в данной работе были использованы промышленно-выпускаемые и получившие широкое практическое применение гидрофобизирующие препараты различной природы, отличающиеся по строению гидрофобного радикала.

Поскольку для заключительной отделки хлопчатобумажных тканей в настоящее время находят широкое применение препараты на основе высших жирных кислот и соли циркония [2], в работе использовались персистол Е и аквафоб ПСЦ (гидрофобный радикал $R - C_{17}H_{35}$).

Из ряда известных кремнийорганических препаратов были выбраны кремнийорганические эмульсии 136–157М, ГКЭ 50–94М, Н21637 и водорастворимый препарат ГКЖ–11К (гидрофобный радикал у всех перечисленных силиконовых веществ – $R - CH_3$).

Параллельно эксперимент осуществлялся с препаратами класса фторорганических соединений зарубежного производства: Олеофобол SL, Олеофобол С, Диполит 450, Диполит 481, Кратан ВГО, СКФ–32.

Для сопоставления полученных результатов использовали также известные полимерные препараты,

применяемые в процессах заключительной отделки, пленки которых потенциально обладают хемостойкостью: полиуретановый латекс, поливинилхлоридная и стирол-акриловая дисперсии.

Таблица 1

Предлагаемая классификация гидрофобизаторов

Класс гидрофобизаторов		
эмульсии парафина и восков с солями алюминия или циркония четвертичные аммониевые соединения, производные высших жирных кислот комплексные соединения хрома, алюминия с высшими жирными кислотами производные меламина или этиленмочевины, содержащие остатки высших жирных кислот	кремний- органические соединения	фторорганические соединения
Химическое строение гидрофобного радикала		
остаток жирной кислоты (C ₁₅₋₁₇)	-CH ₃ , -C ₂ H ₅ , -C ₆ H ₅ -CH=CH ₂	[(CF ₂) _n - CF ₃], где n > 6

Технологические условия кислотозащитной отделки были выбраны для каждой группы препаратов в соответствии с режимами, рекомендуемыми для гидрофобной отделки. Обработку текстильного материала проводили по следующей технологии: пропитка на двухвальной плюсовке с двойным погружением и двойным отжимом до остаточной влажности 80%, сушка при температуре 90 – 120 °С (в зависимости от препарата), термофиксация при температуре 150 °С 5 мин.

Качество гидрофобной отделки оценивали по показателям водопоглощения, %; водоупорности, Па (мм вод. ст.); водоотталкивания (дождевания), у.е. Критерием оценки кислотозащитных свойств являлся показатель кислотонепроницаемости. Согласно ГОСТ 11209 – 85 [3] ткань считается кислотозащитной, если капли, нанесенные на ткань, остаются на поверхности, не впитываясь в нее, в течение 6 часов.

Исследования проводились на следующих целлюлозосодержащих тканях: хлопчатобумажные арт. ОВО129-ХЕ (Херсонский ХБК) и арт. 5014 (АОЗТ «Черкасский шелковый комбинат»), хлопколавсановые (53 : 47) – арт. 2811 и арт. 2701 (АОЗТ «Черкасский шелковый комбинат»).

Результаты исследований и их обсуждение

Данные, характеризующие влияние отделочных составов на основе парафино-стеариновой эмульсии на кислотозащитные свойства, сообщаемые целлюлозосодержащим текстильным материалам, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние отделочных составов на кислотонепроницаемость целлюлозосодержащих тканей

Препарат, концентрация, г/л	Водопогло- щение, %	Водоупорно- сть, Па (мм вод.ст.)	Водооттал- кивание, у.е.	Наличие кислото- отталкивающе- го эффекта	Наблюдения
Хлопколавсановая ткань, арт. 2701					
Персистол Е, 100	20,4	2156 (220)	75	нет	Капли 20%, 50% H ₂ SO ₄ находились на поверхности около 10 – 15 минут
Аквафоб ПСЦ, 100	20,0	2450 (250)	80	нет	
Хлопчатобумажная ткань, арт. ОВО129-ХЕ					
Персистол Е, 100	29,6	2352 (240)	85	нет	Капли 20%, 50% H ₂ SO ₄ находились на поверхности около 5 – 7 минут
Аквафоб ПСЦ, 80	28,4	2744 (280)	90	нет	

