АСАУЛЮК Т.С.
СЕМЕШКО О.Я.
САРІБЄКОВА Ю.Г.
КУЛІШ І.М.

ПОЛІМЕРНІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ СПЕЦІАЛЬНИХ ВИДІВ ОБРОБКИ БАВОВНЯНИХ ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Монографія

Херсон
2020

УДК 677.027.67-037.8
П-50

Копіювання, сканування, запис на електронні носії тощо книги в цілому або будь-якої її частини заборонено

Рекомендовано до друку Вченою радою
Херсонського національного технічного університету
(Протокол №3 від 5 листопада 2019 р.)

Рецензенти:

Здоренко Валерій Георгійович, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри комп'ютерно-інтегрованих технологій та вимірювальної техніки Київського національного університету технологій та дизайну;

Пелик Леся Василівна, доктор технічних наук, професор, професор кафедри товарознавства та експертизи в митній справі Львівського торговельно-економічного університету.

П Асаулюк Т.С. Полімерні покриття для спеціальних видів обробки бавовняних текстильних матеріалів / Т.С. Асаулюк, О.Я. Семешко, Ю.Г. Сарібєкова, І.М. Куліш. – Херсон: Видавництво «Типографія СТАР», 2020. – 110 с.

ISBN 978-966-97932-9-4

Монографія присвячена розробці наукових основ технологій створення полімерних покриттів спеціального призначення на бавовняних текстильних матеріалах.

У монографії наведені результати щодо науково-обґрунтованого застосування композиційних препаратів на основі водних дисперсій полімерів і безформальдегідних зшиваючих агентів. Дослідження впливу функціональних наповнювачів на структурні, фізико-механічні і хімічні властивості полімерних плівок дозволили визначити оптимальні склади композитних матеріалів. В результаті комплексних досліджень якості оброблюваних бавовняних текстильних матеріалів розроблено технології створення вогнезахисного покриття на основі фосфоровмісного нанокомпозиту та світлозахисного покриття з використанням ефективної композиції світлостабілізаторів.

Монографія представляє науковий і практичний інтерес для науковців і фахівців обробних виробництв, викладачів, аспірантів і студентів, які вивчають хімічну технологію волокнистих матеріалів.

ISBN 978-966-97932-9-4 © Асаулюк Т.С., Семешко О.Я., Сарібєкова Ю.Г., Куліш І.М., 2020

ВСТУП

Якість і зручність обмундирування мають велике значення для збереження сил і здоров’я військовослужбовців, і, таким чином, впливають на боєздатність військ. Тому текстильні матеріали військового призначення повинні відповідати особливим вимогам. Важливими характеристиками тканин, які використовують для виготовлення одягу військовослужбовців, зокрема польового, є наявність спеціальних видів оздоблення, що надають йому специфічні властивості: вогнезахисні та антибактеріальні, брудо-, оливо- і водо відштовхування, світлостійкість. Крім того, з метою максимального задоволення потреб військ дані текстильні матеріали повинні відповідати гігієнічним нормам, таким як висока повітропроникність, гігроскопічність та ін.

Нині вітчизняна текстильна промисловість не в повному об’ємі здатна задовольнити потреби Збройних сил України. Саме тому у науковому дослідженні акцентовано приділена увага технологічним режимам виробництва тканин військового призначення шляхом розробки та впровадження сучасних інноваційних технологій і нових екологічно чистих хімічних композиційних складів, які дозволять поєднати унікальні властивості натурального волокна з високими показниками комфорту та практичності.

РОЗДІЛ 1
ВИВЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ПРИРОДНИХ І СИНТЕТИЧНИХ ПОЛІМЕРІВ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ БЕЗФОРМАЛЬДЕГІДНИХ ЗШИВАЮЧИХ АГЕНТІВ

На сьогоднішній день спостерігається підвищення інтересу споживачів до текстильних матеріалів зі спеціальними властивостями, такими як водо-, масло- і брудовідштовхування, стійкість до дії мікроорганізмів, вогнестійкість, світлостійкість та ін. [1–6]. Особливу цінність представляють тканини, які мають комплекс спеціальних властивостей [7–9].

Традиційно спеціальні види опорядження текстильних матеріалів здійснюють шляхом їх просочення у розчинах хімічних реагентів, які надають відповідні властивості волокнистому матеріалу, а також шляхом закріплення діючої речовини на поверхні волокна за допомогою полімерного зв’язуючого.

Створення полімерних покриттів на текстильних матеріалах є поширеною технологією підвищення багатофункціональності та цінності тканин [10]. Крім того, полімерна композиція може бути доповнена в залежності від природи полімеру хімічними добавками, функція яких пов’язана з кінцевим призначенням текстильних виробів. Сфери використання матеріалів з полімерним покриттям різноманітні, оскільки вони мають високу механічну міцність, низьку газо-, водо-, паропроникність, стійкість до дії агресивних середовищ.

З точки зору особливостей створення полімерного покриття основними вимогами до компонентів полімерної композиції є високі показники їх стійкості до фізико-хімічних впливів. Дана умова забезпечується достатнім ступенем зшивання полімерних компонентів між собою з утворенням просторово зшитої структури на поверхні текстильного матеріалу.

Найчастіше для підвищення щільності полімерного матеріалу в технології текстильної промисловості використовують предконденсати термореактивних смол. В результаті їх здатності

виділяти формальдегід в процесі технологічної обробки і експлуатації виробів, ці смоли не задовольняють вимогам ЕКОТех[100]. Даний факт безпосередньо впливає на конкурентоспроможність виробів на світовому і внутрішньому ринку.

Отже, високий попит на текстильні матеріали з покращеними споживними властивостями потребує розширення асортименту текстилю спеціального призначення. Водночас посилення екологічних вимог до текстильних виробництв обумовлює розробку нових опоряджувальних композицій, що дозволить випускати високоякісну і конкурентоспроможну продукцію. У зв'язку з цим дослідження, спрямовані на створення екологічно безпечних полімерних захисних систем є актуальними.

1.1. Дослідження фізичних властивостей плівок на основі природних полісахаридів із застосуванням зшиваючих агентів. Перспективним є застосування полімерних композицій на основі природних полімерів [11–17]. В якості природних плівкоутворюючих речовин широке застосування мають полісахариди, зокрема крохмаль. Крохмаль є доступною поновлюваною екологічно безпечною сировиною. Недоліком індивідуальних крохмальних полімерних плівок є недостатня механічна міцність, жорсткість, гідролітична нестабільність. Теоретично проблема поліпшення фізико-механічних властивостей крохмальних плівок вирішується шляхом підвищення вмісту в складі пластифікатора. Однак на практиці використання пластифікатора у великій кількості призводить до нестабільності механічних властивостей крохмальних плівок. У зв'язку з цим до складу полімерної композиції на основі крохмалю крім пластифікатора вводять зшиваючі агенти.

Зшиваючі агенти повинні забезпечити хімічну взаємодію між пластифікатором і крохмалем за допомогою ковалентного зв'язку. В якості екологічно безпечних зшиваючих агентів відомо застосування багатоосновних карбонових кислот і їх похідних. Авторами [18–19] запропоновано застосування лимонної кислоти в складі полімерних композицій з метою утворення просторово зшитих тривимірних структур. Слід зазначити, що лимонна кислота за хімічною будовою є

трьохосновною карбонової гідроксікислотою. Наявність трьох карбоксильних груп, а також гідроксі-групи може стати причиною меншої конформаційної рухливості лимонної кислоти в процесі формування просторово зшитої структури з пластифікатором і крохмалем.

У зв'язку з цим представляло інтерес дослідити ефективність застосування зшиваючих агентів з класу багатоосновних карбонових кислот різної хімічної будови для поліпшення фізико-механічних властивостей полімерних плівок на основі крохмалю.

Метою дослідження було визначееня впливу двохосновних карбонових кислот з різною довжиною вуглеводневого ланцюга на зміну фізичних властивостей полімерних плівок на основі крохмалю.

В якості плівкоутворюючої речовини використовується картопляний крохмаль. В якості пластифікатора використовується гліцерин. В якості зшиваючих агентів були обрані бурштинова, малонова і щавлева кислоти. Для порівняння отриманих результатів експерименту була використана також лимонна кислота.

Полімерні плівки виготовляються з водного розчину. Зшиваючий агент вводиться в кількості 1% від маси композиції. Розварювання розчину проводиться при 85ºС – 90ºС протягом 30 хв. Сформовані плівки висушуються при 60ºС з наступною термообробкою при 150ºС.

На першому етапі роботи було визначено вплив обраних зшиваючих агентів на зміну таких фізичних властивостей крохмальних плівок, як товщина, поверхнева щільність і зовнішній вигляд. Результати наведено в табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Вплив зшиваючих агентів на фізичні властивості крохмальних плівок

Зшиваючий агент	Товщина, мкм	Поверхнева щільність, г/м^2	Зовнішній вигляд
Без зшиваючого агента	190	190	прозора, жорстка
Лимонная кислота	130	130	мутна, еластична
Бурштинова кислота	120	158	білувата, еластична
Малонова кислота	110	175	прозора, еластична
Щавелевая кислота	150	163	прозора, еластична

Отримані дані (табл. 1.1) показують, що введення до складу композиції обраних карбонових кислот сприяє зменшенню товщини крохмальних плівок на 21–42%. У всіх зразків відбувається зниження поверхневої щільності в порівнянні з індивідуальною крохмальної плівкою. Найменше значення даного показника спостерігається при застосуванні лимонної кислоти. Слід зазначити, що при використанні малонової кислоти полімерна плівка має найбільшу поверхневу щільність при найменшій товщині плівки. Всі досліджені кислоти сприяють підвищенню еластичності крохмальних полімерних плівок. Однак застосування бурштинової кислоти викликає побіління поверхні плівки, що можна пояснити утворенням кристалів кислоти в процесі сушіння і термообробки плівки.

Важливою характеристикою крохмальних полімерних покриттів є відношення до дії атмосферної вологи і стійкість до мокрих обробок. У зв'язку з цим на наступному етапі роботи було визначено вплив зшиваючих агентів на показники гігроскопічності, водопоглинання і гідролітичної стійкості. Результати експерименту представлені на рис. 1.1, 1.2.

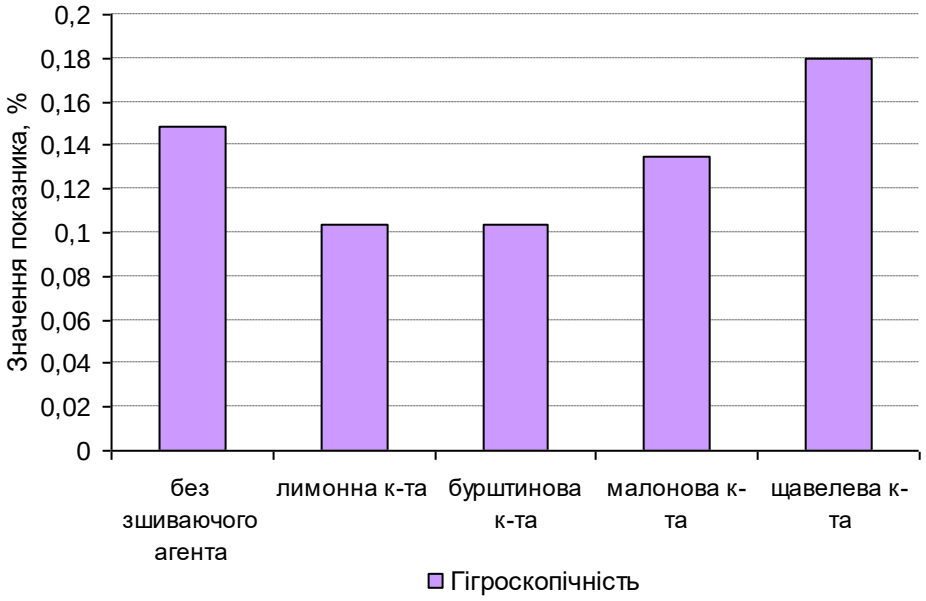


Рис. 1.1. Вплив зшиваючих агентів на гігроскопічність крохмальних плівок.

Гігроскопічність є важливою характеристикою крохмальних полімерних покриттів, оскільки зміна атмосферної вологи може призводити до зміни вмісту вологи в плівках. Ця обставина впливає на технологічні властивості крохмальних плівок. Отримані результати досліджень (рис. 1.1) показують, що при вологості 100% гігроскопічність плівок, що містять лимонну і бурштинову кислоти, знижується на 30% в порівнянні з крохмальної плівкою без зшиваючого агента. У присутності малонової кислоти досліджуваний показник знижується на 9%. При застосуванні щавлевої кислоти гігроскопічність плівки підвищується на 21%. Таким чином, зі зменшенням довжини вуглеводневого ланцюга досліджуваних багатоосновних карбонових кислот спостерігається підвищення гігроскопічності крохмальних полімерних плівок.

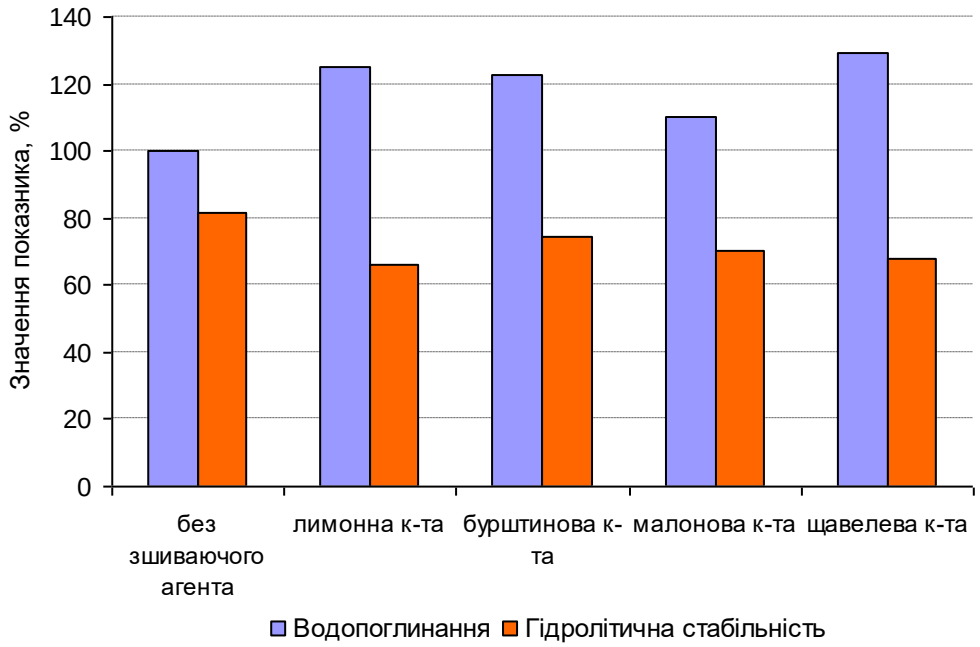


Рис. 1.2. Вплив зшиваючих агентів на відношення крохмальних плівок до мокрих обробок.

Дані, представлені на рис. 1.2, показують, що при введенні в полімерну композицію всіх досліджуваних зшиваючих агентів водопоглинання зразків підвищується в порівнянні з крохмальної плівкою без зшиваючого агента. Найменше підвищення даного показника спостерігається при застосуванні малонової кислоти.

Гідролітична стабільність характеризує ступінь стійкості полімерної плівки до дії води. Результати експерименту (рис. 1.2) показують, що введення багатоосновних карбонових кислот до складу композиції призводить до зниження стійкості крохмальних плівок до гідролітичної деструкції на 9–19%. Слід зазначити, що найменший показник гідролітичної стабільності (66,2%) спостерігається при застосуванні лимонної кислоти.

Ступінь зшивання крохмалю в полімерному матеріалі можна опосередковано оцінити за ступенем набухання полімерної плівки. У зв'язку з цим на наступному етапі роботи було досліджено вплив зшиваючих агентів на процес набухання крохмальних плівок. Результати експерименту представлені на рис. 1.3.

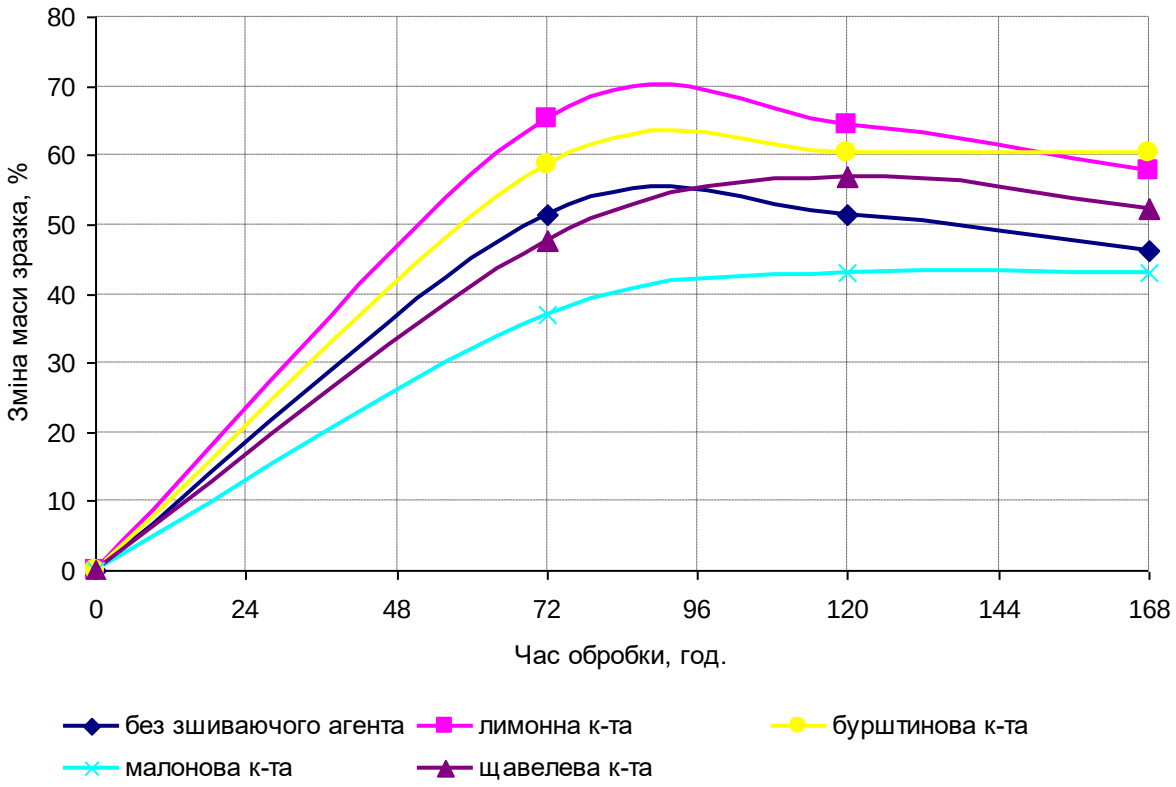


Рис. 1.3. Вплив зшиваючих агентів на ступінь набухання крохмальних плівок.

Отримані результати (рис. 1.3) показують, що застосування лимонної кислоти призводить до найбільшого набухання крохмальної плівки. Так через 72 год. відбувається збільшення маси зразка на 65%. Ступінь набухання крохмальної плівки без зшиваючого агента за такий же період часу становить 51%. Більш тривале перебування у воді індивідуальної крохмальної плівки, а також плівок з вмістом лимонної і бурштинової кислот призводить до поступової втрати маси зразків. Даний факт можна пояснити вимиванням незшитого крохмалю. Зразок, що містить щавлеву кислоту, починає втрачати масу після 120 год. обробки. Слід зазначити, що плівка зі вмістом малонової кислоти характеризується найменшим ступенем набухання і продовжує набухати після 120 год. обробки. Даний факт свідчить про високий ступінь зшивання крохмалю.

1.2. Вибір зшиваючих агентів для водних дисперсій синтетичних полімерів. Зростаючий попит на високу хімічну стійкість і механічну міцність, а також обмеження, пов’язані з

викидами летких органічних сполук, привели до розробки нових полімерних композицій для текстильної промисловості [20, 21].

Водні дисперсії полімерів мають важливе практичне значення в технології обробки текстильних матеріалів завдяки поєднанню цінних властивостей і відповідності сучасним екологічним вимогам [22–24].

Плівки, утворені з водних дисперсій, в порівнянні з плівками, отриманими з полімерів на основі розчинників, характеризуються більш низькими фізичними властивостями, такими як міцність, стійкість до дії води та органічних розчинників, що обумовлено наявністю гідрофільних груп в молекулярному ланцюгу полімеру.

У деяких випадках полімери використовують у вигляді незшитих термопластичних плівок, однак у багатьох галузях, де необхідні матеріали з поліпшеними експлуатаційними властивостями, для отримання просторової структури сітки необхідна наявність функціональних груп таких як азірідінові [25], епоксидні [26], ізоціанатні [27], оксазолінові [28], кето-, ацетоацетоокси і карбодиімідні [29], які вимагають наявності додаткових функціональних груп для утворення зшивок.

Найчастіше в обробному виробництві використовуються водні дисперсії акрилових полімерів і поліуретанів, завдяки їх високим адгезійним властивостями, низькій вартості і доступності.

Існує кілька методик введення додаткових функціональних груп в дисперсійну систему [30–32]:

а) включення в дисперсію, тобто додаткові функціональні групи знаходяться всередині полімерної частинки латексу (рис. 1.4):

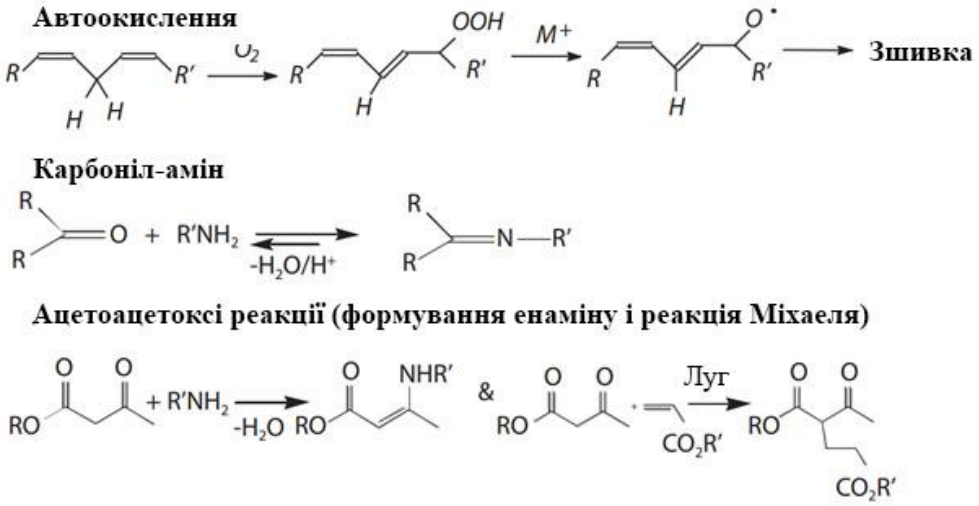


Рис. 1.4. Потенційна хімія самозшивання.

Потенційна хімія самозшивання, представлена на рис. 1.4, використовується для водних полімерів: автоокислення, карбоніл-амін і ацетоацетоокси реакції (формування енаміну і реакція Міхаеля).

Найбільш часто для забезпечення полімерам самозшивання застосовують спосіб автоокислення ненасичених функціональних груп.

Зшивання карбоніл-амін також широко використовується для зшивання водних полімерів і може забезпечити значне поліпшення міцності поліуретанів, однак, зазначено, що затверділі покриття виявляють незадовільну водостійкість.

Ацетоацетоокси реакції проходять дуже швидко і є ефективним методом зшивання, однак, проблема полягає в гідролітичній стабільності складного естеру, передчасній зшивці і отриманні небажаного кольору самої дисперсії і сформованого покриття.

б) інший спосіб [31], представлений на рис. 1.5, полягає в синтезі двох різних латексів, що містять взаємодоповнюючі функціональні групи, і змішуванні цих латексів перед застосуванням. Реакційноздатні групи спочатку відокремлені одна від одної, але після взаємної дифузії полімерних ланцюгів під час формування плівки відбувається зшивання частинок.

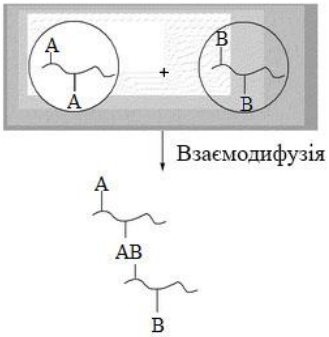


Рис. 1.5. Схема зшивання частинок з взаємодоповнюючими функціональними групами.

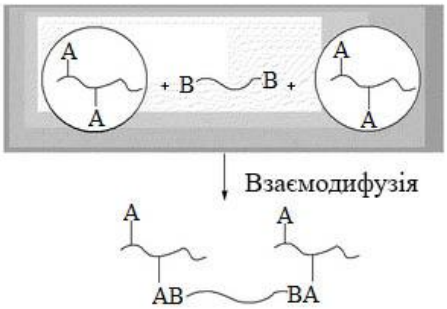


Рис. 1.6. Схема зшивання частинок з використанням зшиваючих агентів.

в) застосування зшиваючих агентів (рис. 1.6), при якому додаткові групи вводяться в водну фазу, де вони залишаються не прореагувавшими до тих пір, поки не наблизяться до реакційноздатних груп полімерної частинки під час формування плівки.

Меламінформальдегідні смоли [32] зазвичай застосовуються для структурування водних дисперсій полімерів, процес зшивання є трансетерифікацією гідроксильних груп. Традиційні зшиваючі агенти небезпечні через їх токсичність, так як вони виділяють леткі речовини, такі як формальдегід, в процесі затвердіння під час експлуатації виробів.

Багатофункціональні епоксидні смоли, такі як гліцидилові естери, комерційно доступні і добре відомі своїми властивостями, в тому числі високою механічною міцністю, термостійкістю і т. д. При використанні епоксидів в якості зшиваючих агентів виявляються задіяними як карбоксильні, так і гідроксильні функціональні групи акрилових полімерів, що призводить до утворення ефірних зв’язків (рис. 1.7). Формування тривимірної полімерної структури матриці пригнічує гідроліз ефірних зв’язків ефективніше при застосуванні епоксидів, ніж меламіноформальдегідних смол, отримані полімерні системи безпечніші і більш стійкі до дії зовнішніх факторів [26].

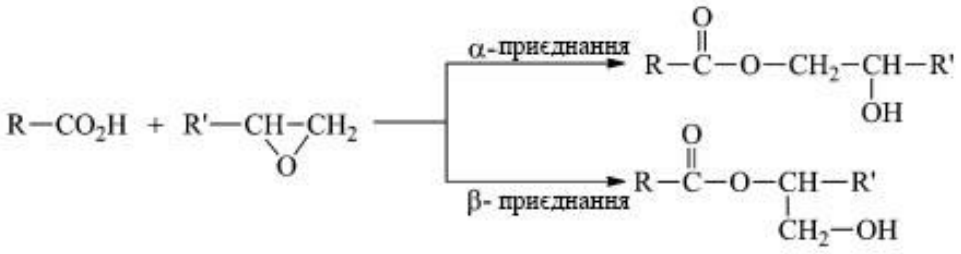


Рис. 1.7. Реакція між епоксидом і карбоксильними (гідроксильними) групами.

Реакція між епоксидом і аміном, представлена на рис. 1.8, досліджувалася авторами роботи [33] в діапазоні температур від 40 до 150°С. З одного боку дослідження були спрямовані на каталіз, з іншого боку – на селективність приєднання, оскільки крім α-приєднання до атому вуглецю метиленової групи також можливе β-приєднання до атому вуглецю СН-групи.

Рис. 1.8. Реакція між епоксидом і аміном.

Епоксиди є мультигідроксидними сполуками і можуть ввести точки розгалуження в основний ланцюг поліуретану з утворенням сітчастої зшитої структури [34, 35]. Для попереднього зшивання водної дисперсії поліуретану використовують гліцидилові естери, реакція яких заснована на взаємодії епоксидних груп з гідроксильними групами і вторинними аміногрупами (рис. 1.8).

У роботі в якості зшиваючих агентів обрані моно-, ди- і тригліцидилові естери:

– Лапроксид 301-Б – моногліцидиловий естер бутилцеллозольва (функціональність – 1, масова доля епоксидних груп – 16–20%, в’язкість при 25°С – 3–8 мПа·с);

– Лапроксид АФ – моногліцидиловий естер алкілфенолу (функціональність – 1, масова доля епоксидних груп – 11–14%, в’язкість при 25°С – 100–150 мПа·с);

– Лапроксид 702 – дигліцидиловий естер поліоксіпропіленгліколю (функціональність – 2, масова доля епоксидних груп – 7,5–10,5%, в’язкість при 25°С – 70–120 мПа·с);

– Лапроксид ТМП – тригліциділовий естер триметілолпропану (функціональність – 3, масова доля епоксидних груп – 27–31%, в’язкість при 25°С – 150–250 мПа·с);

– Лапроксид 603 – тригліцидиловий естер поліоксіпропілентриолу (функціональність – 3, масова доля епоксидних груп – 16,5–19,5%, в’язкість при 25°С – 80–150 мПа·с);

– Лапроксид 703 – тригліцидиловий естер поліоксіпропілентриолу (функціональність – 3, масова доля епоксидних груп – 13,5–16,5%, в’язкість при 25°С – 90–160 мПа·с).

Для порівняння ефективності зшиваючої дії даних препаратів використано модифікована диметилолдигідроксилетиленсечовина Appretta ECO та частково етерифікована меламінова смола Tubifix ML 55.

1.3. Дослідження властивостей плівок на основі акрилових сополімерів із застосуванням зшиваючих агентів. В даний час для створення полімерних покриттів широке застосування знаходять акрилові і сополімерні акрилові водні дисперсії [36–38]. Акрилові полімери представляють собою тверді, еластичні, безбарвні і прозорі продукти. Вони термопластичні і легко піддаються переробці різними технологічними способами. Стирол-акрилові дисперсії мають високу швидкість ствердіння та утворюють плівку, яка характеризується еластичністю, хорошою адгезією до різних матеріалів, водостійкістю, паропроникністю і малою токсичністю [39, 40]. Враховуючи вище викладене, дослідження, спрямовані на розробку нових опоряджувальних композицій на основі акрилових водних дисперсій є актуальними.

У якості об’єкту дослідження в роботі використано водні дисперсії акрилових сополімерів виробництва ТОВ «Полімер-Лак» (Україна) та CHT/Bezema (Чехія):

– Лакрітекс 309 – термозшиваючий співполімер бутилакрилату і стиролу (сухий залишок – 50%, pH = 4–7, розмір частинок ≈ 0,2 мкм, в'язкість при 25°С – 100–1000 мПа·с);

– Лакрітекс 430 – співполімер естеру акрилової кислоти і стиролу (сухий залишок – 50%, pH = 7,5–8,5, розмір частинок ≈ 0,1 мкм, в'язкість при 25°С – 5000–15000 мПа·с);

– Лакрітекс 640 – акриловий співполімер, модифікований додаванням промотору адгезії (сухий залишок – 55–57%, pH = 2–3, розмір частинок ≈ 0,2 мкм, в'язкість при 25°С – не менш ніж 5000 мПа·с);

– Tubifast – стирол-акриловий співполімер (сухий залишок – 50%, pH = 6–8, в'язкість при 20°С<500 мПа·с).

1.3.1. Аналіз структурних параметрів стирол-акрилових полімерних плівок. З метою визначення ефективності застосування обраних полімерних дисперсій для формування покриттів на текстильному матеріалі на першому етапі роботи було досліджено властивості індивідуальних полімерних плівок.

Важливим показником якості покриття є ступінь затвердіння полімерної плівки, оскільки він визначає комплекс фізико-механічних та захисних властивостей сформованого покриття. В даній роботі ступінь затвердіння полімеру був охарактеризований структурними параметрами просторової сітки.

Для розрахунку структурних параметрів сітки досліджуваних полімерів використовували золь-гель метод [41]. Визначення частки золь-гель фракції здійснювали шляхом послідовного екстрагування зразків ацетоном і бензолом. Далі в ході розрахунків визначали вміст золь-фракції (S), рівноважний ступінь набрякання (α), частку сухого полімеру в набряклому гелі ($V_г$), ступінь зшивання полімеру (j), частку активних ланцюгів (V_c) за формулами (1–5).

$$S = \frac{m_a - m_b}{m_a} \cdot 100; \qquad (1)$$

де m_a – маса зразка після екстрагування ацетоном, г;

m_b – маса зразка після екстрагування бензолом, г.

$$\alpha = \frac{m_н - m_a}{m_a}; \quad (2)$$

де m_a – маса зразка після екстрагування ацетоном, г;

$m_н$ – маса набряклого зразка після екстрагування бензолом, г.

$$V_r = \frac{1}{\alpha}; \quad (3)$$

де α – рівноважний ступінь набрякання.

$$j = \frac{1}{S + \sqrt{S}}; \quad (4)$$

де S – частка золь-фракції.

$$V_c = (1 - S)^2 \cdot (1 - 2 \cdot j \cdot S) \cdot (1 + j \cdot S); \quad (5)$$

де j – ступінь зшивання полімеру;

S – частка золь-фракції.

Розраховані показники характеристик просторової сітки досліджуваного стирол-акрилового сополімеру Tubifast представлені в табл. 1.2.

Таблиця 1.2

Характеристики просторової сітки стирол-акрилової плівки Tubifast

Вміст золь-фракції (S), %	Вміст гель-фракції, %	Ступінь набрякання (α)	Частка сухого полімеру в набряклому гелі ($V_г$)	Ступінь зшивання полімеру (j)	Частка активних ланцюгів (V_c)
3,45	96,55	18,302	0,055	4,540	0,740

При дії розчинника на полімерну плівку відбувається, головним чином, дифузія молекул розчинника, які мають малі розміри і високу рухливість, у високомолекулярну сполуку. Оскільки не всі молекули полімеру опиняються приєднаними до сітки, ця розчинна частина плівки (золь-фракція) у кількості 3,45% вимивається розчинником. Гель-фракція відповідає частині плівки, яка зв’язана у трьохвимірну полімерну сітку і становить 96,55%.

