

УДК 677.077.65

Г.В. МІЩЕНКО, О.В. МІЩЕНКО, О.О. ВЕНГЕР, Д.Р. ІЩЕНКО  
Херсонський національний технічний університет

### ПІДВИЩЕННЯ ЗНОСОСТІЙКОСТІ ЗАХИСНОГО ТЕКСТИЛЮ ДЛЯ СПЕЦОДЯГУ

*В роботі досліджена можливість підвищення зносостійкості бавовняних текстильних матеріалів, призначених для спецодягу, за рахунок формування на їх поверхнях полімерних композиційних плівок.*

*Ключові слова: захисний текстиль, зносостійкість, спецодяг, апрет, суміш полімерів, полімерна плівка, композиція.*

А.В. МИЩЕНКО, Е.В. МИЩЕНКО, Е.А. ВЕНГЕР, Д.Р. ИЩЕНКО  
Херсонский национальный технический университет

### ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОУСТОЙЧИВОСТИ ЗАЩИТНОГО ТЕКСТИЛЯ ДЛЯ СПЕЦОДЕЖДЫ

*В работе исследована возможность повышения износостойчивости хлопчатобумажных текстильных материалов, предназначенных для спецодежды, за счет формирования на их поверхностях композиционных полимерных пленок.*

*Ключевые слова: защитный текстиль, износостойчивость, спецодежда, аппрет, смесь полимеров, полимерная пленка, композиция.*

Н.В. MISCHENKO, О.В. MISCHENKO, О.О. VENGER, D.R. ISCHENKO  
Kherson National Technical University

### ENHANCEMENT OF WEAR RESISTANCE OF PROTECTIVE TEXTILES FOR UNIFORM

*The possibility of increasing the wear resistance of cotton textile materials intended for uniform, due to the formation of polymeric composite films on its' surfaces, was investigated in the work.*

*Keywords: protective textiles, wear resistance, uniform, dressing, a mixture of polymers, a polymer film, a composition.*

#### Постановка проблеми

Аналіз тенденцій розвитку асортименту тканин свідчить про зростання попиту та обсягів виробництва текстильних матеріалів технічного призначення [1, 2].

В групу тканин технічного призначення входять тканини для захисного одягу, що є необхідним для працюючих на промислових підприємствах різних галузей виробництва. До таких підприємств відносяться, зокрема, виробництва хімічної, легкої, харчової промисловості, підприємства міністерства будівництва, житлово-комунальні підприємства, транспорту та інші. Спецодяг працюючих на цих підприємствах вимагає міцних тканин, що виробляються з надміцних волокон або мають захисне полімерне покриття. Оброблення тканин полімерами здійснюється з метою фізичної, хімічної або фізико-хімічної модифікації поверхні тканин та підвищення зносостійкості, яка є однією з основних вимогових властивостей тканин для одягу [3].

У теперішній час рівень впливу негативних факторів на людину зростає, зростають і вимоги до опорядження захисних тканин полімерами. В той же час ринок високомолекулярних сполук, які можуть бути використані у текстильному виробництві, майже не змінився, тому модифікація властивостей тканин може бути здійснена лише за рахунок модифікованих полімерних речовин, зокрема, за рахунок застосування сумішей полімерів і формування на тканинах – полімерних композитів.

Композиції полімерів володіють новими властивостями [4÷6], які об'єднують властивості різних полімерів, що утворюють суміш, і проявляють нові. Отже, інтерес представляє застосування для підвищення зносостійкості тканин сумішей полімерів і формування на поверхнях тканин композиційних полімерних плівок.

#### Аналіз останніх досліджень і публікацій

Розглядання і аналіз типових складів для заключного опорядження текстильних матеріалів [7], за допомогою яких підвищується зносостійкість текстильних матеріалів, показує, що такі склади у своїй більшості містять предконденсат термореактивних смол (ПТРС).