Анализ данных (табл. 2) показывает, что при использовании гидрофобизирующих препаратов на основе высших жирных кислот с солью циркония не существует прямой связи между эффективностью гидрофобизации и кислотонепроницаемостью. Это, прежде всего, касается коррелирующих, на первый взгляд, показателей, оцениваемых визуально: показателя водоотталкивания при испытании дождеванием и показателя кислотоотталкивания, определяемого при нанесении капель кислоты на текстильный материал. Например, хлопколавсановая и хлопчатобумажная ткани, обработанные препаратами на основе высших жирных кислот и соли циркония (персистол Е и аквафоб ПСЦ, гидрофобный радикал R – C₁₇H₃₅), характеризуются высоким показателем водоотталкивания – 80 – 90 у.е., также как и значительной водоупорностью и низким водопоглощением [2], однако совершенно не обладают кислотозащитным эффектом (кислота проходит в толщу текстильного материала за 5 – 15 мин).

Данные, характеризующие влияние отделочных составов на основе кремнийорганических препаратов на кислотозащитные свойства, сообщаемые целлюлозосодержащим текстильным материалам, представлены в табл. 3.

Влияние отделочных составов на основе кремнийорганических соединений на кислотонепроницаемость целлюлозосодержащих тканей

Отделочный состав, концентрация, г/л	Водопоглощение, %	Водоупорность, Па (мм вод.ст)	Водоотталкивание, у.е.	Наличие кислотоотталкивающего эффекта	Наблюдения
Хлопколавсановая ткань, арт. 2701					
КЭ 136–157М, 60	39,5	1568 (160)	70	нет	Капли 20%, 50% H ₂ SO ₄ находились на поверх. 10–15 минут
ГКЭ 50–94М, 60	35,0	1274 (130)	60	нет	
КЭ 136–157М : катализатор, 60:10	19,0	2058 (210)	90+	да	Капли 20%, 50% H ₂ SO ₄ находились на поверхности 6 часов (требование ГОСТ) и более
ГКЭ 50–94М: катализатор, 60:10	19,0	1960 (200)	75 – 80	да	
Эмульсия Н21637, 60	29,9	1470 (150)	65 – 70	да	
ГКЖ–11К, 60	31,0	2107 (215)	65 – 70	да	
Хлопчатобумажная ткань, арт. 5014					
КЭ 136–157М, 60	43,0	1715 (175)	50 – 60	нет	Капли 20%, 50% H ₂ SO ₄ находились на поверхности 2 – 7 мин
ГКЭ 50–94М, 60	40,0	1666 (170)	50 – 60	нет	
КЭ 136–157М : катализатор, 60 : 10	33,4	2352 (240)	80+	да	Капли 20%, 50% H ₂ SO ₄ находились на поверхности 6 часов (требование ГОСТ) и более
ГКЭ 50–94М : катализатор, 60 : 10	33,0	2254 (230)	80	да	
Эмульсия Н21637, 60	36,7	1764 (180)	70	да	
ГКЖ–11К, 60	45,0	3430 (350)	70	да	

Анализ данных, представленных в табл. 3, свидетельствует о том, что обработка текстильных материалов кремнийорганическими препаратами, как индивидуально (ГКЖ–11К, Н21637), так и с катализатором (КЭ 136–157М, ГКЭ 50–94М), обеспечивает наличие кислотоотталкивающего эффекта практически по всем вариантам отделки. Отсутствие эффекта кислотонепроницаемости тканей, обработанных эмульсией ГКЭ 50–94М и жидкостью 136–157М индивидуально (позиции 1 и 2), можно объяснить недостаточной ориентацией гидрофобных радикалов (алкильных звеньев) от поверхности волокна в окружающую среду.