Розчинення полімерів з лінійними гнучкими молекулами супроводжується набряканням, яке не завжди закінчується розчиненням. В даному випадку (табл. 1.2) після досягнення

рівноважного ступеня набрякання (18,302) процес розчинення припиняється. Причиною цього є наявність поперечних хімічних зв'язків між молекулами полімеру, що виключає розділення макромолекул і їх перехід у розчин. Ступінь зшивання представляє собою число зшитих полімерних ланок, які припадають на одну молекулу і становить 4,540.

До активних ланцюгів відносять ланцюги, здатні нести навантаження при деформаціях. Фрагменти ланцюгів у вигляді вільних кінців і золь-фракція складають пасивну частину сітки. Досліджувана полімерна плівка характеризується високою часткою активних ланцюгів, що складає 0,740.

Аналіз отриманих результатів (табл. 1.2) показує, що плівка на основі досліджуваного стирол-акрилового сополімеру Tubifast має значний вміст нерозчинної фракції (96,55%), що обумовлено високим ступенем міжмолекулярного зшивання (4,540).

Аналіз ацетононерозчинної фракції плівок на основі стирол-акрилових полімерів Лакрітекс показав, що плівки Лакрітекс 309 і Лакрітекс 430 [42, 43] відрізняються високим ступенем міжмолекулярного зшивання, що приводить до утворення значної кількості ацетононерозчинної фракції – 68% і 97% відповідно. Зшиваючі агенти в композиції даних полімерів виконують дію пластифікаторів (розріджувачів), знижуючи ступінь поперечного зшивання полімеру. Слід зазначити, що індивідуальна плівка Лакрітекс 640 повністю розчинна в ацетоні, тому забезпечення якісних показників полімерного покриття вимагає застосування зшиваючих агентів [44]. Вплив різних типів зшиваючих агентів на стійкість даної полімерної плівки до дії органічного розчинника наведено на рис. 1.9.

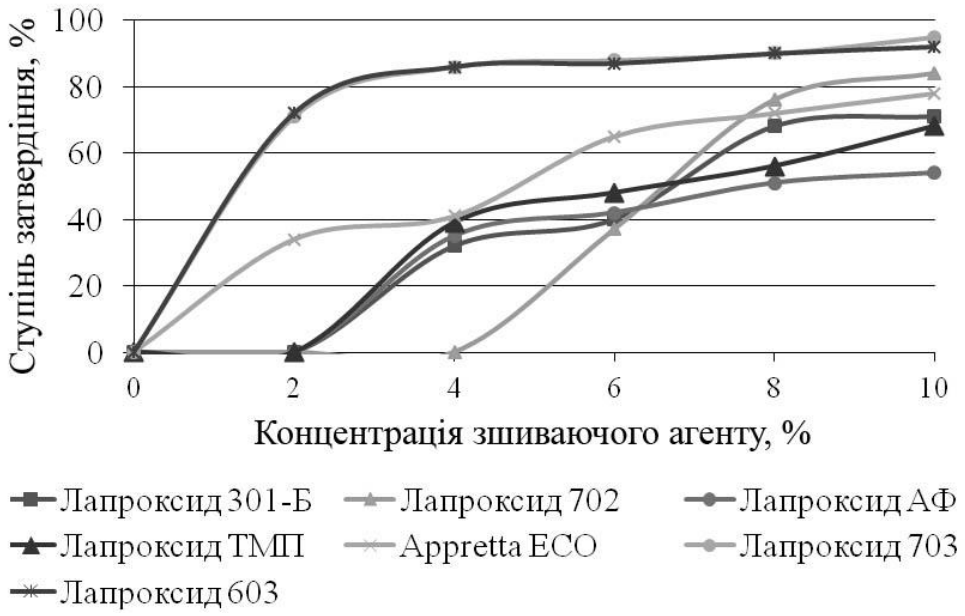


Рис. 1.9. Вплив зшиваючих агентів на ступінь затвердіння плівки Лакрітекс 640.

Дані розрахунку структурних параметрів сітки полімерів марки Лакрітекс індивідуально та зі зшиваючими агентами представлений у табл. 1.3.

З огляду на те, що індивідуальна плівка Лакрітекс 640 нестійка до дії розчинників, введення зшиваючих агентів підвищує ступінь структурування полімеру. Застосування в якості зшиваючого агенту 4% Лапроксиду 703 дозволяє досягти найбільш низького показника середньої молекулярної маси відрізка ланцюга [45], що становить 50 г/моль. При цьому в порівнянні при застосуванні 10% Лапроксиду 702 – 2403 г/моль, 10% Лапроксиду ТМП – 792 г/моль, Лапроксиду 603 – 437 г/моль, що значно позначається на підвищенні щільності поперечного зшивання композиту Лакрітекс 640 / Лапроксид 703 до 10×10^{-3} моль/см^3.

Таблиця 1.3

Вплив зшиваючих агентів на характеристики просторової сітки стирол-акрилових плівок Лакрітекс

Склад	Об'ємна частка полімеру, (V)	Константа Хагінса, (χ)	Середня молекулярна маса відрізка ланцюга, (Мс, г/моль)	Ступінь зшивання, (j, %)	Щільність полимеру, (ρ, г/см^3)	Щільність поперечного зшивання, (υ×10^{-3}, моль/см^3)
Лакрітекс 430	0,98	0,88	52	7,30	1,0325	9,6
Лакрітекс 309	0,88	0,83	67	34,48	1,0150	7,4
Лакрітекс 640/ Лапроксид 702	0,39	0,57	2403	4,43	1,0175	0,21
Лакрітекс 640/ Лапроксид ТМП	0,56	0,66	792	4,65		0,63
Лакрітекс 640/ Лапроксид 703	0,91	0,84	50	7,90		10,0
Лакрітекс 640/ Лапроксид 603	0,67	0,72	437	4,80		1,14

1.3.2. Дослідження структурних та конформаційних змін зшитих стирол-акрилових полімерних систем. Для кількісного аналізу двох- або багатокомпонентних систем використовують метод ІЧ-спектроскопії, оскільки певні піки або смуги поглинання характерні для конкретного компоненту. Тому на наступному етапі роботи вплив зшиваючих агентів на структурні та конформаційні зміни полімерних систем досліджено шляхом аналізу відповідних ІЧ-спектрів, отриманих на спектрофотометрі з Фур'є-перетворюванням Tensor-37 (Bruker, США).

На рис. 1.10 наведено ІЧ-спектри зразків стирол-акрилового полімеру Tubifast (крива 2) та полістиролетилакрилату (крива 1) для порівняння хімічної структури.

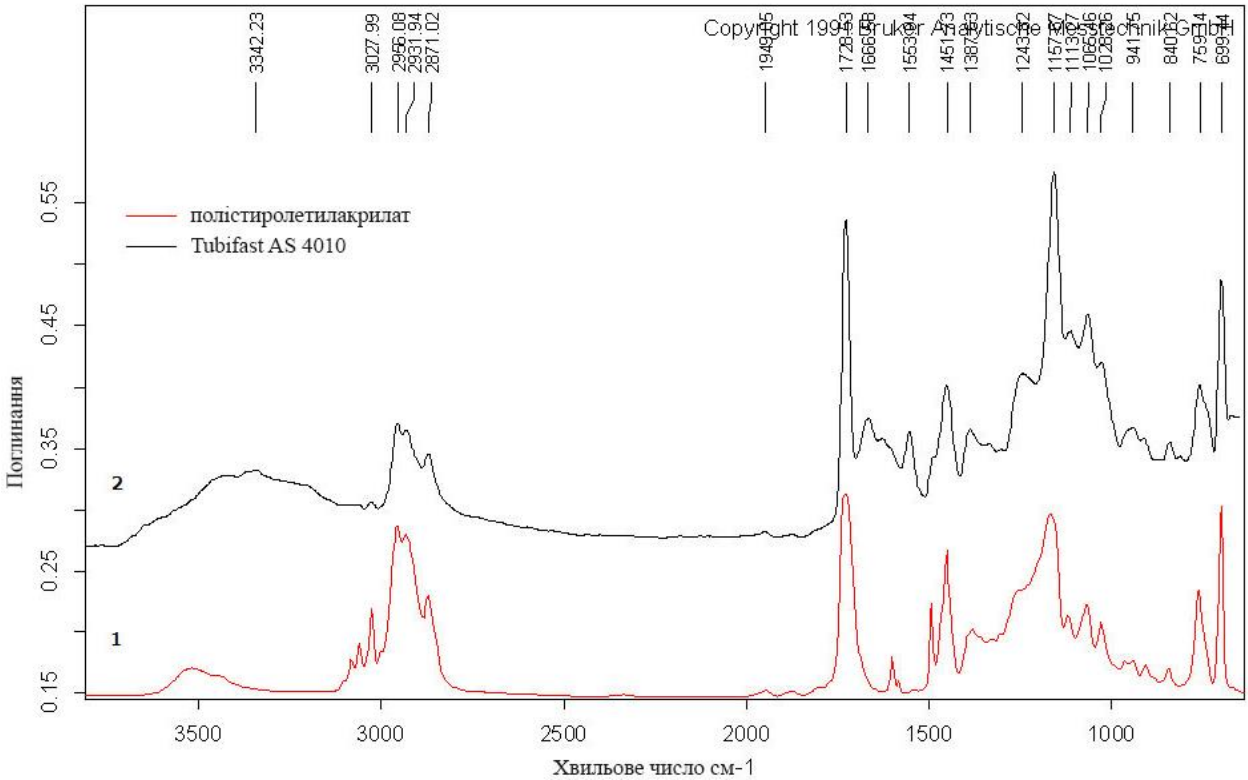


Рис. 1.10. ІЧ-спектри плівок із Tubifast та полістиролетилакрилату.

На ІЧ-спектрі чистого полістиролетилакрилату (крива 1, рис. 1.10) присутні стирольні смуги валентних коливань =CH з максимумами 3084, 3061, 3028 см$^{-1}$, смуги C_6H_6 1602, 1584 см$^{-1}$, площинні коливання C_6H_6 763, 700 см$^{-1}$, смуги етилакрилату складноефірної групи C=O з максимумами 1732 см$^{-1}$, =C–O 1257 см$^{-1}$, C–O–C 1171 см$^{-1}$, –OH з максимумом 1070 см$^{-1}$.

На спектрі Tubifast (крива 2 на рис. 1.10) присутня нова смуга валентних коливань 1558 см$^{-1}$, яка відповідає групі –NH, що можна пояснити наявністю активних груп, здатних до утворення зшитої структури, у полімері. Крім того, змінилась інтенсивність профілю смуг деформаційних коливань –CH 2956, 2926 см$^{-1}$, також спостерігається нова смуга деформаційних коливань –CH з максимумом 914 см$^{-1}$ і зменшення набору трьох смуг в інтервалі від 1700 до 1560 см$^{-1}$ з максимумами 1662, 1628, 1602 см$^{-1}$.

ІЧ-спектри зразків індивідуальних стирол-акрилових полімерів Лакрітекс 390, Лакрітекс 430, Лакрітекс 640, а також композиції Лакрітекс 640 з Лапроксидом 703 представлені на рис. 1.11–1.13.

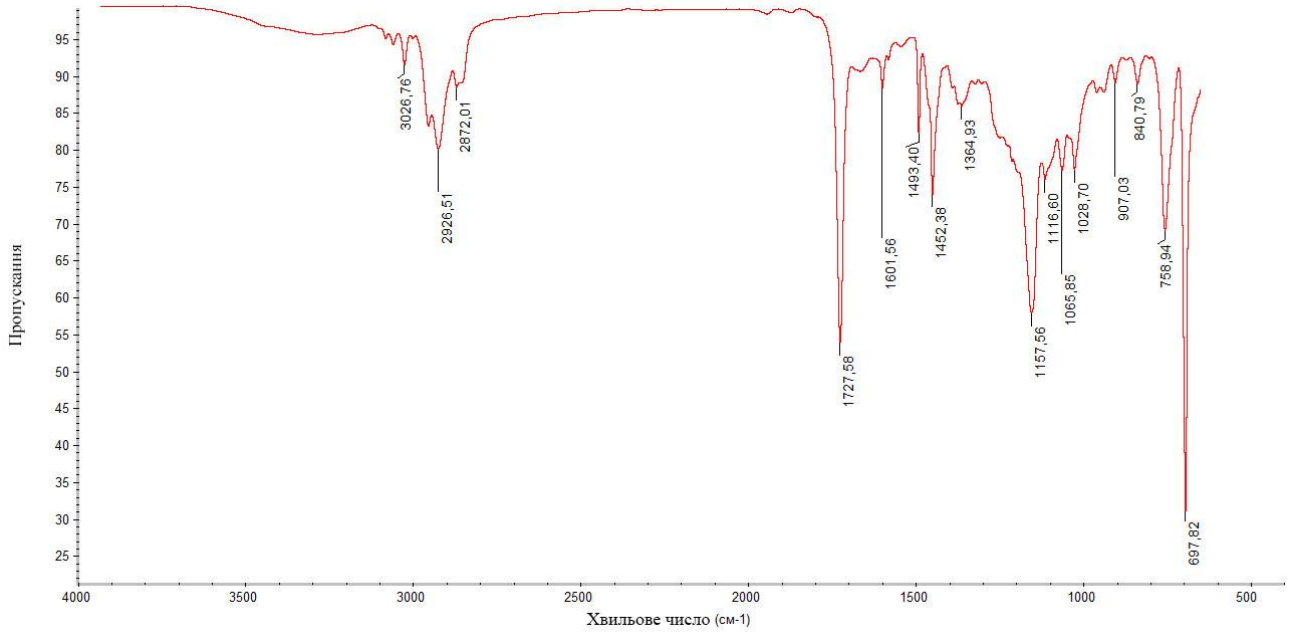


Рис. 1.11. ІЧ-спектр плівки із стирол-акрилового полімеру Лакритекс 390.

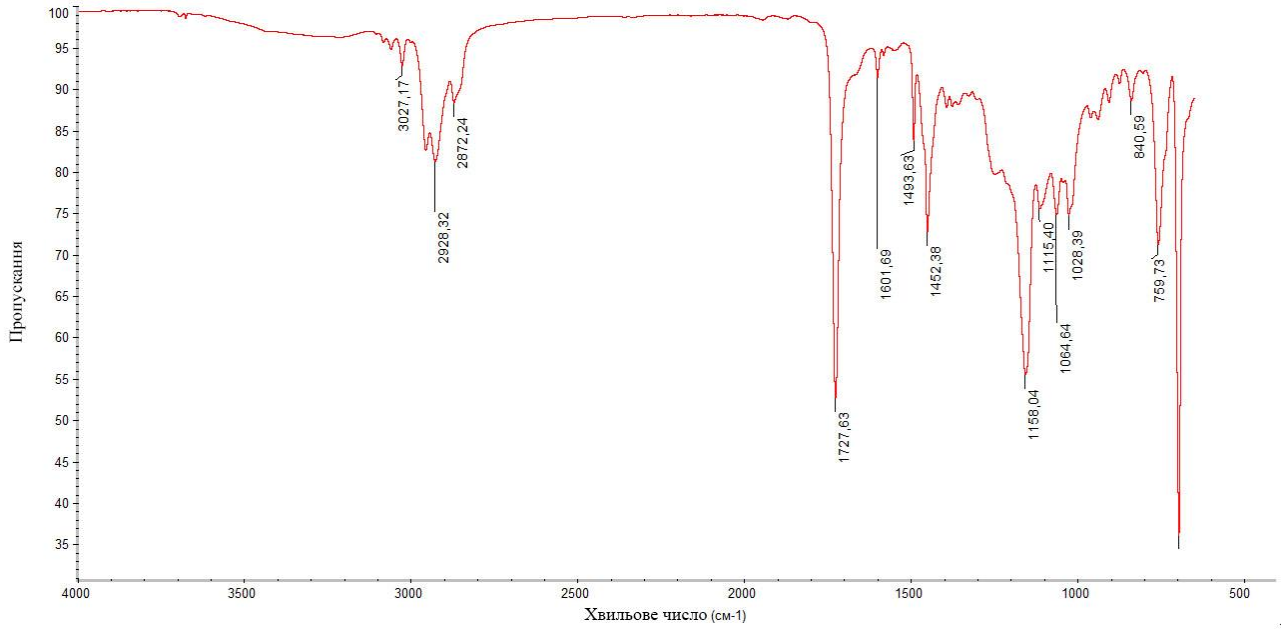


Рис. 1.12. ІЧ-спектр плівки із стирол-акрилового полімеру Лакрітекс 430.

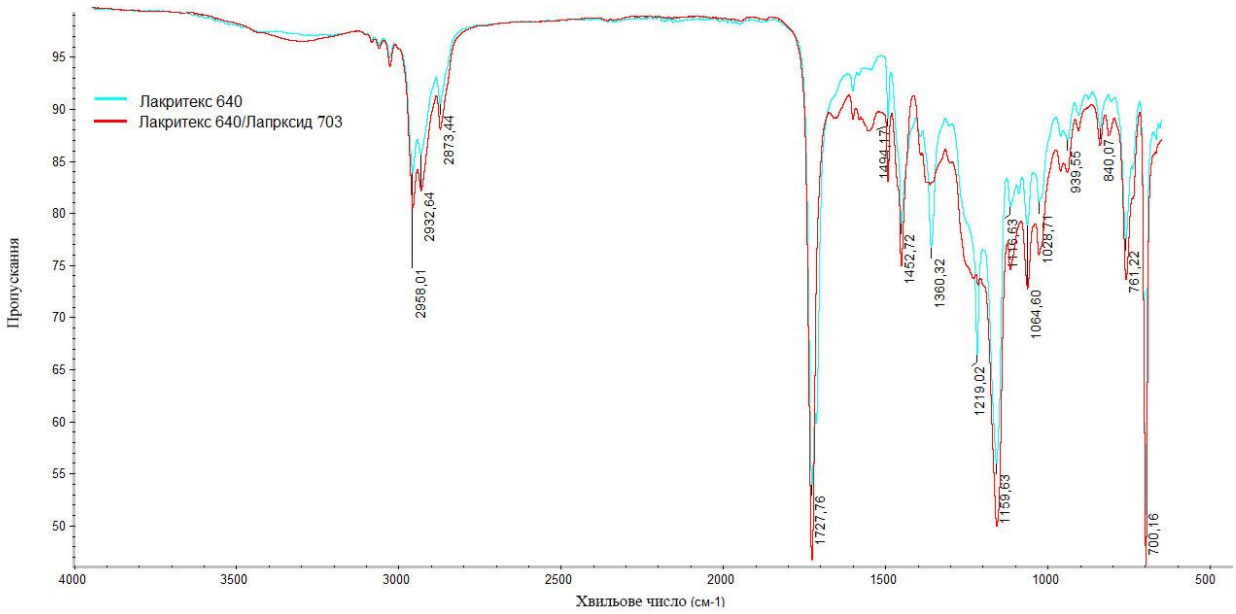


Рис. 1.13. ІЧ-спектр плівки із стирол-акрилового полімеру Лакритекс 640 і композиції Лакритекс 640 з Лапроксидом 703.

ІЧ-спектри досліджуваних стирол-акрилових полімерів Лакрітекс показали наступні характеристики, представлені в табл. 1.4.

Таблиця 1.4

Спектральні характеристики стирол-акрилових плівок Лакрітекс

Хвильове число, $см^{-1}$			Спектральні характеристики
Лакрітекс 430	Лакрітекс 309	Лакрітекс 640	
1	*2*	*3*	*4*
2956 2928 2872	2955 2926 2872	2958 2932 2873	Валентні симетричні та асиметричні коливання зв'язків $–CH_2$ і$–CH_3$
– 1727	– 1727	1715 1727	Валентні симетричні та асиметричні коливання зв'язку –C=O
1452 1394	1452 1364	1452 1360	Валентні коливання $C–CH_3$
– 1158	– 1157	1219 1159	Валентні симетричні та асиметричні коливання зв'язку C–O–H

Продовження табл. 1.4

1	*2*	*3*	*4*
759	758	761	Валентне коливання групи СН в зв'язку CH_2
698	697	700	Поперечне коливання фенільного кільця

Результатом асиметричних і симетричних валентних коливань зв'язку С=О в карбоксильній групі є характерні смуги поглинання, що присутні при 1727 $см^{-1}$, і відповідають мономірним ланкам акрилату [45]. Незв'язана карбоксильна група для Лакрітекс 640 проявляється при 1715 $см^{-1}$ [46].

Валентні коливання С–О–Н груп спостерігаються близько 1158 $см^{-1}$ для всіх стирол-акрилових полімерів Лакрітекс і 1219 $см^{-1}$ для Лакрітекс 640. Симетричні і асиметричні коливання $C–CH_3$ були помічені при 1452 и 1360 $см^{-1}$ у той час, як позаплощинний пік С–Н спостерігався при 758 $см^{-1}$. Широкі піки поглинання при 2955, 2923 і 2853 $см^{-1}$ обумовлені аліфатичними ділянками (С–Н), такими як $–CH_2$ и $–CH_3$ [47, 48]. Піки середнього поглинання при 698, 697 і 700 $см^{-1}$ пов'язані з позаплощинними поперечними коливаннями фенольного кільця.

Зміна в формі смуг валентних коливань вказує на структурні і конформаційні зміни, що відбуваються завдяки введенню зшиваючого агенту марки Лапроксид 703 в матрицю стирол-акрилового полімеру Лакрітекс 640. Відсутність характерних інтенсивних піків для Лакрітекс 640 при 1219 $см^{-1}$ (С–О–Н) і 1360 $см^{-1}$ ($C–CH_3$), а також зрушення коливання карбоксильної групи =С=О з 1715 до 1727 $см^{-1}$ свідчить про формування зшивок між гідроксильними і карбоксильними групами стирол-акрилового полімеру і епоксидними групами зшиваючого агенту [49].

Таким чином, введення зшиваючих агентів в стирол-акриловий полімер Лакрітекс 640 характеризується відсутністю інтенсивних піків при 1219 $см^{-1}$ (групи С–О–Н) і 1360 $см^{-1}$ (групи $C–CH_3$), що підтверджує формуванні зшивок в макромолекулі полімеру за

механізмом, представленому на рис. 1.7. Зрушення в значенні піків карбоксильної групи C=O для плівок на основі стирол-акрилової дисперсії Лакрітекс 640 підтверджує формування водневих зв'язків [49] з епоксидними групами зшиваючого агенту, що сприяє підвищенню ступеня зшивання полімеру.

1.3.3. Визначення гідролітичної стабільності стирол-акрилових полімерних плівок. Тривалий термін ефективної експлуатації виробу є найважливішим завданням при модифікації полімеру. Під дією сонячного світла, високої температури, води, кисню повітря в полімерних виробах швидко починають відбуватися процеси розкладання і накопичуються продукти деструкції. Одним з найбільш поширених видів хімічної деструкції полімерів для текстильної продукції є гідроліз, що позначається на показнику стійкості опорядження до мокрих обробок. Схильність до гідролізу визначається природою функціональних груп і зв'язків, що входять до складу полімеру. При гідролізі бічних функціональних груп змінюється хімічний склад полімеру; при гідролізі зв'язків, що входять до складу основного молекулярного ланцюга, знижується молекулярна маса полімеру.

Процес взаємодії полімерів з низькомолекулярними рідинами, що не супроводжується розчиненням, спостерігається при невисокій термодинамічній спорідненості полімеру і розчинника [50], а також характерний для полімерів, макромолекули яких з'єднані міцними поперечними зв'язками в просторову сітку. Рідкі поперечні зв'язки між макромолекулами на першій стадії набрякання полімеру не заважають дифузії в нього молекул розчинника, які, проникаючи в простір між полімерними ланцюгами, розсовують їх гнучкі ділянки. Тому перший період набухання відбувається з максимальною швидкістю. Однак сольватація розчинника ланками макромолекул, розташованими між вузлами сітки, знижує їх рухливість, призводить до збільшення відстаней між ними, до розтягування і розпрямлення макромолекул, зменшення ентропії системи, появи сильної механічної напруги і розриву деяких перенапружених ділянок; швидкість набухання при цьому зменшується. Якщо ж короткі

поперечні містки в макромолекулах розташовуються близько один до одного (густі жорсткі сітки), то такий полімер набухає.

На наступному етапі роботи було досліджено стійкість полімерних плівок до гідролітичної деструкції. Зразки полімерних плівок обробляли у воді при різній температурі протягом 1 год. та у мильно-содовому розчині протягом 30 хв. [51]. Гідролітичну деструкцію полімерних плівок оцінювали за різницею мас зразків до та після обробки.

Результати визначення гідролітичної стабільності індивідуальної плівки на основі стирол-акрилового сополімеру Tubifast представлені у табл. 1.5.

Таблиця 1.5

Гідролітична стабільність стирол-акрилової плівки Tubifast

Розчин	Температура, °С	Стійкість, %
Вода	40	96,63
	60	90
	95	97,18
Мильно-содовий	60	88,36

Результати експерименту (табл. 1.5) показують, що індивідуальна плівка досліджуваного стирол-акрилового сополімеру Tubifast має високу стійкість до дії води та недостатню стійкість до дії мильно-содового розчину. Зниження стійкості до гідролізу обумовлено наявністю гідрофільних груп в молекулярному ланцюзі полімеру, що є характерною особливістю полімерних плівок, утворених з водних дисперсій. В зв’язку з цим для забезпечення високих експлуатаційних властивостей необхідне введення функціональних груп для утворення додаткових зшивок. Це відбувається шляхом введення в полімерну композицію зшиваючих агентів, які реагують з реакційно здатними групами полімерної частинки під час формування плівки [42, 43].

В якості зшиваючого агенту використовували частково етерифіковану меламінову смолу Tubifix ML 55. Результати впливу концентрації даного зшиваючого агенту на стійкість полімерних плівок до мокрих обробок представлені на рис. 1.4.

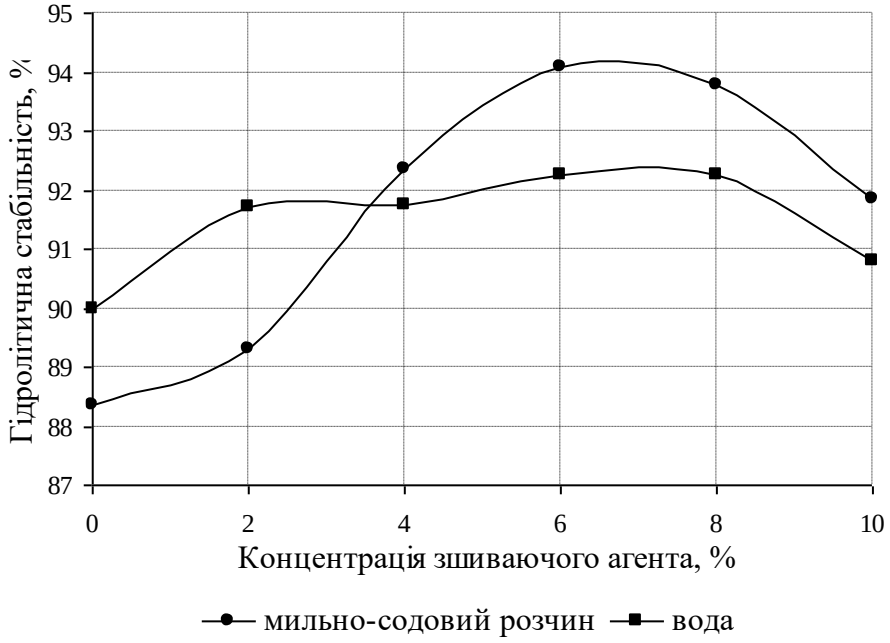


Рис. 1.14. Вплив зшиваючого агенту на гідролітичну стабільність стирол-акрилової полімерної плівки Tubifast.

Аналіз отриманих результатів (рис. 1.14) показує, що додаткове введення в полімерну композицію на основі досліджуваного стирол-акрилового сополімеру Tubifast обраного зшиваючого агенту в кількості 6% від маси композиції дозволяє підвищити гідролітичну стабільність плівки при 60°С з 90% до 92,27%, а також підвищити стійкість до мильно-содової обробки з 88,36% до 94,07%. При перевищенні вказаної концентрації зшиваючого агента його дія призводить до утворення коротких полімерних ланцюгів з високим ступенем зшивання, що погіршує стабільність полімерної плівки Tubifast.

Стійкість індивідуальних стирол-акрилових плівок Лакрітекс і полімерних композицій на їх основі зі зшиваючими агентами до водних обробок при різних температурах представлено на рис. 1.15.

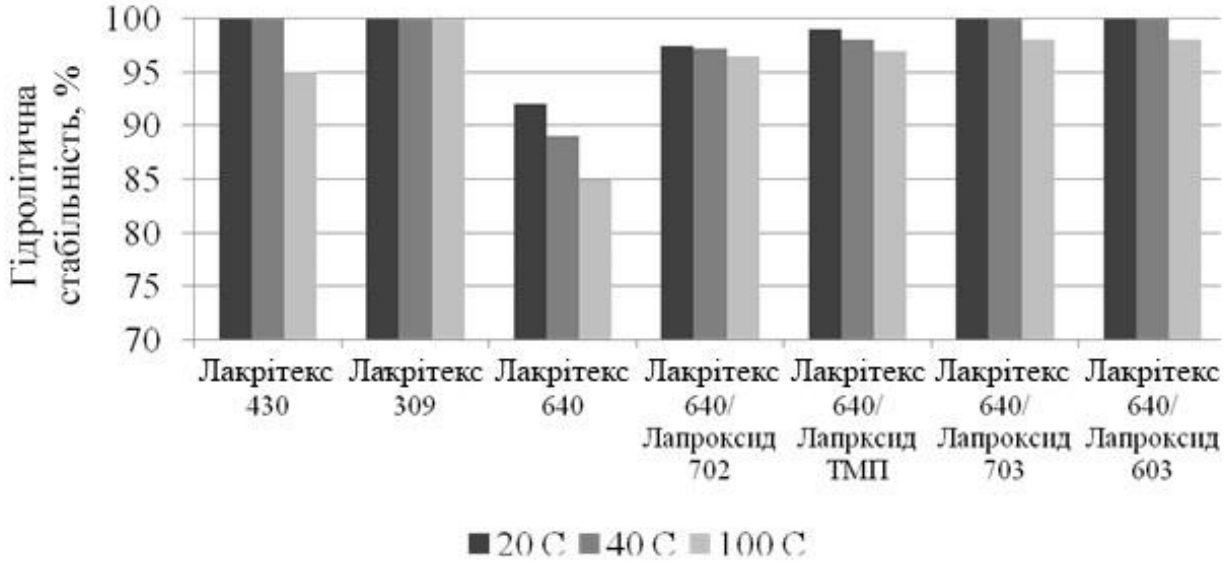


Рис. 1.15. Гідролітична стабільність стирол-акрилових плівок.

Згідно з даними, що характеризують процес розчинення полімерних плівок (рис. 1.15), отримано, що практично всі зразки в різній мірі піддаються гідролітичній деструкції.

Плівки Лакрітекс 309 при всіх досліджуваних температурах гідролізу зберігають 100% стійкість. Зниження маси зразка Лакрітекс 430 під час гідролітичної деструкції при 100ºС відбувається на 5%, причому при 20ºС і 40ºС плівки залишаються стабільними.

Дослідження гідролітичної стабільності плівок Лакрітекс 640 показало зниження маси зразка на 8–15% в залежності від температури процесу гідролітичної деструкції [52]. Однак введення Лапроксидів марок 603 і 703 призводить до повної стійкості композиційних плівок при 20ºС і 40°С, а при 100°С маса зразка знижується на 2%.

Результати дослідження стійкості стирол-акрилових плівок Лакритекс до дії мильно-содового розчину протягом 1 год. при температурі 40°С представлено на рис. 1.16.

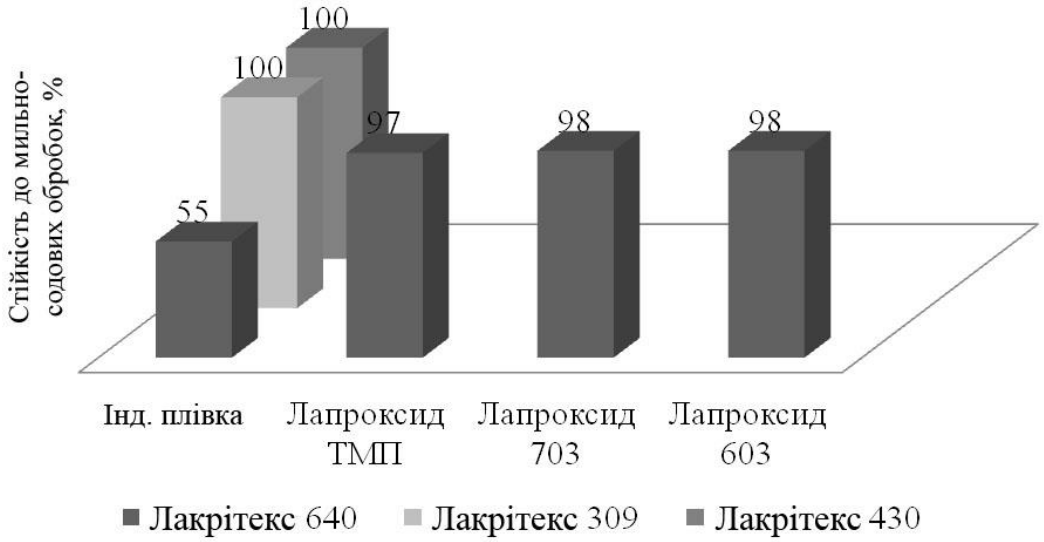


Рис. 1.16. Стійкість стирол-акрилових плівок Лакрітекс до дії мильно-содового розчину.

Згідно з отриманими результатами (рис. 1.16), індивідуальні плівки Лакрітекс 430 і 309 не схильні до деструкції під дією мильно-содової обробки, тоді як ступінь деструкції плівки Лакрітекс 640 склав 45%. Використання зшиваючих агентів Лапроксид ТМП, 603 і 703 підвищує стабільність композиційних плівок на основі Лакрітекс 640, при цьому втрата маси в ході прання становить 2–3%.

