

ХИМИЯ

МРНТИ 61.39.81, 64.29.23

Ф.Р. Ташмухамедов¹, М.Ш. Шардарбек¹

¹Таразский государственный университет им. М.Х.Дулати,
г. Тараз, Казахстан

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СПОСОБ ФИКСАЦИИ В ПОЛУЧЕНИИ ГИДРОФОБНОГО ПОКРЫТИЯ

Аннотация. Рассматривается способ получения гидрофобных окрашенных покрытий на хлопчатобумажной ткани с использованием коллоидного золь-гель способа фиксации. Цель работы - исследование свойств хлопчатобумажной ткани с гидрофобным окрашенным кремнеземным покрытием, а так же влияние концентраций прекурсора, катализатора гидролиза и температуры на свойства полученных материалов. Испытание полученных материалов проводили с использованием методов измерения прочности на разрыв, угла смачивания методом фотосъемки нанесенных капель, а для доказательства возможности получения золь-гель покрытия по двухванному способу использована растровая электронная микроскопия. В ходе экспериментов доказано, что увеличение температуры термической обработки и концентрации прекурсора, ведет к повышению адгезии гидрофобного покрытия к субстрату. Результаты исследования могут быть использованы при разработке совмещенной технологии крашения и специальной отделки текстильных материалов.

Ключевые слова: золь-гель, силикат натрия, крашение, гидрофобность, текстильные материалы, водоупорность, хлопчатобумажные ткани.

• • •

Түйіндеме. Мақалада колоидтік золь-гель бекіту әдісі арқылы мақта маталарға гидрофобты бояғыш жабындыны алу әдісі келтірілген. Бұл жұмыстың мақсаты – гидрофобты бояғыш кремнийлі жабындылары бар мақта матасының қасиеттерін, сондай-ақ алынған материалдардың қасиеттеріне прекурсордың, гидролиз катализаторының концентрацияларының және температураның әсерін зерттеу болып табылады. Алынған материалдарға сынақтар жыртылу төзімділігі, тамшыларды суретке түсіру әдістерін қолдана отырып жүргізілсе, екі сатылы әдіс бойынша золь-гель жабындыны алу мүмкіндігін дәлелдеу үшін электронды микроскопия қолданылды. Эксперименттер барысында термиялық өңдеу температурасының жоғарылауы және прекурсордың шоғырлануы гидрофобты жабудың субстратқа адгезиясының ұлғаюына әкелетіні дәлел-

Работа проведена в рамках выполнения диссертационной работы и является самофинансируемой.

денді. Зерттеудің нәтижелері тоқыма материалдарын бояудың және арнайы еңдеудің аралас технологиясын өзірлеу кезінде қолданылуы мүмкін.

Түйінді сөздер: золь-гель, натрий силикаты, бояу, гидрофобтық, тоқыма материалдар, су еткізбегіштік, мақта маталары.

• • •

Abstract. In this paper, a method of obtaining hydrophobic colored coatings on cotton fabric using colloidal Sol-gel fixation technique is described. The aim of this work is studying of properties of cotton fabric with hydrophobic colored silica coating and researching the dependency of properties of the materials on technological parameters as well as the influence of precursor concentrations, hydrolysis catalyst and temperature. The test of the obtained materials was carried out using the methods of measuring the tensile strength, wetting angle by the method of photographing the applied drops, and raster electron microscopy was used to prove the possibility of obtaining a sol-gel coating by the two-way method. In the course of the experiments it was proved that the increasing of temperature of heat treatment and the concentration of the precursor yields to an increase in the adhesion of the hydrophobic coating to the substrate. Results of this search can be used in designing a combined technology of dyeing and special finishing of textile materials

Keywords: sol-gel, sodium silicate, dyeing, hydrophobicity, textile materials, cotton fabrics, water resistance.

Введение. Получение гидрофобных текстильных материалов было и остается одним из важных направлений отделки целлюлозных текстильных материалов. Важнейшим фактором в гидрофобной отделке целлюлозных текстильных материалов является уменьшение смачиваемости и гидрофильности волокон, без снижения воздухопроницаемости. Необходимым условием получения гидрофобной поверхности для любых материалов является наличие меньшего поверхностного натяжения у материала по сравнению со смачивающей жидкостью [1].

