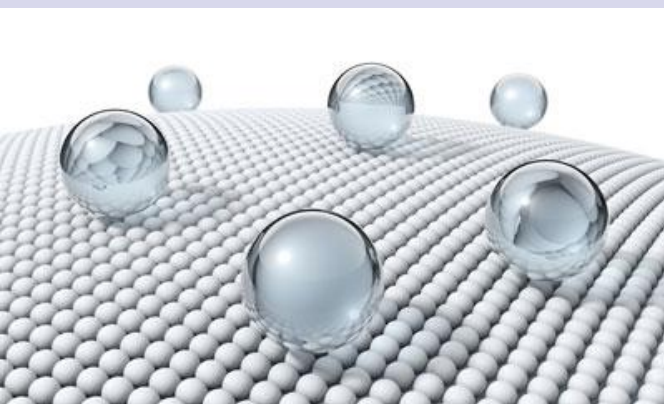
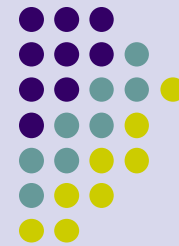


ПЕРСПЕКТИВА ПРИМЕНЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФТОРПОЛИМЕРОВ В ТЕКСТИЛЬНОЙ ХИМИИ

Пророкова Н.П.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
Иваново*

Гидрофобные покрытия создают угол больше 90 градусов.
Супергидрофобные - больше 150 градусов.

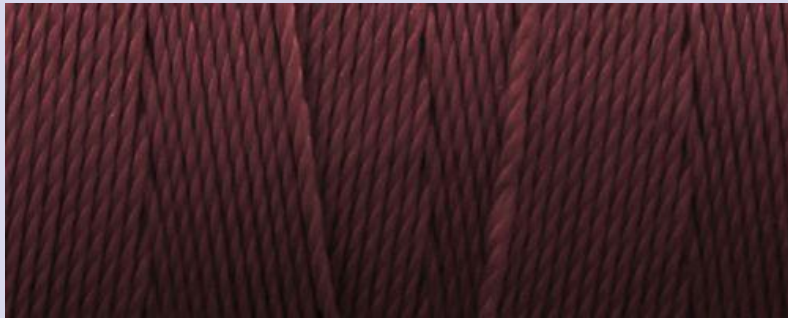


Процессы смачивания волокон и изделий из них подчиняются общим для всех материалов теоретическим закономерностям. Согласно им, высокой степени гидрофобности можно достичь за счет совместного действия двух факторов:

1. понижения поверхностной энергии с помощью изменения химического состава поверхности, чаще всего, за счет нанесения на поверхность вещества с более низкой поверхностной энергией (гидрофобизатора);
2. текстурирования поверхности для придания ей многомодальной шероховатости, благодаря которой смачивание будет протекать по гомогенному механизму



Структура полиэфирной ткани



Комплексные полиэфирные нити

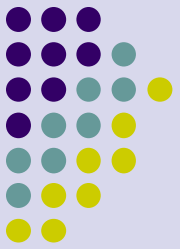
Полиэфирная ткань образована переплетением комплексных текстильных нитей.

Комплексные нити состоят из элементарных нитей (филаментов), имеющих цилиндрическую форму. Таким образом, *поверхность ткани носит не сплошной, а дискретный характер, и образована множеством выпуклых элементов.*

Факторы, благоприятствующие гидрофобизации ткани:

1. для выпуклых поверхностей (нитей) краевой угол смачивания выше, чем для плоскости;
2. ткань, благодаря своему сложному переплетению, обладает многомодальной шероховатостью.

Требования, предъявляемые к качеству гидрофобных тканей:



1. готовая ткань должна сохранять способность «дышать», т.е. обладать высокой воздухо- и паропроницаемостью → покрытие, сформированное гидрофобизатором, должно быть нанесено только на поверхность нитей, не занимая пространство между ними ;
2. ткань не должна приобретать слишком высокую жесткость → дополнительные требования к пластичности покрытия на основе гидрофобизатора;
3. устойчивость достигнутого эффекта к интенсивным эксплуатационным воздействиям – трению, стиркам, химическим чисткам → адгезия покрытия к волокнистому материалу должна быть высокой ;
4. ткань с водоотталкивающими свойствами должна характеризоваться не только высоким краевым углом смачивания, но и низким водопоглощением → покрытие не должно иметь дефектов, через которые может проникнуть вода

Форум® :

Продукт термогазодинамической деструкции промышленного политетрафторэтилена.