1.3.4. Вивчення фізико-механічних властивостей стирол-акрилових полімерних плівок. При експлуатації текстильні матеріали піддаються механічним і атмосферним впливам, що зумовлює необхідність нанесення на тканину різних високомолекулярних сполук, що утворюють на поверхні волокна захисну плівку. До полімерних захисних плівок ставляться такі вимоги: нетоксичність, еластичність, механічна міцність, прозорість, висока адгезія до волокна, знижена липкість і, отже, низьке брудоутримання.

Визначення розривного навантаження плівок при розтягуванні і відносного подовження при розриві проводили на машині РТ-250М при швидкості 150 мм/хв. Твердість поверхні полімерної плівки вимірювали методом визначення часу зменшення амплітуди коливань маятнику по Кьонінгу. Визначення липкості полімерних плівок здійснено за методикою FINAT (Test Method Number 9), яка полягає в

опусканні петлі з полімеру на жорстку пластину відомої площі та вимірюванні зусилля, необхідного для відриву петлі від підложки на приладі LT-1000 Loop Tack Tester (“ChemInstruments”, США).

Результати визначення фізико-механічних властивостей досліджуваних стирол-акрилових плівок наведені в табл. 1.6.

Таблиця 1.6

Фізико-механічні властивості стирол-акрилових полімерних плівок

Склад	Умовна міцність при розтягненні, $б_р$, МПа	Відносне подовження при розриві, $\varepsilon_р$, %	Твердість за Кьонінгом, Кö, с	Липкість, кПа
Tubifast	7	>1000	–	20
Лакрітекс 430	8	470	9	–
Лакрітекс 309	14	120	32	–
Лакрітекс 640	6	800	–	20
Лакрітекс 640/ Лапроксид 702	3–5	>1000	–	22
Лакрітекс 640/ Лапроксид ТМП	6	670	–	20
Лакрітекс 640/ Лапроксид 703	6	640	5	–
Лакрітекс 640/ Лапроксид 603	3–5	>1000	–	24

Індивідуальні стирол-акрилові плівки Tubifast, Лакрітекс 430 і Лакрітекс 309, як показано в табл. 1.6, мають високу міцність на розрив – 7, 8 і 14 МПа відповідно. Плівка Tubifast відрізняється дуже високою еластичністю >1000. Липкість полімерних плівок Лакрітекс 430 і Лакрітекс 309 відсутня, проте показник твердості і подовження на розрив істотно відрізняється. Для плівки Лакрітекс 430 твердість за Кьонінгом має значення 9 с при $\varepsilon_р$=470%, а для Лакрітекс 309 подовження на розрив становить 120% при твердості в 32 с.

Отримані результати свідчать про різний вплив зшиваючих агентів на зміну властивостей плівки Лакрітекс 640. Індивідуальний стирол-акриловий полімер має липкість в 20 кПа, міцність і

подовження при розриві якого відповідає 6 МПа і 800% відповідно. Введення Лапроксиду марки ТМП знижує подовження на розрив до 670%, не впливаючи при цьому на інші фізико-механічні показники вихідного полімеру. Використання зшиваючих агентів Лапроксид 702 і Лапроксид 603 призводить до незначного підвищення липкості композитів, збільшення розтягування при розриві, значення якого більше 1000%, і зниження міцності до 3–5 МПа. Застосування Лапроксиду 703 виключає липкість отриманого композиту на основі Лакрітекс 640, а твердість зразка дорівнює 5 с. Спостерігається зниження подовження при розриві до 640%, при цьому міцність при розриві залишається незмінною.

1.4. Дослідження властивостей плівок на основі поліуретанів із застосуванням зшиваючих агентів. У якості зв'язуючих речовин для опорядження текстильних матеріалів широке застосування знаходять синтетичні поліуретани. Цей клас полімерів утворює плівку, яка характеризується хорошою адгезією та підвищеною стійкістю до фізико-механічних і хімічних впливів [10, 22, 53].

В роботі об'єктом дослідження обрано водні дисперсії поліуретанів на основі аліфатичного ізоціанату, які характеризуються утворенням прозорої і стійкої до УФ-випромінювання плівки:

– Аквапол 12 – аліфатичний поліуретан (сухий залишок 30,3%, pH = 7,81, розмір частинок < 0,1 мкм, в'язкість при 25°С = 17,4 мПа·с);

Аквапол 14 – аліфатичний поліуретан (сухий залишок 35%, pH = 7,36, розмір частинок ≈ 0,1 мкм, в'язкість при 25°С = 20,1 мПа·с);

– Аквапол 21 – аліфатичний поліуретан (сухий залишок 28–32%, pH = 6,5–8,5, розмір частинок ≈ 0,1 мкм, в'язкість при 25°С = 100 мПа·с).

1.4.1. Аналіз структурних параметрів поліуретанових плівок. Для розрахунку структурних параметрів сітки обраних поліуретанів використовували золь-гель метод [41]. Аналіз ацетононерозчинної фракції полімерів показує, що індивідуальні полімерні плівки, сформовані з Аквапол 12 і Аквапол

21, розчинні в ацетоні і не здатні забезпечити якісні показники полімерного покриття [54]. На рис. 1.17–1.19 представлені графіки, що характеризують вплив різних типів зшиваючих агентів на стійкість поліуретанових плівок до дії органічного розчинника.

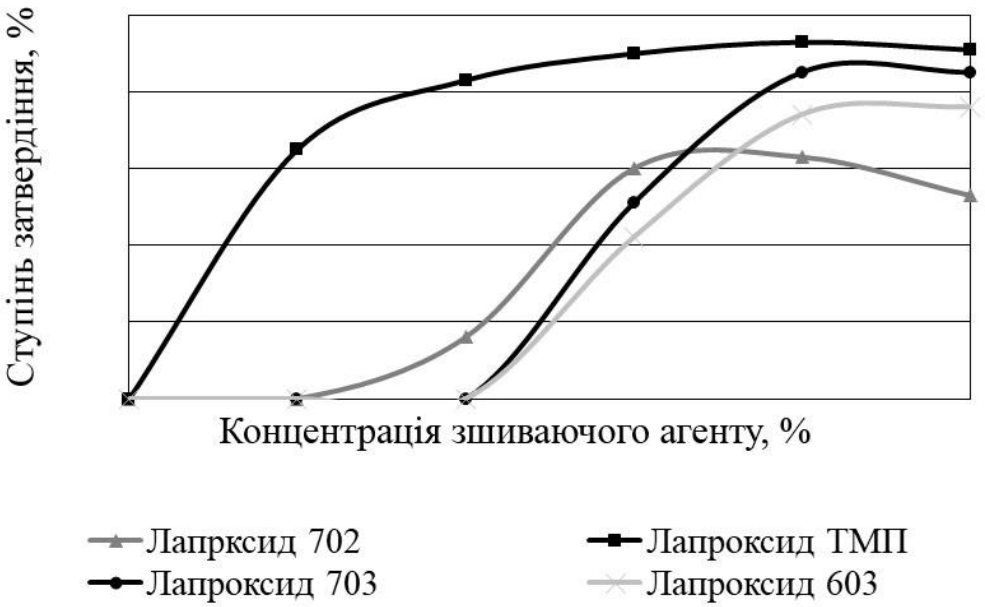


Рис. 1.17. Вплив зшиваючих агентів на ступінь затвердіння плівки Аквапол 12.

Проведені дослідження показали [43], що неефективними зшиваючими агентами для формування трьохвимірної просторової сітки плівок Аквапол 12 є Лапроксиди марок АФ і 310-Б, а також а також Appretta ECO, тому ці дані не представлені на рис. 1.17. Введення Лапроксида марки 702 (6%) підвищує кількість ацетононерозчинної фракції до 63%. Використання Лапроксида ТМП при концентрації в межах 6–10% забезпечує отримання 90% ацетононерозчинної фракції, а додавання Лапроксидів марок 703 і 603 – 85 і 74%, що підтверджує структурування полімерної системи на основі Аквапoлу 12.

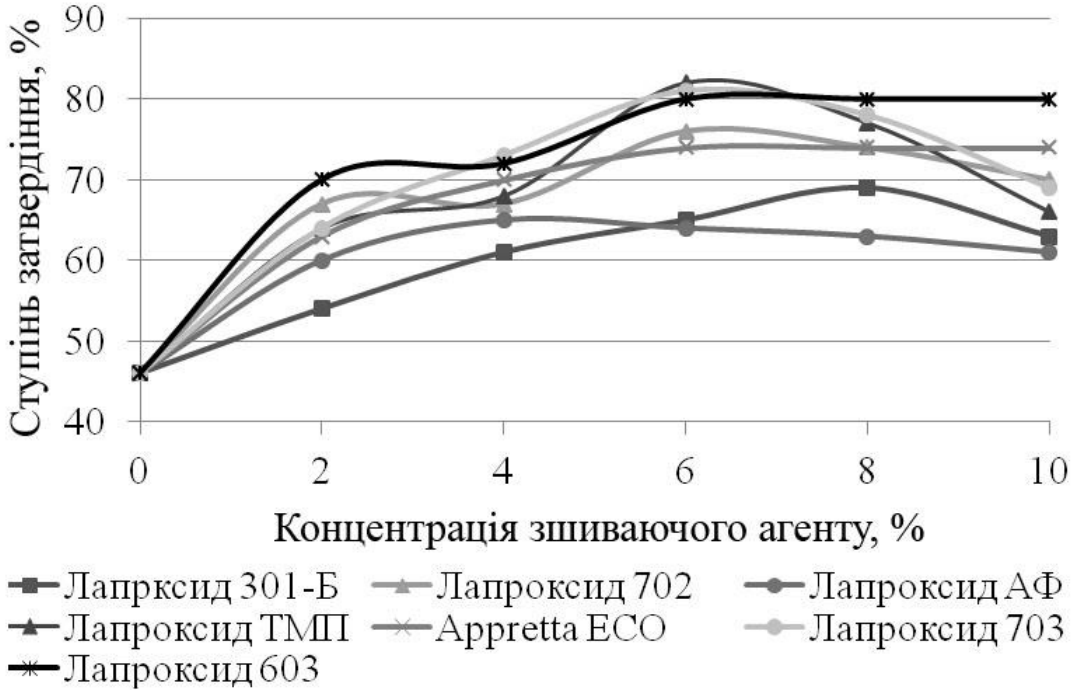


Рис. 1.18. Вплив зшиваючих агентів на ступінь затвердіння плівки Аквапол 14.

Слід зазначити, що кількість ацетононерозчинної фракції індивідуальної плівки Аквапол 14 досить висока і становить 46% [54]. Використання всіх досліджуваних зшиваючих агентів сприяє підвищенню вмісту полімерної фракції після екстрагування (рис. 1.18). Кількість ацетононерозчинної фракції для композицій на основі Аквапол 14, що містять Лапроксиди марок 301-Б та АФ, досягає 60–65%, Лапроксид 702 і Appretta ECO – 70–75%, а для композицій з Лапроксидами марок ТМП, 703 і 603 полімерний залишок становить 75–80%.

В результаті проведених досліджень встановлено, що оптимальна концентрація зшиваючих агентів для модифікації поліуретанової дисперсії Аквапол 14 становить 4–6%.

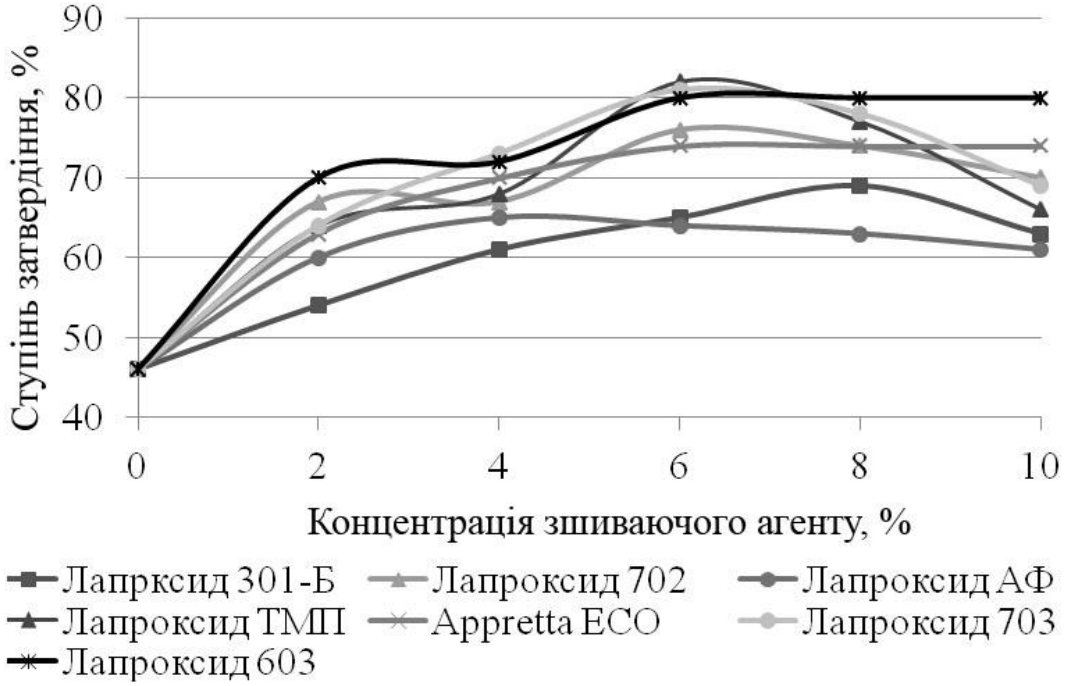


Рис. 1.19. Вплив зшиваючих агентів на ступінь затвердіння плівки Аквапол 21.

Дослідження поліуретанової дисперсії Аквапол 21 (рис. 1.19) показало низький ступінь міжмолекулярної зшивання, що призводить до повного розчинення індивідуальної плівки в органічному розчиннику. Введення в якості зшиваючого агенту Лапроксидів марок 702, АФ і Appretta ECO також не забезпечує необхідну кількість поперечних зв’язків і не підвищує їх стійкість.

Згідно з отриманими даними, продемонстрованим на рис. 1.19, найбільш ефективними зшиваючими агентами, які структурують плівки, сформовані з Аквапол 21, є Лапроксиди марок 301-Б, ТМП, 703 і 603. Кількість ацетононерозчинної фракції при використанні зшиваючих агентів Лапроксид 301-Б та Лапроксид 603 в кількості від 2% становить 30–35%, а введення 2% Лапроксиду ТМП або 6% Лапроксиду 703 призводить до підвищення досліджуваного показника до 64%.

Дані розрахунку структурних параметрів сітки поліуретанів зі зшиваючими агентами представлений у табл. 1.7.

Таблиця 1.7

Характеристики просторової сітки зшитих поліуретанів

Склад	Об'ємна частка полімеру, (V)	Константа Хагінса, (χ)	Середня молекулярна маса відрізка ланцюга, (Мс, г/моль)	Ступінь зшивання, (і, %)	Щільність полимеру, (ρ, г/см^3)	Щільність поперечного зшивання, (υ×10^{-3}, моль/см^3)
Аквапол 12/ Лапроксид 702	0,34	0,54	3858	25,97	1,15	0,13
Аквапол 12/ Лапроксид	0,33	0,54	4564	21,48	1,15	0,11
Аквапол 12/ Лапроксид 703	0,63	0,89	1405	34,45	1,15	0,36
Аквапол 12/ Лапроксид 603	0,38	0,57	2983	33,65	1,15	0,17
Аквапол 14	0,14	0,44	21997	7,15	1,24	0,02
Аквапол 14/ Лапроксид 301	0,17	0,46	16455	8,65	1,24	0,03
Аквапол 14/ Лапроксид 702	0,25	0,50	7248	22,19	1,24	0,07
Аквапол 14/ Лапроксид АФ	0,25	0,50	7815	9,55	1,24	0,06
Аквапол 14/ Лапроксид ТМП	0,53	0,65	1240	62,78	1,24	0,40
Аквапол 14/ Appretta ECO	0,29	0,52	5592	6,67	1,24	0,09
Аквапол 14/ Лапроксид 703	0,33	0,54	4270	9,10	1,24	0,12
Аквапол 14/ Лапроксид 603	0,42	0,59	2472	31,13	1,24	0,20
Аквапол 21/ Лапроксид ТМП	0,83	0,80	125	7,60	1,21	4,0
Аквапол 21/ Лапроксид 703	0,93	0,85	48	3,73	1,21	10,4
Аквапол 21/ Лапроксид 603	0,63	0,69	530	1,42	1,21	0,9

Необхідно відзначити, що в ході визначення структурних характеристик полімерних сіток індивідуальні плівки Аквапол 12 і Аквапол 21 розчинилися.

Таким чином, аналіз результатів, представлених в табл. 1.7, підтверджує, що введення в якості зшиваючого агенту 8% Лапроксиду марки 703 призводить до значного підвищення показника щільності поперечних зв'язків поліуретанової плівки Аквапол 12 і становить $0{,}36\times10^{-3}$ моль/см^3. Даний показник в 3 рази вище, ніж у композицій з 6% Лапроксиду 702 і 6% Лапроксиду ТМП, і в 2 рази вище, ніж у композиції з 8% Лапроксиду 603.

Поліуретанова плівка Аквапол 14 має ступінь зшивання 7,15%, при якому середня молекулярна маса відрізка ланцюга відповідає 21997 г/моль, що свідчить про недостатню щільність поперечного зшивання, яка дорівнює $0{,}02\times10^{-3}$ моль/см^3. Застосування всіх досліджуваних зшиваючих агентів сприяє формуванню більш щільної тривимірної просторової структури поліуретану. Введення 6% Лапроксиду ТМП дозволяє знизити середню молекулярну масу відрізка ланцюга в порівнянні з вихідною плівкою Аквапол 14 практично в 18 разів до 1240 г/моль. Отже, ступінь зшивання і щільність поперечного зшивання композиту Аквапол 14 / Лапроксид ТМП також підвищуються і дорівнюють 62,78% і $0{,}4 \times 10^{-3}$ моль/см^3, відповідно.

Ефективними зшиваючими агентами для поліуретанової плівки Аквапол 21 є Лапроксиди марок ТМП, 703 і 603, ступінь зшивання композитів на їх основі дорівнює 7,6%, 3,73% і 1,42%, відповідно. Найбільш низький показник середньої молекулярної маси відрізка ланцюга (48 г/моль) має плівка, яка містить в якості зшиваючого агенту 6% Лапроксиду 703, при цьому щільність поперечного зшивання досягає $10{,}4\times10^{-3}$ моль/см^3.

Аналіз структурних характеристик стирол-акрилових і поліуретанових полімерів показує, що індивідуальні полімерні плівки Аквапол 12 і Аквапол 21 нестійкі до дії органічних розчинників і не здатні забезпечити якісні показники полімерному покриттю. Введення зшиваючих агентів марок Лапроксид ТМП, 603 і 703

забезпечує підвищення ацетононерозчинної фракції досліджуваних плівок за рахунок формування тривимірної просторової сітки.

Індивідуальна плівка Аквапол 14 має обмежену стійкість до дії розчинників. Використання всіх зшиваючих агентів, що застосовуються в даному дослідженні, сприяє підвищенню вмісту поперечних зшивок. Найбільш ефективними є Лапроксиди марок ТМП, 603 і 703.

1.4.2. Дослідження структурних та конформаційних змін зшитих поліуретанових систем. На наступному етапі роботи вплив зшиваючих агентів на структурні та конформаційні зміни поліуретанів досліджено шляхом аналізу відповідних ІЧ-спектрів, які наведено на рис. 1.20–1.22.

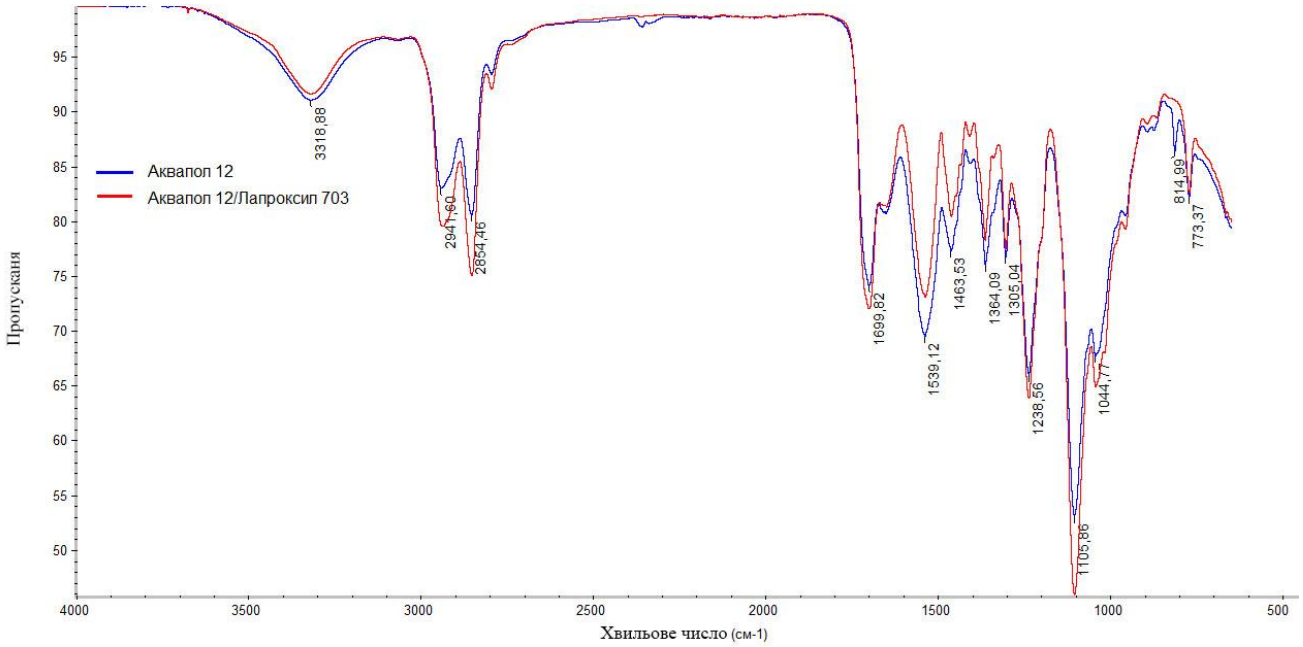


Рис. 1.20. ІЧ-спектри поліуретанових плівок Аквапол 12 і композиції з Лапроксидом 703.

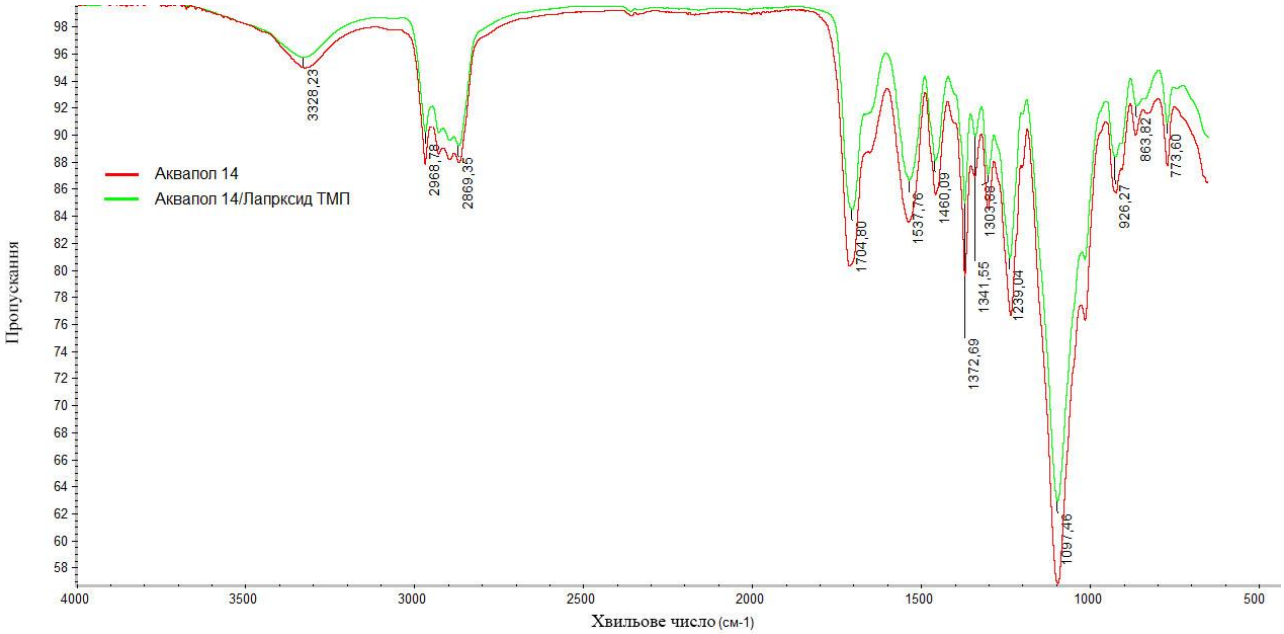


Рис. 1.21. ІЧ-спектри поліуретанових плівок Аквапол 14 і композиції з Лапроксидом ТМП.

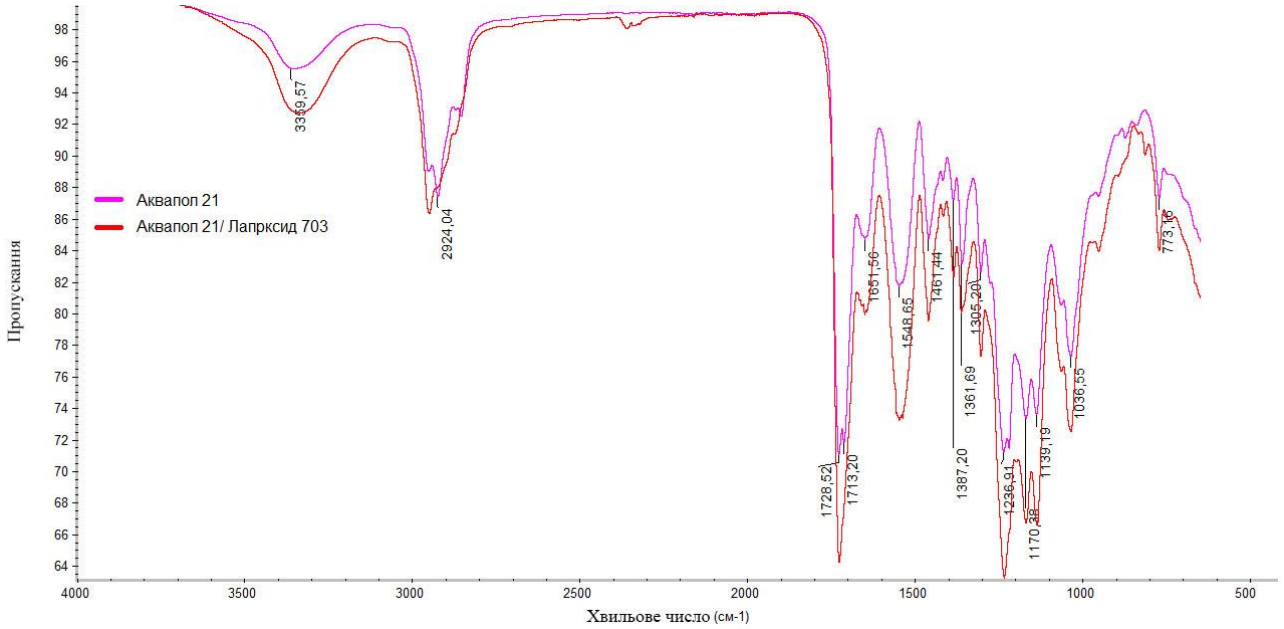


Рис. 1.22. ІЧ-спектри поліуретанових плівок Аквапол 21 і композиції з Лапроксидом 703.

Характеристики ІЧ-спектрів досліджуваних поліуретанів представлені в табл. 1.8.

Таблиця 1.8

Спектральні характеристики поліуретанових плівок

Спектральні характеристики	Хвильове число, $см^{-1}$		
	Аквапол 12	Аквапол 14	Аквапол 21
Валентне коливання вільної групи –N–H–	Відсутній при 3420-3445	Відсутній при 3420-3445	Відсутній при 3420-3445
Валентне коливання зв'язаної групи N–H	3319,93	3323,85	3359,57
Валентне коливання симетричних і асиметричних зв'язків $–CH_2–$, $–CH_3–$	2937,88 2853,74	2969,52 2869,22	2924,04 2854,55
Валентне коливання вільної групи =C=O	відсутній при 1720-1735	відсутній при 1720-1735	1728
Валентне коливання зв'язаної групи =C=O (уретан амід I)	1703	1713	1713
Поперечне коливання N–H і C–H (уретан амід II)	1538	1539	1548
Валентне коливання C–H в CH_2	1463	1458	1461
Валентне коливання зв'язку C–H в групі CH_2	1364	1372	1361
Поперечне коливання N–H (уретан амід III)	1305	1303	1305
Валентне коливання зв'язку –C–O–C– в групі O=C–O–C	1238 1106	1236 1097	1236 1170

Піки поглинання з центром в 2919, 2969 і 2924 $см^{-1}$ відносяться до асиметричних валентних коливань зв'язків $–CH_3–$ і $–CH_2–$ [55]. Симетричні валентні коливання $–CH_3–$ зв'язку знаходяться на 2853, 2869 і 2854 $см^{-1}$ і перекриваються коливаннями $–CH_2–$ зв'язку.

Відсутність піку на рівні близько 3420–3445 $см^{-1}$ ще раз підтверджує відсутність вільних ланок –N–H [56], а широке плече

при 3319, 3323 і 3359 $см^{-1}$ відповідає N–H коливанням, що вказує на утворення уретанових зв'язків [57, 58].

Поява інтенсивного піку при 1728 $см^{-1}$ для плівки Аквапол 21, відсутнього у Аквапол 12 і 14, свідчить про невпорядкованість структури полімеру і присутність аморфних областей. Характерні піки в області 1700–1715 $см^{-1}$ пов'язані з сильними коливання карбонільних груп C=O в уретанових зв'язках [59]. Розподіл карбонільного піку вказує на ступінь водневих зв'язків уретанової карбонільної групи і взаємодію між різними сегментами. Піки поблизу 1540 $см^{-1}$ характеризують поперечне коливання N–H (амід II) і вказують на утворення уретанових зв'язків.

Введення зшиваючих агентів марки Лапроксид (301-Б, АФ, 702, ТМП, 603, 703) і Appretta ECO в поліуретанові дисперсії призводить до збільшення відносної інтенсивності смуги груп C=O в 1700 $см^{-1}$, коливання NH смуги при 3320 $см^{-1}$, CN і N–H груп в 1540 $см^{-1}$. Також помітно збільшення відносної інтенсивності вібрації C–H при 2937, 2969 і 2924 $см^{-1}$. Крім того, ІЧ-спектр показує характерні коливання C–O–C смуг поліглікольо в 1236, 1170, 1106 і 1097 $см^{-1}$.

Таким чином, зрушення в значенні піків карбоксильної групи C=O для плівок на основі поліуретанових дисперсій Аквапол 12, Аквапол 14 і Аквапол 21 підтверджує формування водневих зв'язків [49] з епоксидними групами зшиваючого агенту, що сприяє підвищенню ступеня зшивання полімерів.

1.4.3. Визначення гідролітичної стабільності поліуретанових плівок. На наступному етапі роботи вивчали стійкість досліджуваних індивідуальних поліуретанових плівок і полімерних композицій зі зшиваючими агентами до водних обробок при різних температурах. Результати експерименту представлені на рис. 1.23 і 1.24.

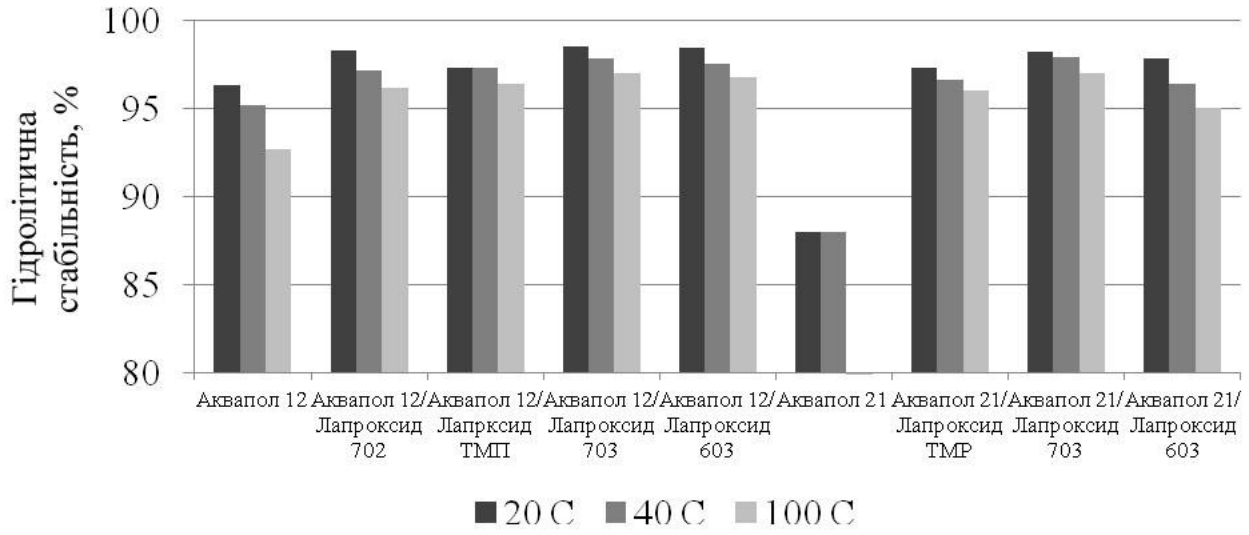


Рис. 1.23. Гідролітична стабільність поліуретанових плівок Аквапол 12 і Аквапол 21.

Плівка Аквапол 12 має відносно високий показник гідролітичної стабільності (рис. 1.23). При 20°С і 40°С плівка руйнується на 4–5%, а при 100°С – на 7%. Використання Лапроксидів марок 702, ТМП, 703 і 603 підвищує гідролітичну стабільність плівок на 4% при всіх досліджуваних температурах гідролізу.