За допомогою предконденсатів термореактивних смол ущільнюють міжшаровий простір на межі поділу поверхня тканини – полімер апрету, підвищують адгезію полімеру до тканин, збільшують

стійкість аперету на тканині до фізико-механічних дій, за рахунок «зшивки» макромолекул між собою молекулами предконденсатів термореактивних смол.

Тобто, за загальноприйнятим механізмом, дія предконденсатів термореактивних смол при його додаванні до полімерного аперету зводиться до ролі зшиваючого агенту. Тому у складі, що додатково містять добавки предконденсатів термореактивних смол, вводять відповідні катализатори, які забезпечують саме «зшивку» макромолекул полімеру і утворення сітчастої структури полімерної плівки, сформованої полімером аперету. Але відомо, що предконденсати термореактивних смол здатні до реакції поліконденсації з утворенням полімеру лінійної або сітчастої структури.

Якщо забезпечити протікання саме цієї реакції – реакції поліконденсації предконденсатів термореактивних смол, то на поверхні тканини утвориться композиційна полімерна плівка: з полімеру, що знаходиться у складі аперету і з полімеру, що утвориться безпосередньо на поверхні тканини, за рахунок реакції поліконденсації предконденсатів термореактивних смол. При цьому композитна плівка матиме нові властивості.

Використання сумішей полімерів в тому числі їх розчинів і водних дисперсій або латексів сьогодні є перспективним напрямком сучасних технологій модифікації полімерних речовин, за рахунок чого створюються зовсім нові композиційні матеріали, що володіють унікальними властивостями. Вітчизняна наука в цьому напрямку досягла значних успіхів, зокрема, завдяки науковим дослідженням науковців Інституту хімії Високомолекулярних сполук НАН України [4-6].

Науковцями цієї установи розроблені теоретичні аспекти створення композиційних полімерних матеріалів, в тому числі шляхом синтезу взаємопроникаючих полімерних сіток (ВПС) [8, 9]. Модифіковані полімери, які мають високу міцність та теплостійкість, адгезію до будь-якої поверхні, прозорість, отримують підвищену стійкість до ультрафіолету, води, кислот, лугів, підвищених температур та інших критичних факторів. Ці фізико-хімічні аспекти модифікації полімерів можуть слугувати теоретичними передумовами визначення шляхів, надання текстильним матеріалам модифікованими полімерами підвищеної зносостійкості, надання за їх рахунок спеціальних властивостей текстильним виробам, здійснити вибір відповідних компонентів для аперетів, визначити умови здійснення технології аперетування модифікованими полімерами.

#### **Формування мети дослідження**

Метою роботи є підвищення зносостійкості тканин для спецодягу за рахунок утворення на поверхнях тканин композиційної полімерної плівки.

Задачі дослідження: встановлення природи зв'язку, що виникає у суміші поліуретан – предконденсат термореактивної смоли, здатної як до реакції зшивки, так і поліконденсації; підтвердження інструментальними методами аналізу утворення саме композиційного матеріалу; оцінка ступеня підвищення зносостійкості тканин.

#### **Викладення основного матеріалу дослідження**

Робота виконувалась з використанням 30-відсоткової водної дисперсії поліуретанового іономера типу Пулан (ТУ-88-УССР-95-014-89), що синтезується на основі толуїлендізоціанату, лапролу молекулярної маси 1000 та подовжувача ланцюга на основі гідразину. Відмітною його особливістю є те, що полімер містить йоногенну сульфогрупу в ароматичному фрагменті макродізоціанату, що робить полімер здатним до самодиспергування у воді, тобто товарна форма водної дисперсії полімера не містить поверхнево-активних речовин.

