

8. Пат. 2313540 РФ, МПК C08F4/68, C08F240. Способ получения нефтеполимерных смол [Текст] / Ганюхина Т. Г., Орехов О. В., Кронман А. Б. // заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Сибур-Нефтехим». – заявл. 24.05.2006; опубл. 27.12.2007.
9. Platzer, B. The influence of local flow conditions on the particle size distribution in an agitated vessel in the case of suspension polymerisation of styrene [Text] / B. Platzer, R.-D. Klodt, B. Hamann, K.-D. Henkel // Chemical Engineering and Processing. – 2005. – Vol. 44, Issue 11. – P. 1228–1236. doi:10.1016/j.cep.2005.03.010
10. Курташ, Ю. А. Одержання нафтополімерних смол з використанням олігопероксидів [Текст] : автореф. дис. канд. техн. наук / Ю. А. Курташ // Нац. ун-тет „Львівська політехніка”. – Львів, 2010. – 21 с.

У статті представлені експериментальні дослідження адгезійної взаємодії полімерних композицій. Ґрунтуючись на механічній теорії адгезії, проведені дослідження адгезійної міцності склейок полімерних композицій на різних за хімічною будовою текстильних субстратах. Для підтвердження утворення хімічних зв'язків між адгезивом і субстратом проаналізовані спектри відбиття плівок на поверхні бавовняного текстильного матеріалу

Ключові слова: адгезійна взаємодія, полімерні композиції, текстильні матеріали з полімерним покриттям

В статье представлены экспериментальные исследования адгезионного взаимодействия полимерных композиций. Основываясь на механической теории адгезии, проведены исследования адгезионной прочности склеек полимерных композиций на различных по химическому строению текстильных субстратах. Для подтверждения образования химических связей между адгезивом и субстратом проанализированы спектры отражения пленок на поверхности хлопчатобумажного текстильного материала

Ключевые слова: адгезионное взаимодействие, полимерные композиции, текстильные материалы с полимерным покрытием

УДК 678.017

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТЕКСТИЛЬНОГО МАТЕРИАЛА

М. В. Пасечник

Кандидат технических наук,

Кафедра физиологии и биохимии

Николаевский национальный университет

им. В. А. Сухомлинского

ул. Никольская, 24, г. Николаев, Украина, 54030

E-mail: pasechnik_ken@mail.ru

1. Введение

При формировании полимерных покрытий из смесей полимеров на поверхности текстильного материала явление адгезии играет важную роль. Адгезия покрытий обуславливается, прежде всего, различными видами взаимодействий между молекулами или атомами, которые приводят к образованию межмолекулярных и химических связей.

На современном этапе огромный интерес представляют технологии, направленные на повышение адгезионной прочности между полимерным покрытием и подложкой за счет соблюдения основных свойств: соотношение параметров и видов шероховатости поверхности подложки [1]; использование новейших методов нанесения покрытий [2, 3]; контроль процесса заполнения впадин поверхности подложки в зависимости от температурно-временных характеристик [4].

Следует учитывать, что адгезия полимера к текстильному материалу – частный случай адгезии поли-

меров к субстратам полимерной природы и с термодинамической точки зрения сложным образом связана с силами взаимодействия между полимерами. Исходя из этого, можно предположить, что на границе раздела адгезив–текстильный материал возможно образование межфазных химических связей. Энергия химической связи составляет около 335 кДж/моль, а энергия Ван-дер-ваальсового взаимодействия 10,5 кДж/моль, таким образом, образование химических связей в поле межфазного контакта эффективно способствует адгезии, повышая адгезионную прочность в 35 раз, о чем свидетельствуют экспериментальные данные. Взаимодействие между высокорекреационными функциональными группами (карбокисильные, аминные, амидные, гидроксильные, эпоксидные, изоцианатные) способствует повышению адгезии на различных субстратах [5].

Не менее важную роль в определении адгезионной прочности играет механическое сцепление между полимерной композицией и волокнами текстильного

материала, так как без контакта поверхностей адгезива и субстрата явление адгезии проявиться не может, данный факт является обоснованием для определения адгезионной прочности с точки зрения физической химии поверхностных явлений.