Поліуретанова дисперсія Аквапол 21 (рис. 1.23) при висиханні не утворює міцних хімічних зв’язків між бічними функціональними групами, тому при 20°С і 40°С показник гідролітичної стабільності індивідуальної плівки дорівнює 88%, а при 100°С відбувається її повна гідролітична деструкція. Використання Лапроксидів ТМП, 603 і 703 сприяє підвищенню стабільності полімерних композицій при 20°С і 40°С на 10%, а також забезпечує високий показник гідролітичної стабільності плівок при 100°С, що дорівнює 95–97%.

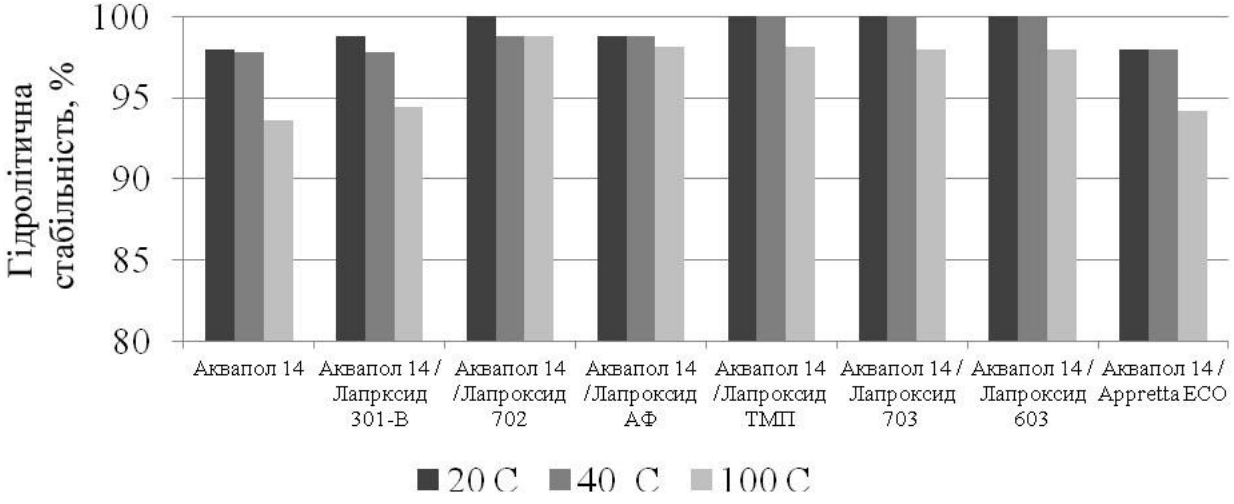


Рис. 1.24. Гідролітична стабільність поліуретанової плівки Аквапол 14.

Індивідуальна плівка Аквапол 14 має високий показник стійкості до водних обробок (рис. 1.24), який становить 98% при 20°С і 40°С і 93% при 100°С.

Таким чином, введення зшиваючих агентів знижує гідролітичну деструкцію досліджуваних композиційних плівок. Найбільш високими показниками стійкості володіють плівки, що містять в якості зшиваючого агенту Лапроксиди марок ТМП, 603 і 703. Введення зшиваючих агентів в полімерну композицію дозволяє підвищити гідролітичну стабільність плівок до 100% при 20°С і 40°С, а також підвищити стійкість деструкції у воді при 100°С на 4–6%.

Дослідження гідролітичної стійкості поліуретанових плівок до мильно-содового розчину проводили при температурі 40°С. Результати експерименту наведені на рис. 1.25.

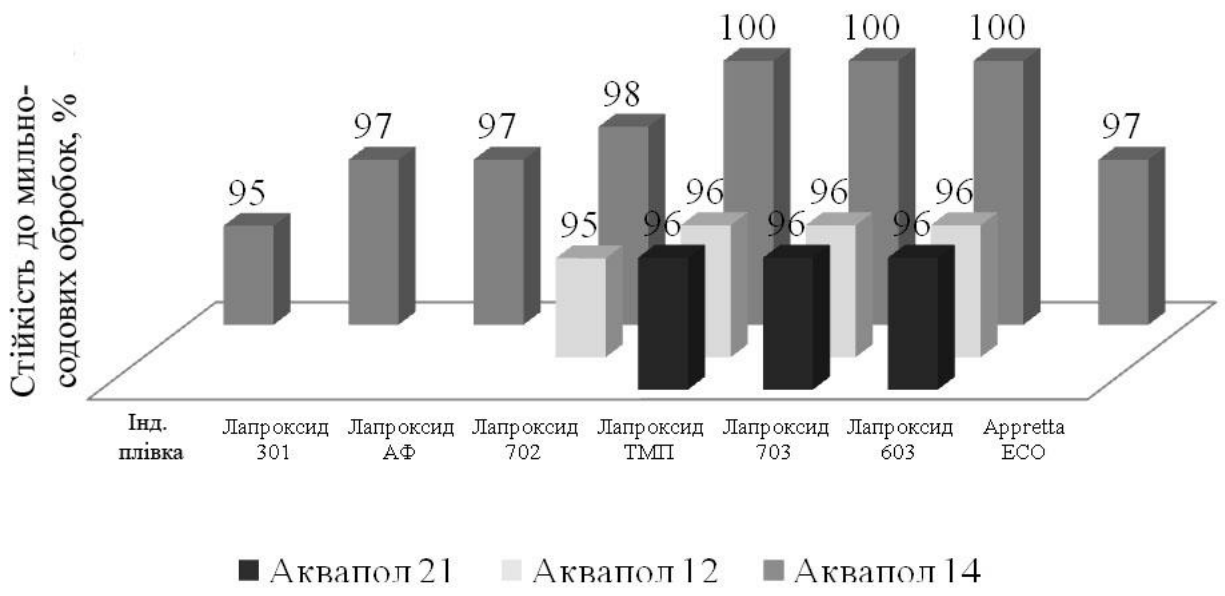


Рис. 1.25. Стійкість поліуретанових плівок до дії мильно-содового розчину.

Дані, представлені на рис. 1.25, свідчать про високий показник стійкості плівок Аквапол 14 до мильно-содової обробки, що дорівнює 95%. Введення Лапроксидів марок ТМП, 703 і 603 забезпечує 100% стабільності.

Індивідуальні плівки Аквапол 12 і Аквапол 21 зазнали повної деструкції. Підвищення щільності зшивання полімерних композицій на основі Аквапол 12 відбувається при введенні Лапроксидів марок 702, ТМП, 703 і 603, що підвищує їх стійкість до дії мильно-содового розчину до 95–96%. Для Аквапол 21 введення зшиваючих агентів Лапроксидів ТМП, 703 і 603 також призводить до значного підвищення стабільності плівок, яка дорівнює 96%.

1.4.4. Вивчення фізико-механічних властивостей поліуретанових плівок. Визначення розривного навантаження плівок при розтягуванні і відносного подовження при розриві проводили на машині РТ-250М при швидкості 150 мм/хв. Твердість поверхні полімерної плівки вимірювали методом визначення часу зменшення амплітуди коливань маятнику по Кьонінгу. Визначення липкості полімерних плівок здійснено за методикою FINAT (Test

Method Number 9) на приладі LT-1000 Loop Tack Tester (“ChemInstruments”, США).

Результати визначення фізико-механічних властивостей досліджуваних поліуретанових плівок наведені в табл. 1.9.

Таблиця 1.9

Фізико-механічні властивості поліуретанових плівок

Склад	Умовна міцність при розтягненні, $б_р$, МПа	Відносне подовження при розриві, $\varepsilon_р$, %	Твердість за Кьонінгом, Кö, с
Аквапол 12	8	640	23
Аквапол 12/ Лапроксид 702	9	550	30
Аквапол 12/ Лапроксид ТМП	9	500	32
Аквапол 12/ Лапроксид 703	9	500	36
Аквапол 12/ Лапроксид 603	8	670	15
Аквапол 14	11	340	55
Аквапол 14/ Лапроксид 301-Б	10	415	40
Аквапол 14/ Лапроксид 702	11	350	55
Аквапол 14/ Лапроксид АФ	11	272	68
Аквапол 14/ Лапроксид ТМП	12	200	80
Аквапол 14/ Appretta ECO	12	180	96
Аквапол 14/ Лапроксид 703	12	180	91
Аквапол 14/ Лапроксид 603	12	240	74
Аквапол 21	12	250	71
Аквапол 21/ Лапроксид ТМП	12	250	70
Аквапол 21/ Лапроксид 703	12	200	83
Аквапол 21/ Лапроксид 603	12	200	85

При введенні зшиваючого агенту Лапроксид 603 у композицію з Аквапол 12 відбувається зменшення твердості поліуретанової плівки з 23 до 15 с, на ряду з цим відсутня зміна міцності і розтягування при розриві. Лапроксиди марок 702, ТМП і 703 навпроти підвищують міцність композитних плівок з 8 до 9 МПа, твердість до 30–36 с і сприяють зниженню подовження при розриві на 100–150% в порівнянні з індивідуальною плівкою (ε_p = 640%).

Властивості композиційних плівок, отриманих з Аквапол 14, також залежать від типу застосовуваного зшиваючого агенту. Введення Лапроксиду 702 не впливає на фізико-механічні властивості вихідного полімеру. Зниження твердості з 55 до 40 с і зміна подовження при розриві з 340% до 415% відбувається при використанні Лапроксиду 301-Б, що відображається на незначному зниженні міцності. Лапроксид 703, ТМП, 603 і Appretta ECO сприяють зниженню подовження на розрив плівок на основі Аквапол 14 практично в 2 рази. У той час використання Лапроксиду 703 і Appretta ECO призводить до збільшення твердості полімерних композицій до 91 і 96 с, а при введенні аналогічної концентрації Лапроксидів морок ТМП і 603 твердість підвищується до 80 с і 74 с відповідно.

Використання зшиваючих агентів незначно змінює показники міцності поліуретанової плівки Аквапол 21. Так використання Лапроксидів марок 703 і 603 призводить до зменшення ε_p з 250% до 200% і підвищенню твердості плівок на 20%.

РОЗДІЛ 2
ВПЛИВ НАПОВНЮВАЧІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

2.1. Дослідження впливу вогнезахисних наповнювачів на властивості полімерних плівок. Завдяки хорошим фізико-механічними властивостями стирол-акрилові і поліуретанові полімери [60] широко використовуються в багатьох галузях, в тому числі при обробці текстильних матеріалів. Однак дані полімери є достатньо горючими матеріалами, тому для зниження пожежонебезпеки вводять вогнезахисні наповнювачі.

2.1.1. Визначення впливу поліфосфату амонію на властивості полімерних плівок. В даний час серед негалогенованих антипіренів одним з найбільш часто використовуваних класів для термопластичних і термореактивних полімерів є антипірени на основі фосфору [61, 62]. Вони можуть мати різні структури (фосфат, фосфіт, фосфінат і т.д.) і бути в стані окислення (V, III, елементний P).

Фосфоровмісні антипірени впливають на горіння полімеру, діючи в конденсованій і в газовій фазах [63]. При впливі полум'я фосфоровмісний антипірен перетворюється шляхом термічного розкладу в фосфорну кислоту і, як наслідок, в поліфосфорну кислоту, яка етерифікує і зневоднює полімер з утворенням карбонізованого шару, що має склоподібне покриття. Цей шар захищає полімер від теплового випромінювання і запобігає його розкладанню.

Найбільш ефективними фосфоровмісними антипіренами є інтумесцентні (або спучуючі) антипірени, такі як поліфосфат амонію (ПФА) і меламін пірофосфат, як самостійно, так і в поєднанні з іншими наповнювачами.

Механізм дії ПФА [64] на термічний розклад полімерного субстрату полягає в тому, що ПФА здатний знижувати термічну стабільність полімерів за рахунок стимуляції кислотної гідролітичної реакції. Тобто при температурі 250°C відбувається деградація ПФА з відщепленням води і аміаку, яка веде до утворення поліфосфорної кислоти з її подальшим випаровуванням і/або дегідратацією.

Показник вогнезахисту полімеру вимагає високого наповнення матриці ПФА [65], що негативно впливає на фізико-механічні властивості СА полімерів. Механічні випробування (рис. 2.1 і 2.2) показують, що введення ПФА призводить до погіршення його міцності.

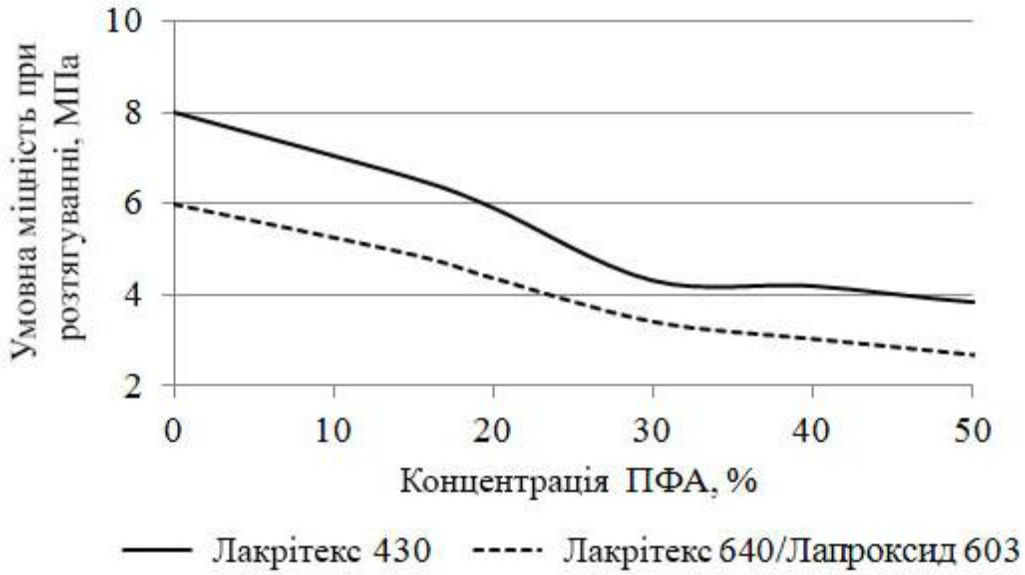


Рис. 2.1. Вплив концентрації ПФА на умовну міцність при розтягуванні.

Зокрема, при наповненні полімерної матриці 20–30% ПФА умовна міцність при розтягуванні композицій, що містять в якості полімерної матриці як Лакрітекс 430, так і Лакрітекс 640 / Лапроксид 603, знижується приблизно на 45%, а відносне подовження при розриві – в 2,5 рази. Однак подальше підвищення вмісту ПФА в полімерних матеріалах не призводить до значних втрат міцності при розтягуванні і при 50% становить 3,86 і 2,69 МПа для Лакрітекс 430 і Лакрітекс 640 / Лапроксид 603 відповідно.

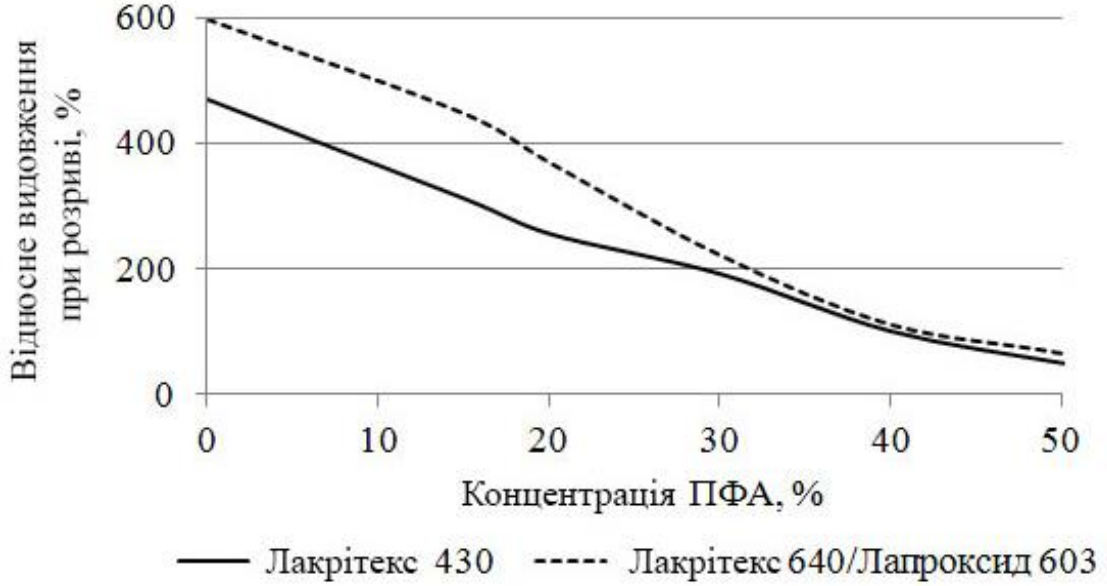


Рис. 2.2. Вплив концентрації ПФА на відносне подовження при розриві.

Таким чином, вміст ПФА в матриці полімеру, що забезпечує йому необхідний вогнезахист, має бути вище 30%, що призводить до зниження міцності полімерів на 45%.

З огляду на те, що введення ПФА призводить до помітного погіршення фізико-механічних властивостей полімерних композитів, доцільним є оцінка структурних параметрів наповнених СА полімерів. У табл. 2.1 представлені результати рівноважного набухання і характеристика просторової сітки досліджуваних композицій.

Таблиця 2.1

Структурні параметри полімерів, наповнених ПФА

ПФА, %	Лакрітекс 430			Лакрітекс 640/ Лапроксид 703		
	Q_f/Q_g	M_c, г/моль	$\nu\times10^{-3}$, моль/см^3	Q_f/Q_g	M_c, г/моль	$\nu\times10^{-3}$, моль/см^3
–	–	52	9,6	–	50	10
20%	2,4	82	6,1	4,0	131	3,8
30%	2,4	87	5,7	4,4	248	2,0
40%	2,4	95	5,3	5,8	362	1,4
50%	2,5	131	3,8	8,1	438	1,1

Примітка: Qf/Qg – показник взаємодії полімер-наповнювач; M_c – середній молекулярний відрізок ланцюга полімеру; v – щільність поперечного зшивання.

Отримані дані свідчать про те, що підвищення кількості вогнезахисного наповнювача погіршує структурні характеристики СА полімерів, однак стійкість полімерної матриці Лакрітекс 430 до дії наповнювача вище, ніж у композиції Лакрітекс 640/Лапроксид 703.

При введенні 30% ПФА в матрицю СА полімеру Лакрітекс 430 середній молекулярний відрізок ланцюга полімеру збільшується на 67%, а для Лакрітекс 640/Лапроксид 703 цей показник підвищується в 5 разів. Згідно з отриманими результатами, введення ПФА в полімерну матрицю призводить до зниження щільності поперечного зшивання і, в результаті, до погіршення фізико-механічних властивостей вогнезахисного полімерного композиту.

Таким чином, можна зробити висновок, що при вмісті ПФА в матриці СА полімеру вище 30% композит набуває вогнетривких властивостей, при цьому знижується механічна міцність і щільність поперечного зшивання.

2.1.2. Вивчення впливу наноформи монтморилоніту на властивості полімерних плівок. З метою підвищення ефективності функціональних тканин нанотехнології вважаються футуристичним підходом, здатним замінити звичайні хімічні, фізичні або фізико-хімічні модифікації [66].

У текстильній галузі дослідження в основному фокусуються на використанні нанорозмірних речовин і створенні наноструктур в процесі виробництва і оздоблення з метою надання антибактеріальних, водовідштовхуючих, брудовідштовхуючих, антистатичних, вогнетривких властивостей і поліпшення нафарбовуваності текстильних матеріалів.

Основна робота в основному зосереджена на можливості застосування нанотехнологій в поверхневій обробці текстилю, що охоплює наноопорядження, нанопокриття і нанокомпозитні покриття,

а також в розробці матеріалів з вогнезахисними властивостями, які можуть знайти застосування в різних галузях.

Нанокомпозити відносяться до класу композитів, що містять дисперсні частки в нанометровому діапазоні, принаймні, в одному вимірі. У суміжній галузі термопластичні полімерні нанокомпозити залучили значний інтерес, оскільки вони часто демонструють значне поліпшення властивостей в порівнянні з індивідуальними полімерами або звичайними мікрокомпозитами.

Давно зазначається, що технологія підготовки нанокомпозитів чинить істотний вплив на диспергування наночастинок [67]. Підготовка полімерматричних нанокомпозитів може бути класифікована наступним чином: in situ полімеризація, метод змішування в розчині, метод компаундування (змішування) в розплаві і латексний метод [68].

Всі методи, крім латексного, використовують органічно модифіковану глину, в якій довголанцюгові іони алкіл-амонію вставляються в структуру шаруватого силікату. При цьому методі розчинення глина змішується з розчином полімеру, після чого органічний розчинник випаровують для отримання кінцевого продукту. Проте, інтеркаляція полімерних ланцюгів у вигляді органічного розчину в силікатні шари є складним завданням, а процес видалення розчинника досить складний. Таким чином, даний спосіб є не перспективним для промислового застосування.

Перспективним методом отримання нанокомпозитних матеріалів є латексна полімеризація і змішування. У водній дисперсії полімеру тверді полімерні частинки субмікронних розмірів суспендовані в воді. У поєднанні з нанорозмірним наповнювачем, полімерні частинки можуть створити специфічну сегреговану сітку. Відповідний матеріал після сушіння і «гарячого пресування» може проявляти чудові властивості при дуже низькій концентрації наповнювача в порівнянні з методом змішування в розплаві, що містить той же самий полімер і наповнювач. Перевагою цього процесу компаундування з дисперсією полімеру є те, що дорогої

хімічної модифікації наповнювачів можна уникнути, оскільки наповнювач сам набухає або диспергується у воді.

Дисперговані частинки глини в воді мають більш високий галерейний простір і, зі збільшенням вмісту води в дисперсії, відбувається ексфоліація/розшарування глини на окремі пластинки, що призводить до формування нанорозмірних дисперсій [69–71]. Гідратований шар полімерних частинок може притягувати пластинки глини і, ймовірно, взаємодіяти з ними. В цей час розшаровані шари силікату повторно агрегуються в кілька шарів силікатів нанометрової товщини, а полімер розташовується між декількома шарами силікатів в процесі со-коагуляції.

Це величезна перевага латексного способу, тому що молекулі полімеру з високою молекулярною масою не потрібно проникати в галереї силікатів. Більшість пластинок залишаються розділеними, а ті, які знаходяться в безпосередній близькості один до одного, можуть агрегуватися, зокрема, при високій концентрації монтморилоніту (ММТ). У деяких випадках ланцюги полімеру перешкоджають повторній агрегації нанопластинок, що призводить до формування нанокомпозитів, які представляють собою суміш ексфольованого, інтеркальованого і агрегованого ММТ в висушеній плівці.

На рис. 2.3 представлена схема формування нанокомпозиту полімерна дисперсія/глина.

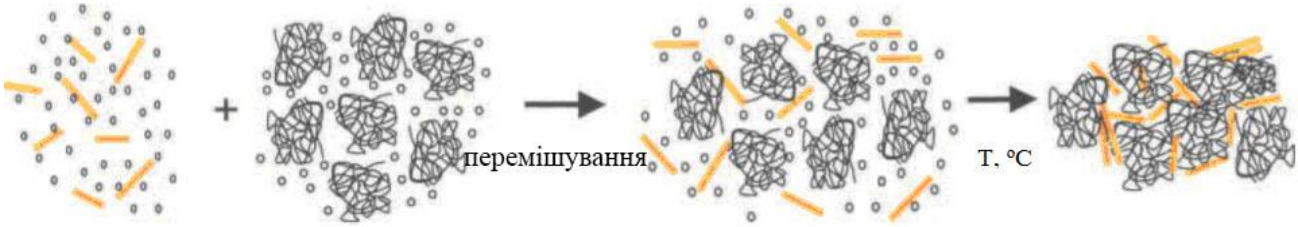


Рис. 2.3. Схема отримання нанокомпозитів на основі глини і полімерної дисперсії.

Аналізуючи вищевикладене, зробили висновок, що підготовку досліджуваних нанокомпозитів з водної суспензії Na^+-ММТ і водної дисперсії полімеру слід проводити наступним чином:

– Na^+-ММТ диспергували у воді при інтенсивному перемішуванні протягом 24 годин;

– додавали водну дисперсію полімеру і змішували на магнітній мішалці при 600 об./хв. до отримання гомогенної водної дисперсії;

– потім вода повільно відділялася для уникнення утворення бульбашок в твердій суміші.

Відповідно до концепції вільного об'єму рухливість ланцюга забезпечує рушійну силу для дифузії невеликих молекул. У нанокомпозиті молекулярна рухливість сильно знижується в безпосередній близькості від пластинок глини в результаті утворення міжфазної поверхні розділу між глиною і полімерною матрицею. Таким чином, дифузія молекул розчинника (або газу) вглиб матеріалу істотно знижується за рахунок формування «звивистого шляху» [71], представленого на рис. 2.4, що підвищує бар'єрні властивості полімерних композитів.

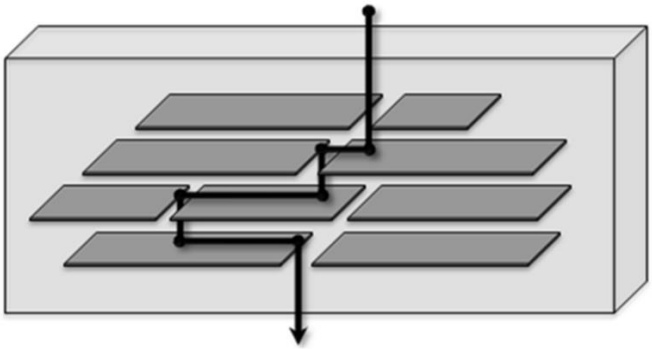


Рис. 2.4. Модель звивистого шляху для дифузії молекул в полімерній матриці, що містить пластинки.

Різні моделі суцільних середовищ розроблені і застосовані до нанокомпозитів полімер/глина, забезпечуючи в більшості випадків безладний розподіл пластин, паралельних одна одній і розташованих перпендикулярно напрямку дифузії молекул, як показано в роботах [72]. Згідно представленої моделі, зменшення проникності підвищується за рахунок збільшення відношення ширини до товщини пластинок.

З представлених даних, наведених у таблиці 2.2, видно, що введення Na^+-ММТ до 5% призводить до низьких значень показника *Qf/Qg*, що характеризує виникнення досить високого ступеня

взаємодії полімер-наповнювач. Зміна щільності поперечного зшивання нанокомпозитних плівок залежить від наповнення полімерної матриці частинками Na^+-ММТ. Так, оптимальна концентрація нанонаповнювача для Лакрітекс 430 і Лакрітекс 640 / Лапроксид 703 становить 2%, при цьому середній молекулярний відрізок ланцюга знижується з 52 до 45 г/моль і з 50 до 42 г/моль, а щільність поперечного зшивання підвищується на 16% і 19% відповідно.

Ми вважаємо, що це пов'язано з тим, що при збільшенні кількості наповнювача в полімерній композиції і в результаті високої поверхневої активності наночастинки починають агрегуватися, отже, зменшується кількість доступних активних центрів для формування зшивок.

Таблиця 2.2

Структурні параметри наповнених Na^+-ММТ полімерів

Na^+-ММТ, %	Лакрітекс 430			Лакрітекс 640/ Лапроксид 703 (8%)			Аквапол 14/ Лапроксид ТМП (6%)		
	Q_f/Q_g	M_c, г/моль	$v\times10^{-3}$, моль/см^3	Q_f/Q_g	M_c, г/моль	$v\times10^{-3}$, моль/см^3	Q_f/Q_g	M_c, г/моль	$v\times10^{-3}$, моль/см^3
-	-	52	9,6	-	50	10	-	1240	0,40
1	0,65	47	10,6	0,57	42	11,9	0,73	909	0,51
2	0,65	45	11,1	0,57	42	11,9	0,70	982	0,55
3	0,65	45	11,1	0,60	44	11,4	0,65	867	0,58
4	0,66	45	11,1	0,65	45	11,1	0,65	867	0,58
5	0,68	47	10,6	0,68	47	10,6	0,67	982	0,51
10	0,71	51	9,8	0,91	56	8,9	1,11	1118	0,45
20	0,71	54	9,3	0,99	60	8,3	1,17	1212	0,41
30	0,77	56	8,9	1,03	60	8,3	1,25	1319	0,38

Примітка: Q_f/Q_g – показник взаємодії полімер/наповнювач; M_c – середній молекулярний відрізок ланцюга полімеру; v – щільність поперечного зшивання.

Наведені дані є наочним свідченням виникнення бар'єру для міграції розчинника в нанокомпозитні плівки. У дослідженнях Aprem та ін. [73] зниження коефіцієнта поглинання розчинника нанокомпозитами, що містять ММТ, пояснювалося тим, що розшаровані пластинки глини, маючи лускаті структури, формують

фізичні зшивки, що запобігають сорбції розчинника полімерною матрицею. Пізніше Valdares і ін. [74] показали, що розшаровані і інтеркальовані силікатні структури в складі полімерної матриці діють як синергетики.

Особливістю нанокомпозитів полімер-глина є значне поліпшені їх фізико-механічних властивостей. Існує кілька факторів, які впливають на характеристики міцності полімерних нанокомпозитів, такі як взаємодія глини і полімерної матриці, спосіб приготування і кількість наповнювача. Повне диспергування глинистих наношарів в полімері оптимізує деяке число доступних армуючих елементів, що запобігають утворенню тріщин.

Визначення механічних властивостей, таких як умовна міцність при розтягуванні (σ_p) и відносне подовжений при розриві (ε_p), проводили на машині РТ-150М, при швидкості 150 мм/хв.

На рис. 2.5 представлені результати впливу дії наповнювача на відносне подовжений при розриві (ε_p) нанокомпозитних матеріалів. Введення глини в полімерну матрицю до 5% призводить до зменшення відносного подовження при розриві нанокомпозитних плівок за рахунок утворення іммобілізованих пластинками Na^+-ММТ ділянок полімеру.

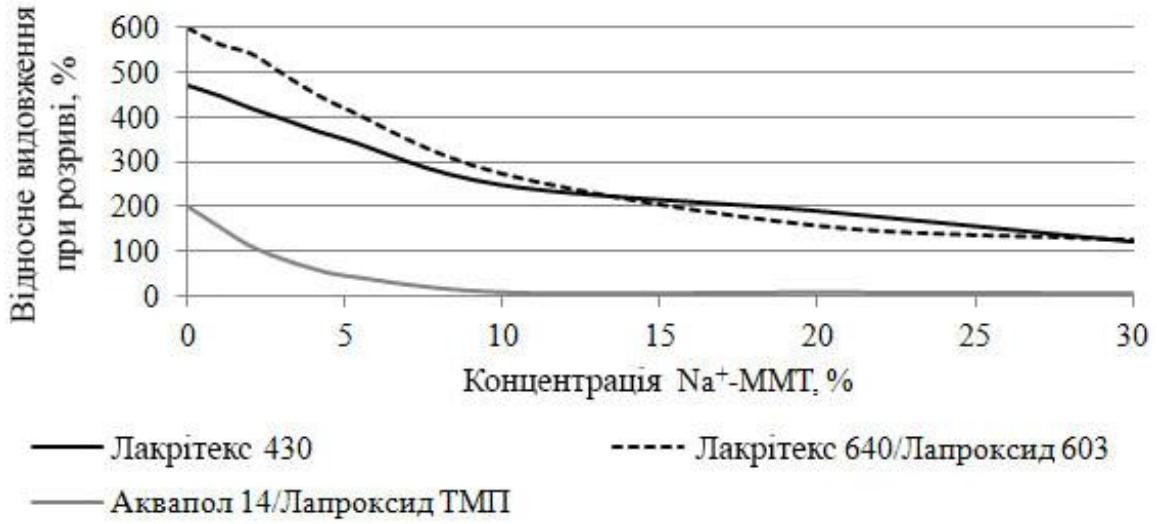


Рис. 2.5. Вплив концентрації Na^+-ММТ на відносне подовження при розриві нанокомпозитів.

При введенні нанонаповнювача в матрицю полімеру вище 5% відносне подовження при розриві нанокомпозитних плівок

знижується в 2 рази для Лакрітекс 430 і Лакрітекс 640/Лапроксид 703 і в 20 разів для Аквапол 14 / Лапроксид ТМП в порівнянні з вихідними полімерами.

Дані діаграми, представлені на рис. 2.6, свідчать про значний армуючий ефект нанокомпозитів, що містять Na^+-ММТ до 4%. Так, для Лакрітекс 430 і Лакрітекс 640/Лапроксид 703 умовна міцність на розрив підвищується в 3 рази, а для Аквапол 14 / Лапроксид ТМП в 2 рази в порівнянні з вихідними полімерами.

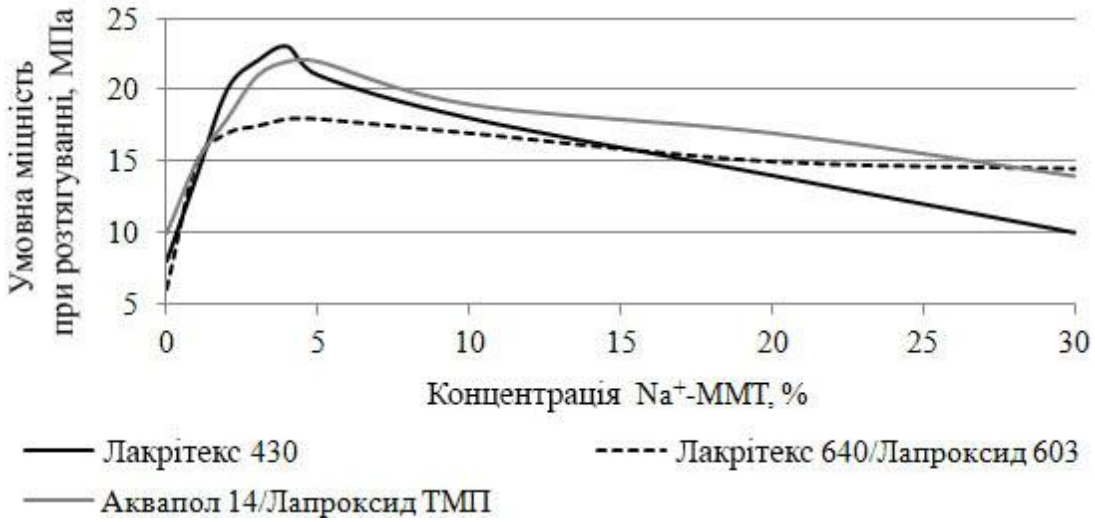


Рис. 2.6. Вплив концентрації Na^+-ММТ на умовну міцність при розтягуванні нанокомпозитів

Дослідження [75, 76] також повідомляють про поступове зниження подовження при розриві в нанокомпозитах полімер-глина, що пояснюється введенням наноглини. Автори роботи [77] вважають, що силікатні шари можуть сприяти утворенню іммобілізованих або частково іммобілізованих полімерних фаз, що також збільшує міцність. Крім того можливо, що орієнтація силікатних шарів сприяє армуючій дії.