Смесь высокомолекулярных и низкомолекулярных фракций $(-CF_2-)_n$
Низкомолекулярная фракция «Форума» растворима в СК-СО₂

Нанесение низкомолекулярного ПТФЭ на полиэфирную ткань проводили с помощью установки высокого давления. Формирование пленки осуществляли посредством контролируемого уменьшения растворимости низкомолекулярного политетрафторэтилена в СК-СО₂ за счет снижения давления и температуры

Теломеры тетрафторэтилена, получаемые полимеризацией мономеров в ацетоне (ТФЭ/Ац), бутилхлориде (ТФЭ/БХ), триметилхлорсилане (ТФЭ/ТМХС) при радиационно-химическом инициировании реакции:

Теломеры ТФЭ – олигомеры с общей формулой $R_1-(ТФЭ)_n-R_2$, где n – длина цепи, R_1 и R_2 – концевые группы, представляющие собой фрагменты молекул растворителя.

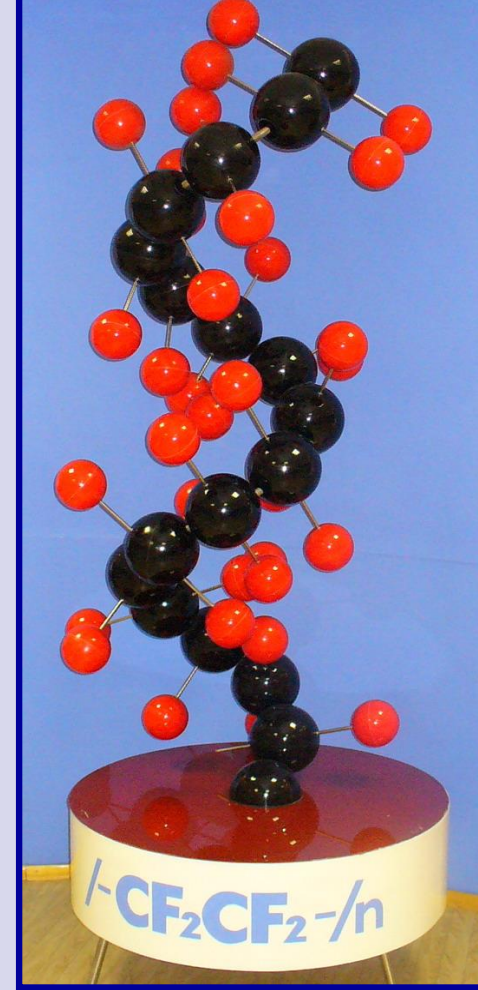
Наиболее вероятные R_1 и R_2 при синтезе

в ацетоне – H , CH_3 , $COCH_3$, CH_2COCH_3 ;

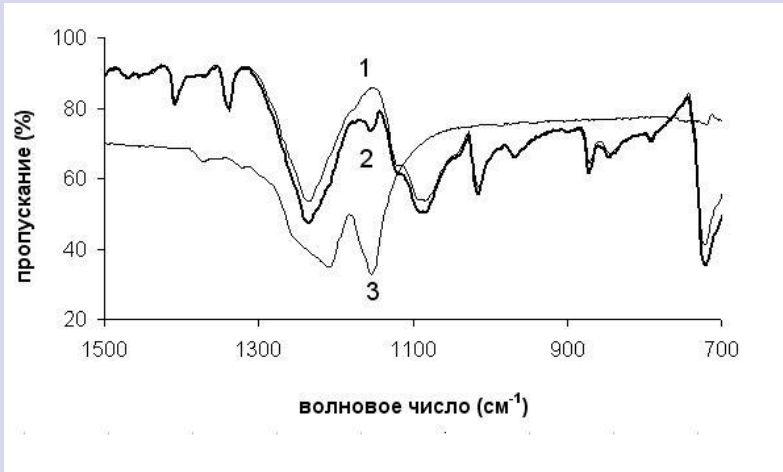
в хлористом бутиле – H , C_4H_8Cl ;

в триметилхлорсилане – Cl , $(CH_3)_2ClSi$ и $(CH_3)_3Si$.