Поверхности с меньшей поверхностной энергией могут быть получены путем химического соединения гидрофобизатора с поверхностью субстрата. Наличие гидрофобных свойств полученного материала может быть проверена совокупностью испытаний, такими как: дождевание, измерение угла смачивания и простым нанесением капель. Существует множество методов получения супергидрофобных текстильных материалов. Так, одним из направлений является применение золь-гель метода. Золь-гель метод получения используется не только для при-

дания гидрофобности материалам, но и для изменения их оптических свойств [2], придания устойчивости к коррозии [3], крашении стекол [4] и получения других функциональных покрытий в производстве красок [5] и автомобилестроении [6]. Широко распространенным методом получения супергидрофобных, олеофобных и грязеотталкивающих поверхностей является обработка поверхностей оксидокремниевым золем, содержащим или приготовленным с добавлением флуороалкил соединений [7-9]. Другим путем в данном направлении исследований является использование золей приготовленных путем гидролиза и поликонденсации алкосиланов с длинной полимерной цепью, которые не содержит фтор и его соединений. Исследователи объясняют это токсичностью флуороалкил соединений, а именно вредным воздействием фтора на окружающую среду. Поэтому делались довольно успешные попытки использования неорганических золей на основе оксида кремния и оксида титана в смеси с гидрофобизаторами. Результаты таких исследований описаны в источниках [10-11].

Анализ источника [12] показал, что наилучшим вариантом является несколько нанесений полимерного пленочного покрытия имеющего гидрофобные свойства, а для модификации поверхности натуральных гидрофильных волокон, данный путь является лучшей альтернативой получения при проектировании и производстве самоочищающегося, олеофобного и гидрофобного текстиля, имеющего и грязеотталкивающие свойства. Так как на данный момент наблюдается повышение интереса к возобновляемым источникам сырья и материалам из него по причине экологической безопасности, использование целлюлозосодержащих материалов в данном направлении является наиболее актуальным [13].

Целлюлозный субстрат в золь-гель методе может выполнять функции как подложка для покрытия, так и в качестве носителя прекурсора [14]. Данный тип субстрата хорошо подходит в качестве примера для нанесения золь-гель покрытий из оксида металлов, которые в итоге увеличили бы гидрофобность и олеофобность материала [15, 16]. Так, например, авторами работы [12] был получен масло- и водоотталкивающий материал из лабораторной фильтровальной бумаги, за счет нанесения на её поверхность покрытия из диоксида титана методом золь-гель синтеза. Так как диоксид титана является мощнейшим фотокатализатором, то в итоге, полученный материал так же препятствовал росту бактерий на поверхности. Одним из недостатков золь-гель методов перечисленных выше является использование во-

донерастворимых прекурсоров синтеза - в качестве растворителей использованы этиловый спирт, либо другие летучие органические растворители. Данный факт несколько ограничивает золь-гель метод для использования его на производстве.

Цель работы - разработка совмещенного способа гидрофобной отделки и крашения целлюлозных текстильных материалов с применением золь-гель метода, без использования органических растворителей.

Методы исследования. *Материалы.* Для эксперимента в качестве субстрата была выбрана 100% хлопчатобумажная отбеленная ткань артикула 1030 с поверхностной плотностью 147 г/м². В качестве прекурсора выбран водный раствор силиката натрия (техническое жидкое стекло Na₂SiO₃ марки Б с массовым соотношением вода: Na₂SiO₃ равным 9:1) с плотностью 1,36 г/м³. В качестве красителя выбран фиолетовый светоустойчивый пигмент фирмы Setas Pigmaset в виде пасты, предназначенный для печати на тканях. В качестве катализатора гидролиза и поликонденсации прекурсора выбрана лимонная кислота марки ЧДА в виде порошка. Для придания водоотталкивающих свойств использован гидрофобизатор на основе фторполимера марки Nuva N2155liq (Archroma, Германия), и дистиллированная вода использовалась в качестве растворителя.

Подготовка образцов к обработке. Для эксперимента в качестве субстрата была выбрана 100% хлопчатобумажная отбеленная ткань артикула 1030 с поверхностной плотностью 147 г/м². Образцы ткани размером 200х200 мм промывали в горячей дистиллированной воде для удаления аппретирующих веществ, далее их отжимали на лабораторной плюсовке, сушили в термошкафу при температуре 60°С в течение 20 мин. и выдерживали в эксикаторе с адсорбентом не менее одних суток.

Приготовление рабочих растворов. Для эксперимента готовили два раствора. Первый раствор готовили с добавлением красителя (4 г/л) в раствор, содержащий силикат натрия (50-100 г/л) и размешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин. при комнатной температуре. Второй раствор готовили с добавлением в дистиллированную воду лимонной кислоты (35-50 г/л) с последующим размешиванием на магнитной мешалке и добавлением гидрофобизирующего агента Нува (0-10 г/л).