Нанорозмірні наповнювачі з високим відношенням довжини до ширини, такі як Na^+-ММТ, представляють інтерес через високу площу контакту між наповнювачем і полімерною матрицею. Насправді, міцність досліджуваних в даній роботі нанокомпозитів полімер/ Na^+-ММТ залежить від збільшення вмісту Na^+-ММТ, що свідчить про наявність сильної взаємодії між двома видами речовин і частини структури сітки в матеріалі. В цьому випадку ексфольовані

шари Na^+-ММТ взаємодіють з полімерними ланцюгами, утворюючи фізичну зшивку, в якій Na^+-ММТ діє як фізично сшиваюча речовина.

Міцність на розрив нанокомпозита також поліпшується за рахунок присутності нанодисперсного наповнювача Na^+-ММТ. При підвищенні вмісту Na^+-ММТ в полімерній матриці до 4% міцність при розтягуванні стирол-акрилових полімерів і поліуретану не підвищується, а подовження при розриві значно знижується. Дві причини призводять до такого явища. По-перше, введення більшої кількості пластинок Na^+-ММТ перешкоджає кристалізації під дією напруг чистого полімеру. По-друге, високий вміст Na^+-ММТ легко викликає збільшення розмірів дисперсної фази (неексфольованих структур) в нанокомпозитах внаслідок со-коагуляції.

Вивчивши фізико-механічні властивості індивідуальних полімерів і нанокомпозитів з Na^+-ММТ, прийшли до висновку, що підвищення міцності поперечного зшивання на міжфазній поверхні розподілу полімер/шаруватий силікат відбувається за рахунок формування фізичної сітки зчеплень макромолекул полімеру з наночастинками наповнювача, що сприяє зниженню дифузії молекул розчинника, газів або полум'я в полімерну матрицю за рахунок підвищення бар'єрних властивостей полімерних композитів.

Вивчення оптичних властивостей отриманих полімерних нанокомпозитів с Na^+-ММТ становить практичний інтерес, оскільки товщина шаруватих пластин ММТ складає 0,94 нм, що менше довжин хвиль видимого світла, тому вони є прозорими частинками [78, 79].

На наступному етапі роботи проводили оцінку оптичних властивостей нанокомпозитних плівок з Na^+-ММТ. Для визначення мутності полімерної системи (табл. 2.3) вимірювали оптичну щільність вільної плівки в діапазоні довжини хвилі (λ = 540 нм) на колориметрі фотоелектричному концентраційному КФК-2МП.

Зниження коефіцієнта мутності спостерігається у всіх досліджуваних полімерів при вмісті Na^+-ММТ 1–2%. Підвищення вмісту нанонаповнювача погіршує оптичні властивості

нанокомпозитів, що обмежує застосування даної концентрації нанонаповнювача в обробці текстильних матеріалів.

Таблиця 2.3

Показники мутності полімерів і нанокомпозитів з Na^+-ММТ

Na^+-ММТ, %	Оптична густина, D			Коефіцієнт мутності, τ		
	Лакрітекс 430	Лакрітекс 640/ Лапроксид 703	Аквапол 14/ Лапроксид ТМП	Лакрітекс 430	Лакрітекс 640/ Лапроксид 703	Аквапол 14/ Лапроксид ТМП
-	0,53	0,46	0,39	0,76	0,65	0,55
1%	0,50	0,44	0,38	0,72	0,63	0,55
2%	0,50	0,42	0,35	0,72	0,6	0,50
3%	0,55	0,47	0,38	0,79	0,68	0,55
4%	0,67	0,53	0,44	0,96	0,76	0,78

Отримані результати підтверджують, що вміст глини впливає на прозорість нанокомпозитів. Максимальна ефективність досягається при концентрації пластинчастого нанонаповнювача до 2%.

2.2. Дослідження впливу світлозахисних наповнювачів на властивості полімерних плівок. Серед властивостей, що надаються текстильним матеріалам під час заключної обробки, забезпечення світлостійкості забарвлень є важливою умовою випуску високоякісної продукції. В останній час все більшого поширення набувають трикотажні полотна різного сировинного складу. Їх виробництво в 2019 році перевищує виробництво тканин у 1,3 рази і за прогнозами буде зростати далі [80, 81]. Крім того, бавовняний трикотаж є незамінним матеріалом для одягу літнього асортименту, для якого питання збереження кольору під дією світла є актуальним.

Перспективним методом підвищення стійкості забарвлень текстильних матеріалів до дії світла є застосування УФ-абсорберів. Механізм їх дії полягає у поглинанні УФ-випромінювання потоку світла і запобіганні переходу атомів у молекулах барвників у збуджений стан [82]. При цьому отриманий світлозахисний ефект повинен бути стійким до багаторазового прання. Вказана проблема може бути вирішена шляхом введення УФ-абсорберів до складу

полімерної композиції з наступним нанесенням на текстильний матеріал. У якості полімеру-матриці доцільно використовувати стирол-акрилову дисперсію, яка забезпечуватиме формування на поверхні оброблюваного текстильного матеріалу покриття, стійкого до фізико-механічних дій. Разом з тим, композиції полімерів для заключної обробки забарвлених текстильних матеріалів повинні бути безбарвними та прозорими. Це можливо визначити шляхом дослідження оптичних властивостей отриманих полімерних плівок.

2.2.1. Визначення впливу УФ-абсорберів на оптичні характеристики полімерних плівок. У якості УФ-абсорберів у технологіях виготовлення захисного одягу застосовують похідні бензофенону, бензотриазолфенолу, фенілових ефірів, заміщених коричних кислот і хелатів нікелю, що блокують шкідливу дію УФ-опромінення на шкіру людини [83, 84]. Сполуки, що використовують для підвищення світлостійкості забарвлень на текстильних матеріалах, повинні бути нетоксичними, не впливати на початкове забарвлення тканини та хімічно зв’язуватись з текстильним матеріалом.

У попередніх дослідженнях [85] для світлостабілізації забарвлень бавовняного трикотажного полотна активними барвниками у якості УФ-абсорберів були обрані 2,4-дигідроксібензофенон (ДГБФ), 3,6-дигідроксіацетофенон (ДГАФ), феніловий ефір саліцилової кислоти (ФСК) та п-метоксикорична кислота (ПМКК).

Обрані речовини наносились на текстильний матеріал шляхом послідовного просочення, віджиму, сушки та термофіксації. Встановлено, що колір пофарбованого текстильного матеріалу найменше змінюють п-метоксікорична кислота та феніловий ефір саліцилової кислоти, а найбільше – 2,4-дигідроксібензофенон та 3,6-дигідроксіацтофенон. Також знайдено, що запропоновані обробки є нестійкими до прання, так як досліджувані препарати для світлостабілізації забарвлень не мають функціональних груп для утворення ковалентних зв’язків з целюлозою волокна. Було висунуто припущення, що фіксація досліджуваних УФ-абсорберів на

бавовняному трикотажі можлива шляхом їх введення до складу полімерного покриття.

У зв’язку з вище викладеним на наступному етапі роботи проведено дослідження впливу обраних УФ-абсорберів на оптичні властивості полімерної матриці. У якості об’єкта дослідження використано водну дисперсію термозшиваючого стирол-акрилового співполімеру Tubifast.

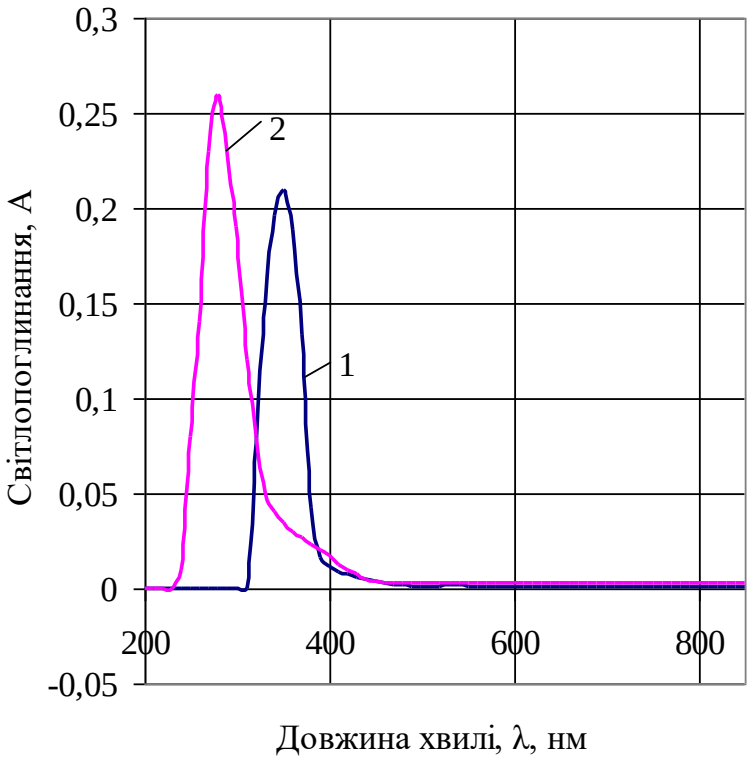
Композиція стирол-акрилового полімеру містить 4% мас. зшиваючого агенту, яким виступає частково етерифікована меламінова смола Tubifix ML 55. УФ-абсорбери вводились у полімерну композицію у кількості 2% мас. у вигляді водно-етанольних розчинів в у співвідношенні 9:1.

Полімерні плівки були сформовані на скляних підложках с наступним сушінням при 80°С протягом 60 хв. та термообробкою при 150°С протягом 3 хв.

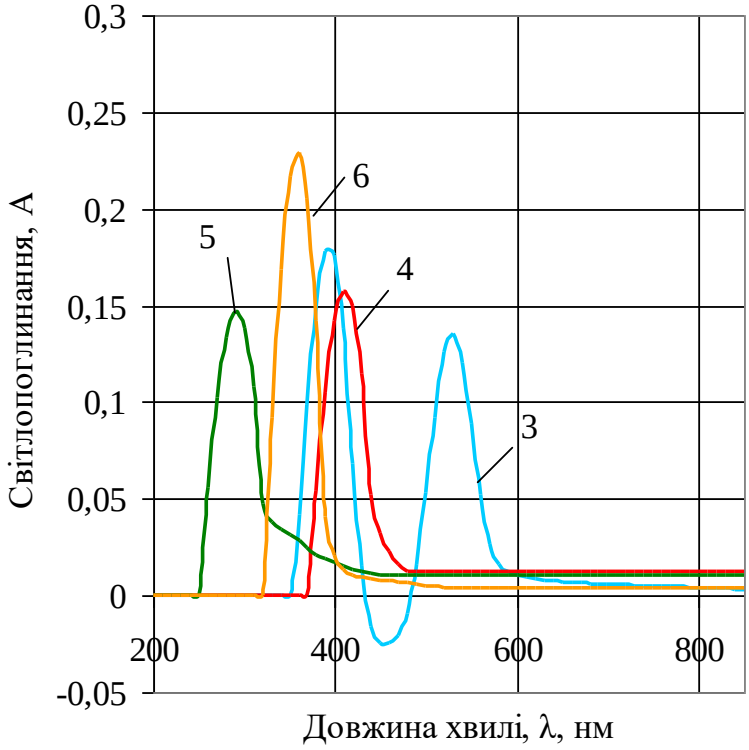
Колір та прозорість полімерних плівок визначали за допомогою спектрофотометра СФ-56 шляхом побудови спектральних кривих поглинання та пропускання в діапазоні 200–800 нм. Показники поглинання та пропускання полімерних плівок були визначені відносно повітря.

З метою визначення впливу зшиваючого агента на оптичні характеристики стирол-акрилового полімеру були отримані спектральні криві поглинання індивідуальної плівки стирол-акрилового полімеру та композиції зі зшиваючим агентом (рис. 2.7, а). Спектральні криві поглинання, які характеризують вплив УФ-абсорберів на оптичні характеристики зшитого стирол-акрилового полімеру, представлені на рис. 2.7, б.

Комплексний аналіз спектральних кривих поглинання (рис. 2.7, а) показує, що для всіх плівок характерними є смуги поглинання з максимумами в діапазоні 290–390 нм, тобто поглинання відбувається в ближній УФ та видимій частині спектру. Наявність смуг поглинання у вказаній області спектру свідчить про зшивку карбоксильних груп і дозволяє віднести досліджувані плівки до пов’язаних структур.



а)



б)

Рис. 2.7. Спектральні криві поглинання композиційних полімерних плівок: 1 – індивідуальний полімер; 2 – зшитий полімер; 3 – зшитий полімер+ДГБФ; 4 – зшитий полімер+ДГАФ; 5 – зшитий полімер+ФСК; 6 – зшитий полімер+ПМКК.

Плівка 1 вихідного полімеру-матриці – стирол-акрилового полімеру, характеризується максимумом поглинання при 350 нм, що відповідає УФ частині спектру, світлопоглинання при цьому складає 0,21. На спектральній кривій полімерної плівки стирол-акрилового полімеру зі зшиваючим агентом (плівка 2) відбувається гіпсохромний зсув у 70 нм з незначним гіперхромним ефектом. Максимум поглинання становить 0,26 при довжині хвилі 270 нм. Поглинання для вказаного зразка полімерної плівки також відбувається у близькій УФ області спектру. Смуга поглинання рівна, в ній відсутня коливальна структура. За інтенсивністю її можна віднести до $n \rightarrow \pi^*$ переходів, що характерний для складних хромофорів – похідних шестичленних гетероциклів, до яких відноситься меламін.

Для плівки, що містить ДГБФ (крива 3), смуга поглинання є неоднорідною і характеризується двома піками при 390 та 540 нм. Крім цього у порівнянні з вихідним зразком (крива 2) спостерігається зміщення максимуму поглинання до граничної довжини хвилі 390 нм. Це явище разом з наявністю другого максимуму при λ=540 нм викликає жовте забарвлення зразка. Смуги з від'ємним значенням світопоглинання на кривій 3 можуть вказувати на наявність в плівці ділянок з нерозподіленим ДГБФ у товщі полімеру.

Таким чином, відбувається значний батохромний зсув максимуму поглинання з ближньої УФ області у видиму частину спектру, що відповідає $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам електронів. Зближення рівнів π- і π^*-орбіталей та поява n-орбіталі відбувається у результаті введення до складу полімерної композиції ДГАФ, що має неподілену пару електронів. Меламін і ДГБФ виступають хромофорами з карбонільними групами, які в результаті зшивки зі стирол-акриловим полімером утворюють пов'язані комплекси. Це також сприяє зміщенню смуги поглинання у видиму область спектру, що викликає поглиблення кольору полімеру. Спостерігається також гіпохромне зміщення максимуму поглинання. Максимальне світлопоглинання полімерної плівки становить 0,18 при 390 нм.

Спектральні криві поглинання композиційних полімерних плівок з додаванням ДГАФ (крива 4) ФСК (крива 5) та ПМКК

(крива 6) характеризуються чіткими максимумами та мають спільні риси.

У порівнянні з вихідним зразком (крива 2) при введенні ДГАФ до складу композиції (крива 4) спостерігається батохромне зміщення максимуму поглинання до 410 нм, що викликає жовто-зелене забарвлення зразка. Додавання ФСК (крива 5) викликає незначний у 10 нм батохромний зсув максимуму поглинання полімерної плівки, зразок не має забарвлення. Введення ПМКК (крива 6) призводить до дещо більшого переміщення максимуму поглинання з 270 до 360 нм і теж не викликає появу кольору полімеру.

Для полімерних плівок з додаванням УФ-абсорберів спостерігається гіпохромне зміщення максимумів поглинання. Найбільше знижує інтенсивність поглинання додаванні ФСК. При цьому світлопоглинання полімеру зменшується з 0,26 до 0,15. Введення ПМКК незначно змінює показник оптичної густини, який у результаті складає 0,23. При додаванні ДГБФ і ДГАФ максимуми поглинання зменшуються до 0,18 та 0,16 відповідно.

Таким чином, аналіз спектрів поглинання досліджуваних полімерних композитів показав, що полімерні плівки з УФ-абсорберами характеризуються смугами поглинання з максимумами в діапазоні 290–410 нм, тобто в ближній УФ та видимій частині спектру, що підтверджує їх властивості до поглинання світла у цьому діапазоні. Додавання УФ-абсорберів до полімерної композиції призводить до поглиблення кольору і у випадку застосування ДГБФ, ДГАФ та ФСК до появи забарвлення полімерних плівок. Серед досліджуваних УФ-абсорберів додавання ПМКК не викликає появу забарвлення полімерів. Усі досліджувані УФ-абсорбери сприяють зменшенню максимумів поглинання зразків полімерів (гіпохромний ефект).

На наступному етапі роботи досліджено спектри пропускання композиційних полімерних плівок. Прозорість досліджуваних полімерних плівок оцінювали шляхом побудови залежностей показників коефіцієнта пропускання τ від довжини хвилі λ. Отримані результати представлені на рис. 2.8.

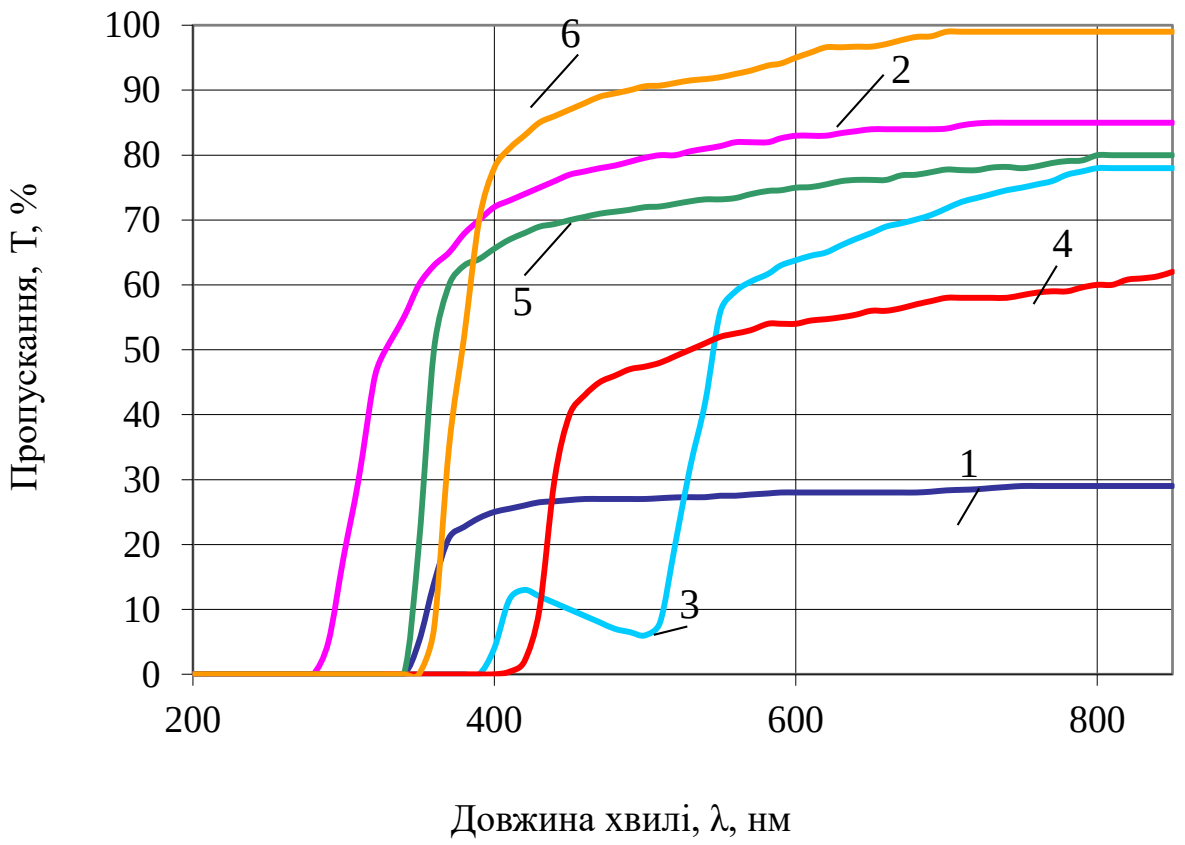


Рис. 2.8. Спектральні криві пропускання композиційних полімерних плівок: 1 – індивідуальний полімер; 2 – зшитий полімер; 3 – зшитий полімер+ДГБФ; 4 – зшитий полімер+ДГАФ; 5 – зшитий полімер+ФСК; 6 – зшитий полімер+ПМКК.

Спектральні криві пропускання досліджуваних композиційних полімерних плівок (рис. 2.8) мають спільні риси. На ділянці, де пропускання дорівнює 0, встановлюється високочастотна межа спектральної області. Далі пропускання починає зростати і в області 800–850 нм досягає максимальних значень для кожного зразка.

Полімерна плівка, сформована з полімеру-матриці (крива 1), має найнижче світлопропускання, яке складає в ближній УФ області (λ=200–400 нм) біля 18 %, а у видимій частині спектру (λ=400–760 нм) – 21–28 %. Це свідчить про каламутність плівки індивідуального стирол-акрилового полімеру.

Для плівки зі зшиваючим агентом (крива 2) коефіцієнт пропускання дорівнює 68 та 68–85 % відповідно для УФ та видимої частини спектру. Таким чином, композиційна плівка пропускає випромінювання у досліджуваній частині спектру, тобто є прозорою.

Додавання ДГБФ (крива 3), ДГАФ (крива 4) та ФСК (крива 5) до композиції знижує пропускання полімерних плівок у досліджуваному діапазоні хвиль до 60–80 %. ПМКК (крива 6) сприяє підвищенню пропускання утвореної полімерної плівки до 99 %, а отже і її прозорості.

Аналіз результатів спектрів пропускання полімерних плівок (рис. 2.8) в УФ частині спектру (λ=200–400 нм) дозволяє зробити висновок про захисні властивості сформованих покриттів від деградуючого впливу УФ випромінювання на барвники. Аналіз вказаних спектрів у видимій частині спектру (λ=400–850 нм) свідчить про ступінь прозорості досліджуваних полімерних плівок.

Так, плівка з полімеру-матриці (рис. 2.8, крива 1) характеризується пропусканням у діапазоні λ=350–850 нм на рівні 28 %. Це свідчить про те, що дана плівка не перешкоджає дії УФ променів на барвник та є непрозорою. Додавання зшиваючого агента зміщує граничний мінімум спектральної кривої пропускання плівки (крива 2) в дальню УФ область спектру, призводить до збільшення коефіцієнту пропускання в УФ області та у видимій області спектру до 67–80 %. Таким чином, додавання зшиваючого агента сприяє формуванню полімерної плівки з високою прозорістю.

Полімерні композиції при застосуванні в заключній обробці текстильних матеріалів повинні створювати прозорі покриття, тобто мати високий коефіцієнт пропускання у видимій області спектру.

Пропускання для полімерної плівки з індивідуального полімеру має найнижчі показники 21–28 %. Введення зшиваючого меламінового агенту (крива 2) сприяє стрімкому підвищенню світлопропускання полімеру як в УФ до 72 %, так у видимій області спектру випромінювання до 85 %. Найкраще пропускання до 99 % має плівка з ПМКК. Додавання інших досліджуваних УФ-абсорберів дозволяє отримати полімерні плівки з пропусканням 60–80 %.

Причиною недостатньої прозорості композиційних полімерних плівок, є розсіювання світла надмолекулярними утвореннями, що обумовлено їх більш високою оптичною неоднорідністю адже при плівкоутворенні відбувається нещільна упаковка макромолекул. В

такому випадку, основний внесок в розсіяне світло вносить розсіювання на сфероліти, розміри яких одного порядку з довжиною хвилі видимого світла. Тому прозорість полімерних плівок обмежується не тільки поглинанням та пропусканням світла, але і його розсіюванням від поверхні і в товщу.

Відомо, що процес фотодеградації барвників відбувається під впливом УФ випромінювання [82]. Таким чином, даний полімер не зможе перешкоджати руйнуючій дії світла, а саме УФ випромінювання, по відношенню до барвників. Світлозахисна дія УФ-абсорберів полягає у перешкоджанні пропускання УФ випромінювання.

Плівки з полімеру-матриці (рис. 2.8, крива 1) та композиція полімеру зі зшиваючим агентом (рис. 2.8, крива 2) характеризуються високими коефіцієнтами пропускання в УФ області. З огляду на це можна прогнозувати, що вказані полімерні плівки не будуть проявляти світлозахисних властивостей по відношенню до забарвлень текстильних матеріалів.

Досліджувані УФ-абсорбери сприяють зниженню пропускання світла у всьому діапазоні хвиль. Найвищими захисними властивостями від дії УФ випромінювання характеризується плівка з ДГАФ (рис. 2.8, крива 4). Плівка з додаванням даного УФ-абсорбера не пропускає світло в УФ області спектру, гранична область пропускання при цьому складає 410 нм. Крім цього, високими світлозахисними властивостями в УФ області також характеризується полімерна плівка з додаванням ДГБФ (рис. 2.8, крива 3), її гранична область пропускання 400 нм. Застосування ФС і ПМКК (рис. 2.8, криві 5 і 6) знижує пропускання світла в УФ області у порівнянні з зшитою плівкою (рис. 2.8, крива 2), але не виключає повністю.

Таким чином, на основі аналізу результатів проведених досліджень можна припустити, що застосування ДГАФ та ДГБФ у композиційному складі сприятиме формуванню на поверхні текстильного матеріалу полімерних плівок зі світлозахисними властивостями.

РОЗДІЛ 3
РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЙ НАДАННЯ СПЕЦІАЛЬНИХ ВИДІВ ОПОРЯДЖЕННЯ ТЕКСТИЛЬНИМ МАТЕРІАЛАМ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

3.1. Дослідження впливу полімерних покриттів на якість оброблюваних текстильних матеріалів. Метою використання полімерних зв'язуючих є іммобілізація на поверхні текстильних матеріалів функціональних добавок, які не можуть бути зафіксовані іншим способом, а також підвищення стійкості отриманого опорядження до мокрих обробок та хімічного чищення.

Сформовані полімерні покриття не повинні погіршувати гігієнічні та механічні властивості текстильного матеріалу, а також бути стабільними протягом всього терміну експлуатації виробів. Тому до полімерів і полімерних композицій, які застосовують для створення покриттів на текстильних матеріалах, висувається ряд вимог стосовно фізико-хімічних властивостей, а саме показників міцності на розрив, видовження, стійкості до гідролізу та мильно-содової обробки, які визначаються параметрами просторової сітки полімеру. Крім того, полімерні покриття безпосередньо впливають не тільки на експлуатаційні властивості оброблюваного текстильного матеріалу, такі як жорсткість, міцність, еластичність, а і на зовнішній вигляд виробів та визначають їх призначення.

Таким чином, важливою умовою при створенні опоряджувальних полімерних композицій є дослідження впливу полімерних покриттів різної природи на фізико-механічні та гігієнічні властивості текстильних матеріалів.

3.1.1. Вплив акрилових та уретанових покриттів на фізико-механічні та гігієнічні властивості тканин. Для дослідження обрана бавовняна тканина діагональ арт. 0-166 саржевого переплетення з поверхневою щільністю 230 г/м^2. У якості плівкоутворювачів використано водні дисперсії акрилової (Tubifast, Акратам AS 02.1, Лакрітекс 640) та уретанової природи (Аквапол 12 і Аквапол 14).

Дисперсія Tubifast є стирол-акриловим сополімером. Дисперсія Лакрітекс 640 є акриловим сополімером з додаванням промотора адгезії. Акратам AS 02.1 є дисперсією сополімеру стиролу, бутилакрилату і акрилової кислоти. Дисперсії Аквапол 12 і Аквапол 14 відносяться до класу поліуретанів на основі аліфатичного ізоціанату.

Встановлено, що всі досліджувані полімерні дисперсії утворюють прозору плівку, тому обрані препарати не матимуть негативного впливу на колористичні властивості тканин у процесі апретування. Інтерес представляє визначення зміни фізико-механічних властивостей апретованих тканин з метою оцінки ефективності використання досліджуваних полімерних матриць для створення покриттів спеціального призначення.

Якість обробленого текстильного матеріалу охарактеризовано за показниками приросту маси, товщини, міцності, видовження та жорсткості.

Формування полімерних покриттів на поверхні текстильного матеріалу здійснювали методом просочення зразків тканини у розчинах досліджуваних полімерних дисперсій з концентраціями 50, 100 і 150 г/л з наступним сушінням при 80°С і термообробкою при 150°С. Результати визначення приросту маси та зміни товщини тканини в залежності від концентрації полімеру у опоряджувальній ванні представлені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Фізичні властивості тканин з полімерним покриттям

Обробка	Концентрація, г/л	Приріст покриття, г/м^2	Товщина тканини, мм
1	*2*	*3*	*4*
Необроблена тканина	–	–	0,90
Tubifast	50	5,94	0,94
	100	9,94	0,94
	150	13,70	0,94
Акратам AS 02.1	50	10,12	0,92
	100	10,85	0,93
	150	15,33	0,94

Продовження табл. 3.1

1	*2*	*3*	*4*
Лакрітекс 640	50	5,94	0,94
	100	8,79	0,94
	150	13,21	0,94
Аквапол 12	50	5,33	0,92
	100	11,27	0,93
	150	14,42	0,95
Аквапол 14	50	11,03	0,93
	100	13,21	0,93
	150	16,36	0,95

Аналіз зміни маси тканини з полімерним покриттям (табл. 3.1) показує, що найбільший приріст спостерігається при використанні поліуретанової дисперсії Аквапол 14 та стирол-акрилової дисперсії Акратам AS 02.1 у всьому досліджуваному діапазоні концентрацій.

Товщина тканини з покриттям на основі акрилових дисперсій Tubifast і Лакрітекс 640 збільшується на 4,4% незалежно від застосованої концентрації полімерів. Покриття на основі стирол-акрилової дисперсії Акратам AS 02.1 збільшує товщину тканини на 2,2–4,4%. Поліуретанові дисперсії Аквапол 12 і Аквапол 14 збільшують товщину тканини від 2,2% і 3,3% відповідно при концентрації полімерів 50 г/л до 5,6% при концентрації 150 г/л.

На наступному етапі роботи досліджено вплив полімерного покриття на міцність та видовження бавовняної тканини на машині РТ-250М згідно ГОСТ 10550-93.

Результати визначення розривного навантаження оброблених тканин по основі та утоку представлені відповідно на рис. 3.1 і 3.2.

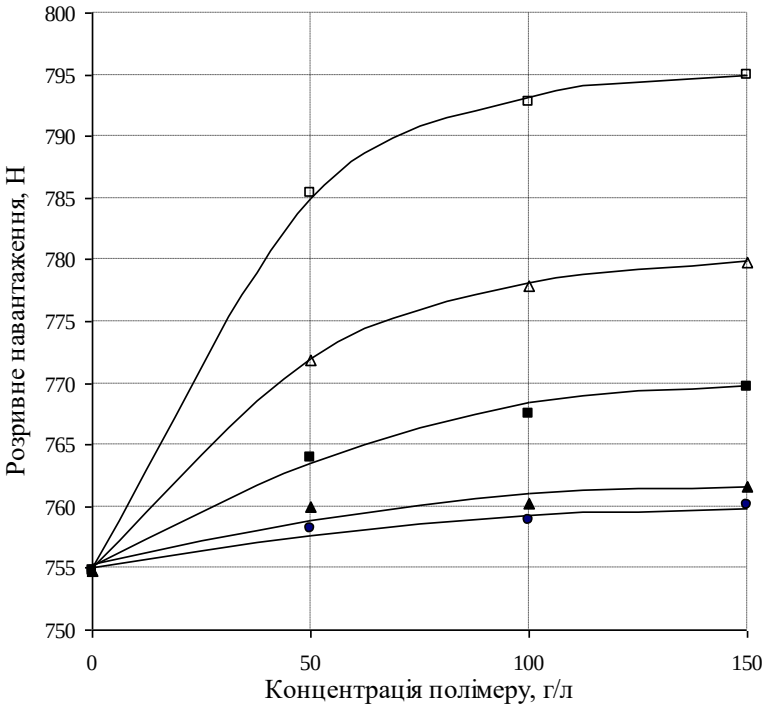


Рис. 3.1. Розривне навантаження тканини з полімерним покриттям по основі: 1 – Tubifast; 2 – Акратам AS 02.1; 3 – Лакрітекс 640; 4 – Аквапол 12; 5 – Аквапол 14.

