

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГИДРОФОБИЗИРУЮЩИХ ПРЕПАРАТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ ОБРАБОТКЕ МАТЕРИАЛОВ ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

М.К. Барсегян¹, С.М. Маркарян², Ф.А. Асатрян²

¹ *Национальный политехнический университет Армении, Гюмрийский филиал*

² *Национальный аграрный университет Армении*

Проведено исследование гидрофобных свойств гидрофобизирующих препаратов при обработке натуральных кож и других материалов легкой промышленности. Показано, что гидрофобизация кож и других материалов обработкой их поверхности кремний- и фторорганическими полимерами, производными жирных кислот и другими гидрофобными материалами малоэффективна, так как при этом резко снижаются гигиенические свойства кож и др., а их водоотталкивающие свойства сохраняются непродолжительное время. Выявлено, что наиболее эффективным методом является гидрофобизация внутренней структуры материалов, заключающаяся в объемной обработке их гидрофобными веществами.

Ключевые слова: водостойкость, гидрофобизация, поверхностное натяжение, краевой угол, адгезия.

Введение. В настоящее время существует множество методов, посредством которых козам и другим материалам придаются водоотталкивающие свойства с помощью различных гидрофобизирующих препаратов. К гидрофобизирующим соединениям относятся, например, полисилоксаны, жировые эмульсии, эфиры жирных кислот, подобные поверхностно-активным веществам, и др. препараты. Использование кремнийорганических соединений в процессах жирования и окончательной отделки кож, а также смеси сульфатированных соевых масел с соевым маслом при жировании кож способно улучшить их водостойкие свойства [1,2].

Актуальность темы. Проведение исследований по изучению взаимодействия с материалом гидрофобизирующих препаратов и характера их распределения в структуре материала с целью разработки новых методов гидрофобизации является актуальной задачей.

Методы исследования и обсуждение результатов. Нами была исследована гидрофобность некоторых известных гидрофобизирующих препаратов по экспресс-методу и определен коэффициент их гидрофобности [2]. Этими препаратами являются кремнийорганические вещества марки ПМС-400

(полидиметилсилоксаны), гидростоп марки “Дали”, смесь эмульгирующего сульфатированного соевого масла с соевым маслом [3]. Последняя смесь, которая содержит эмульгирующее сульфатированное масло, зависит от степени сульфатирования соевого масла, т.е. чем больше сульфогрупп в масле, тем меньше экстрагируемых в материале и тем выше его водостойкие свойства.

Опыты проводились на предварительно вырезанной обеззоленной фильтровальной бумаге, пропитанной 0,05...2,5%-ми растворами гидрофобизирующих препаратов. После сушки на воздухе при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 12 ч фильтровальная бумага была готова к испытанию.

Коэффициент гидрофобности гидрофобизирующих препаратов определялся по формуле

$$K_r = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_B}, \quad (1)$$

где $V_{\text{H}_2\text{O}}$ – скорость поднятия воды на фильтровальной бумаге; V_B – скорость поднятия воды на пропитанной гидрофобизирующим веществом фильтровальной бумаге ($\text{см}, \text{с}^{-1/2}$).

Определены коэффициенты гидрофобности исследуемых препаратов.

Гидрофобность гидрофобизирующих препаратов показана на рис. 1, 2.

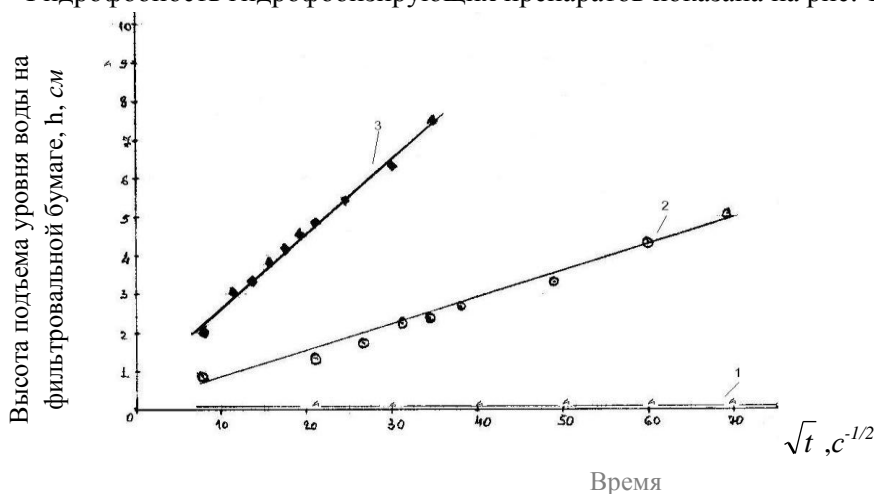


Рис. 1. Зависимость высоты подъема уровня воды на фильтровальной бумаге, пропитанной кремнийорганическими соединениями, от времени выдержки в воде:
 1 – жидкость гидростопы марки “Дали” (2,5%; 0,25%, 0,05%-ные растворы);
 2 – жидкость марки ПМС-400 (2,5%-ный раствор);
 3 – фильтровальная бумага без пропитки (контрольный образец)