Наряду с совершенствованием экспериментальной базы для измерения адгезионной прочности важное место занимают физические и химические методы определения величины адгезии в системе адгезив-текстильный материал. Исследования, направленные на поиск корреляций между величинами адгезионной прочности и образованием химических связей в различных адгезионных соединениях являются необходимым шагом в разработке научных принципов создания высокопрочных текстильных материалов с полимерным покрытием [6].

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Для определения величины адгезионной прочности между составляющими, исходя из их химического строения, структуры и условий образования контакта между ними используют теории адгезии [7]:

- адсорбционная теория адгезии, согласно которой процесс формирования связи между покрытием и подложкой определяется адсорбцией молекул покрытия к поверхности подложки;
- диффузионная теория определяет величину адгезии в зависимости от природы и числа связей, приходящихся на единицу площади контакта покрытия и подложки;
- микрореологическая теория, которая заключается в том, что в процессе формирования покрытия происходит заполнение пор подложки, увеличивается площадь фактического контакта, а следовательно, и число связей между покрытием и подложкой, что приводит к росту адгезии и адгезионной прочности;
- химическая теория адгезии, согласно которой адгезионное взаимодействие реализуется за счет молекулярных сил и химической связи между контактирующими поверхностями.

Данные теории реализуются за счет соблюдения физических, либо химических сил взаимодействия. Справедливо отметить, что резкую границу между адгезией, обусловленной физическими силами, и адгезией, реализующейся за счет образования химических связей между адгезивом и субстратом, провести нельзя. Так, диффузная теория не учитывает химическую природу и физико-химические свойства адгезива и субстрата. Основной вывод микрореологической теории адгезии состоит в том, что увеличение площади контакта адгезива и субстрата приводит к увеличению прочности адгезионного соединения. Адсорбционная теория свидетельствует, что высокая прочность адгезионного соединения достигается только в тех случаях, когда адгезив и субстрат обладают полярными функциональными группами. Химическая теория адгезии рассматрива-

ет явление адгезии как результат химического взаимодействия компонентов адгезионного соединения.

Анализ экспериментальных данных свидетельствует, что односторонний подход к явлению адгезии не может быть реализован. В настоящее время можно говорить о сближении ряда теорий по оценке прочности адгезионного соединения и выявления роли факторов, влияющих на данный показатель. Общеизвестно, что при определении прочности адгезионного соединения необходимо выделить вклад физических и химических факторов в прочность и долговечность клеевых соединений [8].

Наиболее эффективным способом регулирования адгезионной прочности является модифицирование полимерного связующего путем создания полимерных композиций. Модифицирование позволяет уменьшить остаточные напряжения на границе раздела, улучшить смачивание связующим поверхности волокна и регулировать механизм разрушения приповерхностных слоев полимерной матрицы. Кроме того, применение полимерных композиций позволяет расширить диапазон физико-механических характеристик текстильных материалов с полимерными покрытиями.

Известно, что одним из важнейших факторов, определяющих свойства текстильных материалов с полимерным покрытием, является эффективность взаимодействия между фазами. При приложении нагрузки к текстильным материалам с полимерным покрытием с низкой адгезией между фазами, разрушение будет происходить по границе раздела фаз, то есть при низкой адгезии между полимерной композицией и текстильным материалом ткань, со сформированным полимерным покрытием, будет обладать заведомо низкими прочностными свойствами.

Основываясь на теориях адгезии и учитывая, что в большинстве случаев покрытия при их конденсационном нанесении образуются в результате затвердевания слоя полимерной композиции на поверхности подложки, были произведены исследования особенностей структурообразования пленкообразующих веществ различных типов и оценено влияние последних на специфику структурных преобразований на разных стадиях формирования покрытия.

В качестве исследуемых полимеров были выбраны водные дисперсии акриловых сополимеров (Лакритекс 273, Лакритекс 430) и уретанов (Аквапол 11). Наиболее эффективным сшивающим агентом из исследуемых был выбран бесформальдегидный сшивающий агент эпоксидной природы – триглицидиловый эфир полиоксипропиленгликоля (ТГЭ). К основным преимуществам препарата следует отнести высокую реакционную способность, благодаря наличию в составе молекулы трех глицидиловых групп [9].