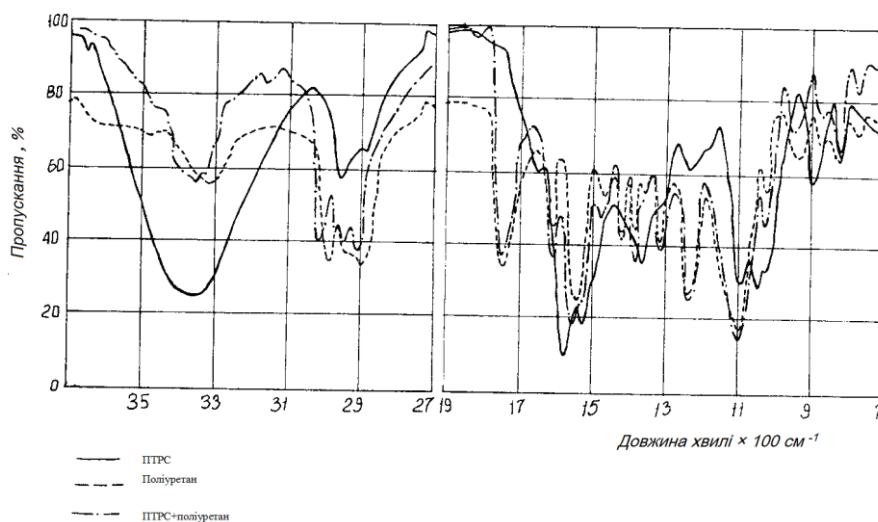
З водної дисперсії полімеру формували полімерні плівки, вільні від інших добавок і у присутності предконденсатів термореактивних смол: частково етерифікованого похідного меламіну, здатного до реакції зшивки і поліконденсації. Плівки формували при температурі 140° С. Для вивчення плівок використовували спектрофотометричний метод дослідження і оптичний – метод спектра мутності [10]. Спектрофотометричні дослідження виконували на ІЧ-спектрофотометрі UR-20 (Німеччина). Для дослідження методом спектра мутності плівки одержували у відповідності з ГОСТом 14243-78 (Методы получения свободных пленок). Для ІЧ-спектрофотометричних досліджень плівки одержувались з розчинів на кристалі КР-S-5.

Кількість предконденсатів термореактивних смол при формуванні плівки з її добавкою складала 20 % по відношенню до маси поліуретану у перерахунку на сухі продукти.

Після кондиціонування плівки досліджували на спектрофотометрі в області довжин хвиль 700-4000 см<sup>-1</sup> при точності відтворення спектрів за хвильовим числом 1-2 см<sup>-1</sup>, за величиною пропускання – 5 %.

Дослідження з використанням ІЧ-спектроскопії дозволяють найбільш точно ідентифікувати різні типи зв'язків. А саме ця задача поставлена нами у роботі: встановити природу зв'язків, що встановлюються у системі поліуретан – продукт «роботи» предконденсату термореактивної смоли. На рис. 1 наведено ІЧ-спектри плівок з предконденсатів термореактивних смол, поліуретану та їх суміші, що сформовані при температурі 140 °С. На спектрах відмічається зменшення інтенсивності смуги при

$3350\text{ см}^{-1}$ , що відповідає валентним коливанням груп  $-\text{OH}$ . Це дає підстави вважати участь цієї групи у хімічній реакції. Ймовірно, що це реакція поліконденсації похідного меламіну по групах  $-\text{OH}$ .



**Рис. 1.** ІЧ-спектри поліуретанової плівки, сформованої в присутності частково естерифікованого похідного меламіну

Аналіз спектрів свідчить, що зшивка макромолекул поліуретану молекулами предконденсатів термореактивних смол не відбувається. Тобто, зв'язків хімічної природи ПТРС з поліуретаном на спектрі не встановлюється. При аналізі спектрів відмічені зміни, які свідчили лише про утворення водневих зв'язків та зв'язків, зумовлених молекулярною взаємодією між поліуретаном та похідним меламіну. Висновок зроблено на основі змін ІЧ-спектра в області, що пов'язана з триазинним кільцем ПТРС, здатним до комплексоутворення ( $820\text{ см}^{-1}$  і  $890\text{ см}^{-1}$ ).