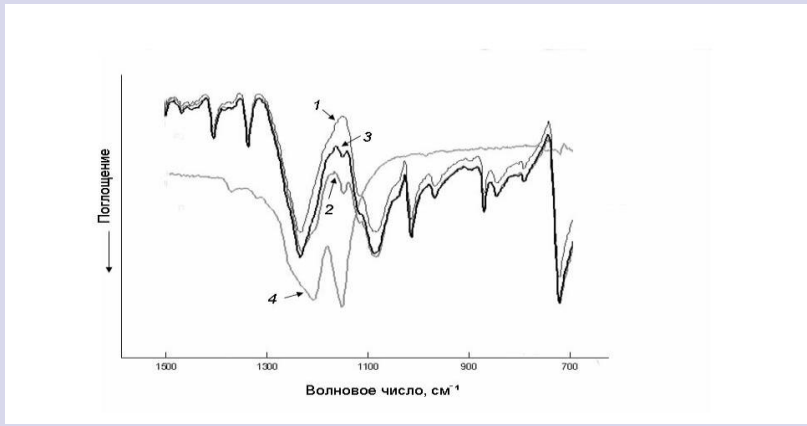
Нанесение раствора теломеров на подложку осуществляли с помощью пульверизатора или погружением образца в раствор с последующим испарением растворителя при термообработке (150°C). Для достижения различного содержания ТФЭ на ткани осуществляли одно- и многократное нанесение теломеров.



ИК-спектры (метод МНПВО)



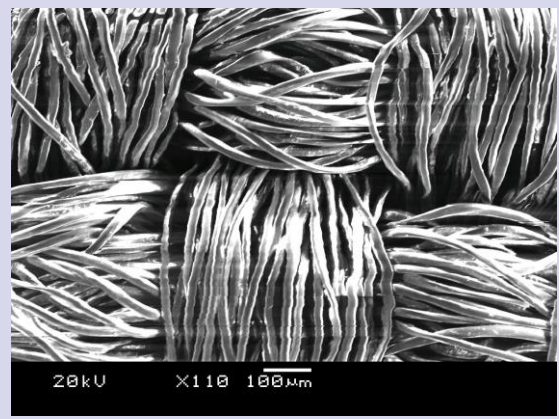
1 - исходная ПЭФ ткань; 2 - ткань, обработанная в СК-CO₂ препаратом «Форум» при давлении 20 МПа, температуре 90 °С; 3 – препарат «Форум»



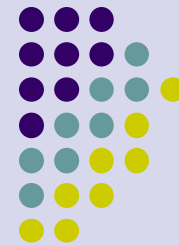
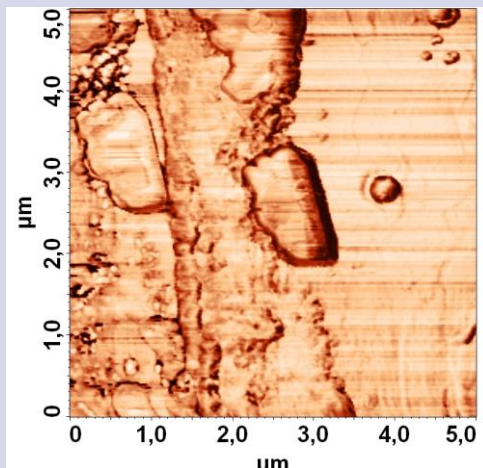
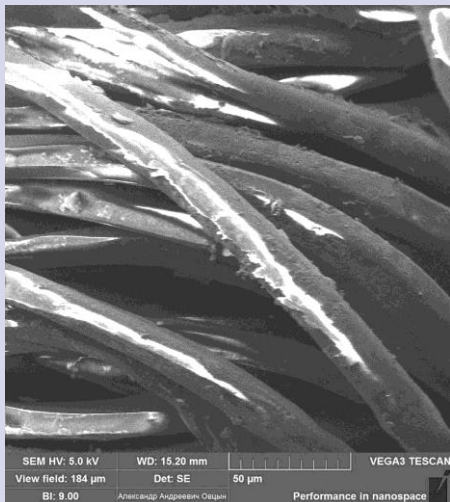
1 - исходная ПЭФ ткань; 2 - ткань, обработанная раствором теломеров в ацетоне; 3 - ткань, обработанная раствором теломеров в хлористом бутиле; 4 – политетрафторэтилен.