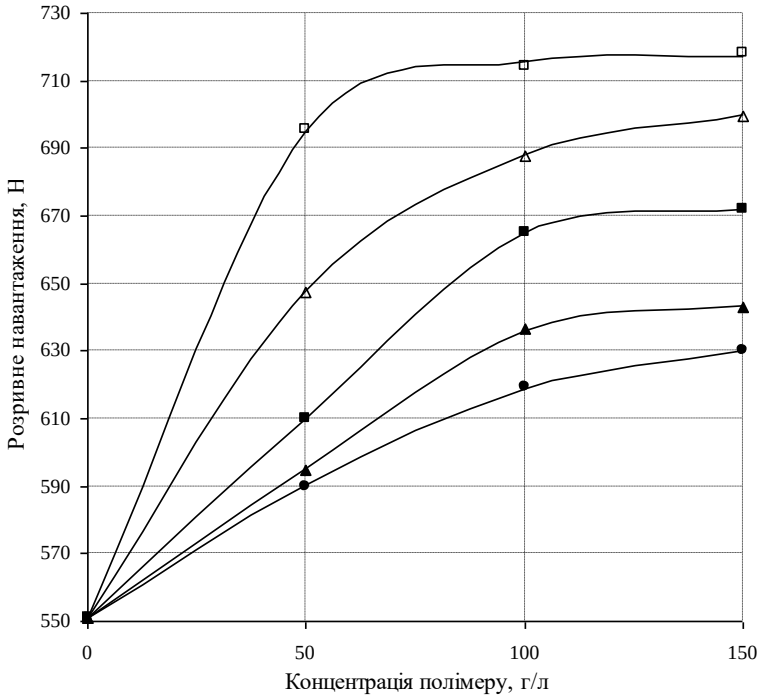


Рис. 3.2. Розривне навантаження тканини з полімерним покриттям по утоку: 1 – Tubifast; 2 – Акратам AS 02.1; 3 – Лакрітекс 640; 4 – Аквапол 12; 5 – Аквапол 14.

Аналіз даних на рис. 3.1 і 3.2 показує, що досліджувані акрилові дисперсії спричиняють незначний вплив на зміну міцності обробленого текстильного матеріалу по основі. Збільшення розривного навантаження по утоку для зразків з покриттям Tubifast, Лакрітекс 640 і Акратам AS 02.1 при концентрації 50 г/л складає відповідно 7%, 8% і 11%, а при концентрації 150 г/л – 14%, 17% і 22% відповідно.

Різний вплив зазначених акрилових сополімерів на показники розривного навантаження бавовняного текстильного матеріалу обумовлений відмінностями хімічної будови зв’язуючих. Дисперсія Tubifast утворює високоеластичну плівку, яка характеризується показником відносного видовження при розриві >1000%, що сприяє збереженню пружно-еластичних властивостей тканини.

При використанні поліуретанових дисперсій Аквапол 12 і Аквапол 14 розривне навантаження тканини по основі збільшується відповідно на 2–3% і 4–5%. Збільшення даного показника по утоку складає 18–27% для Аквапол 12 і 26–30% для Аквапол 14.

Слід зазначити, що підвищення концентрації досліджуваних полімерів у просочувальній ванні зі 100 г/л до 150 г/л незначно змінює величину розривного навантаження тканини по основі та утоку.

Вплив полімерного покриття на відносне видовження при розриві текстильного матеріалу в обох напрямах представлений на рис. 3.3, 3.4.

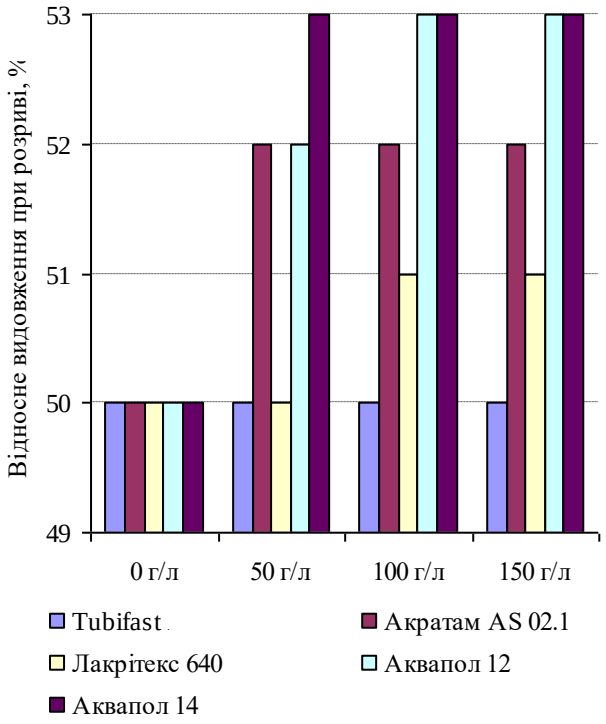


Рис. 3.3. Відносне видовження при розриві тканини з полімерним покриттям по основі.

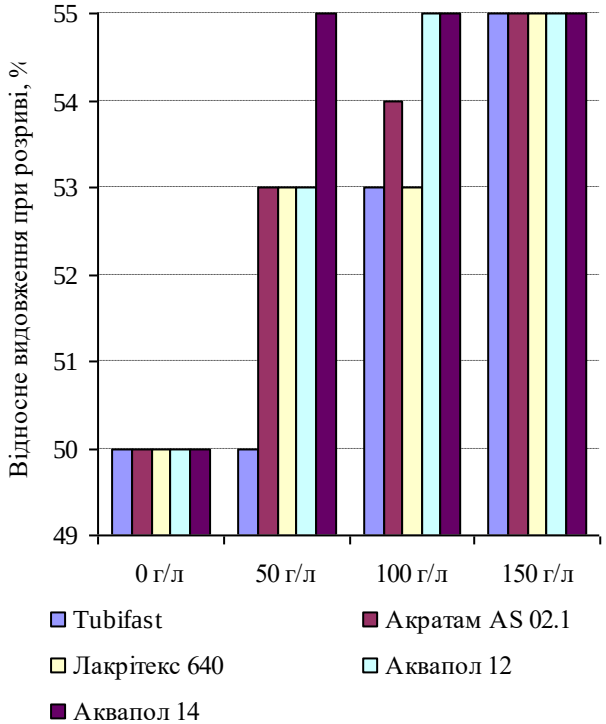


Рис. 3.4. Відносне видовження при розриві тканини з полімерним покриттям по утоку.

Згідно отриманих даних (рис. 3.3, 3.4) найбільше видовження відносно початкової довжини зразка в обох напрямах спостерігається при використанні поліуретанової дисперсії Аквапол 14 у всьому досліджуваному діапазоні концентрацій. Серед стирол-акрилових дисперсій найвищим показником відносного видовження при розриві характеризується Акратам AS 02.1. Слід відзначити, що застосування дисперсії Tubifast у концентрації 50 г/л не впливає на зміну досліджуваного показника.

Проаналізувавши експериментальні дані зміни міцності тканини з полімерним покриттям та її видовження при розриві можна зробити висновок, що підвищення концентрації полімерів у просочувальній ванні до 150 г/л є недоцільним.

При апретуванні текстильних матеріалів необхідною умовою є контролювання жорсткості тканини, оскільки даний параметр значно впливає на зовнішній вигляд виробів та визначає їх призначення і естетичні властивості. Тому на наступному етапі роботи було

досліджено вплив сформованих полімерних покриттів на жорсткість бавовняної тканини.

Визначення жорсткості текстильного матеріалу при вигині проведено на приладі ПТ-2 методом консолі. Жорсткість виміряно окремо для зразків, викроєних у поздовжньому та поперечному напрямах. Коефіцієнт жорсткості визначено як відношення значень жорсткості поздовжнього напряму до поперечного. Отримані показники жорсткості зразків тканини після обробки розчинами з різними концентраціями досліджуваних полімерних дисперсій представлені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Вплив полімерних покриттів на жорсткість тканини

Обробка	Концентрація, г/л	Жорсткість на вигин, E_I, μN·см^2		Коефіцієнт жорсткості, K_{EI}
		поздовжній напрям	поперечний напрям	
Без обробки	0	10200	2562	3,98
Tubifast	50	10578	2751	3,85
	100	20623	5586	3,69
Акратам AS 02.1	50	16636	8138	2,04
	100	37105	13666	2,72
Лакрітекс 640	50	27040	13571	1,99
	100	45954	14943	3,08
Аквапол 12	50	32833	11258	2,92
	100	51972	19476	2,67
Аквапол 14	50	38872	10209	3,81
	100	52019	19913	2,61

Тонкодисперсні полімери в процесі апретування тканини глибоко проникають у міжволоконний простір. Після процесів сушіння і термообробки, які супроводжуються утворенням просторовозшитих структур, додатково посилюються пружно-еластичні властивості отриманого композиту полімер-волокно і підвищується жорсткість текстильного матеріалу.

З метою порівняння зміни жорсткості тканини після апретування з жорсткістю необробленого матеріалу на рис. 3.5, 3.6

наведено відносне збільшення досліджуваного показника в поздовжньому і поперечному напрямках відповідно.

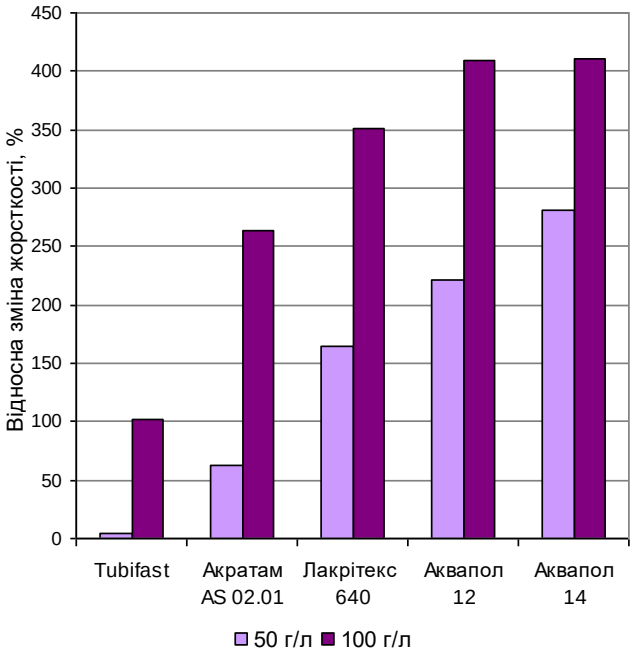


Рис. 3.5. Відносна зміна жорсткості тканини з полімерним покриттям в поздовжньому напрямі.

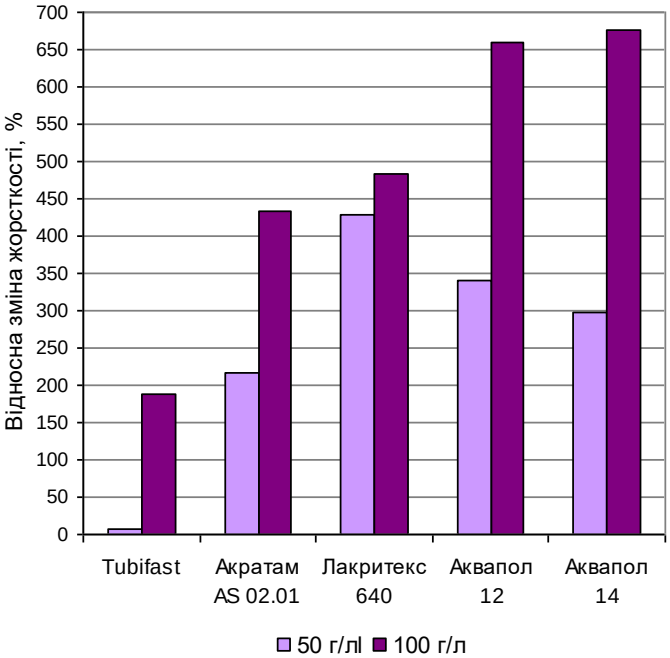


Рис. 3.6. Відносна зміна жорсткості тканини з полімерним покриттям в поперечному напрямі.

Аналіз даних, представлених на рис. 3.5, показує, що використання стирол-акрилової дисперсії Tubifast в концентрації 50 г/л незначно підвищує жорсткість тканини в поздовжньому напрямі – на 3,7%, а при концентрації 100 г/л жорсткість тканини підвищується на 120,2%. У разі використання дисперсії Акратам AS 02.1 спостерігається підвищення жорсткості в поздовжньому напрямі на 63,1% при концентрації полімеру 50 г/л і на 263,8% при 100 г/л. Застосування акрилової дисперсії Лакрітекс 640 призводить до підвищення досліджуваного показника в поздовжньому напрямі на 165,1% і 450,5% при 50 г/л і 100 г/л відповідно. При визначенні жорсткості тканини в поперечному напрямі для досліджуваних акрилових покриттів спостерігаються аналогічні залежності.

Таким чином, результати дослідження жорсткості зразків тканини в поздовжньому і поперечному напрямах (табл. 2) свідчать

про переваги застосування стирол-акрилової дисперсії Tubifast при вказаних концентраціях.

При використанні поліуретанових дисперсій Аквапол 12 і Аквапол 14 (рис. 3.5, 3.6) в концентрації 50 г/л жорсткість зразків тканини в поздовжньому напрямі збільшується на 221,9% і на 281,1% відповідно, а жорсткість в поперечному напрямі – на 339,4% і 298,5%. Підвищення концентрації досліджуваних поліуретанів до 100 г/л призводить до підвищення жорсткості в поздовжньому напрямі на 409,5% для Аквапол 12 і на 410% для Аквапол 14, а в поперечному напрямі – на 660,2% і 677,2% відповідно.

Різний вплив досліджуваних акрилових сополімерів на показники жорсткості бавовняної тканини обумовлений відмінностями хімічної будови зв’язуючих. Визначальним фактором у реакціях макромолекул акрилового сополімеру з макромолекулами волокноутворюючого полімеру є взаємодія його функціональних груп з реакційноздатними групами полімеру волокна. В результаті реакції великої кількості карбоксильних груп в структурі макромолекул Лакрітекс 640 з гідроксильними групами целюлози утворюється зшита структура, що призводить до зниження гнучкості волокон і зміни пружно-еластичних властивостей самого матеріалу. Наявність в структурі полімеру таких мономерів, як бутилакрилат і ефіри акрилової кислоти обумовлює отримання м’яких і еластичних текстильних матеріалів, що спостерігається у випадку Tubifast і Акратам AS 02.1.

Поліуретанова плівка Аквапол 14 характеризується найменшою еластичністю серед досліджуваних (εr = 76%), що свідчить про високий ступінь поперечного зшивання полімеру, та обумовлює найбільше посилення пружно-еластичних властивостей отриманого композиту полімер-волокно.

Таким чином, отримані експериментальні дані доводять, що основним фактором, який впливає на жорсткість апретованої тканини, є хімічна будова використовуваного полімерного зв’язуючого.

На наступному етапі роботи було оцінено вплив полімерних покриттів на гігієнічні властивості текстильного матеріалу за показниками повітропроникності та гігроскопічності. Результати визначення повітропроникності і гігроскопічності тканин з полімерним покриттям представлені в табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Вплив полімерних покриттів на гігієнічні властивості тканини

Обробка	Концентрація, г/л	Повітро-проникність, $дм^3/м^2 \cdot с$	Гігроскопічність, %
Без обробки	0	238	8,33
Tubifast	50	229	6,84
	100	201	6,81
Акратам AS 02.01	50	218	6,97
	100	205	6,7
Лакрітекс 640	50	236	6,76
	100	222	6,63
Аквапол 12	50	229	6,75
	100	213	6,68
Аквапол 14	50	233	6,65
	100	222	6,57

Аналіз отриманих даних (табл. 3.3) показує, що застосування зазначених акрилових дисперсій в концентрації 50 г/л призводить до зниження гігроскопічності тканини на 16,3%–18,8%. Підвищення вмісту акрилових полімерів в просочувальній ванні до 100 г/л знижує даний показник на 18,2%–20,4%. Повітропроникність зразків тканини з акриловим покриттям зменшується на 0,8%–8,4% і на 6,7%–15,5% при концентраціях полімерів 50 г/л і 100 г/л відповідно. Найбільшим показником повітропроникності характеризується зразок з покриттям Лакрітекс 640 при обох концентраціях.

При використанні досліджуваних поліуретанових дисперсій гігроскопічність обробленої тканини знижується на 18,7–20,2% при концентрації полімерів 50 г/л і на 19,8–21,1% при концентрації 100 г/л. Застосування поліуретанових дисперсій Аквапол 12 і Аквапол 14 в концентраціях 50 г/л призводить до зниження повітропроникності

тканини на 4% і 2% відповідно. Збільшення концентрації поліуретанів в просочувальній ванні до 100 г/л призводить до зниження досліджуваного показника на 10% для Аквапол 12 і на 7% для Аквапол 14 відповідно.

Зниження гігроскопічності текстильного матеріалу після обробки пояснюється тим, що сформоване полімерне покриття створює перешкоду для поглинання водяної пари макро- і мікропорами целюлозного волокна. Зниження повітропроникності зразків тканини після нанесення полімерного покриття обумовлено зміною параметрів грифу.

3.1.2. Вплив акрилових та уретанових покриттів на фізико-механічні та гігієнічні властивості трикотажу. Опоряджувальні процеси у трикотажному виробництві аналогічні опорядженню тканин. Однак специфічні властивості трикотажу, які є наслідком його петельної структури, обумовлюють особливості проведення опоряджувальних операцій та особливі вимоги до властивостей трикотажних полотен [86]. При апретуванні трикотажного полотна необхідним є контролювання параметру жорсткості. Показники жорсткості текстилю значно впливають на зовнішній вигляд виробів та визначають їх призначення і естетичні властивості. На жорсткість текстильних матеріалів, окрім їх волокнистого складу, структури, властивостей волокон і ниток, впливає обробка самого матеріалу. Однією з вимог до обробленого полімерною композицією трикотажного полотна є невисока жорсткість, оскільки збільшення даного показника погіршує експлуатаційні характеристики матеріалу.

Для дослідження обрано бавовняне трикотажне полотно ластичного переплетення 1×1 з поверхневою густиною 150 г/м^2. У якості плівкоутворювачів використано водні дисперсії акрилової (Tubifast, Лакрітекс 640) та уретанової природи (Аквапол 12 і Аквапол 14).

З метою оцінки можливості використання досліджуваних полімерних дисперсій для обробки трикотажних полотен на першому етапі роботи досліджено вплив полімерного покриття на жорсткість

бавовняного трикотажного полотна. Формування полімерних покриттів на поверхні текстильного матеріалу здійснювали методом просочення зразків трикотажу у розчинах досліджуваних полімерних дисперсій з концентраціями 50 г/л і 100 г/л з наступним сушінням при 80°С і термообробкою при 150°С. Визначення жорсткості трикотажного полотна при вигині проведено на приладі ПТ-2 методом консолі [87]. Жорсткість виміряно окремо для зразків, викроєних у поздовжньому та поперечному напрямах. Коефіцієнт жорсткості визначено як відношення значень жорсткості поздовжнього напряму до поперечного. Отримані показники жорсткості трикотажного полотна після обробки полімерними дисперсіями наведені у табл. 3.4.

Таблиця 3.4

Вплив полімерного покриття на жорсткість трикотажного полотна

Обробка	Концентрація, г/л	Жорсткість на вигин, E_I, мкН·см^2		Коефіцієнт жорсткості, K_{EI}
		поздовжній напрям	поперечний напрям	
Без обробки	0	4907	1499	3,27
Tubifast	50	4976	1510	3,30
	100	5262	1528	3,44
Лакрітекс 640	50	8762	2631	3,33
	100	15831	2766	5,72
Аквапол 12	50	5780	2635	2,19
	100	14476	2758	5,25
Аквапол 14	50	6133	3015	2,03
	100	16181	4019	4,03

Результати дослідження жорсткості зразків трикотажу в поздовжньому та поперечному напрямах (табл. 3.4) свідчать про переваги використання стирол-акрилової дисперсії Tubifast при обох концентраціях. З метою порівняння зміни жорсткості трикотажу після апретування порівняно з необробленим полотном на рис. 3.7, 3.8 продемонстровано відносне збільшення досліджуваного показника

зразків при концентрації полімерів у просочувальній ванні 50 г/л і 100 г/л відповідно.

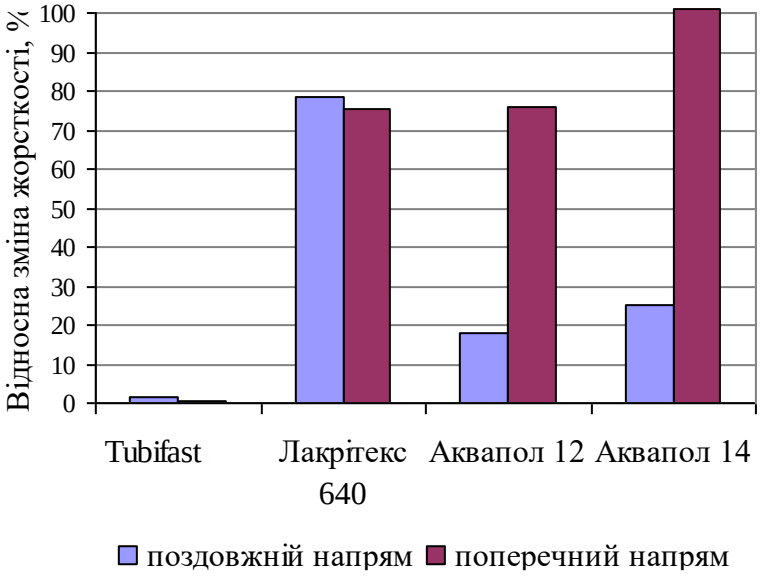


Рис. 3.7. Відносна зміна жорсткості трикотажу при концентрації полімерів 50 г/л.

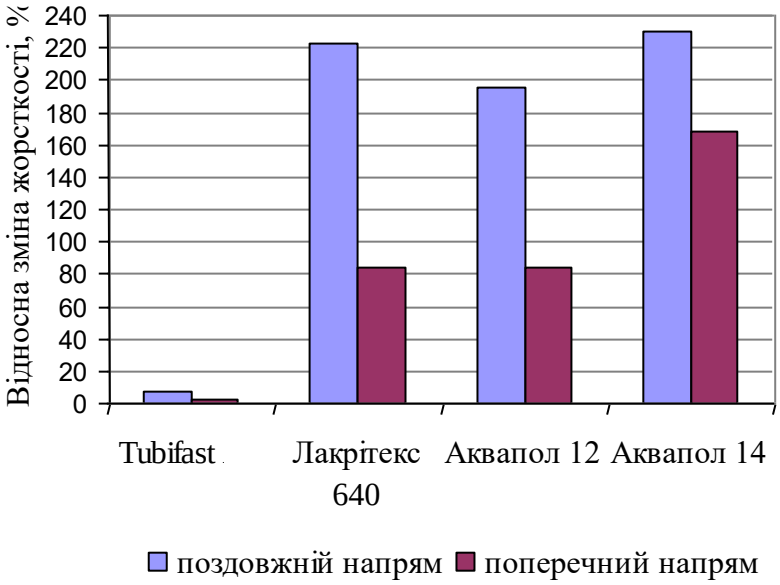


Рис. 3.8. Відносна зміна жорсткості трикотажу при концентрації полімерів 100 г/л.

Аналіз даних на рис. 3.7 показує, що при використанні стирол-акрилової дисперсії Tubifast у концентрації 50 г/л підвищує жорсткість трикотажу в незначній мірі – на 1,4% і 0,7% у поздовжньому і поперечному напрямах відповідно. У випадку використання акрилової дисперсії Лакрітекс 640 спостерігається підвищення жорсткості зразків відповідно у поздовжньому і

поперечному напрямах на 78,6% і 75,5%. Підвищення концентрації акрилових сополімерів до 100 г/л (рис. 3.8) призводить до збільшення жорсткості трикотажного полотна у випадку використання Tubifast на 7,2% у поздовжньому напрямі і 1,9% у поперечному напрямі, а у випадку Лакрітекс 640 – на 222,6% і 84,5% відповідно.

При використанні поліуретанових дисперсій Аквапол 12 і Аквапол 14 в концентрації 50 г/л (рис. 3.7) жорсткість зразків трикотажу у поздовжньому напрямі зростає на 17,8% і 25% відповідно, а жорсткість у поперечному напрямі – на 75,8% і 101,1%. Підвищення концентрації досліджуваних поліуретанів до 100 г/л (рис. 3.8) призводить до збільшення жорсткості у поздовжньому напрямі на 195% для Аквапол 12 і на 229,8% для Аквапол 14, а у поперечному напрямі – на 84% і 168,1% відповідно.

Результати дослідження впливу даних акрилових та уретанових полімерів на показники жорсткості бавовняного трикотажного полотна корелюють з аналогічними результатами для бавовняної тканини. На основі отриманих експериментальних даних можна зробити висновок, що основним фактором, який впливає на жорсткість апретованого трикотажу, є хімічна будова використовуваного полімерного зв’язуючого. Таким чином, необхідною умовою отримання м’якого грифу трикотажних полотен є здатність полімеру утворювати високоеластичну плівку.

На наступному етапі роботи якість бавовняного трикотажного полотна зі сформованим полімерним покриттям оцінювали за зміною гігієнічних властивостей: гігроскопічності і повітропроникності. Результати випробувань зразків трикотажу з полімерним покриттям представлені в табл. 3.5.

Таблиця 3.5

Вплив полімерних покриттів на гігієнічні властивості трикотажу

Обробка	Концентрація, г/л	Повітро-проникність, $дм^3/м^2 \cdot с$	Гігроскопічність, %
Без обробки	0	833	8,16
Tubifast	50 100	805 694	6,98 6,86
Лакрітекс 640	50 100	800 638	7,02 6,88
Аквапол 12	50 100	722 605	6,95 6,78
Аквапол 14	50 100	715 594	6,86 6,64

Аналіз експериментальних даних (табл. 3.5) показує, що при застосуванні досліджуваних акрилових дисперсій в концентрації 50 г/л гігроскопічність трикотажу знижується на 14 – 14,5%. При цьому показник повітропроникності зменшується на 3,4 – 4%. Підвищення концентрації акрилових полімерів у просочувальній ванні до 100 г/л призводить до зниження гігроскопічності текстильного матеріалу на 16%, а повітропроникність зразків трикотажу зменшується на 17% для Tubifast і на 23% для Лакрітекс 640.

Застосування поліуретанових дисперсій Аквапол 12 і Аквапол 14 у концентрації 50 г/л знижує гігроскопічність оброблюваного трикотажу на 15% і 16% відповідно. При вказаній концентрації поліуретанів повітропроникність зразків зменшується на 13 – 14%. Збільшення концентрації поліуретанових дисперсій до 100 г/л спричиняє зниження гігроскопічності трикотажного полотна на 17% для Аквапол 12 і на 19% для Аквапол 14. При цьому спостерігається падіння повітропроникності обробленого трикотажу на 27% для Аквапол 12 і на 29% для Аквапол 14.

В результаті проведеного дослідження встановлено, що застосування запропонованої акрилової полімерної дисперсії Tubifast спричиняє найменший вплив на гігієнічні властивості оброблюваного

бавовняного трикотажного полотна. Даний полімер може бути рекомендовано для створення спеціальних покриттів на трикотажних полотнах методом просочення при концентрації 50 г/л.

3.2. Дослідження впливу вогнезахисного покриття на якість оброблюваних текстильних матеріалів. Відомо, що використання фосфорних солей негативно впливає на характеристики міцності тканини і призводить до значного падіння показників розривного навантаження. Для вирішення цієї проблеми в оздоблювальний склад вводять полімери, які дозволяють підвищити механічну міцність тканини і стійкість обробки до прання.

Для розробки вогнезахисної обробки в роботі використовували бавовняну тканину Діагональ гладкофарбовану, арт. 0-166, і бавовнянополіефірну (78:22) одежну гладкофарбовану тканину, арт. 3070. У складі композиції в якості зв'язуючого, здатного за рахунок формування щільної просторової сітки підвищити стійкість вогнезахисного ефекту до фізико-хімічних впливів, досліджували водну дисперсію СА полімеру Лакрітекс 430, в якості антипіренів моно-, ди-, три- пірофосфат амонію і модифікований поліфосфат амонію (Firex WZA).

Технологічний процес вогнезахисної обробки бавовняної (Бав.) і бавовнянополіефірної (Бав./ПЕФ) тканин включав:

– просочення на двохвальній плюсовці з подвійним зануренням і віджиманням до залишкової вологості 80%;

– сушіння при температурі 100°С з подальшою термофіксацією при 150°С.

3.2.1. Вплив фосфоровмісного полімерного композиту на вогнезахисні і фізико-механічні властивості текстильних матеріалів. Для визначення ефективності вогнезахисної дії амонійних солей фосфорних кислот проводили порівняльну характеристику ПФА з моно-, ди-, триамоній фосфатом і пірофосфатом амонію. В ході експерименту встановили, що моноамоній фосфат експлуатаційно несумісний зі стирол-акриловими дисперсіями.

Оскільки неапретовані зразки Бав. і Бав./ПЕФ тканин, а також Бав./ПЕФ з вмістом антипіренів в обробному розчині 100 г/л в композиції з 150 г/л стирол-акрилового полімеру згоріли повністю, на рис. 3.9 відсутні їх показники висоти обвугленої ділянки.

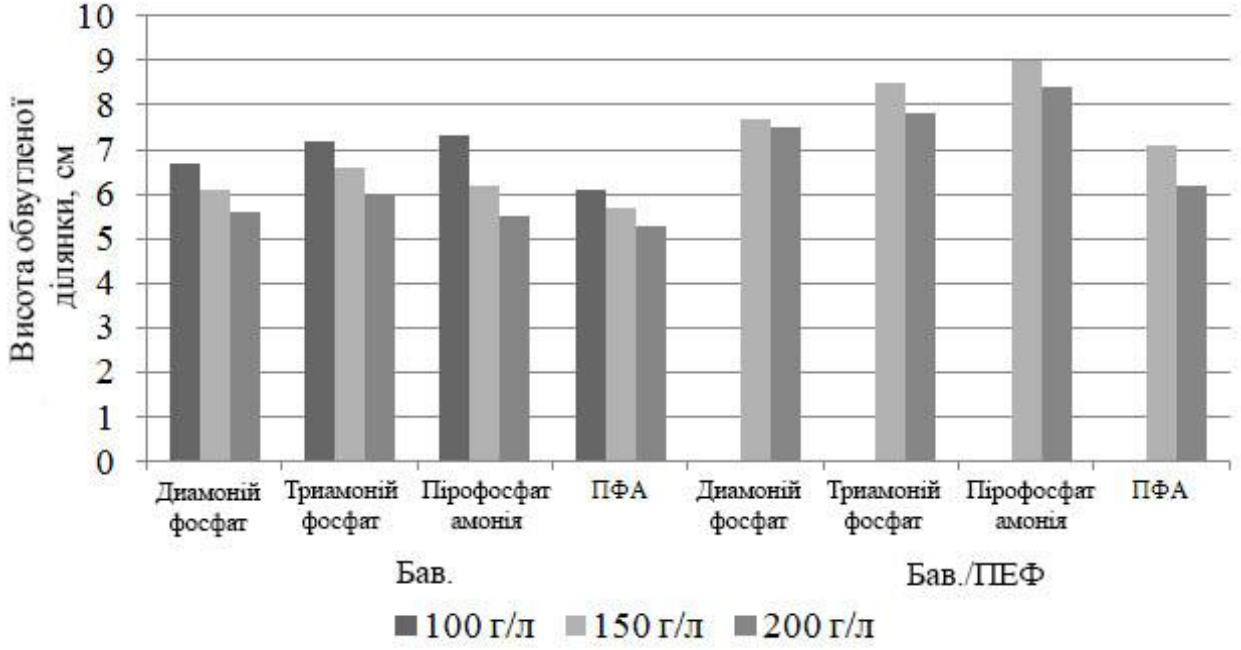


Рис 3.9. Залежність вогнезахисного ефекту тканин від концентрації амонійних солей фосфорних кислот.

За даними рис. 3.9 видно, що амонійні солі фосфорних кислот проявляють різну ефективність у забезпеченні вогнетривких властивостей текстильних матеріалів. В результаті аналізу висоти обвугленої ділянки Бав. і Бав./ПЕФ тканин, можна зробити висновок, що кращий вогнезахисний результат досягнутий при використанні поліфосфату амонію (ПФА).

За даними табл. 3.6 видно, що зміна вмісту ПФА в полімерному покритті тільки незначною мірою зменшує міцність текстильних матеріалів з композитним покриттям, але справляє помітний вплив на їх вогнетривкі властивості.

Таблиця 3.6

Вогнетривкі та фізико-механічні показники оброблених тканин

Досліджуваний субстрат	Бав. арт. 0-166				Бав./ПЕФ (78:22) арт. 3070			
	Розривне навантаження, Н	Висота обвугленої ділянки, см	Час залишкового горіння, с	Час залишкового тління, с	Розривне навантаження, Н	Висота обвугленої ділянки, см	Час залишкового горіння, с	Час залишкового тління, с
ПФА – 100 г/л; СА – 150 г/л,	990	6,1	4	0	1510	згорів	–	0
ПФА – 150 г/л; СА – 150 г/л;	961	5,7	2	0	1510	7,1	5	0
ПФА – 200 г/л; СА – 150 г/л.	951	5,3	0	0	1510	6,2	0	0

З огляду на те, що при концентрації ПФА в обробній композиції нижче 200 г/л відбувається залишкове горіння і тління досліджуваних матеріалів, а зразок Бав./ПЕФ при вмісті антипірену 100 г/л згоряє, то оптимальна концентрація ПФА в композиції з 150 г/л стирол-акрилового полімеру становить 200 г/л.

Згідно з попередніми випробуваннями концентрація ПФА в просочувальному розчині 200 г/л забезпечує низьку висоту обвугленої ділянки: 2,8 см для бавовняної тканини і 3,1 см для Бав./ПЕФ тканини при встановленому у ГОСТ 19297-2003 нормативі не більше 15 см. При цьому обробка антипіреном негативно впливає на фізико-механічні характеристики тканин, знижуючи міцність на розрив бавовняного зразка на 30%, а Бав./ПЕФ – на 21% за рахунок присутності поліфосфорної кислоти, що призводить до деструкції текстильного субстрату.

Оскільки СА полімер є легкозаймистим матеріалом, підвищення його вмісту у вогнезахисному складі знижує вогнестійкість апретованої тканини в порівнянні з водним розчином ПФА без плівкоутворювача. Таким чином, введення антипірену необхідно для забезпечення вогнетривких властивостей як текстильних матеріалів, так і полімерної матриці, що утворює вогнезахисний шар на їх

поверхні. У зв'язку з цим відбувається збільшення висоти обвугленої ділянки на 30-35% зразків Бав. і Бав./ПЕФ, оброблених антипіреном 200 г/л в композиції з 150 г/л СА полімеру (табл. 3.7).