В работе [10] было доказано, что глицидиловые группы ТГЭ взаимодействуют с карбоксильными группами акриловых сополимеров и аминогруппами полиуретанов, обеспечивая образование полимерной пленки с оптимальной степенью сшивания. На основе расчета структурных параметров сетки полимеров и оценки степени их совместимости были разработаны новые полимерные композиции (табл. 1).

Таблица 1

Состав разработанных полимерных композиций

Полимерная композиция № 1	Полимерная композиция № 2	Полимерная композиция № 3	Полимерная композиция № 4
Лакритекс 430	Лакритекс 430	Лакритекс 430	Лакритекс 430
Лакритекс 273	Аквапол 11	Лакритекс 273	Аквапол 11
ТГЭ	ТГЭ	ТГЭ	ТГЭ
-----	-----	Мягчитель	Мягчитель

3. Цель и задачи исследования

Целью исследования является изучение адгезионного взаимодействия полимерных композиций и подтверждение образования химических связей в системе полимер-волокно с помощью инфракрасной спектроскопии.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) экспериментальным методом определить адгезионную прочность полимерных покрытий из разработанных полимерных композиций к различным текстильным субстратам;
- 2) с помощью инфракрасной спектроскопии оценить образование химических связей в системе полимер – волокно.

4. Экспериментальные данные по определению адгезионной прочности полимерных покрытий механическими и химическими методами

Адгезия покрытий, характеризующая связь между покрытием и текстильным материалом, вызвана взаимодействием между молекулами (атомами) контактирующих тел и оценивается адгезионной прочностью, которая определяется экспериментально различными методами отрыва или разрушения покрытия [11].

Так как ткань представляет собой субстрат пронизанный сеткой сквозных пор, механическое сцепление адгезива и текстильного материала играет существенную роль в обеспечении прочности адгезионного соединения. Поэтому, основываясь на механической или микрореологической теории адгезии, в работе были проведены исследования адгезионной прочности склеек полимерных композиций на различных по химическому строению текстильных субстратах, а именно: полиэфирном, хлопчатобумажном и тентовом текстильном материале (35 % – хлопка, 65 % – полиэфира). Согласно данной теории, адгезия осуществляется за счет затекания адгезива в поры или трещины на поверхности субстрата с последующим затвердеванием. При этом считается, что между адгезивом и субстратом образуются «заклепки», связывающие компоненты адгезионного соединения путем механического заклинивания. Таким образом, прочность адгезионного соединения определяется пористостью субстрата и прочностью пленки адгезива.

Адгезионная прочность оценивалась по прочности склеек двух полосок ткани, пропитанных испытуе-

мыми полимерными пленкообразующими составами. Образцы ткани (полоски размером 30x150 мм) накладывали друг на друга, пропитывали полимерным составом, отжимали до привеса 75 %, высушивали. Прочность склеек определялась на разрывной машине РМ-3-1 по разрушаемому напряжению δ_p при разрыве склейки:

$$\delta_p = \frac{P}{bh}, \tag{1}$$

где P – разрушающая нагрузка, Н; bh – площадь склейки, м² [12].

По результатам экспериментальных данных, полученных на основании численного моделирования по формуле (1), была построена диаграмма величины адгезионной прочности для разработанных полимерных композиций № 1–№ 4 на различных текстильных субстратах (рис. 1).

Проанализировав данные диаграммы (рис. 1) установлено, что все полимерные композиции характеризуются высокими значениями адгезии по отношению к хлопчатобумажному текстильному материалу, в среднем 20–38 Н, полимерная композиция № 4 за счет наличия в составе акрилового, полиуретанового полимера и силиконового мягчителя характеризуется самыми высокими показателями адгезии 20–38 Н по отношению ко всем исследуемым текстильным субстратам.