Изображение ПЭФ ткани с покрытием на основе препарата «Форум», нанесенного из среды СК-CO₂



Изображение ПЭФ ткани с покрытием на основе теломеров ТФЭ в хлористом бутиле (метод растровой электронной микроскопии, увеличение 110)



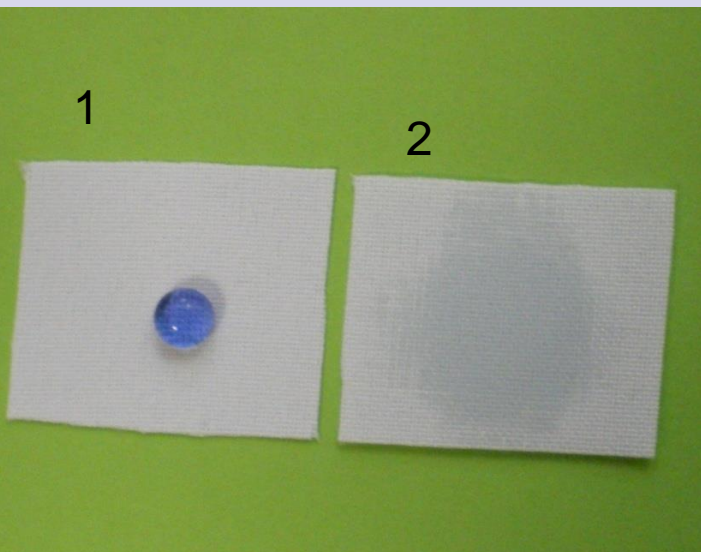
Гигиенические свойства ПЭФ ткани с покрытиями на основе теломеров ТФЭ / ТМХС

Изображение ткани с покрытием на основе теломеров ТФЭ / ТМХС (кратность нанесения 2)

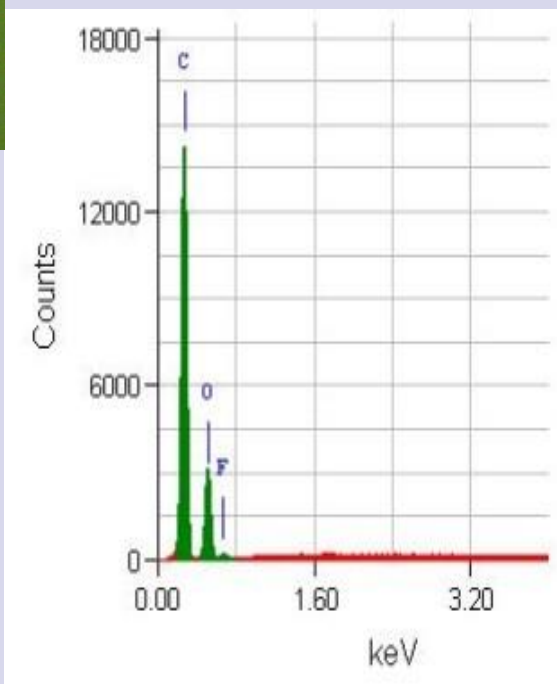
Кратность нанесения	Воздухопроницаемость, $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$	Паропроницаемость, $\text{мг}/\text{см}^2 \cdot \text{час}$
0	115 ± 12	3.5 ± 0.3
Покрытия на основе теломеров ТФЭ / ТМХС		
1	112 ± 11	3.0 ± 0.2
2	103 ± 10	4.1 ± 0.5
3	97 ± 10	4.1 ± 0.5