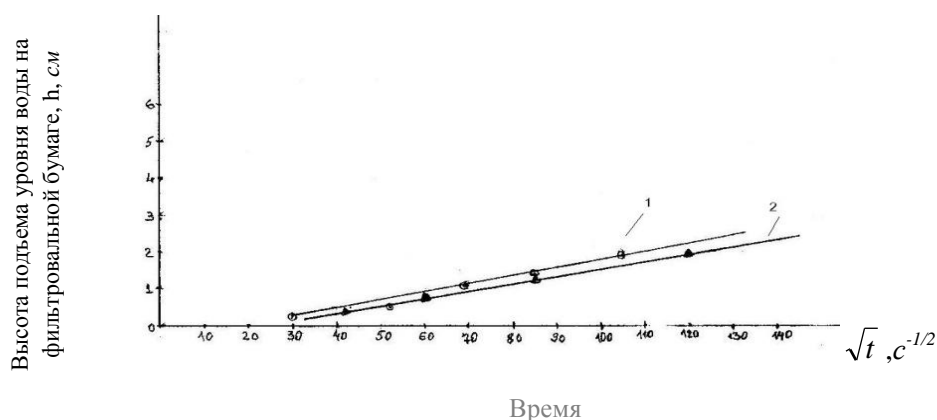


Рис. 2. Зависимость высоты подъема уровня воды на фильтровальной бумаге, пропитанной эмульсией (сульфатированное соевое масло + соевое масло), от времени выдержки в воде: 1 – эмульгирующая сульфатированная соя (10%) + соевое масло (2%-ная эмульсия); 2 – эмульгирующая сульфатированная соя (30%) + соевое масло (2 %-ная эмульсия)

Примечание. Сульфатированная соя сульфирована 10 и 30% H_2SO_4

Из рис 1 видно, что кремнийорганический раствор гидростопы марки “Дали” по сравнению с раствором марки ПМС-400 более гидрофобен, причем вода на фильтровальной бумаге, обработанной препаратом “Дали” разной концентрации, даже продолжительное время не поднимается с нулевого уровня, т.е. препарат слишком гидрофобен. Кривые двух жирующих гидрофобизирующих препаратов близки (рис. 2), из них несколько более гидрофобна смесь соевого масла и сульфатированного соевого масла, где последнее сульфатировано 30% H_2SO_4 от веса соевого масла.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Приведены гидрофобные коэффициенты (K_r) исследуемых гидрофобизирующих препаратов, которые рассчитаны по формуле (1):

$$K_{r\text{ПМС-400}} = 3,01; K_{r\text{сул. соя 10 \% } H_2SO_4} = 13,15; K_{r\text{сул. соя 30 \% } H_2SO_4} = 14,86.$$

Из приведенных данных видно, что наилучшие K_r дают эмульгирующие сульфатированные соевые масла с соевым маслом, где сульфатирование соевого масла проведено с 10 и 30%-ной серной кислотой в пересчете на исходное соевое масло. А результат K_r для препарата “Дали” невозможно определить, т.к. фильтровальная бумага в воде не промокает.

Исследуемые гидрофобизирующие вещества обладают поверхностным натяжением на границе раствор/воздух, т.е. они являются поверхностно-активными системами, вследствие чего поверхности материалов, обработанных данными веществами, должны иметь высокие поверхностные натяжения.

Поверхностное натяжение (σ) измеряется с помощью сталагмометра согласно [4, 5] и вычисляется по формуле

$$\sigma = \frac{\sigma_0 \cdot N_0}{N_1}, \quad (2)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение дистиллированной воды ($\sigma_0 = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$); N_0 – количество капель при повторном истечении определенного объема дистиллированной воды; N_1 – количество капель при истечении определенного объема исследуемого раствора.