Отже, за даними з спектроскопії найбільш ймовірним є смолоутворення з ПТРС, тобто утворення другого полімеру, за рахунок реакції конденсації з предконденсатом термореактивних смол, а це дає підстави для припущення щодо утворення композиційної полімерної плівки, сформованої з поліуретану та смоли, утвореної з меламіну. Тобто, утворюється плівка із суміші двох полімерів.

Зробити висновок щодо утворення полімерної плівки композиційного типу (ймовірно шляхом синтезу ВПС за структурою) дають підстави результати оптичних досліджень, проведені нами методом спектра мутності, який запропоновано для вивчення ВПС [10].

Підставою застосування цього методу дослідження для системи поліуретан – продукт конденсації ПТРС слугували уявлення про утворену полімерну композиційну систему як дисперсню, тобто ми розглянули сформовану композиційну полімерну плівку як двофазну систему, в якій поліуретан є дисперсійним середовищем (частка його складає 80%), а продукт конденсації ПТРС (20%) є дисперсною фазою. Система сформована з термодинамічно несумісних полімерних компонентів, що означає відсутність мономолекулярного взаємопроникнення і можливості розчинятися одного полімера в іншому. За результатами дослідження найвірогідніше, що утворена система – це ВПС – система, утворена двома гомополімерами.

У таких системах можна визначити розміри частинок полімеру, розподіленого у полімері-матриці, що утворює дисперсійне середовище системи, що і було здійснено у нашій роботі для того, щоб довести наступне: у присутності в апреті на основі поліуретанової дисперсії ПТРС формується двофазна система, тобто ПТРС не виконує роль зшиваючого агенту між макромолекулами полімеру апрету, як прийнято вважати. Саме двофазність системи зумовлює високі механічні властивості композиційної плівки, що було вже відмічено вище. Отже, необхідні механічні властивості композиційної плівки можна отримати шляхом цілеспрямованого впливу відповідних факторів на фазову структуру полімерної суміші. Такими факторами є склад апрету, співвідношення компонентів, ступінь сумісності полімерів, умови формування другого полімеру, наявність відповідних каталізаторів смолоутворення або реакції зшивки.

Дослідження спектрів мутності за методом, запропонованим в роботі [10] дозволили оцінити розміри частинок, сформованих реакцією поліконденсації ПТРС, і розподілених в полімері-матриці, тобто в дисперсійному середовищі, роль якого виконує поліуретан. Результати розрахунків показали, що розміри частинок ПТРС після реакції конденсації в поліуретановій плівці знаходяться для вказаних співвідношень полімерів в межах  $2,94 \cdot 10^{-6}\text{ см}^{-1}$   $5,05 \cdot 10^{-6}\text{ см}^{-1}$ , тобто частинки ПТРС знаходяться в межах розмірів частинок колоїдних систем, дані наведено в табл. 1.

Оскільки розміри частинок ПТРС в системі поліуретан – ПТРС знаходяться в межах частинок дисперсних систем –  $10^{-6}$  см<sup>-1</sup>, маємо підставу стверджувати, що система представляє собою гетерогенну полімерну систему колоїдного рівня неоднорідності. Саме це зумовлює підвищення її механічних характеристик.

Таблиця 1

**Результати розрахунку розмірів частинок в композиційній плівці (поліуретан – ПТРС)**

Співвідношення ПУ:ПТРС	Оптична густина плівки	Характеристична мутність системи, см <sup>-1</sup>	Розмір частинок, см <sup>-1</sup> ·10 <sup>-6</sup>
9,0:1,0	0,225	43,84	2,94
8,5:1,5	0,650	110,21	5,06
8,0:2,0	0,569	71,89	4,79

Метод спектра мутності дозволив також встановити співвідношення полімерних компонентів, яке забезпечує формування найбільш міцної і стійкої полімерної композиції. Таким чином, оптичним методом дослідження (методом спектра мутності) також підтверджується утворення другого полімеру і двофазність системи.