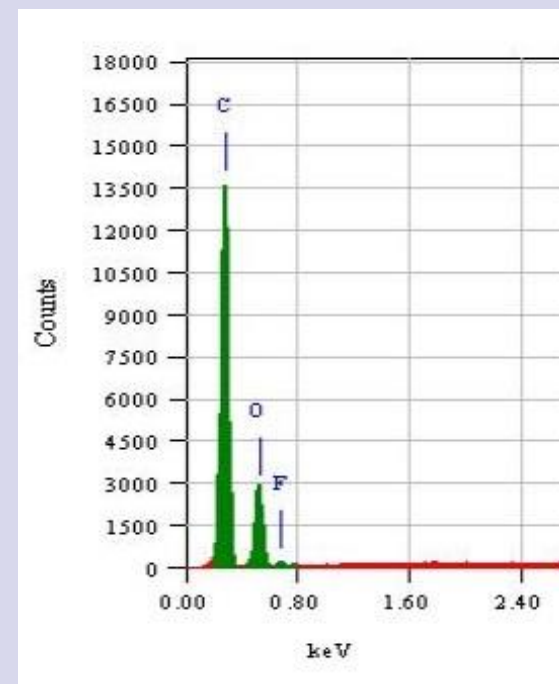
Энергодисперсионные спектры образцов ПЭФ ткани с ПТФЭ покрытием



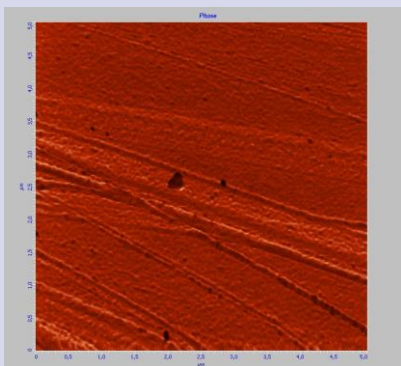
Капля воды на полиэфирной костюмной ткани: 1 – гидрофобизированной нанесением покрытия на основе препарата «Форум» из среды СК-СО₂; 2 - исходной



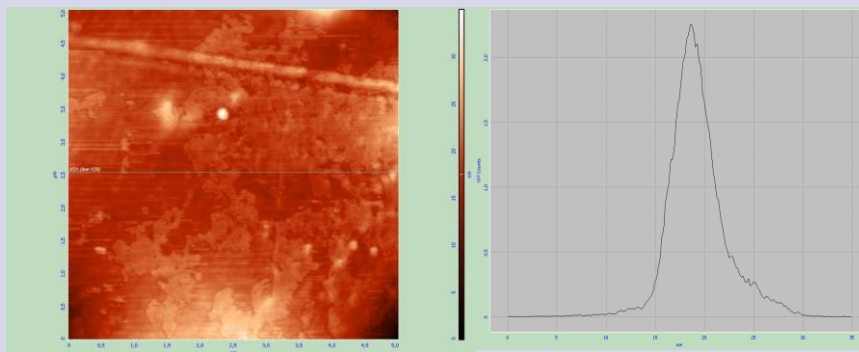
обработка раствором УПТФЭ Форум® в СК-СО₂ (содержание элементов: С – 63,21%; О – 35,63%; F – 1,15%)



троекратное нанесение 1.5%-го раствора теломеров ТФЭ/АЦ (содержание элементов: С – 63,75%; О – 34,86%; F – 1,39%)