Таблиця 3.7

Вогнезахисні та фізико-механічні показники оброблених тканин

Досліджуваний субстрат	Бав. арт. 0-166			Бав.ПЕФ (78:22) арт. 3070		
	Розривне навантаження, Н	Висота обвугленої ділянки, см	Висота обвугленої ділянки після 5 прань, см	Розривне навантаження, Н	Висота обвугленої ділянки, см	Висота обвугленої ділянки після 5 прань, см
Тканина без вогнезахисної обробки	569	згорів	згорів	1079	згорів	згорів
Тканина, Оброблена: ПФА 200 г/л	402	2,8	згорів	853	3,1	згорів
ПФА – 200 г/л; СА – 25 г/л	490	3,4	згорів	1000	3,7	згорів
ПФА – 200 г/л; СА – 50 г/л;	608	3,8	згорів	1128	4,5	сгорел
ПФА – 200 г/л; СА – 100 г/л;	775	4,6	10,2	1304	5,3	згорів
ПФА – 200 г/л; СА – 150 г/л.	951	5,3	9,7	1510	6,2	11,7

Однак формування покриття полімер/антипірен на поверхні текстильних матеріалів не тільки дозволяє уникнути істотних втрат міцності субстрату, але і підвищити фізико-механічні характеристики досліджуваних зразків. При введенні СА полімеру в кількості 50 г/л розривне навантаження підвищується з 402 до 608 Н для Бав. зразка і

з 853 до 1128 Н для Бав./ПЕФ, що фактично дорівнює розривному навантаженню необробленої тканини.

Проте, цієї кількості плівкоутворювача недостатньо для отримання вогнезахисної обробки, стійкої до прання. Вміст плівкоутворюючого полімеру в кількості 150 г/л в композиції з ПФА 200 г/л дозволяє іммобілізувати антипірен в матриці полімеру, підвищити стійкість обробки до фізико-хімічних впливів і поліпшити показники міцності тканини.

Також було оцінено вогнезахисні властивості композиції, що містить 200 г/л ПФА, в залежності від типу застосовуваного полімеру. Показники висоти обвугленої ділянки Бав. і Бав./ПЕФ тканин, оброблених вогнезахисною сумішшю з Лакрітекс 430 і Лакрітекс 640 / Лапроксид 703, після 5 циклів прання представлені на рис. 3.10.

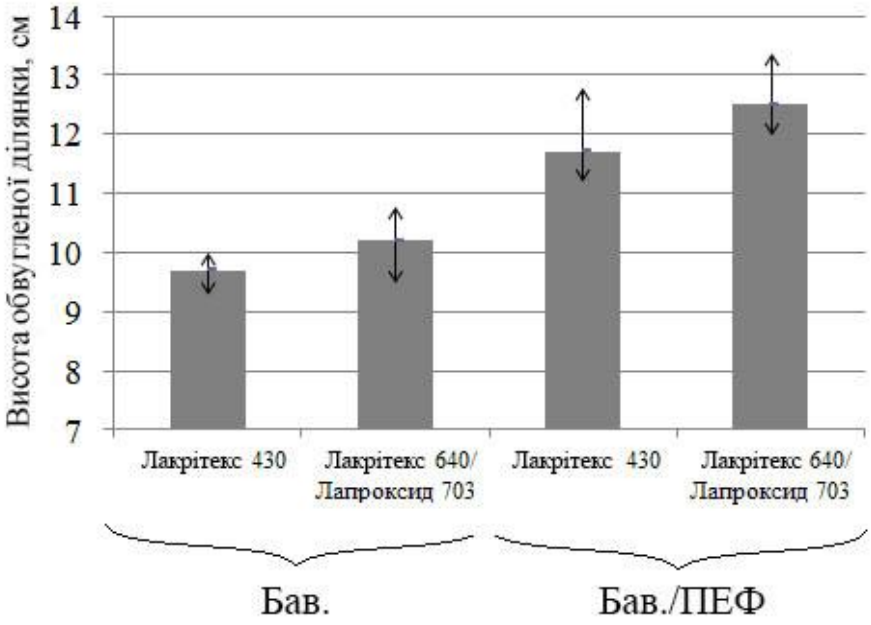


Рис. 3.10. Висота обвугленої ділянки тканин після 5 циклів прання.

Отримані результати показують, що зразки Бав. і Бав./ПЕФ тканин, оброблені Лакрітекс 430 і Лакрітекс 640 / Лапроксид 703 в композиції з ПФА, мають стійкість вогнезахисного ефекту до 5 циклів прання. Згідно з даними табл. 1.3, обидва полімери є високо структурованими матрицями для іммобілізації антипирену, середня молекулярна маса відрізка ланцюга яких дорівнює 52 г/моль і 50

г/моль відповідно. Однак при використанні в якості плівкоутворювача Лакрітекс 640 / Лапроксид 703 висота обвугленої ділянки досліджуваних тканин після 5 циклів прання на 5–7% вище, ніж у зразків з Лакрітекс 430.

В процесі обробки текстильні матеріали піддають операціям сушки/термофіксації для досягнення заданого кінцевого вологовмісту продукції. Стійкість вогнезахисної обробки безпосередньо залежить від температури обробки і плівкоутворюючої здатності застосовуваного полімеру. До того ж швидкість сушіння і температура термообробки значно впливають на собівартість кінцевої продукції.

З метою визначення оптимального часу сушіння і термофіксації проводилася серія експериментів для забезпечення стабільних вогнетривких показників текстильних матеріалів. Дослідження параметрів термічної обробки проводилося тільки на 100% бавовняній тканині (Бав.), щоб точно оцінити термічну деструкцію шляхом вимірювання механічних властивостей досліджуваних зразків, які при однакових умовах будуть також присутні у змішаній тканини Бав./ПЕФ (78:22).

В результаті проведених досліджень були отримані дані, представлені на рис. 3.11.

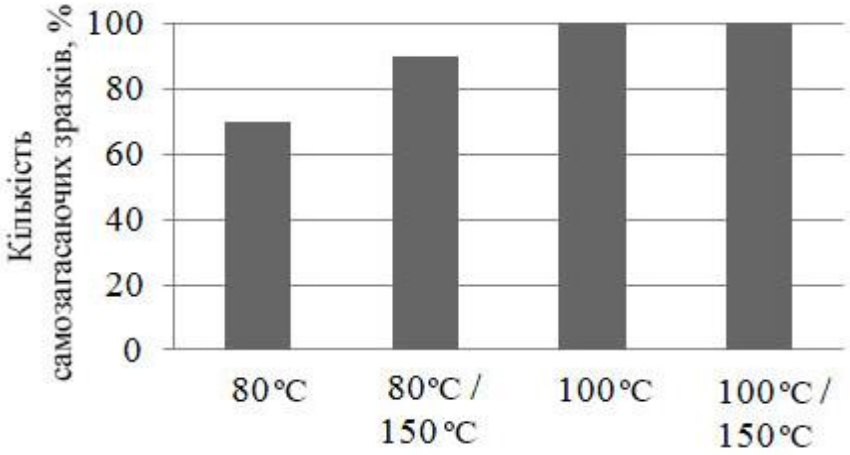


Рис. 3.11. Кількість самозагасаючих зразків бавовняної тканини при використанні різних методів температурної обробки.

Аналіз результатів експерименту (рис. 3.11) показує, що зразки, висушені при 80°С і термофіксовані при 150°С, супроводжуються залишковим тлінням після видалення джерела відкритого полум'я. Термообробка при 100°С і обробка при 100°С з подальшою термофіксацією при 150°С призводить до того, що зразки проявляють 100%-ву стійкість до дії вогню.

Зміна температурного режиму обробки дозволила отримати самозагасаючі тканини з помірним коливанням показника висоти обвугленої ділянки, що призводить до найменших кількостей пошкоджень зразка після впливу полум'я. Проте, відмінності по висоті обвугленої ділянки дуже малі.

Зміна режиму термічної обробки (рис. 3.12) менш ефективно вплинула на вогнетривкі властивості змішаної тканини Бав./ПЕФ (78:22), показуючи фактично однакові значення коливання показника висоти обвугленої ділянки.

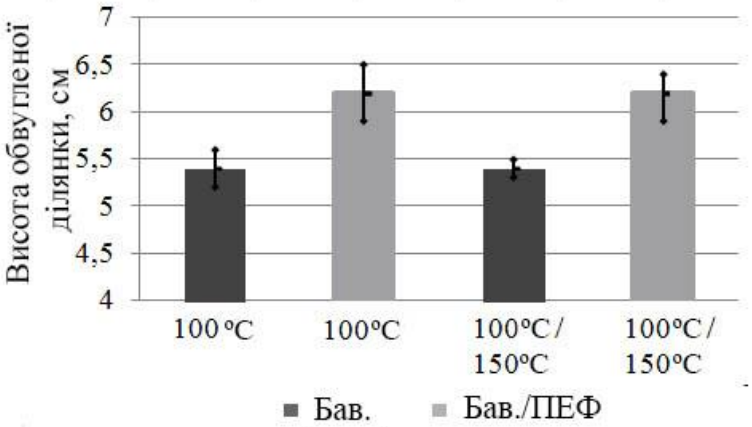


Рис 3.12. Висота обвугленої ділянки зразків Бав./ПЕФ тканин при використанні різних методів температурної обробки.

Дослідження висоти обвугленої ділянки Бав. і Бав./ПЕФ тканин після 5 послідовних циклів прання і сушіння наведені на рис. 3.13.

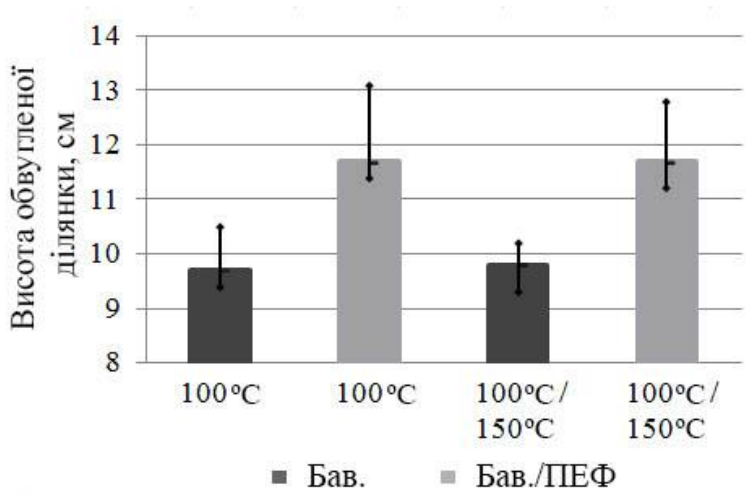


Рис 3.13. Висота обвугленої ділянки зразків тканин після 5 циклів прання.

З рис. 3.13 видно, що після прання зразки тканин демонстрували залишкове тління, і, як наслідок, коливання показника висоти обвугленої ділянки значно зросли з 5,3 до 9,7 см для Бав. тканини і з 6,2 до 11,7 см для Бав./ПЕФ тканини. Однак обробка Бав. і Бав./ПЕФ тканин при температурі 100°С з подальшою термофіксацією при 150°С призводить до більш низького коливання висоти обвугленої ділянки.

Таким чином, оптимальними умовами обробки тканин полімерним композитом з вмістом ПФА є сушіння при температурі 100°С з подальшою термофіксацією при 150°С.

3.2.2. Вплив полімерного нанокомпозиту зі вмістом Na^+-ММТ на вогнезахисні властивості текстильних матеріалів. Основними вогнезахисними механізмами в нанокомпозитах полімер/глини є формування бар'єру проти тепла і летких займистих речовин шляхом міграції глинистого наношару до поверхні матеріалу з подальшим утворенням коксу.

З огляду на те, що наноглини дійсно уповільнюють процес горіння і посилюють коксоутворення, вони не мають ніякого впливу на тенденції займання і властивості матеріалу після видалення джерела вогню. Введення тільки наноглини не є достатнім для забезпечення тканини надійних вогнезахисних властивостей. У зв'язку з цим, отримання ефективних нанокомпозитних складів для

забезпечення вогнетривких властивостей текстильних матеріалів не очікувалося. Проте, цікавим показником є структура сформованого захисного силікатної бар'єру на поверхні текстильного матеріалу після впливу полум'я.

Обробку Бав. і Бав./ПЕФ тканин проводили наступними складами, зазначеними в табл. 3.8, з подальшим віджиманням до 80% і сушінням при 100°С протягом 5 хв.

Менш енергійне займання відбувається на тканині з нанокомпозитною обробкою в порівнянні з необробленим зразком. Крім того, на необробленій тканині спостерігалося тривале залишкове тління.

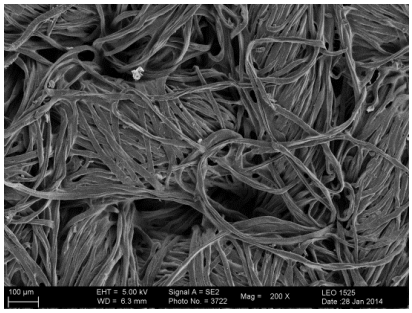
Таблиця 3.8

Вогнезахисний склад з Na^+-ММТ

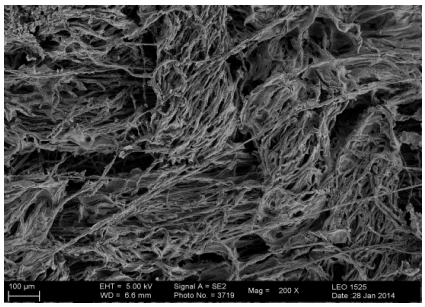
№ з/п	Склад, г/л	Приріст ваги, %	
		Бав.	Бав./ПЕФ
1	СА – 180, Na^+-ММТ –20	14,42	15,31
2	СА – 160, Na^+-ММТ –40	14,56	15,34
3	СА – 140, Na^+-ММТ –60	14,58	15,35

Після впливу полум'я вихідні Бав. і Бав./ПЕФ тканини і зразки, оброблені складом зі вмістом шаруватого силікату менше 10%, залишають тільки неструктуровану золу, в зв'язку з цим мікрознімки поверхні даних зразків не представлені.

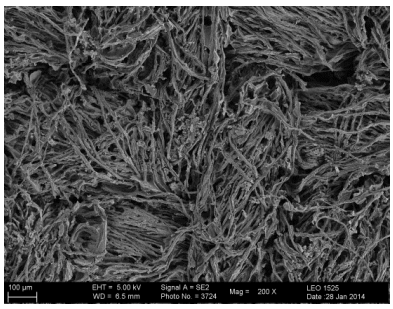
Мікрознімки поверхні Бав. і Бав./ПЕФ тканини, апретовані нанокомпозитними складами, що містять 10%, 20% і 30% Na^+-ММТ, при збільшенні в 200 разів представлені на рис. 3.14.



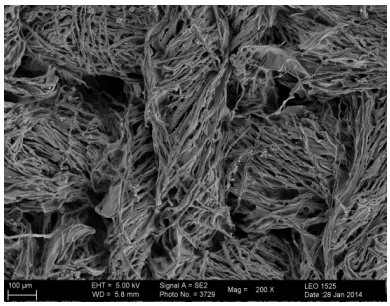
а) Бав. тканина з обробкою СА/ Na^+-ММТ – 30% до горіння



б) Бав. тканина з обробкою CA/Na^+-MMT – 10% після горіння



в) Бав. тканина з обробкою CA/Na^+-MMT – 20% після горіння



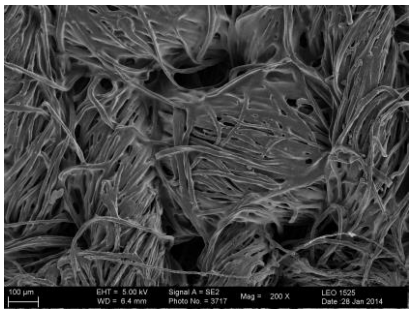
г) Бав. тканина з обробкою CA/Na^+-MMT – 30% після горіння

Рис. 3.14. Мікрознімки поверхні тканин при збільшенні в 200 разів: а) до горіння; б,в,г) після горіння.

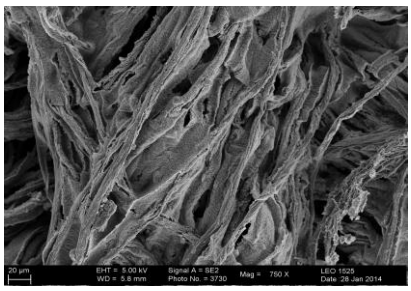
На рис. 3.14 (б-г) чітко видно, що структура переплетення коксового залишку тканин з нанокомпозицитною обробкою залишається відносно незайманою. Ниткове переплетення коксу дає «усадку» після випробування на займистість, залишаючи проміжки між нитками (рис. 3.14 (б)), але підвищення вмісту Na^+-MMT в нанокомпозитному складі до 30% призводить до формування більш надійного захисного шару, що знижує температурне розкладання текстильного субстрату.

Морфологію поверхні вогнезахисного шару на волокнах Бав./ПЕФ тканин вдається розглянути лише після впливу полум'я на текстильний матеріал, оброблений нанокомпозитним складом. При збільшенні в 750 разів, як показано на рис. 3.14 (б), кожне волокно покрито коксоподібним силікатним шаром.

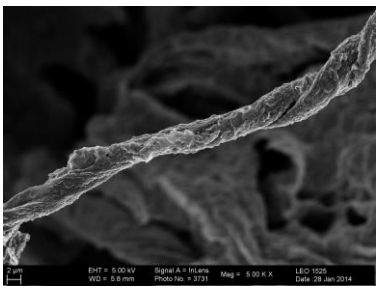
Сформований твердий екрануючий шар на волокнах добре видно при збільшенні в 5000 разів на рис. 3.15 (в).



а) Бав./ПЕФ тканина з обробкою CA/ Na^+-ММТ – 30% до горіння



б) Бав./ПЕФ тканина з обробкою CA/Na^+-ММТ – 30% після горіння



в) елементарне волокно з обробкою CA/Na^+-ММТ – 30%

Рис. 3.15. Мікрознімки поверхні тканин: а) Бав./ПЕФ тканина при збільшенні в 200 разів; б) Бав./ПЕФ тканини при збільшенні в 750 разів; в) елементарного волокна при збільшенні в 5000 разів.

На мікрознімках поверхні волокон відсутні глиняні агрегати і не проглядаються краї пластинок, в основному фігурують великі суцільні шматки покриття, що утворюються в результаті нашарування пластинок глини одна на одну під час горіння і спікання їх разом. Аналогічні результати отримали автори робіт [88, 89].

Проаналізувавши дослідження горючості нанокомпозитних складів і займистості текстильних матеріалів з нанокомпозитною обробкою, можна зробити висновок, що введення в полімерну матрицю тільки наночастинок глини не дозволяє уникнути горіння волокнистого матеріалу, незважаючи на збільшення термічної стабільності за рахунок формування пластинками Na^+-ММТ щільного екрануючого шару на поверхні текстильних волокон. Даний експеримент доводить, що механізм пригнічення полум'я для волокон і тканин з нанокомпозитною обробкою на основі композитів полімер/глина є альтернативою в сучасних вогнезахисних технологіях. Таким чином, спільне використання додаткових вогнезахисних нанодомішок в композиції з класичними антипіренами є важливим технологічним прийомом, оскільки Na^+-ММТ грає роль синергічного елемента.

3.3. Дослідження впливу світлозахисного покриття на якість оброблюваних текстильних матеріалів. Використання

світлостабілізаторів є перспективним методом забезпечення високої стійкості до дії світла забарвлених текстильних матеріалів. Фотодеградація забарвлень складається з двох стадій: фізичної і хімічної. На першій, фізичній, стадії фотодеградації під дією світла молекули барвника переходять у збуджений стан, та відбувається утворення вільних радикалів. З метою перешкоджанню цих процесів застосовують УФ-абсорбери, які поглинають світлову енергію, або неорганічні УФ-фільтри, які відображають, розсіюють і поглинають енергію світла. Друга, хімічна, стадія фотодеградації передбачає реакції збуджених молекул барвників з вільними радикалами субстрату та іншими активними частинками. Для відводу енергії збуджених молекул застосовують гасники збуджених молекул, а для дезактивації активних частинок – антиоксиданти.

Необхідною умовою забезпечення високих показників світлостійкості забарвлень є одночасне застосування світлостабілізаторів, які діють на різних стадіях процесу фотодеградації пофарбованого текстильного матеріалу. Враховуючи це, серед указаних груп світлостабілізаторів у роботі для підвищення світлостійкості забарвлень текстильних матеріалів були обрані УФ-абсорбери і антиоксиданти. У якості УФ-абсорберів виступають 3,6-дигідроксиацетофенон (ДГАФ), 2,4-дигідроксибензофенон (ДГБФ) та фенілсаліцилат (ФС), у якості антиоксидантів – двохатомні феноли: гідрохінон, пірокатехін та резорцин.

У якості текстильного матеріалу для дослідження обрано бавовняне трикотажне полотно ластичного переплетення 1×1 з поверхневою густиною 150 г/м^2.

Речовини, що забезпечують світлостабілізацію забарвлених текстильних матеріалів, повинні, в першу чергу, не впливати на їх колір. Тому на першому етапі роботи було перевірено індивідуальний вплив досліджуваних світлостабілізаторів на колір забарвлень бавовняного трикотажу.

Застосування індивідуальних світлостабілізаторів відбувалось після фарбування і передбачало послідовне просочення, сушіння і термофіксацію зразків трикотажу.

Фарбування бавовняного трикотажного полотна здійснювалось активними біфункціональними барвниками Bezaktiv Cosmos S-C (Bezema): Rot, Blue, Gold. Оцінка зміни забарвлення зразків трикотажу після застосування світлостабілізаторів проводилась шляхом визначення колірних відмінностей за допомогою колориметра PCE-TCR 200.

Отримані експериментальні дані залежності зміни кольору зразків трикотажу від типу застосованих світлостабілізаторів представлені на рис. 3.16.

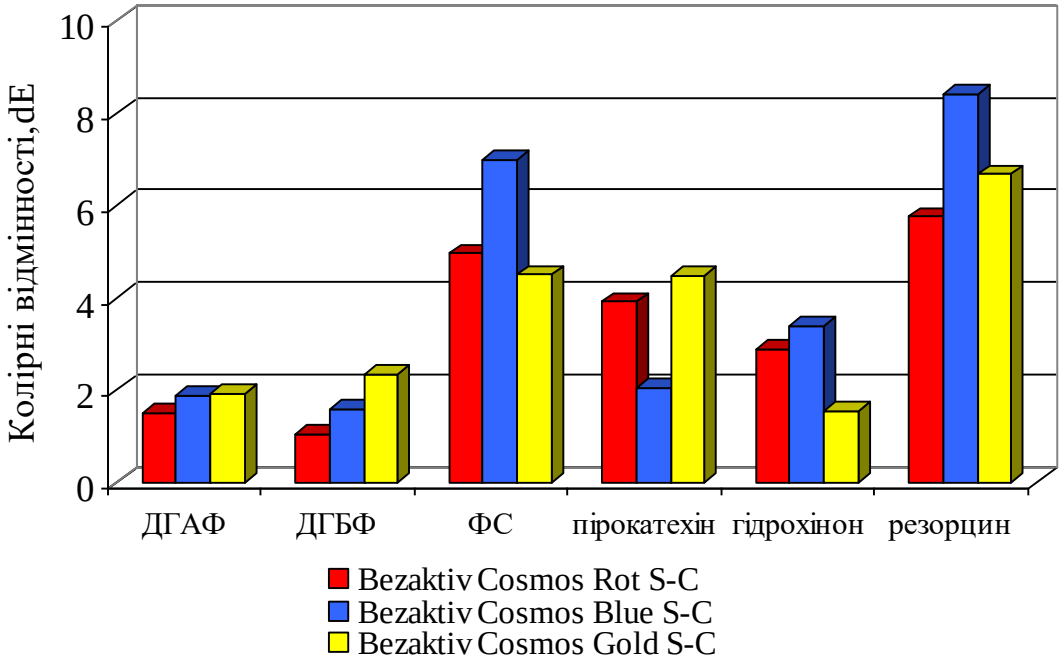


Рис. 3.16. Вплив світлостабілізаторів на колір забарвлень бавовняного трикотажу.

Наведені результати свідчать, що зміна забарвлень після обробки залежить від кольору барвника та від типу світлостабілізатора. Серед УФ-абсорберів найменше на колір впливають дигідроксиацетофенон та дигідроксибензофенон, а серед антиоксидантів – гідрохінон.

На наступному етапі роботи проведено дослідження фотодеградації забарвлень бавовняного трикотажного полотна, обробленого світлостабілізаторами.

Світлостійкість забарвлень зразків трикотажу оцінено після інсоляції на приладі з ртутно-вольфрамовою лампою RF 1201 BS («REFOND») шляхом визначення колірних відмінностей на

колориметрі PCE-TCR 200. Результати дослідження впливу обраних світлостабілізаторів на кінетику фотодеградації забарвлень трикотажу в залежності від тривалості інсоляції та колірні відмінності забарвлень зразків після 320 год. впливу світла представлені відповідно на рис. 3.17 і 3.18.

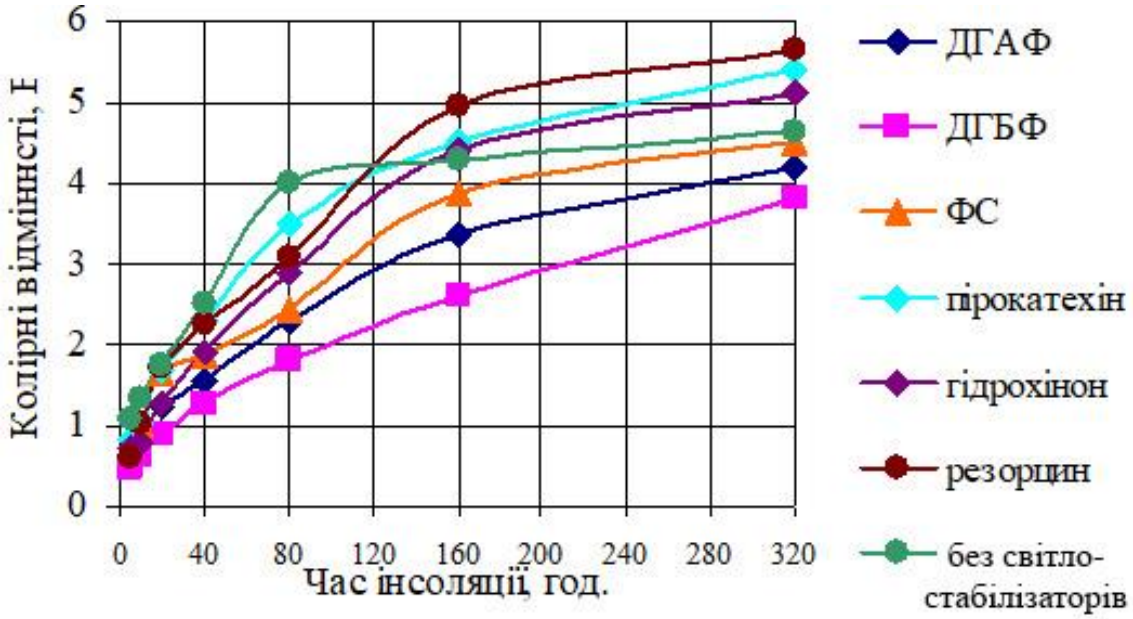


Рис. 3.17. Вплив світлостабілізаторів на кінетику фотодеградації забарвлень бавовняного трикотажу.

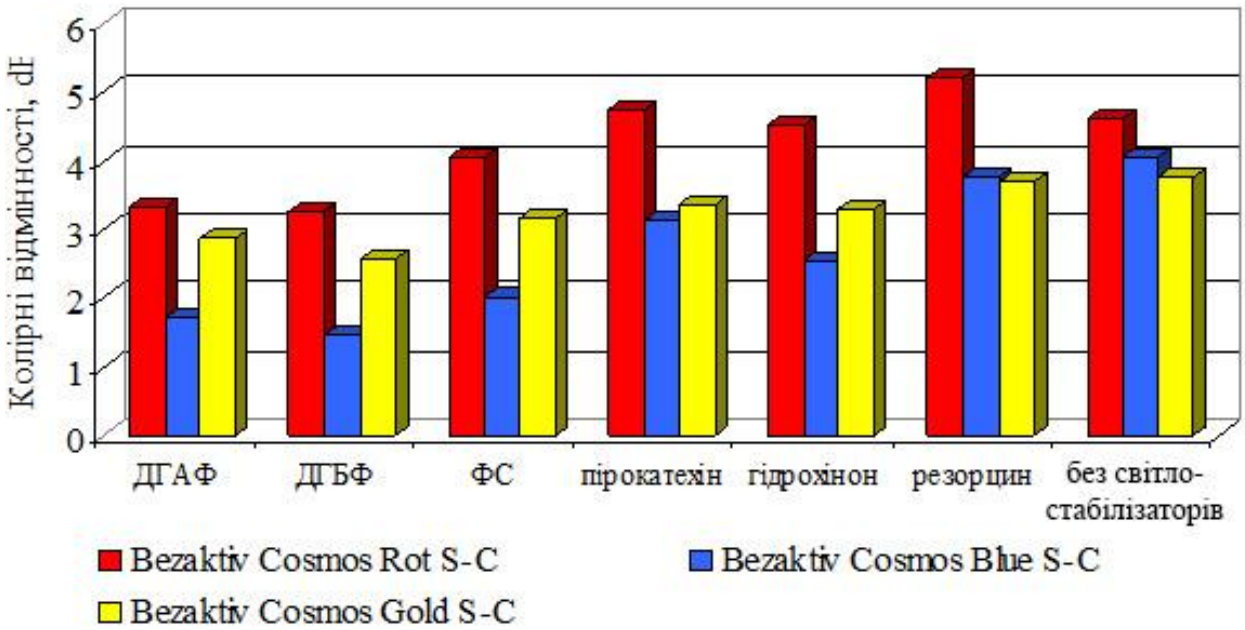


Рис. 3.18. Фотодеградація забарвлень бавовняного трикотажу після 320 год. інсоляції.

Аналіз результатів експерименту (рис. 3.17, 3.18) показує, що УФ-абсорбери проявляють світлозахисний ефект в більшій мірі, ніж антиоксиданти. Це можна пояснити тим, що антиоксиданти не перешкоджають дії ультрафіолету на барвник і текстильний матеріал на першій стадії фотодеградації, а запобігають реакціям збуджених молекул барвника з вільними радикалами субстрату та іншими активними частинками на другій стадії.

Таким чином експериментально доведено необхідність одночасного використання УФ-абсорберів та антиоксидантів з метою ефективної світлостабілізації забарвленого бавовняного трикотажу.

Визначення оптимального співвідношення УФ-абсорбера і антиоксиданта у опоряджувальній композиції здійснено методом математичного планування шляхом варіювання типу досліджуваних світлостабілізаторів та їх концентрацій за схемою латинського куба. За результатами проведеного експерименту встановлено оптимальні співвідношення УФ-абсорберів та антиоксидантів, що забезпечують максимальний захист барвників від дії світла, у % від маси матеріалу:

1) Пірокатехін 0,5% + ДГАФ 0,5%;
2) Гідрохінон 1%+ ДГБФ 0,5%;
3) Пірокатехін 0,5% + ДГАФ 1%;
4) Гідрохінон 1%+ ДГБФ 1%;
5) Гідрохінон 1% + ДГБФ 2%.

На наступному етапі роботи досліджено кінетику фотодеградації забарвлень бавовняного трикотажу, обробленого ефективними складами УФ-абсорберів і антиоксидантів (рис. 3.19).

Результати дослідження (рис. 3.19) показали, що максимальне збереження кольору забарвлень трикотажу після інсоляції забезпечує застосування складу світлостабілізаторів № 5, який передбачає вміст гідрохінону у кількості 1% та ДГБФ 2% від маси оброблюваного текстильного матеріалу.

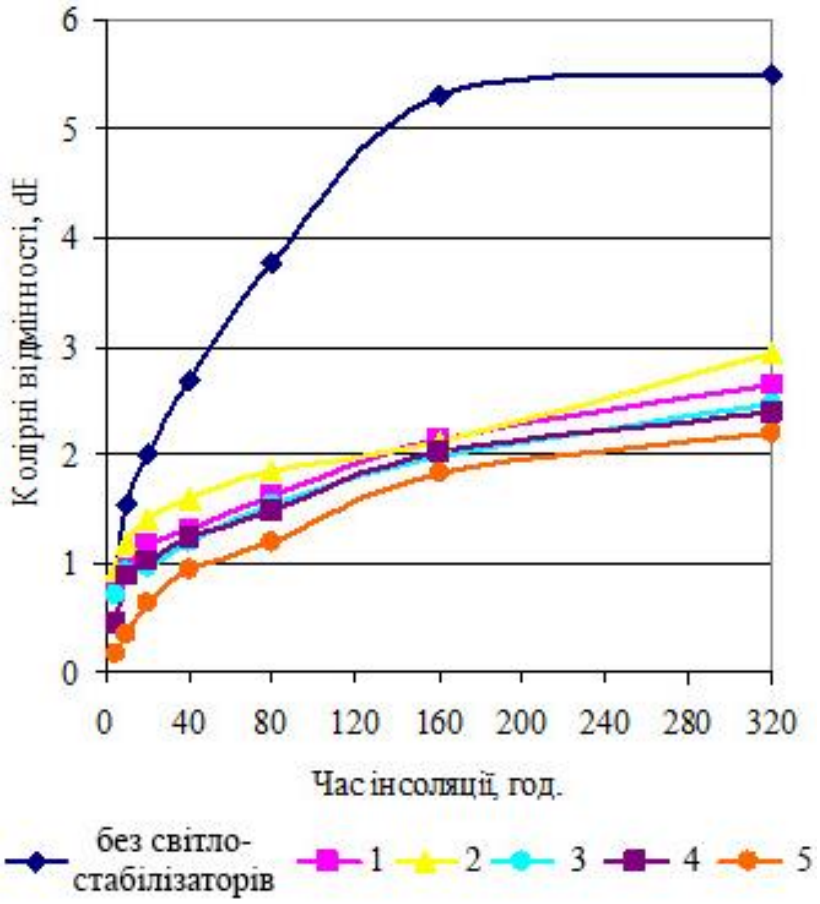


Рис. 3.19. Вплив сумішей світлостабілізаторів на кінетику фотодеградації забарвлень.

