

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет
имени М.К. Аммосова»
Институт естественных наук
Химическое отделение

ВАСИЛЬЕВА НИНА АЛЕКСАНДРОВНА

**ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ВОЛОКНИСТОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В
ОБУВНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание степени магистра
Направление подготовки 04.04.01 Химия
Направленность (профиль) Химическое материаловедение

Якутск, 2022 г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Якутия является одним из самых холодных мест мира, покупка и уход за качественной, сохраняющей тепло обувью, является одним из самых важных приоритетов жителя республики. Войлок широко применяется для изготовления обуви, выдерживающей низкие температуры. Унты на войлочной подошве являются не только красивым, традиционным, удобным вариантом, но и экологически чистым. Структура войлока позволяет пропускать воду, сохраняя тепло, в то время как аналоги из полимеров способствуют запотеванию ног. Благодаря этим свойствам в последние годы растет выпуск и использование валяльно-войлочных материалов в России и в других зарубежных странах. Войлочная обувь в процессе эксплуатации подвергается воздействию влаги, что ведёт к потере качества войлока, т.е. снижает его теплозащитные свойства и формоустойчивость. В связи с этим стоит задача улучшения свойств войлочной обуви, что прежде всего связано с повышением ее гидрофобных свойств. Решением задачи повышения влагозащитных свойств войлока является поверхностная гидрофобизация материала с минимальными потерями остальных его свойств. На данный момент из литературных данных известны различные способы гидрофобизации войлока: обработка наночастицами, обработка в среде сверхкритического диоксида углерода, использование фторсиланов, латекса, соединений фторкарбоновых смол и др. Несмотря на большое количество предложенных способов гидрофобизации валяльно-войлочных материалов, не имеется достаточно дешевого и универсального способа модификации нетканого войлока. Таким образом, разработка новых способов гидрофобизации войлока является актуальной задачей.

Цель данной работы – повышение водоотталкивающих свойств подошвенного войлока и получение войлочного материала с высокими гидрофобными свойствами.

Были поставлены следующие **задачи** для достижения цели:

1. Анализ существующих способов гидрофобизации войлока, используемого для изготовления подошв;
2. Разработка способов гидрофобизации войлока;
3. Исследование гидрофобных свойств полученных материалов;
4. Исследование структуры войлока методом сканирующей электронной микроскопии;
5. Исследование структуры полученных материалов методом ИК-спектроскопии.

Научная новизна. Впервые исследовано влияние механоактивированных каолина и «Форума» в качестве гидрофобизирующих наполнителей для войлочных материалов. Войлочные материалы, обработанные ими, характеризуются относительно высокими значениями краевого угла смачивания и высокими значениями времени до полного погружения в воду.

Практическая значимость. Разработаны новые методы повышения гидрофобных свойств войлока, которые приводят к увеличению времени до полного погружения войлока от 48 ч до более 72 ч, угол смачивания увеличили до 25%, водопоглощение снизили до 72%. Из образца, разработанного способом № 5 - была изготовлена обувь сотрудниками АО «Сахабулт» и проведены натурные испытания.

Достоверность и обоснованность результатов научных положений, результатов, выводов и рекомендаций, приведенных в диссертационной работе, достигнута: за счет корректного применения методов исследований по ГОСТ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения, списка литературы. Работа изложена на 48 страницах машинописного текста, включающего 6 рисунков, 6 таблиц, список литературы из 54 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи, научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе был проделан литературный обзор истории войлока, его использования и известных методов обработки войлока, приводящих к улучшению гидрофобизирующих свойств.

Во второй главе описаны методы и объекты исследований.

Объектом исследования выступал войлок, предоставленный АО «Сахабулт» в рамках выполнения хоздоговора № 897-09/20 «Опытная разработка и исследование морозостойких эластомерных материалов и гидрофобных композитов для арктической обуви».

Использованные реактивы и минералы для повышения гидрофобности войлока: таркосил Т130 (производитель ООО «ТБМ», Россия), $S_{уд} = 138 \text{ м}^2/\text{г}$; каолинит Глуховецкого месторождения (Украина); бентонит Черкасского месторождения (Украина); ультрадисперсный порошок ПТФЭ марки ФОРУМ (производитель – Институт химии ДВО РАН); ацетон (ГОСТ 2768-84) производства ООО «Химпродукт-Балахна», Россия; этиловый спирт 95% (ОАО «Кемеровская фармацевтическая фабрика», Россия); дистиллированная вода (производитель – ОЙЛРАЙТ™); клей эпоксидный универсальный (ТУ 2252-003-62517430-01) производства ООО «База КЛАСС», Россия; поливиниловый спирт (ПВС) марки 16/1 (техн.) (ГОСТ 10779-78) производства АО «ЛенРеактив», Россия; оксид титана марки Р-02 (ГОСТ 9808-84) производства АО «ЛенРеактив», Россия; стеариновая кислота (ГОСТ 6484-96) производства России.