Обработка образцов. Образцы хлопчатобумажной ткани размером 200х200 мм взвешивали и пропитывали в растворе №1, содер-

жидкое стекло ($C_{жс}$) и пигмент, при температуре 50-60°C в течение 1 мин. и плюсовали на лабораторной плюсовке со степенью отжима 90%. После отжима образцы подвергали пропитке во второй ванне с раствором №2, содержащей катализатор гидролиза (C_k) при температуре 50-60°C в течение 1 мин. После пропитки ткань также подвергали отжиму на лабораторной плюсовке. После двухэтапной пропитки образцы текстильного целлюлозного материала сушили в термошкафу при температуре 70°C в течение 10 мин, далее их подвергали термической обработке на термопрессе при температурах ($T_{обр}$) от 150 до 180°C в течение 60 сек.. Последним этапом являлось удаление незафиксированного красителя, а именно промывка образцов в теплой воде с добавлением ПАВ и последующим полосканием сначала в проточной, а потом и в теплой дистиллированной воде. Готовые образцы сушили в термошкафу до полного высыхания и выдерживали в эксикаторе с адсорбентом.

Испытание образцов. Для определения прочности окраса к сухому и мокрому трению проводили согласно ГОСТ 9733.27-83 «Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к трению» на приборе МТ 197 фирмы «Метротекс». Для определения прочности ткани на разрыв проводили на разрывной машине МТ-150 (фирма Метротекс) в соответствии с ГОСТ 3813-72. «Материалы текстильные. Ткани и штучные изделия. Методы определения разрывных характеристик при растяжении». Исследование морфологии поверхности образцов проводилось с применением растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6490LA. Измерение угла смачивания проводилось путем нанесения капли дистиллированной воды объемом 1 мм³ на поверхность образца и её макросъемки по истечению 1 мин. после нанесения. Помимо измерения угла смачивания, гидрофобность образцов так же проверяли измерением водоупорности с использованием пенетromетра МТ-158 фирмы «Метротекс» по ГОСТ 3816-81 «Полотна текстильные. Методы определения гигроскопических и водоотталкивающих свойств».

Результаты исследования и их обсуждение. Для того, чтобы доказать возможность образования кремнеземного несущего покрытия на волокне по данному нетрадиционному золь-гель методу, был проведен ряд экспериментов без использования гидрофобизатора для выбора оптимальных параметров термической обработки и концентраций рабочих растворов. В таблице 1 приведены сведения о влиянии режимов обработки на устойчивость окраски к трению.

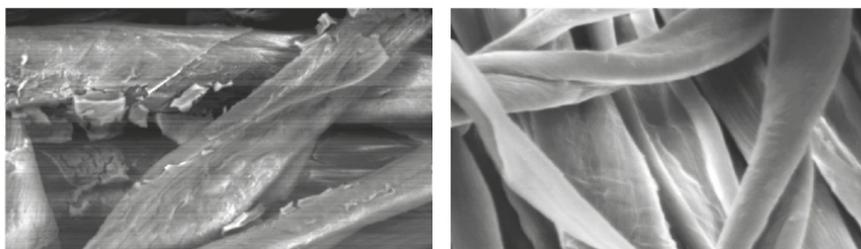
Таблица 1 - Влияние режимов обработки на показатель разрывной прочности и устойчивости окраски к трению

№ режима	Концентрация, г/л		Темп-ра термообр., °С	Прочность ткани по (кгс)		Прочность окраски к трению	
	Na ₂ SiO ₃	C ₆ H ₈ O ₇		основе	утку	сухому	мокрому
0*	-	-	-	16,75	12,7	-	-
1	100	50	160	19,33	13,81	1-2	2-3
2	100	35	160	18,3	14,05	2-3	2-3
3	75	50	160	16,85	13,68	2-3	2-3
4	75	35	160	18,79	14,07	2-3	1-2
5	50	50	160	18,91	14,65	2-3	1-2
6	50	35	160	17,32	14,86	2-3	1-2
7	100	50	180	18,50	16,80	1-2	1
8	100	35	180	18,28	15,10	1-2	1-2
9	75	50	180	19,13	16,34	1-2	2
10	75	35	180	19,59	16,72	3-4	2-3
11	50	50	180	21,28	15,71	1-2	1-2
12	50	35	180	20,44	16,64	2-3	1-2