Известно, что в результате конденсации полиметилгидросилоксана происходит формирование эластичной, прочной, гидрофобной полимерной пленки сложного строения [4]. В присутствии катализатора происходит ориентация метильных радикалов в сторону от волокна, а подвижные атомы водорода замещаются кислородом гидроксильной группы целлюлозных волокон [5]. Используемое в качестве катализатора комплексное соединение циркония в условиях проведения реакции полимеризации силиконов на волокне прочно фиксируется целлюлозой и образует координационные связи с атомами кислорода силоксановой цепи. Вследствие этого усиливается эффект наружной ориентации алкильных остатков в образующейся на поверхности волокна гидрофобной пленке полимера. Это подтверждается экспериментальными данными по гидрофобной отделке, приведенными в [6 – 8]. Так, например, хлопколавсановая ткань, обработанная эмульсией 136–157М индивидуально, характеризуется следующими показателями гидрофобности: водопоглощение – 39,5%, водоупорность – 1568 Па, водоотталкивание – 70 у.е. Введение катализатора приводит к повышению показателей водоупорности (2058 Па), водоотталкивания (90+ у.е.) и снижению водопоглощения (19,0%). Аналогичная зависимость получена при использовании эмульсии ГКЭ 50–94М как на хлопколавсановой, так и на хлопчатобумажной тканях.

Анализ данных (табл. 3), характеризующих наличие кислотозащитного эффекта на тканях после отделки, показывает, что введение катализатора в составы на основе вышеуказанных кремнийорганических препаратов способствует более полной ориентации гидрофобных радикалов на поверхности ткани, улучшая не только ее гидрофобные свойства, но и кислотозащитные, в результате создания сплошного заслона, обеспечивающего защиту от воздействия водных растворов кислот.

Экспериментальные данные, характеризующие влияние отделочных составов на основе фторорганических препаратов на кислотозащитные свойства, сообщаемые целлюлозосодержащим текстильным материалам, представлены в табл. 4.

Анализируя данные табл. 4, можно отметить, что положительный эффект кислотонепроницаемости был получен при использовании большинства исследуемых фторсодержащих препаратов, за исключением СКФ–32. Причина этого, на наш взгляд, заключается в химическом строении препарата. Согласно литературным данным [1]; хорошие защитные свойства проявляют фторорганические препараты, содержащие цепочку следующего строения $[CF_3 - (CF_2)_n]$, где $n > 6$, то есть оптимальными свойствами обладает смола, содержащая перфторалкильный остаток с минимум шестью углеродными атомами и концевой трифторметильной группой. Известно, что замена только одного атома фтора на водород в группе $-CF_3$ перфторированных соединений резко повышает их поверхностное натяжение и снижает защитные свойства, т.е. наличие водорода нарушает стойкость защитного покрытия из фторуглеродных групп. Многие

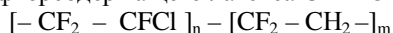
исследователи утверждают, что для максимально эффективной отделки текстильных материалов целесообразно применять фторуглероды, обязательно содержащие группы $-\text{CF}_3$.

Таблица 4

Влияние отделочных составов на основе фторорганических соединений на кислотонепроницаемость целлюлозосодержащих тканей

Препарат, концентрация, г/л	Водопоглощение, %	Водоупорность, Па (мм вод. ст.)	Водоотталкивание, у.е.	Наличие кислотоотталкивающего эффекта	Наблюдения
Хлопколавансановая ткань, арт. 2701, арт. 2811					
СКФ–32, 60	30,2	1764 (180)	70	нет	Капли 20%, 50% H_2SO_4 находились на поверхности около 10 – 15 мин.
Олеофобол SL, 50	13,8	1960 (200)	90+	да	Капли 20%, 50% H_2SO_4 находились на поверхности 6 часов (требование ГОСТ) и более
Олеофобол С, 50	16,1	1960 (200)	90+	да	
Диполит 450, 30	18,1	1960 (200)	90+	да	
Диполит 481, 20	24,5	1960 (200)	90+	да	
Кратан ВГО, 50	19,5	1960 (200)	80+	да	
Хлопчатобумажная ткань, арт. 5014					
СКФ–32, 60	37,0	1960 (200)	70	нет	Капли 20%, 50% H_2SO_4 находились на поверхности около 2 – 7 минут
Олеофобол SL, 50	24,8	2156 (220)	90	да	Капли 20%, 50% H_2SO_4 находились на поверхности 6 часов (требование ГОСТ) и более
Олеофобол С, 50	26,0	2156 (220)	90	да	
Диполит 450, 30	24,1	2156 (220)	90	да	
Диполит 481, 20	34,5	2156 (220)	90	да	
Кратан ВГО, 50	29,5	2156 (220)	80	да	