Краевой угол смачивания водой на поперечном сечении образцов измеряли с помощью цифрового микроскопа. На поверхность испытуемых образцов нанесли около 30-50 мкл дистиллированной воды. Образец был испытан трижды параллельно в разных местах.

Время до полного погружения в дистиллированную воду проводили следующим образом: образцы положили в дистиллированную воду и следили время до полного погружения в воду.

Водопоглощение $B_{\text{п}}$ рассчитывали по формуле (1):

$$B_{\text{п}} = \frac{(m_{\text{в}} - m_{\text{с}}) \cdot 100}{m_{\text{с}}}, \quad (1)$$

где: $m_{\text{в}}$ - масса элементарной влажной пробы, г;

$m_{\text{с}}$ - начальная масса элементарной пробы, г [40].

Регистрацию изменений в войлоке при обработке различными способами гидрофобизации проводили на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Varian 7000 FT-IR (производитель Varian, США),

Исследование структуры исходного войлока проводили на растровом электронном микроскопе JSM-7800F (производство JEOL, Япония).

В третьей главе представлены способы модификации войлока и результаты их исследований на определение угла смачивания, времени полного погружения в воду, водопоглощение, а также приведены ИК-спектры волокнистопористых материалов в зависимости от обработки, структура исходного войлока.

Войлок модифицировали следующими способами:

1. модификация войлока дисперсными частицами по патентам «Способ повышения водоотталкивающих свойств войлочных материалов гидрофобными наночастицами диоксида кремния» (RU 2 579 207; Лыгденов В. Ц., Номоев А. В., Раднаев А. Р.) и «Способ получения защитного гидрофобного и олеофобного покрытия на текстильном материале» (RU 2 394 956; Музафаров А. М., Серенко О. А., Мышковский А. М., Никитин Л. Н., Полухина Л. М., Евсюкова Н. В.);
2. модификация войлока суспензией оксида титана или кремния в поливиниловом спирте с последующей обработкой в спиртовом растворе стеариновой кислоты;

3. модификация войлока суспензией оксидов титана или кремния в спиртовом растворе стеариновой кислоты (СтК);
4. модификация войлока суспензией оксидов титана или цинка в спиртовом растворе стеариновой кислоты с последующей дополнительной обработкой в спиртовом растворе стеариновой кислоты;
5. гидрофобизация войлока способом №4 с последующей обработкой ультразвуком.

Для определения времени до полного погружения в воду образцы из войлочного материала опускали на поверхность воды, и затем фиксировали время до их полного погружения. Исходный образец погрузился под воду через 36 мин; образцы, обработанные 4% и 5%- суспензиями SiO₂ продержались на поверхности воды более 72 ч. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты исследования войлока способами № 1 – 3

Образец	Угол смачивания θ , град	Время до полного погружения в воду, ч
Исходный войлок	80-112	30 мин - 1 ч 56 мин
Способ № 1		
Войлок / 4% SiO ₂ в этаноле	70-79	более 72
Войлок / 5% SiO ₂ в этаноле	76-87	более 72
Войлок / 5% бентонит в этаноле, УЗ	81-85	48
Войлок / 5% каолинит в этаноле, УЗ	83-85	более 72
Войлок / 4% SiO ₂ в ПВС	83-116	более 72
Войлок / 5% SiO ₂ в ПВС	114-122	более 72
Войлок /Форум + каолинит (2:1) в этаноле	106-120	более 72
Войлок /Форум + каолинит (1:1) в этаноле	106-128	более 72
Войлок /Форум + каолинит (1:1) в ПВС	102-130	более 72
Войлок / 0,1 г (каолинит+Форум (2:1)) + эп. клей (0,5 г) + этанол (11 мл) + ацетон (10 мл)	101-110	более 72
Способ № 2		
Войлок/ ПВС (2,5 г) + вода (150 мл) + TiO ₂ (0,5 г), УЗ / СтК (0,5 г) + этанол (50 мл), УЗ	122 ± 3	72 ч