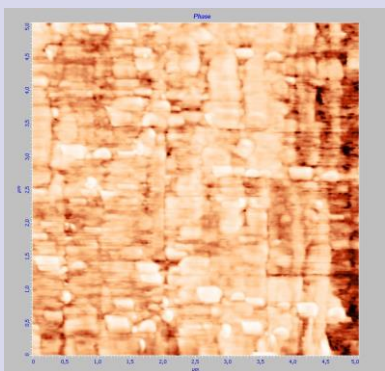


а

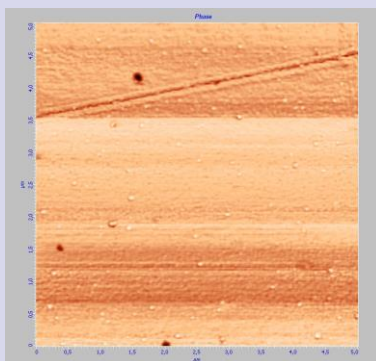


б

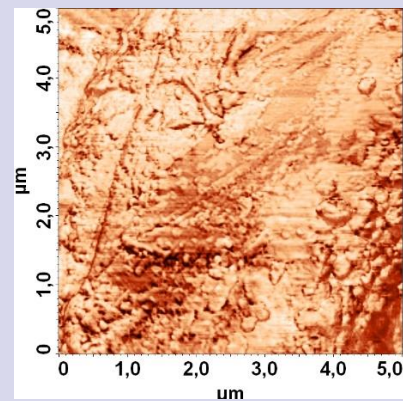
в



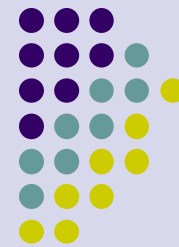
г



д

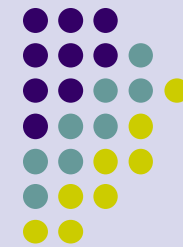


е

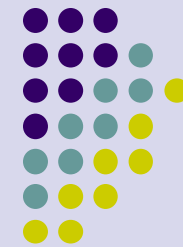


Изображения поверхности ПЭФ пленки: (а) – необработанной; (б) – с покрытием, нанесенным из раствора УПТФЭ Форум® в СК-СО₂; (в) - гистограмма по высоте покрытия, нанесенного из раствора препарата «Форум» в СК-СО₂; (г) - с покрытием на основе теломеров ТФЭ/АЦ; (д) - с покрытием на основе теломеров ТФЭ/БХ; (е) – с покрытием на основе теломеров ТФЭ/ТМХС. Метод исследования – атомно-силовая микроскопия. Метод представления – фазовый контраст.

Водоотталкивающие свойства ПЭФ ткани с покрытиями на основе УПТФЭ Форум® и различных теломеров ТФЭ



Кратность нанесения	Краевой угол смачивания, град	Водопоглощение, %
0	Вода впитывается мгновенно	38,0 ± 0,9
Ткань с покрытием на основе УПТФЭ Форум®, нанесенным из раствора в СК-СО₂		
1	137 ± 3	3,7 ± 0,2
Ткань с покрытием на основе теломеров ТФЭ/АЦ		
2	127 ± 2	22,4 ± 0,2
3	127 ± 2	18,2 ± 0,2
Ткань с покрытием на основе теломеров ТФЭ/БХ		
2	131 ± 2	10,3 ± 0,2
3	132 ± 2	4,9 ± 0,2
Ткань с покрытием на основе теломеров ТФЭ/ТМХС		
2	125 ± 2	1,2 ± 0,1
3	123 ± 2	2,4 ± 0,2
Ткань с покрытием на основе препарата Nuva ТТН		
1 (30 г/л)	132 ± 4	12,0 ± 0,2