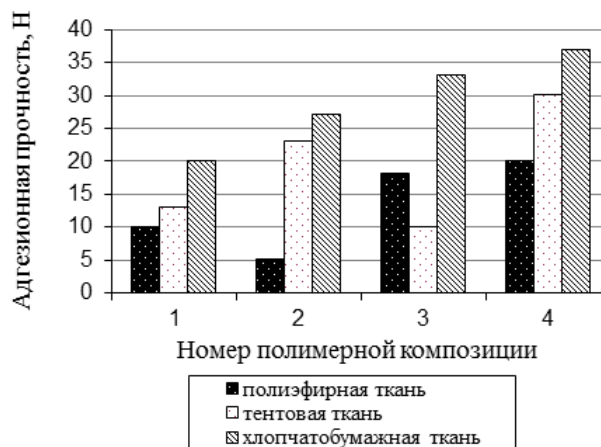


Рис. 1. Адгезионная прочность склеек

Одним из существенных факторов, определяющих свойства покрытий, является взаимосвязь между прочностью адгезионного взаимодействия и распределением химических связей в системе полимер-волокно. Следует учитывать, что величина адгезии зависит не только от наличия, но и от числа связей между контактирующими телами, которое определяется площадью фактического контакта между покрытием и подложкой. Универсальным методом для анализа межмолекулярных взаимодействий является инфракрасная спектроскопия [13].

Результаты эксперимента (рис. 1) дают возможность предположить, что наличие полярных функциональных групп в макромолекулах адгезива обеспечивает достижение высокой адгезии к субстратам, также содержащим в макромолекулах полярные группы. Для

подтверждения образования химических связей между адгезивом и субстратом методом инфракрасной спектроскопии были проанализированы спектры пленок из разработанных полимерных композиций (табл. 1) на поверхности хлопчатобумажного текстильного материала (Миткаль 125). Вследствие большой толщины плёнок и высокого поглощения образцом инфракрасного излучения, были зарегистрированы спектры отражения с помощью приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения). Съёмка спектров отражения проводилась на инфракрасном Фурье-спектрометре Vertex 70 фирмы Bruker (Германия) с помощью приставки НПВО с алмазной призмой.

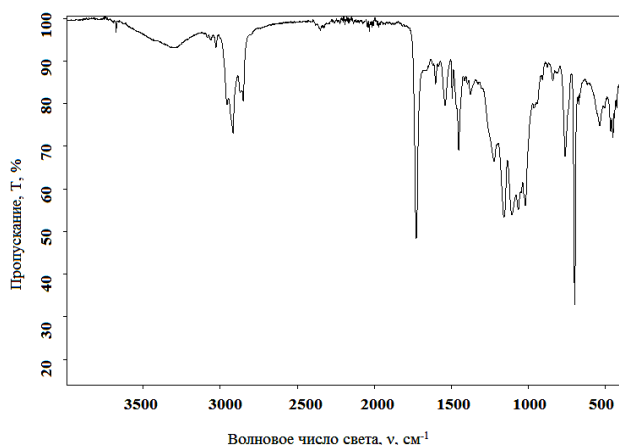


Рис. 2. График зависимости коэффициента пропускания, (T, %) от волнового числа света (ν , см^{-1}) для текстильного материала (Миткаль 125) с полимерным покрытием из композиции № 4

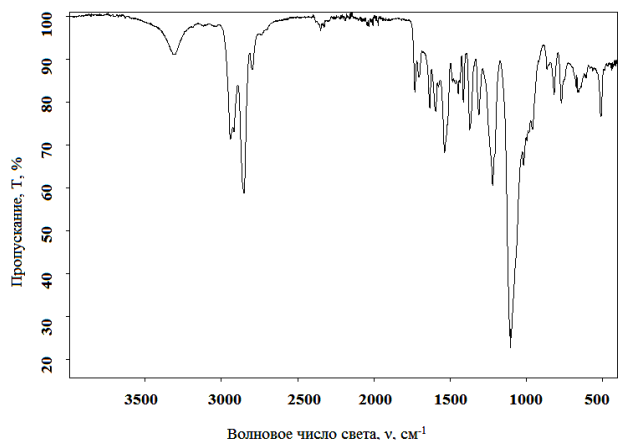


Рис. 3. График зависимости коэффициента пропускания, (T, %) от волнового числа света (ν , см^{-1}) для текстильного материала (Миткаль 125) с полимерным покрытием из композиции № 3

На спектрах отражения представлены колебания относящиеся к целлюлозе и к компонентам полимерного покрытия (рис. 2–5). Химическая адгезия осуществляется за счет взаимодействия функциональных групп компонентов покрытия (N-H – полиуретана, -C-O-C- триглицидилового эфира, COOH – метакриловой кислоты стирол-акриловой дисперсии) с OH группами целлюлозы.