продолжение таблицы 1

Войлок/ПВС (2,5 г) + вода (150 мл) +SiO ₂ (0,2г), УЗ / СтК (0,5 г) + этанол (50 мл), УЗ	130 ± 3	72 ч
Способ № 3		
Войлок/ TiO ₂ (0,6 г) + СтК (0,2 г) + этанол (15 мл)	130 ± 3	72
Войлок/ SiO ₂ (0,25 г) +СтК (0,2 г) + этанол (15 мл)	129 ± 3	72

Образцы войлока, модифицированные способами № 2-3 продержались на поверхности воды по 72 ч. Образец, модифицированный бентонитом в среде этанола продержался 48 ч, по-видимому, бентонит благодаря высокой степени емкости катионного обмена, набухаемости в воде приводит к более быстрому погружению в воду. Показано, что модификация войлока приводит к увеличению угла смачивания на 9-16% относительно исходного материала.

Из проведенных исследований видно (таблица 1), что все образцы, модифицированные механоактивированными частицами каолинита с «Форумом» (УПТФЭ), характеризуются относительно высокими значениями краевого угла смачивания.

К недостатку данного способа можно отнести то, что как показал органолептический метод, образцы после модификации стали чуть жестче, что, очевидно, связано с образованием на их поверхности пленки из ПВС.

В таблице 2 приведены результаты измерения краевого угла смачивания, водопоглощения и времени до полного погружения в дистиллированную воду исходного войлока и образцов модифицированного войлока.

Таблица 2 – Результаты исследования войлока, обработанного способами №4 и 5

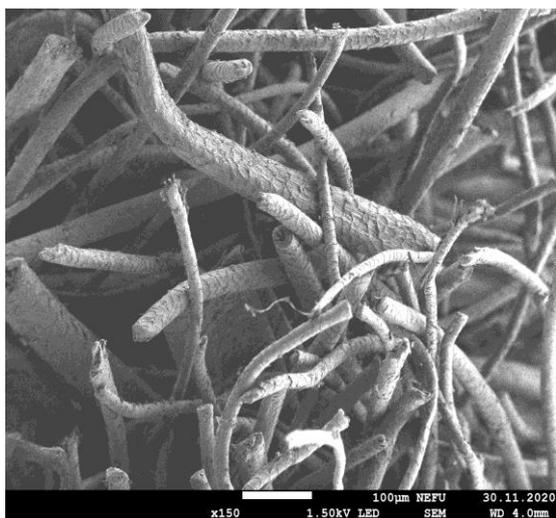
№	Образец	Угол смачивания θ , град	Водопоглощение, %	Время до полного погружения в дистиллированную воду, ч
0	Исходный войлок	80-112	114-332	30 мин - 1 ч 56 мин
Способ № 4				
1	Войлок/ TiO_2 (0,4 г) + СтК (0,2 г) + этанол (20 мл)	140 ± 3	270	48
2	Войлок/ TiO_2 (0,4 г) + СтК (0,2 г) + этанол (20 мл) / СтК (0,2 г) + этанол (20 мл)	135 ± 3	73	48
3	Войлок/ ZnO (0,4 г) + СтК (0,2 г) + этанол (20 мл)	133 ± 3	36	72
Способ № 5				
4	Войлок/ TiO_2 (0,6 г) + СтК (0,2 г) + этанол (25 мл)/ УЗ	136 ± 3	48	48
5	Войлок/ ZnO (0,6 г) + СтК (0,2 г) + этанол (25 мл)/ УЗ	130 ± 3	32	72

Как видно из таблицы 2 водопоглощение первого образца повысилось в 3,6 и 7,5 раза, соответственно, по сравнению со вторым образцом, обработанным дополнительно спиртовым раствором стеариновой кислоты, и третьим образцом, обработанным суспензией, содержащей оксид титана. Однако, именно этот образец обладает самым высоким значением угла смачивания. Кроме того, полученные результаты по водопоглощению исходного войлока свидетельствуют о том, что от образца к образцу могут возникнуть существенные расхождения в результатах измерений. Это говорит о том, что нужны более подробные исследования образцов по данному критерию.

Как видно из таблицы 2 после дополнительной обработки образцов в поле УЗ (способ № 5) значение краевого угла смачивания образцов повысилось относительно исходного войлока до 21%, кроме того, данные образцы отличаются меньшими показателями водопоглощения относительно образцов, обработанных четвертым способом.