Так, в строении макромолекулы фторсодержащего латекса СКФ–32



отсутствуют необходимые концевые группы $-\text{CF}_3$, возможно, вследствие этого кислотозащитный эффект при обработке текстильного материала указанным препаратом отсутствует. Как было показано выше, вторым необходимым условием для получения защитного эффекта на ткани является наличие в макромолекуле групп или цепочки с гидрофобными концами, которые способны образовывать сплошной застил, т.е. новую гидрофобную поверхность. Однако следует отметить, что макромолекула латекса СКФ–32 имеет линейное строение, т.е. отсутствуют фторированные углеводородные радикалы, которые способны ориентироваться перпендикулярно поверхности, образуя пространственную структуру типа «щетки».

Полученные нами экспериментальные данные согласуются с результатами авторов [9] о том, что латекс СКФ–460, несмотря на высокую концентрацию его в пропиточном растворе и на ткани (содержание фторполимера на ткани достигает 6 – 8%), в сравнении другими фторсодержащими препаратами не обладает способностью придавать тканям кислотозащитные свойства.

Таким образом, сопоставление препаратов из трех классов гидрофобизирующих веществ предлагаемой классификации, различающихся химическим строением групп, которые образуют гидрофобную поверхность ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}$; CH_3 ; CF_3), показало, что они в различной степени придают эффект кислотонепроницаемости текстильным материалам, и природа гидрофобного радикала оказывает значительное влияние на кислотозащитный эффект. Полученные экспериментальные данные можно объяснить с позиций теоретических основ процесса смачивания, обусловленного величиной поверхностного натяжения используемых соединений, содержащих в алифатической цепочке различные группировки. Известно, что строение гидрофобного радикала оказывает значительное влияние на поверхностное натяжение полимера и обработанной им поверхности [1]. Так, поверхностное натяжение веществ с разными органическими радикалами различно: например, радикал $-\text{CF}_3$ характеризуется самой низкой поверхностной энергией из всех известных соединений – 6 – 8 мН/м; $-\text{CH}_3$ – 20 – 22 мН/м; а для радикалов $-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ поверхностная энергия может достигать 35 мН/м.

Таким образом, исходя из вышеприведенных экспериментальных данных, можно сделать заключение, что величина поверхностного натяжения не является единственным определяющим фактором, обуславливающим придание кислотозащитных свойств. Поскольку, несмотря на то, что максимальная величина поверхностного натяжения полимеров, содержащих фторуглеродные радикалы (12 – 14 мН/м), ниже минимальной величины поверхностного натяжения углеводородных радикалов силиконов (20 – 22 мН/м), ткань, обработанная кремнийорганическими препаратами, характеризуется наличием кислотозащитного эффекта, в то время как у ткани, отделанной латексом СКФ–32, эффект отсутствует.

Экспериментальные данные, характеризующие влияние отделочных составов на основе полимерных препаратов, применяемых в процессах заключительной отделки, пленки которых потенциально обладают хемостойкостью (полиуретановый латекс, поливинилхлоридная и стирол-акриловая дисперсии), на кислотозащитные свойства, сообщаемые хлопчатобумажному текстильному материалу, представлены в табл. 5.