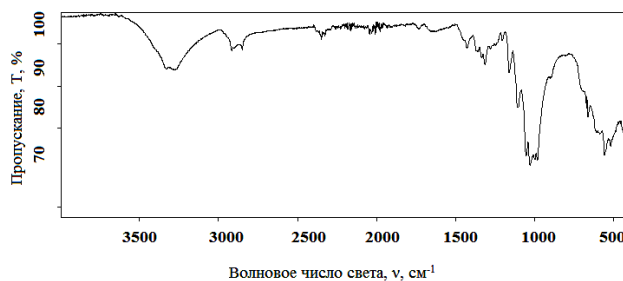


Рис. 4. График зависимости коэффициента пропускания, (T, %) от волнового числа света (ν , см^{-1}) для текстильного материала (Миткаль 125) с полимерным покрытием из композиции № 2

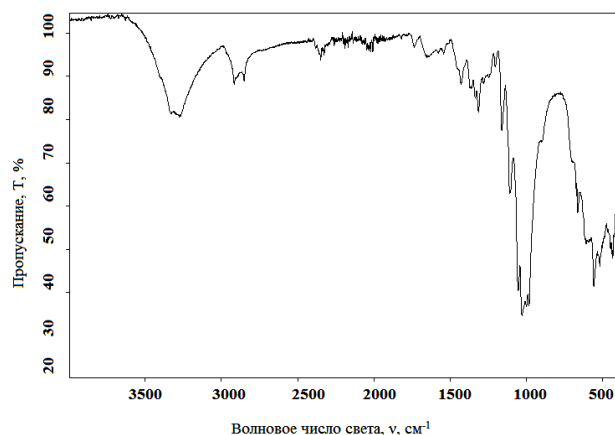


Рис. 5. График зависимости коэффициента пропускания, (T, %) от волнового числа света (ν , см^{-1}) для текстильного материала (Миткаль 125) с полимерным покрытием из композиции № 1

Наилучшим образом данное взаимодействие проявляется в полимерной композиции №4 (табл. 1) за счет оптимального сочетания компонентов композиции. На спектре (рис. 2) выделяется интенсивная полоса относящиеся к валентным колебаниям карбонильной группы в составе сложноэфирного фрагмента в области $1725\text{--}1730\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об возникновении сложноэфирной связи при взаимодействии карбоксильных групп стирол-акрилового полимера с гидроксильными группами целлюлозы. В спектрах полимерных композиций № 1–№ 3 также присутствуют полосы поглощения в этой области, однако они не настолько интенсивные (рис. 3–5). С учетом этого можно утверждать, что во всех полимерных композициях произошла этерификация целлюлозы.

В спектре полимерной композиции № 3, заметны малоинтенсивные полосы с максимумами при 1730 см^{-1} и 1590 см^{-1} (рис. 3), что свидетельствует о неполном взаимодействии триглицидилового эфира (реакционноспособного компонента композиции) с целлюлозой с превращением в сложный эфир, поскольку полосы в диапазоне $1750\text{--}1710\text{ см}^{-1}$ связаны с эфирной группой, а в диапазоне $1610\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ с ионизованной COO^- группой стирол-акриловой дисперсии. Данные пики, дают возможность предположить, что не все карбоксильные группы и не все глицидиловые группы вступают в реак-

цию этерификации и, соответственно, не все молекулы образуют поперечные «сшивки» целлюлозы.

На рис. 2 заметно значительное снижение интенсивности полосы поглощения при 3330 см^{-1} , в сравнении с другими полимерными композициями (рис. 4, 5), указывающее на образование новых межмолекулярных водородных связей.