Ниже приведены поверхностные натяжения изучаемых гидрофобизаторов:

$$N_{0\text{сред}} = 43$$

$$N_{(\text{ПМС-400})\text{ сред}} = 88$$

$$N_{(\text{Дали})\text{ сред}} = 44$$

$$N_{(\text{с.м.сульф. 10\%})\text{ сред}} = 63$$

$$N_{(\text{с.м.сульф. 30\%})\text{ сред}} = 72$$

$$\sigma_{(\text{ПМС-400})} = 35,5 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$$

$$\sigma_{(\text{Дали})} = 71 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$$

$$\sigma_{(\text{с.м.сульф. 10\%})} = 49,7 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$$

$$\sigma_{(\text{с.м.сульф. 30\%})} = 43,4 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м.}$$

Полученные данные свидетельствуют, что гидрофобизатор гидростопа марки “Дали” имеет высокий показатель поверхностного натяжения. Что касается данных поверхностного натяжения растворов соевого масла и сульфатированного соевого масла (10 и 30%), то видно, что если в смеси используется более сульфатированное соевое масло (30%), то поверхностное натяжение эмульсии меньше, чем в случае менее сульфатированного масла (10%). Сульфатированное соевое масло, как эмульгатор, растворенный в дисперсной среде, располагается на границе фаз обоих веществ, при этом натяжение на границе фаз снижается.

Определен также краевой угол смачивания поверхности кож из сырья овчины и тканей из разных материалов до и после обработки гидрофобными веществами. Угол смачивания измеряли с помощью горизонтально установленного микроскопа, снабженного специальным приспособлением [4]. Краевой угол смачивания капель воды определяется в течение 0,5; 1; 3; 5 мин. В зависимости от краевого угла смачивания для каждого образца работа адгезии определяется по известной формуле [1]

$$W = \sigma(1 + \cos\theta), \quad (3)$$

где W – работа адгезии на поверхности материала (кожа или ткань), Н/м ; σ – поверхностные натяжения воды на границе вода/газ, Н/м ; θ – краевой угол смачивания, град . Работа адгезии (W) на поверхности материала рассчитана после 5 мин с момента появления капли на поверхности кож или ткани (см. табл.). Чем ниже W , тем более гидрофобизирована поверхность. Поверхностная обработка образца кожи не дает результатов для значений θ и W через 3 мин после обработки, и только объемная обработка кожи кремнийорганическими

препаратами обеспечивает низкие показатели гидрофобности через 5 мин после нее. Объемная обработка кожевенного полуфабриката с эмульгирующими жировыми препаратами пока не апробирована.

Таблица

Изменение краевого угла смачивания в зависимости от времени нахождения капли воды на поверхности кожи и ткани

N/ пп	Наименование препарата	Краевой угол смачивания, град					W·10 ⁻³ Н/м
		Время, мин					
		0	0,5	1	3	5	
<u>Образец: кожа (овчина краст*)</u>							
1	Без обработки	35	10	-	-	-	-
2	“Дали” 0,05% 1 слой	85	40	20	-	-	-
3	ПМС-400 2,5% в бутилацетате, 1 слой	107	80	30	-	-	-
4	“Дали”, 2,5%-я объемная обработка	65	65	60	55	30	136
5	ПМС-400, 2,5%-я объемная обработка	90	90	85	60	30	136
6	С.м.сульф.10% H ₂ SO ₄ , поверхностная обработка, 2 слоя	65	65	60	-	-	-
7	С.м.сульф.30% H ₂ SO ₄ , поверхностная обработка, 2 слоя	70	70	65	30	-	-
<u>Образец: ткань марки “Бостон-Лавсан”</u>							
8	Без обработки	110	110	90	40	-	-
9	“Дали”, 2,5%-я объемная обработка	115	115	115	115	115	42
10	ПМС-400, 2,5%-я объемная обработка	120	120	120	115	110	48
<u>Образец: ткань “Сатин” (шерсть-лавсан)</u>							
11	Без обработки	115	115	113	112	110	48
12	“Дали”, 2,5%-я объемная обработка	118	118	116	115	115	42
13	ПМС-400, 2,5%-я объемная обработка	130	130	120	100	80	85
<u>Образец: ткань марки “Модал” (хлопок 100%), очень тонкая</u>							
14	Без обработки	103	103	90	-	-	-
15	“Дали”, 2,5%-я объемная обработка	90	90	80	-	-	-
16	ПМС-400, 2,5%-я объемная обработка	80	80	-	-	-	-

* краст - это кожа без окончательной отделки.

Примечание. Величины показателей – усредненное значение 10 измерений.

Также были обработаны разные ткани кремнийорганическими препаратами объемным методом. После 5 мин краевые углы смачивания на поверхности тканей марки “Бостон-Лавсан” и “Сатин”, обработанные препаратом “Дали”, одинаковы (115°), т.е. работа адгезии также одинакова и ниже по сравнению с препаратом ПМС-400. Следовательно, обработанные образцы более гидрофобизированы ($42 \cdot 10^{-3} \text{Н/м}$). Из таблицы также видно, что обработанная ткань марки “Бостон-Лавсан” препаратом ПМС-400 обеспечивает более высокую гидрофобность ($48 \cdot 10^{-3} \text{Н/м}$), чем ткань марки “Сатин”, обработанная тем же препаратом ($85 \cdot 10^{-3} \text{Н/м}$).