Таблица 5

Влияние полимерных отделочных составов на кислотонепроницаемость хлопчатобумажной ткани

Отделочный состав, концентрация, г/л	Наличие кислотоотталкивающего эффекта		Наблюдения
	на полимерной пленке	на ткани	
ПУ латекс Аквапол-11, 50	да	нет	Капли 20%, 50% H ₂ SO ₄ находились на поверх. ткани около 5 мин.
ПВХ, 50, 100, 200	да	нет	
Стирол-акриловая дисперсия, 100	да	нет	Капли 20%, 50% H ₂ SO ₄ находились на поверх. ткани 20-30 минут

Анализ полученных результатов показывает (табл. 5), что используемые в данной работе полимерные отделочные препараты (полиуретановый латекс, поливинилхлоридная и стирол-акриловая дисперсии) не обеспечивают кислотозащитного эффекта, несмотря на то, что пленки из указанных веществ, сформированные на стеклянной подложке, характеризуются кислотоотталкиванием (капля 50% серной кислоты остается на поверхности, не проникая в глубину пленки) и кислотостойкостью.

Выводы

Согласно полученным экспериментальным данным можно сделать вывод, что при выборе отделочных препаратов для кислотозащитной отделки решающее значение имеет химическое строение гидрофобного радикала, то есть не все гидрофобизирующие отделочные препараты могут быть рекомендованы непосредственно для кислотозащитной отделки. Установлено, что величина поверхностного натяжения не является единственным определяющим фактором, обуславливающим обеспечение кислотозащитных свойств. Кроме того, исследование некоторых отделочных полимерных препаратов показало, что, несмотря на изначальную кислотостойкость полимера, они не могут быть использованы в качестве отделочных препаратов для кислотозащитной отделки, поскольку молекула полимера не содержит гидрофобных групп или радикалов, обеспечивающих образование новой поверхности на волокне.

Литература

1. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов : [учеб. для вузов в 3-х т.]. – М., 2001. – Т. 3. – 298 с.
2. Сарибекова Д.Г. Применение нового препарата Аквафоб – ПСЦ для гидрофобной отделки текстильных материалов / Сарибекова Д.Г., Кулигин М.Л., Бирюков С.Н. // Вестник Херсонского государственного технического университета. – 2002. – № 3 (16). – С. 72–76.
3. ГОСТ 11209 – 85. Ткани хлопчатобумажные и смешанные для спецодежды. Технические условия. – М.: Из-во стандартов, 1985. – 14 с.
4. Вельцин О. О силиконах и их применении в отделке текстильных изделий / О. Вельцин, Г. Хаушильд. – М.: Гизлегпром, 1958. – 90 с.
5. Орлов Н.Ф., Андросова М.В., Введенский Н.В. Кремнийорганические соединения в текстильной и легкой промышленности : [монография] / Орлов Н.Ф., Андросова М.В., Введенский Н.В. – М.: Легкая индустрия, 1966. – 240 с.
6. Ткачук О.Л. Совершенствование гидрофобной отделки хлопчатобумажной ткани на основе применения алкилсиликоната калия / О.Л. Ткачук, Д.Г. Сарибекова // Проблемы легкой и текстильной промышленности Украины. – 2006. – № 1 (11). – С. 105–108.
7. Сарибекова Д.Г. Надання гідрофобних властивостей текстильним матеріалам фтор- та кремнійорганічними емульсіями / Д.Г. Сарибекова, В.В. Задорожний, О.Л. Ткачук // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. – 2006. – № 3. – С. 80–84.
8. Сарибекова Д.Г. Придание водоотталкивающих свойств целлюлозосодержащим текстильным материалам кремнийорганическими эмульсиями / Д.Г. Сарибекова, В.В. Задорожний // Вестник Хмельницкого национального университета. – 2006. – № 4. – С. 225–230.
9. Овсянкина В.Н. Шерстяные ткани для производственной одежды / В.Н. Овсянкина, Т.М. Александрова // Текстильная промышленность. – 1974. – № 10. – С. 67–68.

Рецензент: д.т.н. Валько Н.И.
Надійшла 13.2.2012 р.