Утворення з поліуретану і ПТРС полімерної системи типу ВПС з підвищеними механічними показниками фіксуються в процесі визначення адгезійної міцності. ВПС характеризуються підвищеною енергією когезії і збільшенням показника розривної міцності, у порівнянні з індивідуальними полімерами, з яких складається полімерна сітка. Адгезійну міцність полімерної плівки, сформованої із суміші поліуретан – ПТРС оцінювали за міцністю скліюк двох смуг тканини (30×150 мм), просочених полімерним плівкоутворюючим складом з поліуретану та ПТРС, взятих у різних співвідношеннях. Смужки накладали одну на одну, просочували апретом, віджимали до w=75%, висушували і проводили термообробку (140° С, 5 хв).

Адгезійну міцність визначали за руйнуючою напругою  $\sigma_p$ :

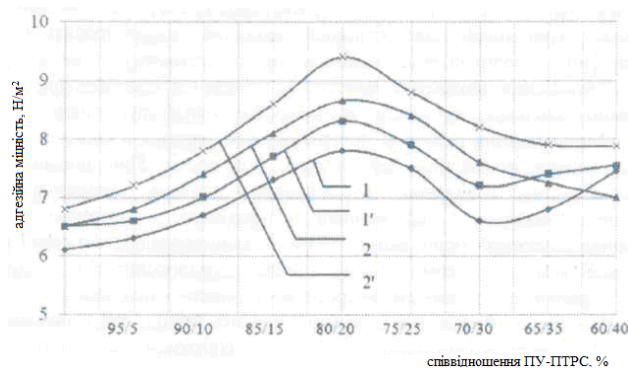
$$\sigma_p = \frac{P}{bh},$$

де P – розривне навантаження, Н;

bh – площа смужки, м<sup>2</sup>.

Величину P визначали на розривній машині РМ-3-1.

На рис. 2 представлена залежність адгезійної міцності полімерної композиції поліуретан-ПТРС.



**Рис. 2. Залежність адгезійної міцності скліюк від співвідношення поліуретан-ПТРС  
1,1' – бавовняна тканина; 2,2' – поліефірно-бавовняна; 1',2' – у присутності NH<sub>4</sub>Cl**

Як видно із рис. 2, введення гліказина в склад поліуретанової плівки збільшує адгезійну міцність, при цьому залежність адгезії від вмісту ПТРС проходить через максимум, який має місце при співвідношенні компонентів полімерної суміші, при якій її міцність найбільша. Подальше збільшення кількості в полімерному складі гліказина приводить до зниження адгезії. При високих концентраціях гліказина, коли відбувається перетворення фаз, адгезія знову збільшується, причому на бавовняному субстраті в більшій мірі, ніж на бавовнянополіефірному.

Тканина, оброблена двофазною полімерною системою, характеризується підвищеною міцністю.

Утворення ВПС сприяє ущільненню шару на межі розподілу полімер волокна – полімер апрету, що сприяє підвищенню міцності системи, її зв'язку з поверхнею тканини і стійкості апрету на тканині, а також підвищенню її зносостійкості.

Оцінка цієї властивості тканини (арт. 1303 «Пістрявотканна») при формуванні на її поверхні композиційної плівки показала, що стійкість до стирання по площині зростає після апретування композиційним складом з 1600 циклів до 2050, бавовняної спецтканини «Діагональ» - з 3010 – до 4100. Зшивка макромолекул полімеру апрету навпаки, сприяла б зниженню цього показника, оскільки після зшивки знижується еластичність полімеру, рухливість макромолекул полімеру і здатність до перерозподілу навантаження.

Отже, підвищення зносостійкості тканини шляхом використання в розчинах апретів на основі поліуретанів – ПТРС можна пояснити не реакцією «зшивки», а смолоутворенням, яке відбивається на відповідних змінах у споживчих властивостях ТМ.

Утворенням ВПС на поверхні тканини можна забезпечити підвищення зносостійкості спецтканини і стійкості апретів на тканинах.