Примечание: 0* - необработанный образец

Из таблицы 1 видно, что наилучшей прочностью окраски обладают образцы обработанные при 180°C, концентрации жидкого стекла 75 г/л и концентрации лимонной кислоты 35 г/л. Помимо этого, сам факт использования золь-гель метода приводит к увеличению разрывной нагрузки, а следовательно и прочности, что видно при сравнении обработанных образцов с необработанным 0*. Эти режимы будут использованы при приготовлении образцов с добавлением гидрофобизатора. Исключение составил лишь режим №3, что объясняется, неполным переходом жидкого стекла в гель оксида кремния, вследствие низкого содержания кислоты во второй ванне и недостаточной температуры термической обработки, что в конечном итоге привело к его вымыванию при промывке образцов в растворе ПАВ.

Для доказательства факта образования оксидокремниевого покрытия на волокне использовали метод электронной микроскопии. На рисунке 1 показаны снимки обработанных при 180°C (а) и необработанных (б) образцов, полученные на растровом электронном микроскопе.



а

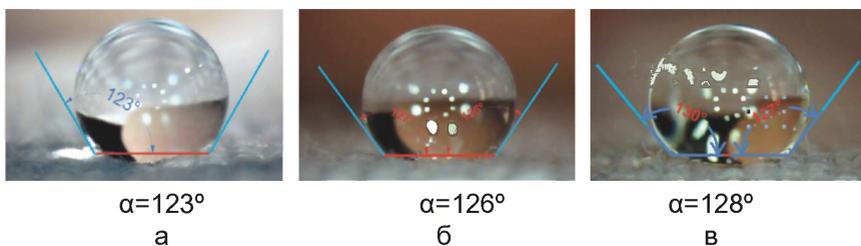
б

а - обработанный, б – необработанный

Рисунок 1 - Снимки образцов на электронном микроскопе

Из рисунка видно, что после обработки появляется кремнеземное покрытие на хлопковом волокне, этот факт является доказательством, что нанесение барьерного функционального покрытия по данному методу является возможным. Следующим этапом эксперимента, стало золь-гель аналогичная обработка образцов но уже с добавлением гидрофобизатора во вторую ванну в концентрации 10 г/л. Гидрофобные свойства полученных образцов измеряли с применением двух методик, описанных в экспериментальной части.

Измерение внешнего угла смачивания методом макросъемки нанесенных капель дистиллированной воды. Ниже на рисунке 2 приведены результаты измерения угла смачивания образцов, обработанных при 160°C (а), 170°C (б), 180°C (в).



$\alpha=123^\circ$

а

$\alpha=126^\circ$

б

$\alpha=128^\circ$

в

Рисунок 2 - Краевые углы смачивания

Как видно из рисунка 2, увеличение температуры термической обработки способствует лучшей фиксации гидрофобизатора, так как образцы, обработанные при более высокой (в) температуре лучше отталкивают воду. Другим параметром, характеризующим водоупорность ткани, является водоупорность, которая может быть измерена

на пенетрометре. В таблице 2 приведены данные измерения для образцов, обработанные при концентрации жидкого стекла 75 г/л, кислоты равной 75 г/л, гидрофобизатора равной 10 г/л, и температурах термообработки 140-180°C

Таблица 2 - Влияние температуры термообработки на водоупорность

Температура термообработки, °С	Водоупорность	
	мм водного столба	Па
140	113	1107
150	121	1186
160	124	1215
170	126	1234
180	125	1225
необработанные	5	49

Как видно из таблицы 2 дальнейшее повышение температуры термообработки выше 160°C не ведет к существенному увеличению водоупорности. В диапазоне температур 160-180°C данный показатель колеблется в пределах погрешности измерений. Однако, если посмотреть на общую тенденцию в диапазоне 140-160°C, то видно, повышение температуры положительно влияет на водоупорность ткани.

Выводы. Принимая во внимание результаты испытаний можно сделать следующие выводы:

1. Оптимальными параметрами совмещенного способа гидрофобной отделки и крашения ткани с использованием золь-гель синтеза являются: $C_{\text{ж.с.}} = 75$ г/л, $C_{\text{к}} = 35$ г/л и $T_{\text{обр}} = 180^\circ\text{C}$, так как при высокой температуре происходит улучшенная фиксация красителя в золь-гель покрытия.