З метою підвищення стійкості світлозахисної обробки текстильного матеріалу до умов експлуатації виробів, запропоновано використання полімерних покриттів. В даному випадку полімер відіграє роль матриці, в якій розміщені світлостабілізатори. Вибір полімеру-матриці ґрунтується на хімічних та фізико-механічних властивостях полімерної плівки, а також на властивостях текстильного матеріалу з полімерним покриттям. Враховуючи попередні результати досліджень впливу полімерних покриттів різної природи на фізико-механічні і гігієнічні властивості бавовняного трикотажу (розділ 3.1.2), в якості плівкоутворювача обрано водну дисперсію стирол-акрилового сополімеру Tubifast. Встановлено, що використання дисперсії Tubifast у концентрації 50 г/л забезпечує збереження м’якого грифу трикотажного полотна та не погіршує його гігроскопічність і повітропроникність.

Таким чином, на основі проведених досліджень запропоновано технологію створення світлозахисного покриття на бавовняному трикотажі із застосуванням полімерної композиції, яка містить суміш світлостабілізаторів. Технологія нанесення полімерної композиції на трикотажне полотно передбачає просочення текстильного матеріалу з подвійним зануренням і віджимом до 100% у розчині наступного складу (г/л): Tubifast – 50, ДГБФ – 1, гідрохінон – 0,5. Потім оброблений трикотаж висушується при температурі 80°С та піддається термообробці при 150°С протягом 3 хв.

З метою визначення стійкості композитного світлозахисного покриття до умов експлуатації виробів досліджено фотодеградацію забарвлень обробленого трикотажу при індивідуальній дії світла та комбінованій дії світла, прання і поту (рис. 3.20).

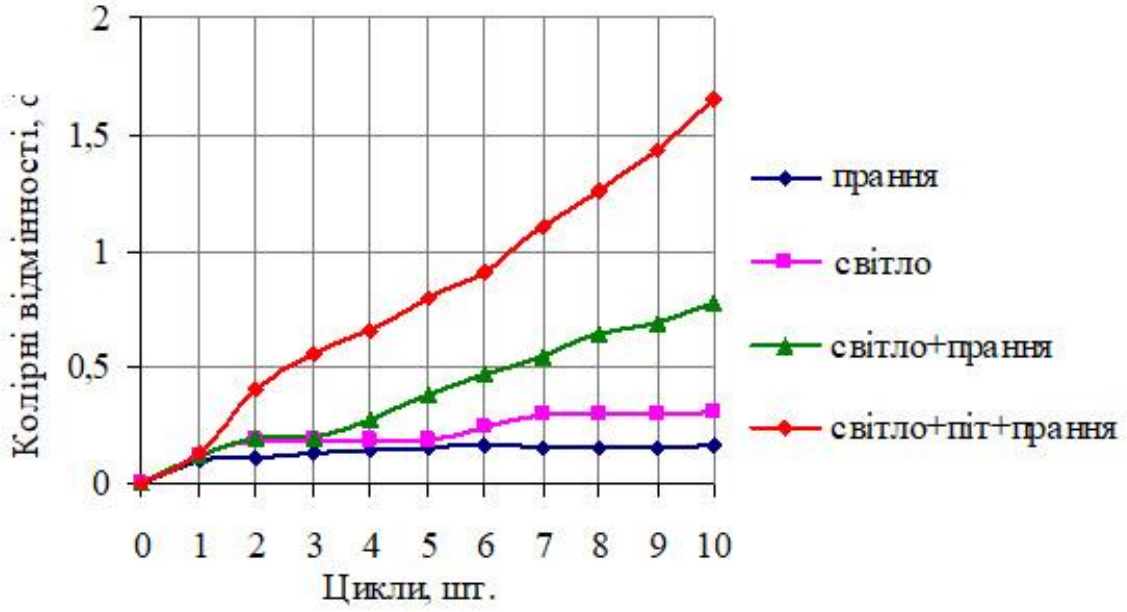


Рис. 3.20. Вплив умов експлуатації на фотодеградацію забарвлень трикотажу з композитним покриттям.

Представлені результати дослідження (рис. 3.20) впливу умов експлуатації на світлостійкість забарвлень бавовняного трикотажного полотна, обробленого запропонованою полімерною композицією зі світлостабілізаторами, показує, що найбільший влив на зміну кольору спричиняє комбінований вплив світла і прання, який посилюється у кислому середовищі поту.

На рис. 3.21 наведено результати визначення впливу світлозахисного покриття на фотодеградацію забарвлень трикотажу після десяти циклів експлуатації в порівнянні з необробленим зразком.

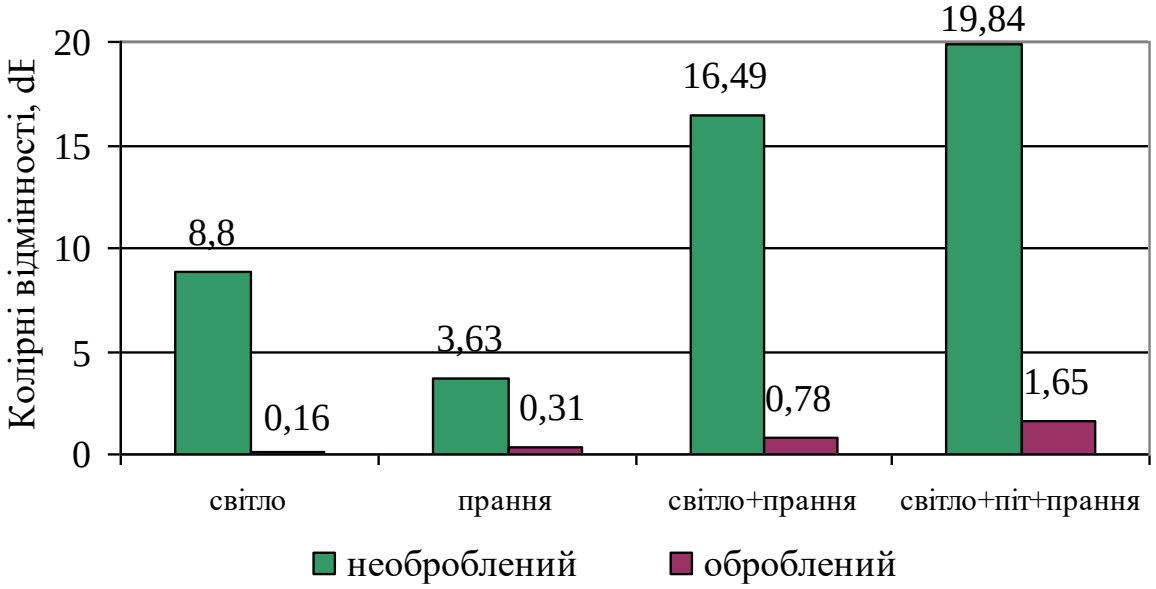


Рис. 3.21. Вплив світлозахисного покриття на фотодеградацію забарвлень трикотажу після десяти циклів експлуатації.

Отримані дані (рис. 3.21) показують, що сформоване композитне покриття проявляє світлозахисні властивості по відношенню до забарвлень трикотажного полотна, і досягнутий ефект є стійким при різних умовах експлуатації бавовняного трикотажного полотна.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено вплив хімічної будови двохосновних карбонових кислот на зміну фізичних властивостей полімерних плівок на основі крохмалю і встановлено, що застосування малонової кислоти в якості зшиваючого агента дозволяє отримати прозорі еластичні крохмальні полімерні плівки, які характеризуються меншою товщиною при збереженні високої поверхневої щільності, а також низькими показниками гігроскопічності, водопоглинання і високою стійкістю до гідролітичної деструкції. Дана полімерна композиція може застосовуватися для створення спеціальних покриттів на бавовняних текстильних матеріалах з метою підвищення екологічності оздоблювального виробництва.

2. Теоретично обґрунтовано і практично підтверджено вибір гліциділових естерів в якості ефективних безформальдегідних зшиваючих агентів для водних дисперсій синтетичних полімерів. Проаналізувавши експериментальні дані щодо визначення структурних, хімічних та фізико-механічних характеристик полімерних плівок акрилової і уретанової природи, визначено, що індивідуальні стирол-акрилові полімери Tubifast і Лакрітекс 430, Лакрітекс 640 в композиції зі зшиваючим агентом Лапроксид 703, а також композиції на основі поліуретану Аквапол 14 / Лапроксид ТМП можуть бути використані в якості полімерних матриць для іммобілізації функціональних добавок на поверхні текстильного матеріалу, оскільки вони характеризуються еластичністю, високою механічною міцністю і ступенем структурування.

3. Досліджено використання поліфосфату амонію (ПФА) у якості наповнювача полімерної композиції для надання вогнезахисного оздоблення текстильним матеріалам. Використання ПФА обґрунтовано тим, що він діє при температурах нижче температури деструкції полімеру, а також його ефективністю в процесі спучення аморфних полімерів з подальшим утворенням коксового шару, який ізолює проникнення тепла і полум’я вглиб

текстильного матеріалу. Визначено, що при вмісті ПФА в матриці стирол-акрилового полімеру 30% і вище композит набуває вогнетривких властивостей.

4. На основі дослідження фізико-механічних властивостей полімерних нанокомпозитів зі вмістом Na^+-форми монтморилоніту (Na^+-ММТ) встановлено, що підвищення міцності поперечного зшивання на міжфазній поверхні розподілу полімер – шаруватий силікат відбувається за рахунок формування фізичної сітки зчеплень макромолекул полімеру з наночастинками наповнювача, що сприяє зниженню дифузії молекул розчинника, газів або полум'я в полімерну матрицю за рахунок підвищення бар'єрних властивостей полімерних композитів. Визначення оптичних характеристик отриманих нанокомпозитів показало, що вміст глини впливає на прозорість нанокомпозитів, а максимальна ефективність досягається при концентрації пластинчастого нанонаповнювача до 2%.

5. Досліджено вплив УФ-абсорберів на світлозахисні властивості полімерних композитів. На основі аналізу оптичних характеристик полімерних плівок встановлено, що плівки на основі індивідуального стирол-акрилового полімеру та його композиції зі зшиваючим агентом пропускають УФ промені, а отже не будуть захищати забарвлення текстильного матеріалу від фотодеградації. Досліджувані УФ-абсорбери у композиційних складах сприяють зниженню пропускання УФ випромінювання полімерними плівками, що забезпечить їх світлозахисні властивості. За ефективністю УФ-абсорбери можна розмістити у наступному ряду: 3,6-дигідроксіацетофенон>2,4-дигідроксібензофенон>п-метоксікорична кислота>феніловий ефір саліцилової кислоти.

6. Визначено вплив акрилових та уретанових покриттів на фізико-механічні і гігієнічні властивості бавовняної тканини та бавовняного трикотажного полотна. Встановлено, що основним фактором, який впливає на зміну фізико-механічних властивостей апретованих текстильних матеріалів, є хімічна будова використовуваного полімерного зв'язуючого. Найбільше підвищення міцності і жорсткості текстильних матеріалів спричиняє покриття на

основі дисперсії Аквапол 14 за рахунок формування більш жорсткої просторової структури поліуретанової плівки. Стирол-акриловий сополімер Tubifast створює високоеластичне покриття, що дозволяє зберегти м'який гриф і високі гігієнічні властивості оброблюваних текстильних матеріалів, та може бути рекомендований в якості полімерної матриці для формування спеціальних покриттів на тканинах при застосуванні у концентрації до 100 г/л і на трикотажних полотнах – у концентрації 50 г/л.

7. За результатами дослідження впливу фосфоровмісного полімерного покриття на вогнезахисні та фізико-механічні властивості тканин встановлено оптимальну концентрацію антипірену – поліфосфату амонію – у композиції стирол-акрилового полімеру, яка складає 200 г/л. Найкращі результати вогнезахисного ефекту і стійкості до 5 циклів прання показують зразки бавовняної і бавовняно-поліефірної тканин, оброблені фосфоровмісною композицією на основі стирол-акрилового полімеру Лакрітекс 430. Оптимальними умовами обробки тканин з вогнезахисним покриттям є сушіння при температурі 100°С і подальша термофіксація при 150°С. Доведено, що спільне використання додаткових вогнезахисних нанодомішок в композиції з класичними антипіренами є важливим технологічним прийомом, оскільки Na^+-ММТ грає роль синергічного елементу в механізмі пригнічення полум'я.

8. Експериментально доведено необхідність одночасного застосування УФ-абсорберів і антиоксидантів у складі світлозахисного покриття для бавовняного трикотажу. На основі дослідження світлостійкості забарвлень бавовняного трикотажного полотна визначено ефективні склади світлостабілізаторів з оптимальним співвідношенням УФ-абсорберів і антиоксидантів. Встановлено, що запропонована світлозахисна композиція, яка включає стирол-акриловий полімер Tubifast у концентрації 50 г/л, УФ-абсорбер 2,4-дигідроксибензофенон – 1 г/л і антиоксидант гідрохінон – 0,5 г/л, дозволяє підвищити світлостійкість забарвлень бавовняного трикотажу при різних умовах експлуатації виробів.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Chowdhury K. P. Effect of Special Finishes on the Functional Properties of Cotton Fabrics. *Journal of Textile Science and Technology*, 2018. 04, 02, pp. 49–66. DOI: 10.4236/jtst.2018.42003

2. Vilčnik A., Jerman I., Šurca Vuk A., Koželj M., Orel B., Tomšič B., Simončič B., Kovač J. Structural Properties and Antibacterial Effects of Hydrophobic and Oleophobic Sol−Gel Coatings for Cotton Fabrics. *Langmuir*, 2009. 25, 10, pp. 5869–5880. DOI: 10.1021/la803742c.

3. Gao Y., Cranston R. Recent Advances in Antimicrobial Treatments of Textiles. *Textile Research Journal*, 2008. 78, 1, pp. 60–72. DOI:10.1177/0040517507082332

4. Morais D., Guedes R., Lopes M. Antimicrobial Approaches for Textiles: From Research to Market. *Materials*, 2016. 9, 6, pp. 498–519. DOI:10.3390/ma9060498

5. Carosio F., Di Blasio A., Cuttica F., Alongi J., Malucelli G. Flame Retardancy of Polyester and Polyester-Cotton Blends Treated with Caseins. *Industrial & Engineering Chemistry Research.*2014. Vol. 53. Isssue 10. P. 3917–3923. DOI: 10.1021/ie404089t.

6. Reinert G., Fuso F., Hilfiker R., Schmidt E. UV-Protecting properties of textile fabrics and their improvement. *Textile Chemist & Colorist*, 1997. 29, 12, 36–43.

7. Golja B., Tavčer P.F. Textile Functionalisation by Printing Fragrant, Antimicrobial and Flame-Retardant Microcapsules. *Tekstilec*, 2016. 59, 4, pp. 278–288. DOI: 10.14502/Tekstilec2016.59.278-288

8. Onar N., Mete G. Development of water-, oil-repellent and flame-retardant cotton fabrics by organic-inorganic hybrid materials. *Journal of the Textile Institute*, 2016. 107, 11, pp. 1463–1477. DOI: 10.1080/00405000.2015.1128208

9. Camlibel N.O., Arik B., Avinc O. Antibacterial, UV protection, flame retardancy and coloration properties of cotton fabrics coated with polyacrylate polymer containing various iron ores. *Journal of the Textile Institute*, 2018. DOI: 10.1080/00405000.2018.1423937

10. Wicks Z. W., Jones F. N., Pappas S. P., Wicks D. A. *Organic Coatings: Science and Technology*. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007. 746 p.

11. Pan H., Song L., Ma L., Hu Y. Layer-by-layer assembled thin films based on fully biobased polysaccharides: Chitosan and phosphorylated cellulose for flame-retardant cotton fabric. *Cellulose*, 2014. 21, 4, pp. 2995–3006. DOI: 10.1007/s10570-014-0276-5

12. Jimenez M., Guin T., Bellayer S., Grunlan J.C. Microintumescent mechanism of flame-retardant water-based chitosan-ammonium polyphosphate multilayer

nanocoating on cotton fabric. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016. 133, 32. DOI: 10.1002/app.43783

13. Su C.H., Kumar V., Adhikary S., Anbu P., Velusamy P., Kannaiyan P. Preparation of Cotton Fabric Using Sodium Alginate-Coated Nanoparticles to Protect Against Nosocomial Pathogens. *Biochemical Engineering Journal*, 2016. 117, pp. 28–36. DOI: 10.1016/j.bej.2016.10.020

14. Scacchetti F.A.P., Pinto E., Soares G.M.B. Thermal and antimicrobial evaluation of cotton functionalized with a chitosan–zeolite composite and microcapsules of phase-change materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017. 135, 15, 46135. DOI: 10.1002/app.46135

15. Arza C.R., İlk S., Demircan D., Zhang B. New biobased non-ionic hyperbranched polymers as environmentally friendly antibacterial additives for biopolymers. *Green Chemistry*, 2018. 20, 6, pp. 1238–1249. DOI: 10.1039/C7GC03401F

16. Muzaffar S., Ahmad I., Zuber M., Shahid M., Bhatti H. Synthesis and Characterization of Aqueous Chitosan-polyurethanes Dispersion for Textile Applications with Multipurpose Performance Profile. *Fibers and Polymers*, 2018. 19, 3, pp. 587–598. DOI: 10.1007/s12221-018-7896-6

17. Arshad N., Zia K.M, Jabeen F., Anjum M.N., Akram N., Zuber M. Synthesis, characterization of novel chitosan based water dispersible polyurethanes and their potential deployment as antibacterial textile finish. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018. 111, pp. 485–492. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.01.032

18. Shubina E.V., Nikiforov A.L., Melnikov B.N. The new technology of anticrease finish of textile materials [Novaya tekhnologiya malosminayemoy otdelki tekstil'nykh materialov]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Teknologiya Tekstil'noi Promyshlennosti*, 2003. 1, 270, pp. 73–76.

19. Scacchetti F.A.P., Pinto E., Soares G.M.B. Preparation and characterization of cotton fabrics with antimicrobial properties through the application of chitosan/silver-zeolite film. *Procedia Engineering*, 2017. 200, pp. 276–282. DOI: 10.1016/j.proeng.2017.07.039

20. Михайлова В.Е. Разработка безопасных аппретирующих составов для комплексной заключительной отделки целлюлозосодержащих текстильных материалов / В.Е. Михайлова, В.А. Епишкина, Р.Н. Целмс, В.К. Васильев // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: естественные и технические науки. – 2018. – №2. – С. 59–65.

21. Pat. 2013/051142 EP., Polyurethane dispersions for coating textiles / Grablowitz H. G. – appl. number: PCT/EP2013/051142; filed 25.01.2012; publ. 01.08.2013.

22. Tennebroek R., van der Hoeven, van Casteren I., Swaans R., van der Slot S., Stals P., Tuijtelaars B., Koning C. Water-based polyurethane dispersions. *Polymer International*, 2018. 68, 5, 832–842. DOI: 10.1002/pi.5627.

23. Горшков Д.С. Покрытия на основе стирол-акриловых сополимеров / Д.С. Горшков, В.С. Осипчик // *Успехи в химии и хим. технол*. – 2005. – 19, № 6. – С. 36–40.

24. Pat. 2006/1618158 B1 EP. Waterbased high abrasion resistant coating / Pinter W. M. – appl. number: 04760537.3; filed 13.04.2004; publ. 02.08.2006 Bull. 2006/31.

25. Tramontano V. J. Synthesis and Coating Properties of Novel Waterborne Polyurethane Dispersions. *Technology for Waterborne Coatings*, 1997. Chapter 9, 164–182.

26. Глубиш П.А. Применение полимеров акриловых кислот и ее производных в текстильной и легкой промышленности: Монография. – М.: Легкая индустрия, 1975. – 58 с.

27. Wu S. Crosslinking of acrylic latex coatings with cycloaliphatic diepoxide / S.Wu // Polymer. – 2000. – Vol. 41, Issue 6. – P. 2017–2028.

28. Nanomaterials for the Life Science Vol.5: Nanostructured Thin Films and Surfaces. Copyright WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.

29. Pat. 1999/5936043 A U.S., Polymers crosslinkable with aliphatic polycarbodiimides / Brown W. T. – appl. number: 08/756,208; filed 25.11.1996; publ. 10.08.1999.

30. Pajerski A. 1K Polyurethane Dispersion for Conventional 2K Applications. *PCI Paint&Coatings Industry*, 2009.

31. Pat. 2011/8076445 B2 U.S., Oligocarbodiimides for the formation of crosslinked latex films / Robert Shane Porzio. – appl. number: 10/372,150; filed 21.02.2003; publ. 13.02.2011.

32. Higginbottom H. P. Cure of secondary carbamate groups by melamine-formaldehyde resin. *Journal of Coatings Technology*, 1999. 71, 894, pp. 49–60.

33. Tillet G. Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature. Progress in Polymer Science, 2011. 36, 191–217.

34. Wen X. Crosslinked polyurethane–epoxy hybrid emulsion with core–shell structure. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2010. 7, 3, 373–381.

35. Blank J. W. Catalysis of the epoxy-carboxyl reaction. *The Journal of Coatings Technology*, 2001. 74(926), 33–41.

36. Горшков Д.С. Покрытия на основе стирол-акриловых сополимеров / Д.С. Горшков, В.С. Осипчик // *Успехи в химии и хим. технол*. – 2005. – 19, № 6. – С. 36–40.

37. Глубиш П.А. Применение полимеров акриловых кислот и ее производных в текстильной и легкой промышленности / П.А. Глубиш. – М.: Легкая индустрия, 1975. – 58 с.

38. Saribyekova Yu., Kunik O., Asaulyuk T., Semeshko O., Myasnikov S. Development of styrene-acrylic polymeric compositions for the coating of textile materials used for packing. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Technology organic and inorganic substances*, 2017. 5, 6(89), 35–41.

39. Акриловые олигомеры и материалы на их основе / А.А. Берлин [и др.]. – М.: Химия, 1983. – 232 с.

40. Королев Г.В. Ассоциация жидких органических соединений: влияние на физические свойства и полимеризационные процессы / Г.В. Королев, М.М. Могилевич, А.А. Ильин. – М.: Мир, 2002. – 264 с.

41. Практикум по химии и физике полимеров: Учеб. изд./ Н.И. Аввакумова, Л.А. Бударина, С.М. Дивгун и др.; Под ред. В. Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1990. – 304 с.

42. Слепчук И. Влияние бесформальдегидных препаратов на процесс отверждения акриловых полимеров, используемых в композиционных отделочных составах / И. Слепчук, И.Н. Кулиш, Г.С. Сарибеков // *Вестник Херсонского национального технического университета*. – 2012. – №2 (45). – С. 180–183.

43. Pasichnyk M., Slepchuk I., Michielsen S. Network characterization and swelling behavior of polymer compositions for surface modification of textile materials. Science, Technology and Higher Education. Monograph: edited by Accent Graphics communications. – Canada. – 2012. – Vol. II. – pp. 479–485.

44. Слепчук И. Исследование влияния сшивающих агентов на характеристики пространственной сетки стирол-акрилового полимера Lacrytex 640 / И. Слепчук, И.Н. Кулиш, Д.Г. Сарибекова // *Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности*. – 2014. – №2. – С. 83–86.

45. Wang S. T. Characterization of Water-Soluble Oligomer in Acrylic Acid-Styrene Emulsion Copolymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993. 50, 2173–2183.

46. Phadnis S. Proton Exchange Membranes by Grafting of Styrene-Acrylic Acid onto FEP by Preirradiation Technique. I. Effect of Synthesis Conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003. 90, 2572–2577.

47. Naghash H.J. Synthesis and Properties of Styrene-Butylacrylate Emulsion Copolymers Modified by Silane Compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009. 112, 1037–1044.

48. Sharifi-Sanjani N. Copolymerization of butyl acrylate with styrene in presence of $ZnCI_2$. *Polymer Bulletin*, 1993. 30, 199–205.

49. Cherdoud-Chihani A. Study of Crosslinking Acid Copolymer/DGEBA Systems by FTIR. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003. 87, 2033–2051.

50. Тугов И.И. Химия и физика полимеров / Тугов И.И., Кострыкина Г.И. – М.: Химия, 1989. – 399 с.

51. Лабораторный практикум по химической технологии текстильных материалов: [под ред. Г.Е. Кричевского]. – М., 1994. – 400 с.

52. Slepchuk I., Kulish I., Saribekov G., Sybbotina N. Estimation of properties of polyurethane dispersions crosslinked by glycidyl ethers with different end-functionality. Interdisciplinary integration of Science in Technology, Education and Economy. Monograph: edited by Shalapko J. and Żółtowski B. – 2013. – P. 521–531.

53. Gündüz G., Kisakurek R.R. Structure–Property Study of Waterborne Polyurethane Coatings with Different Hydrophilic Contents and Polyols. *Journal of Dispersion Science and Technology,* 2008. 25, 2, 217–228. DOI: 10.1081/DIS-120030668.

54. Сарибекова Д.Г. Исследование свойств полиуретановой дисперсии Аквапол 12 для создания полимерных покрытий на текстильных материалах / Д.Г. Сарибекова, И.Н. Кулиш, И. Слепчук // *Вісник Хмельницького національного університету*. – 2013. – №5. – С. 101–105.

55. Fernandes d'Arlas B. Microdomain Composition and Properties Differences of Biodegradable Polyurethanes Based on MDI and HDI. *Polymer Engineering and Science*, 2008. 519–529.

56. Thomas V.A. New generation of high flex life polyurethane urea for polymer heart valve-Studies on in vivo biocompatibility and biodurability. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2009. Part A, 89(1), 192–205.

57. Spirkova E. Aliphatic Polycarbonate-Based Polyurethane Elastomers and Nanocomposites. I. The Influence of Hard-Segment Content and Macrodiol-Constitution on Bottom-Up Self-Assembly. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012. 126, 1016–1030.

58. Stanley J. Cholesterol-derivatized polyurethane: Characterization and endothelial cell adhesion. *J Biomed Mater Res*, 2005. 72(2), 47–55.

59. Hercule K.M. Preparation and Characterization of Waterborne Polyurethane Crosslinked by Urea Bridges. *International Journal of Chemistry*, 2011. 3(2), 88–96.

60. Wang J. Synergistic effect of a novel charring agent with ammonium polyphosphate on flame retardancy and thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer. *Polymer international*, 2012. 61, 703–710.

61. Morgan B. A. Flame retarded polymer layered silicate nanocomposites: a review of commercial and open literature systems. *Polymer for Advanced Technologies*, 2006. 17, 206–217.

62. Nie S. Study on a novel and efficient flame retardant synergist–nanoporous nickel phosphates VSB-1 with intumescent flame retardants in polypropylene. *Polymer for Advanced Technologies*, 2008. 19, 489–495.

63. Wu K. Microencapsulated ammonium polyphosphate with urea–melamine–formaldehyde shell: preparation, characterization, and its flame retardance in polypropylene. *Polymer for Advanced Technologies*, 2008. 19, 1118–1125.

64. Montaudo G. The Effect of Ammonium Polyphosphate on the Mechanism of Thermal Degradation of Polyureas. *Journal of Polymer Science*, 1983. 21, 3321–3331.

65. Lu M. Study on Poly(propylene)/Ammonium Polyphosphate Composites Modified by Ethylene-1-octene Copolymer Grafted with Glycidyl Methacrylate. *Jounal of Applied and Polymer Science*, 2003. 93, 412–419.

66. Joshi M. Nanotechnology – a new route to high-performance functional textiles. *Textile Progress*, 2011. 43, 3, 155–233.

67. Siengchin S. Nanofilled and/or toughened POM composites produced by water-mediated melt compounding: Structure and mechanical properties. *Express Polymer Letter*, 2008. 2, 10, 746–756.

68. Kim W. Styrene butadiene rubber-clay nanocomposites using a latex method: morphology and mechanical properties. *Composite Interfaces*, 2007. 14, 5–6, pp. 409–425.

69. Soriano-Luna M. On the Swelling of Polychloroprene-MMT Nanocomposite Films. *Journal of Applied Science*, 2012. 125, 2986–2992.

70. Abdollahi M. Preparation and Evaluation of the Microstructure and Properties of Natural Rubber/Sodium-montmorillonite Nanocomposites. *Iranian Polymer Journal*, 2008. 17 (7), 519–529.

71. Galimberti M. Rubber Clay Nanocomposites. *Advanced Elastomers – Technology, Properties and Applications*, 2012. pp. 91–120.

72. Sharma V., Banait J. S., Kundu P. P. Swelling Kinetics of Linseed Oil-Based Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009. 114, pp. 446–456.

73. Aprem A.S., Jacob A., Pal S. N. Natural rubber latex-layered silicate nanocomposites with excellent permeation resistance and mechanical properties. *Rapra Technology*, 2006. pp. 25–30.

74. Valadares L.F., Leite C.A.P., Galembeck F. Preparation of natural rubber-montmorillonite nanocomposite in aqueous medium: evidence for polymer-platelet adhesion. *Polymer*, 2006. 47(2), 672−678.

75. Wu L. Organic Montmorillonite Modified Polyacrylate Nanocomposite by Emulsion Polymerization. *Iranian Polymer Journal*, 2009. 18, 9, pp. 703–712.

76. Lee S-S., Kim J. Preparation of the Polymer–Clay Nanocomposites in Exfoliated State by Interface Stabilization. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2004. 42, pp. 246–252.

77. Hwang W-G., Wei K-H. Synergistic Effect of Compatibilizer in Organo-Modified Layered Silicate Reinforced Butadiene Rubber Nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 2006. pp. 80–88.

78. Ray S. S., Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 2003. 28, 1539–1641.

79. Manias E., Huh J.Y. Multifunctional Polymer/Inorganic Nanocomposites. *5th ICIM, Smart Systems and Nanotechnology*, 2003. pp. 1–8.

80. Akter A., Uddin M.M. (2019). Knit sector gains a great momentum in 2018. TextileToday. Available at: https://www.textiletoday.com.bd/knit-sector-gains-a-great-momentum-in-2018/

81. Looking into the Future of Global Knitting Industry. Available at: https://www.fibre2fashion.com/industry-article/5398/looking-into-the-future-of-global-knitting-industry

82. Batchelor S.N., Carr D., Coleman C.E., Fairclough L., Jarvis A. The photofading mechanism of commercial reactive dyes on cotton. *Dyes and Pigments*, 2003. 59, 3, 269–275. DOI: https://doi.org/10.1016/s0143-7208(03)00118-9

83. Das B.R. UV Radiation Protective Clothing. *The Open Textile Journal*, 2010. 3, 14–21.

84. Cristea, D., Vilarem G. Improving light fastness of natural dyes on cotton yarn. *Dyes and Pigments*, 2006. 70, 3, 238–245. DOI: https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.03.006

85. Семешко О. Я., Сарібєкова Ю. Г. Перспективи розробки технологій надання світлостійкості текстильним матеріалам військового та цивільного призначення // Перспективи розвитку озброєння та військової техніки Сухопутних військ: зб. тез доп. Міжнар. наук.-практ. конф. Львів: НАСВ, 2019. С. 90.

86. Milind M., Pant S. Effect of finishing on stiffness and drape properties of knitted fabrics. *Textile Trends*, 2014. 57, 6, 45–49.

87. Материаловедение в производстве изделий легкой промышленности (швейное производство): Учебник для студ. высш. учеб. заведений / Б.А. Бузов, Н.Д. Алыменкова; Под ред. Б.А. Бузова. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 448 с.

88. Marosfoi B. B. Development of flame retarded polyolefine systems containing nanoparticles: Thesis of Ph. D. Dissertation/ B. B. Marosfoi, – 2009. pp. 167.

Li Y-C. Environmentally benign flame retardant nanocoatings for fabric: Doctoral Thesis/ Y-C Li, – 2011. pp. 183.

ЗМІСТ

ВСТУП…… 3

РОЗДІЛ 1. ВИВЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ПРИРОДНИХ І СИНТЕТИЧНИХ ПОЛІМЕРІВ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ БЕЗФОРМАЛЬДЕГІДНИХ ЗШИВАЮЧИХ АГЕНТІВ……. 4

1.1. Дослідження фізичних властивостей плівок на основі природних полісахаридів із застосуванням зшиваючих агентів…… 5

1.2. Вибір зшиваючих агентів для водних дисперсій синтетичних полімерів……... 10

1.3. Дослідження властивостей плівок на основі акрилових сополімерів із застосуванням зшиваючих агентів……..... 15

1.4. Дослідження властивостей плівок на основі поліуретанів із застосуванням зшиваючих агентів……. 31

РОЗДІЛ 2. ВПЛИВ НАПОВНЮВАЧІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ…….. 46

2.1. Дослідження впливу вогнезахисних наповнювачів на властивості полімерних плівок…… 46

2.2. Дослідження впливу світлозахисних наповнювачів на властивості полімерних плівок…… 57

РОЗДІЛ 3. РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЙ НАДАННЯ СПЕЦІАЛЬНИХ ВИДІВ ОПОРЯДЖЕННЯ ТЕКСТИЛЬНИМ МАТЕРІАЛАМ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ……... 66

3.1. Дослідження впливу полімерних покриттів на якість оброблюваних текстильних матеріалів…… 66

3.2. Дослідження впливу вогнезахисного покриття на якість оброблюваних текстильних матеріалів ……. 81

3.3. Дослідження впливу світлозахисного покриття на якість оброблюваних текстильних матеріалів …… 91

ВИСНОВКИ…… 99

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ……. 102

Наукове видання

АСАУЛЮК Т.С.
СЕМЕШКО О.Я.
САРІБЄКОВА Ю.Г.
КУЛІШ І.М.

ПОЛІМЕРНІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ СПЕЦІАЛЬНИХ ВИДІВ ОБРОБКИ БАВОВНЯНИХ ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Монографія

Підписано до друку 02.01.2020 р.
Формат 60×84/16. Папір офс.
Умов. друк. арк. 6,4. Тираж 300 екз.

Надруковано у видавництві «Типографія СТАР»
73010, м. Херсон, вул. Петренко, 45
Тел./факс (0552) 46-05-43
E-mail: star@stardruk.com.ua