В покрытиях из полимерных композиций № 1–3 (рис. 3–5) присутствуют интенсивные полосы при 1163 см^{-1} отвечающие за валентные колебания гликозидной связи. Наличие данного пика свидетельствует, что полимерное покрытие образуется с дефектами, так как полоса достаточна интенсивна на всех спектрах за исключением спектра полимерной композиции № 4 (рис. 2). Данный факт дает возможность предположить, что полимерное покрытие из композиции № 4 равномерно наносится на поверхность текстильного материала, полностью заполняя все поры.

5. Выводы

1. При изучении адгезионной прочности полимерных покрытий к текстильным субстратам, основываясь на микрореологической теории адгезии, было установлено, что наивысшим значением адгезии от 20 Н до 38 Н характеризуется полимерная композиция № 4 нанесенная на хлопчатоумажный текстильный материал (Миткаль арт. 125).

2. Основываясь на химической теории адгезии, путем анализа спектров отражения было установлено, что высокая прочность закрепления полимерной пленки из композиции № 4 на поверхности хлопчатобумажного текстильного материала Миткаль арт. 125 обусловлена образованием химических связей между глицидиловыми группами триглицидилового эфира полиоксипропилентриола и гидроксильными группами целлюлозы волокна.

Литература

1. Shijian, Luo Surface modification of textile fibers for improvement of adhesion to polymeric matrices [Text] / Luo Shijian, Wim J. Van Ooij // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2002. – Vol. 16, № 13. – P. 1715–1735. doi:10.1163/156856102320396102
2. Heisey, C. L. Surface and Adhesion Properties of Polypyrrole Coated Textiles [Text] / C. L. Heisey, J. P. Wightman, E. H. Pittman, H. H. Kuhn // Textile Research Journal. – 1993. – Vol. 63, № 5. – P. 247–256. doi:10.1177/004051759306300501
3. Roberts, A. D. Acid base interactions in the adhesion of rubber surfaces [Text] / A. D. Roberts // Langmuir. – 1992. – Vol. 8, Issue 5. – P. 1479–1486. doi:10.1021/la00041a039
4. Кравченко, И. Н. Влияние геометрических параметров образца с покрытием на величину прочности сцепления при сдвиге [Текст] / И. Н. Кравченко, Е. М. Зубрилина, Е. В. Панкратова // Научно-технический и производственный журнал: Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2012. – № 2. – С. 21–23.
5. Pizzi, A. Handbook of Adhesive Technology [Text] / A. Pizzi, K.L. Mittal. – USA: Marcel Dekker, Inc., 2003. – P. 65–78.
6. Богданова, Ю. Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов [Текст] / Ю. Г. Богданова. – М: МГУ им. Ломаносова М.В., 2010. – 68 с.
7. Пасечник, М. В. Текстильные материалы с полимерным покрытием: разработка композиционных составов и технологии нанесения [Текст] / М. В. Пасечник. – Херсон: Айлант, 2013. – С. 240–241.
8. Packham, D. E. Handbook of Adhesion -2nd ed. [Text] / D. E. Packham. – UK: John Wiley & Sons Ltd, 2005. – 677 p.
9. Пасечник, М. Разработка композиции для тканей с полимерным покрытием [Текст] / М. Пасечник, И. Кулиш, Г. Сарибеков // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2010. – Т. 5, № 6(47). – С. 8–12.
10. Pasichnyk, M. Network characterization and swelling behavior of polymer composition for surface modification of textile materials [Text] / M. Pasichnyk, I. Slepchuk, S. Michielsen // Science, Technology and Higher Education. – 2012. – Vol 2. – P. 479–485.
11. Pocius, A. V. The Mechanics of Adhesion [Text] / A. V. Pocius, D. A. Dillard. – Amsterdam: Elsevier, 2002. – P. 303–350.
12. Материалы текстильные. Ткани и штучные изделия. Методы определения разрывных характеристик при растяжении: ГОСТ 3812-72 [Текст] / М.: Изд. Стандартов, 1992. – 20 с.
13. Tolstoy, V. P. Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films [Text] / V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova, V. A. Skryshevsky. – Wiley, 2003. – 739 p.