2. Приведенный двухваннный золь-гель способ, состоящий в последовательной пропитке в растворе прекурсора, а затем в растворе катализатора гидролиза, позволяет получить кремнеземное покрытие на волокне. Данный факт подтверждается снимками электронного микроскопа. Достоинством данного способа является образование реакции гидролиза и поликонденсации непосредственно в порах самого волокна, а не в пропиточной ванне, что позволяет избежать преждевременного перехода золя в гель.

3. Приведенный золь-гель способ позволяет совместить процесс крашения и гидрофобную отделку, и разработать непрерывную технологию крашения и специальной отделки.

4. Данная технология подходит только для пористых гидрофильных материалов, так как реакция гидролиза и поликонденсации происходит непосредственно в порах волокна.

Список литературы

1 *Wei Q.* Surface modification of textiles. - New York: CRC Press, 2009. - 352 с.

2 *Ghosh S.S., Das S., Sil A., Biswas P.K.* Characterization of individual layers of an optical design based multilayered antireflection coating developed by sol-gel method // *J. Sol-Gel Sci. Technol.*-2012.- Vol 64 Issue 2. - pp. 534-542

3 *Brassad J.D., Sarkar D.K., Perron J.* Fluorine Based Superhydrophobic Coatings // *Appl. Sci.* - 2012. - Vol. 2. - pp.453-464

4 *Taurino R., Fabbri E., Pospiech D., Synytska A., Messori M.* Preparation of scratch resistant superhydrophobic hybrid coatings by sol-gel process s// *Prog. Org. Coat.* - 2014.- Vol.77. - pp. 1635-1641

5 *Il'darkhanova F.I., Mironova G.A., Bogoslovsky K.G., Men'shikov V.V., Bykov E.D.* Development of paint coatings with superhydrophobic properties // *Protect Metals Phys. Chem. Surf.* - 2012.-Vol. 48 Issue 7. - pp 796-802

6 *Rao A.V., Latthe S.S., Nadargi D.Y., Hirashima H., Ganesan V.* Preparation of MTMS based transparent superhydrophobic silica films by sol-gel method // *J Colloid Interface Sci.* - 2009. - Vol. 332 Issue 2. - pp. 484-490

7 *Satoh K., Nakazumi H., Morita M.* Novel Fluorinated Inorganic-Organic Finishing Materials for Nylon Carpeting // *Text.Res. J.*-2004. - Vol. 74.- pp. 1079-1084

8 *Textor T., Bahners T., Schollmeyer E.* Oberflächenmodifizierung von textilen flächengebilden durch beschichtung // *Melliand Textilber Int.*- 1999.- Vol. 80. - pp.847-848

9 *Textor T., Bahners T., Schollmeyer E.* Organically modified ceramics for coating textile materials // *Prog Colloid Polym Sci.* - 2001. - Vol. 117. - pp.76-79

10 *Bae G.Y., Min B.G., Jeong Y.G., Lee S.C., Jang J.H., Koo G.H.* Superhydrophobicity of cotton fabrics treated with silica nanoparticles and water-repellent agent // *J. Colloid. Interface Sci.* - 2009. - Vol. 337(1). - pp.170-175

11 *Hsieh C.T., Wu F.L., Yang S.Y.* Superhydrophobicity from composite nano/microstructures: Carbon fabrics coated with silica nanoparticles // *Surf. Coat. Technol.* -2008. - Vol. 202(24). - pp. 6103-6108

12 *Jiang Y., Niu T., Huang J.* Cellulose-based material with amphiphobicity to inhibit bacterial adhesion by surface modification// *J. Mater. Chem.*- 2012.- Vol. 22(25).- pp. 12562-12567

13 *Klemm D., Heublein B., Fink H.P., Bohn A.* Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material // *Angew Chem. Int. Ed.* - 2005. - Vol. 44(22). - pp. 3358-3393

14 *Huang J., Gu Y.* Self-assembly of various guest substrates in natural cellulose substances to functional nanostructured materials // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2011. – Vol.16(6). – pp. 470–481

15 *Huang J., Kunitake T.* Nano-Precision Replication of Natural Cellulosic Substances by Metal Oxides// *J. Am. Chem. Soc.*-2003. – Vol. 125(39).- pp.11834–11835

16 *Kathirvelu S., D'Souza L., Dhurai B.* Nanotechnology Applications in Textiles // *Indian J. Sci. Technol.* – 2008. – Vol 1(5). – pp. 1–10

Ташмухамедов Ф.Р. - e-mail: tfarhod88@mail.ru

Шардарбек М.Ш. - e-mail: muhamedjansh@mail.ru