Забезпечення синтезу ВПС на поверхні ТМ і покращення його властивостей цим шляхом потребує відповідних змін у складах апретів (інші каталізатори для реакції смолоутворення, відповідні типи ПТРС) і технологічних умов його застосування (температура).

Застосування сумішей полімерів через синтез ВПС на ТМ в процесі їх опорядження відкриває нові можливості для надання тканинам вимогових властивостей.

#### Висновки

1. Методом ІЧ-спектроскопії показано, що при використанні високоетерифікованих похідних меламіну і створенні умови для реакції його поліконденсації у присутності поліуретану синтезується другий полімер і формується композиційна полімерна плівка, тобто створюється двофазна дисперсна система.

2. Про двофазність полімерної плівки як дисперсної системи свідчить оптичний метод дослідження, а саме, вивчення спектрів мутності і визначення розмірів частинок, сформованих реакцією поліконденсації предконденсату терморективної смоли і розподілених в поліуретані.

3. Формування композиційної полімерної плівки зумовлює підвищення показників механічних властивостей тканини, на поверхні якої створена плівка, зокрема, результатом є збільшення числа міцності стирання по площині опорядженої тканини, тобто забезпечується збільшення зносостійкості тканини.

4. Таким чином, полімерна плівка, що формується на поверхні тканини може представляти не зшитий полімер, як прийнято за типовою технологією, а суміш полімерів і мати властивості полімерного композиту. Для забезпечення формування другого полімеру треба створювати відповідні умови.

#### Список використаної літератури

1. Крический Г.Е. Нано-, био-, химические технологии в производстве нового поколения волокон, текстиля, одежды: монография. – М.: Известия, 2011. – 528 с.
2. Перепёлкин К.Е. Основные мировые тенденции в производстве и потреблении // Текстильная химия. – 2003. – №1. – С. 21-33.
3. Захарченко А.С., Козлова О.В. Полимеры в заключительной отделке технического текстиля // Международной научно-практической конференции «Сегодня и завтра медицинского, технического и защитного текстиля» 8-9 октября 2012 г.: сборник тезисов докл. – М.: 2012. – С. 94.
4. Малышева Т.М. Когезионно-адгезионные свойства смесей полиуретанового эластомера с хлорвиниловыми сополимерами // XIII Укр. конф. з ВМС, 7-10 жовтня 2013: тези доповідей. – К.: 2013. – С. 248.
5. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Взаимопроникающие полимерные сетки: монография. – К.: Наукова думка, 1979. – 160 с.
6. Гончарова Л.А., Бровко О.О., Штомпель В.І., Сергеева Т.А., Карабанова Л.В., Сергеева Л.М., Кочетов О.О., Святина А.В. Микропористі плівки на основі поліуретан-поліуретанакрилатний напів-взаємопроникних полімерних сіток // Полімерний журнал. – 2007. – Т. 29. – №4. – С. 271-280.
7. Отделка хлопчатобумажных тканей : справочник в 2-х т. / [ред. Б. Мельникова]. – М.: Легпромбытиздат, 1991. – Т. 1. – 432 с.
8. Гончарова Л.А., Сергеева Л.М., Ткаліч М.Г., Бровко О.О. Синтез та дослідження в'язкопружних властивостей силановмісних епоксикрилатних взаємопроникнених полімерних сіток // Матеріали XIII Укр. конф. з високомолекулярних сполук. – К. – 2013. – С. 171-173.
9. Штомпель В.І., Сергеева Т.А., Д.Б. Кічура Одержання полімерних матеріалів з захисними властивостями // Матеріали XIII Укр. конф. з високомолекулярних сполук. – К. – 2013. – С. 449.
10. Кленин В.И. Исследование структуры взаимопроникающих полимерных систем методами спектра мутности // Высокомолекулярные соединения. – 1977. – Т. XIX. – № 1. – С. 45-50.