Краевой угол смачивания при обработке ткани марки “Модал” двумя кремнийорганическими препаратами после 1 мин равен нулю. По всей вероятности, это связано с переплетением, плотностью и отделкой ткани.

Заключение. Таким образом, использование в качестве гидрофобизатора кремнийорганических соединений при обработке тканевых материалов придает им гидрофобные свойства, но большая гидрофобность получается при объемной обработке препаратом марки “Дали” тканей марок “Бостон-Лавсан” и “Шерсть-Лавсан”.

Литература

1. Исследование гидрофобных свойств кож, обработанных фторорганическими латексами / С.М. Маркарян, С.А. Микаелян, В.А. Петросян и др. // Ученые записи ЕГУ. – 1991.- N 2.– С. 97-100.
2. Маркарян С.М., Петросян В.А. Метод оценки гидрофобности веществ // Пром-сть строител. и архитек. Армении. – 1986. – N11.- С. 48-50.
3. Մարգարյան Ս.Ս., Սարգսյան Ա.Վ. Սուբստանցված սոյայի յուղի ստացումը և դրա օգտագործումը կաշիների յուղման գործընթացում // ՀՃԱ Լրաբեր.- 2014.- Հ. 11, N 1.- էջ 113-115:
4. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.М. Поверхностно-активные вещества - Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1988. – 200 с.
5. Алагезян Р.Г. Моющие и дезинфицирующие средства в молочной промышленности.- М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. –126 с.

*Поступила в редакцию 29.12.2015.
Принята к опубликованию 22.04.2016.*

**ՋՐԱՋՐԿՈՂ ՊԱՏՐԱՍՏՈՒԿՆԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԵՎ ԴՐԱՆՑ
ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ԹԵԹԵՎ ԱՐԴՅՈՒՆԱԲԵՐՈՒԹՅԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՄՇԱԿՄԱՆ
ԴԵՊՔՈՒՄ**

Մ.Կ. Բարսեղյան, Ս.Մ. Մարգարյան, Ֆ.Ա. Ասատրյան

Էքսպրես մեթոդով հետազոտվել են սիլիկաօրգանական պատրաստուկների (Դալի, ՄՄՍ-400 մակնիշները), ինչպես նաև էմուլցացնող սուլֆատացված սոյայի յուղի (10% և 30% սուլֆացում) և սոյայի յուղի խառնուրդով նյութերի ջրագուրկ հատկությունները, որոնք հաշվի են առնվել բնական կաշվի և գործվածքների մշակման ժամանակ: Պարզվում է, որ ջրագրկման գործակիցը (K_n) հնարավոր չէ որոշել "Դալի" մակնիշի պատրաստուկի նույնիսկ 0,05%-ոց լուծույթի դեպքում, քանի որ դրանով ձեռքով ֆիլտրի թուղթը ջրում չի թրջվում: Ուսումնասիրված ջրագուրկ մնացած նյութերից ամենաջրագուրկը էմուլցացնող սուլֆատացված սոյայի յուղի (30% սուլֆացում) և սոյայի յուղի խառնուրդն է ($K_n = 14,86$): Ամենալավ ջրագրկություն, գործվածքների (բոստոն-լավսան և բուրդ-լավսան) ծավալային մշակման դեպքում, հաղորդում է 2,5%-ոց "Դալի" պատրաստուկը, որի ադիզիայի աշխատանքը $42 \cdot 10^{-3}$ Ն/մ է:

Առանցքային բաներ. ջրակայունություն, ջրագրկում, մակերևութային լարվածություն, եզրային անկյուն, ադիզիա:

**INVESTIGATING THE HYDROPHOBIC PROPERTIES OF PREPARATIONS
AND THEIR APPLICATION AT TREATING MATERIALS OF LIGHT INDUSTRY**

M.K. Barseghyan, S.M. Margaryan, F.A. Asatryan

The hydrophobic properties of preparations at treating natural leathers and other materials of light industry are investigated. It is shown that the water-repellency treatment of leathers and other materials by processing their surfaces with silicon and fluorine-organic polymers, derivatives of oil acids and other hydrophobic materials is inefficient as, at that, the hygienic and other properties of leathers sharply deteriorate, while their water-repelling properties retain for a short time. It is revealed that the most effective method is the water-repellency treatment of the inner structure of materials, namely their complete treatment with hydrophobic substances.

Keywords: water resistance, water-repellency treatment, surface tension, edge angle, adhesion.