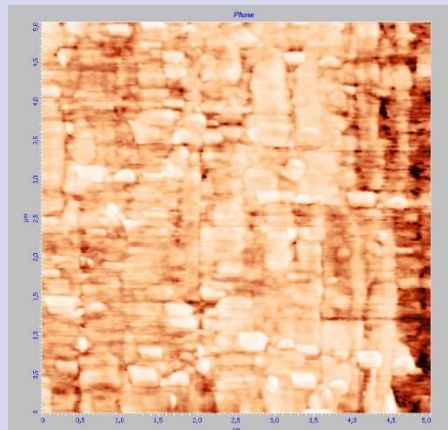


Устойчивость эффекта гидрофобности к различным эксплуатационным воздействиям

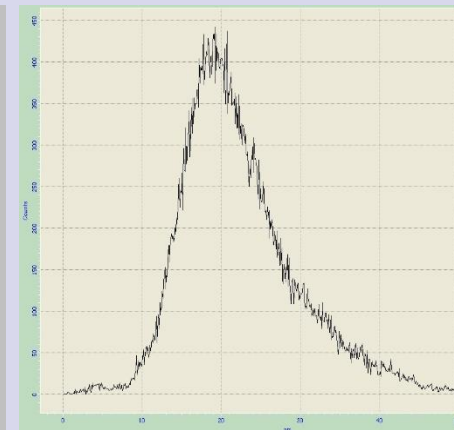
Краевой угол смачивания до испытания, град.	Краевой угол смачивания, град., после		
	100 циклов истирания	25 стирок	25 химических чисток
Ткань с покрытием на основе УПТФЭ Форум®, нанесенным из раствора в СК-СО₂			
137 ± 3	129 ± 2	133 ± 2	134 ± 2
Ткань с покрытием на основе теломеров ТФЭ/АЦ			
127 ± 2	135 ± 2	124 ± 2	132 ± 2
Ткань с покрытием на основе теломеров ТФЭ/БХ			
132 ± 2	138 ± 2	127 ± 2	132 ± 2
Ткань с покрытием на основе теломеров ТФЭ/ТМХС			
123 ± 2	124 ± 2	124 ± 2	129 ± 2
Ткань с покрытием на основе препарата Nuva ТТН			
132 ± 4	111 ± 4	103 ± 5	120 ± 5

Жесткость покрытий, сформированных на ПЭФ ткани различными способами из растворов низкомолекулярного ПТФЭ

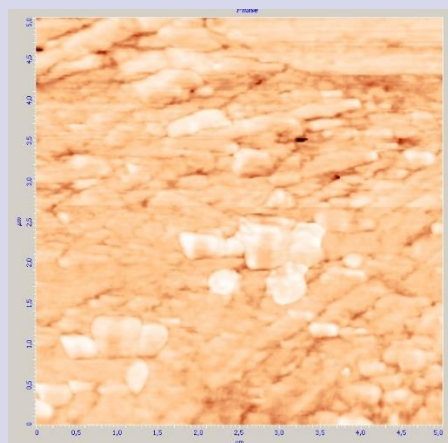
Способ формирования покрытия на основе низкомолекулярного ПТФЭ	Жесткость покрытия
Покрытие на основе УПТФЭ Форум®, нанесенное из раствора в СК-СО2	0.054
Покрытие на основе теломеров ТФЭ/АЦ	0.015
Покрытие на основе теломеров ТФЭ/БХ	0.024
Покрытие на основе теломеров ТФЭ/ТМХС	0.042



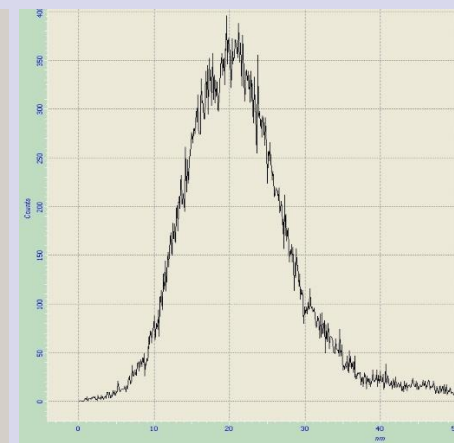
а



б

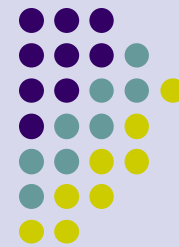


в



г

АСМ-изображения полиэфирной пленки с покрытием, сформированным на основе теломеров ТФЭ/АЦ (а), (в) и гистограммы высоты пиков данных участков поверхности (б), (г): (а), (б) – исходное покрытие; (в), (г) - после истирающего воздействия.



Спасибо за внимание!