Проведенные исследования показали, что гидрофобизация войлока модифицированными оксидами приводит к существенному снижению водопоглощения и увеличению угла смачивания. Подобное улучшение свойств обусловлено тем, что оксиды металлов достаточно хорошо смачиваются многими жидкостями, т. к. их поверхность является гидрофильной. Поэтому в качестве гидрофобизирующего агента использовали жирную кислоту (стеариновую кислоту), который имеет достаточно большой неполярный хвост $-C_{17}H_{35}$ и полярную группу $-COOH$. Благодаря полярной группе стеариновая кислота адсорбируется на поверхности оксида металла, где неполярная часть (гидрофобный участок) не взаимодействует с водой, тем самым оксиды в целом становятся гидрофобными. В случае с оксидом цинка ZnO , при введении его в раствор стеариновой кислоты, вероятно, протекание химической реакции с получением стеарата цинка на что указывают авторы в ряде работ.

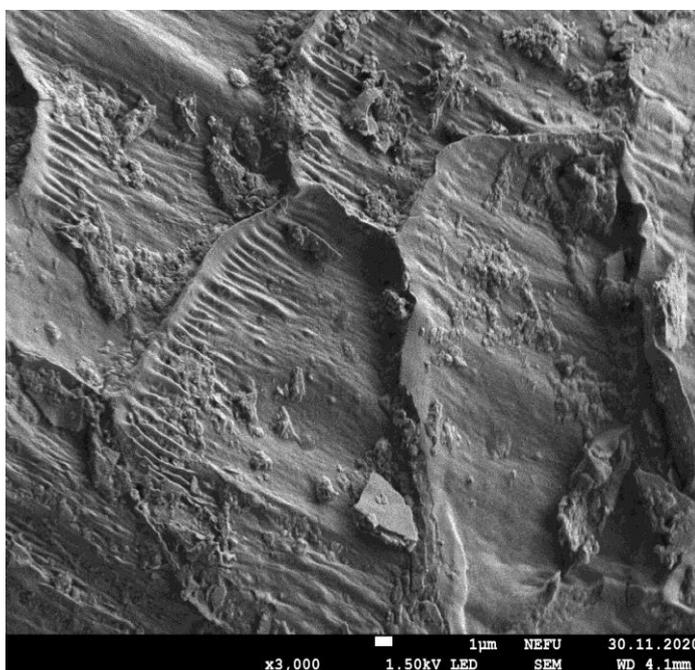
Исследование структуры войлока может дать представление о механизме сцепления кутикулы шерстяных волокон друг с другом под действием горячей воды и пара. На рисунке 1 приведены микрофотографии волокон исходного войлока, использованного в данной работе.



а)



б)



в)

Рисунок 1 – Микрофотографии исходного войлока при увеличениях: а) x150; б) x1000; в) x 3000 раз

Из микроснимка рисунка 1а видно, что диаметр шерстяных волокон разный (на данном участке варьируется от ~10 до ~40 мкм), при этом форма некоторых волокон приплюснутая. Исходя из этого, можно утверждать, что данный войлок изготавливали из шерсти разных видов овец, коз и т.д. Например, диаметр шерстяного волокна мериноса составляет 14-40 мкм, у грубошерстных овец – более 100 мкм. Кроме того, видно, что у некоторых

волокон сердцевина отсутствует, т.е. шерстяные волокна повреждены и имеют полую структуру, по-видимому, это ость или поврежденный волос (рисунок 1б). При увеличении войлока в 3000 раз из рисунка 1б видно, что чешуйчатый слой имеет бороздки по краям чешуек, видимо благодаря такой структуре шерстяные волокна сцепляются друг с другом в процессе валяния. Кроме бороздок наблюдаются частицы разрушенных кутикул, вкрапления порошкообразных частиц другого происхождения, видимо перхоть, грязь, секреты потовых и сальных желез и другие продукты жизнедеятельности животных. При этом стоит учесть, что каждая чешуйка покрыта тонким слоем хитина и воска, которые защищают структуру волокон от кислот, хлора и других не благоприятных факторов.

Таким образом, исследуемый войлок имеет разный диаметр волокон, что позволяет утверждать о наличии шерсти разных видов овец, коз и т.д., а также его кутикула имеет бороздки по краям чешуек, и наблюдаются вкрапления порошкообразных частиц другого происхождения.

Для исследования структурных изменений снимали ИК-спектры войлока до и после модификации дисперсными частицами (рисунок 2). Так были исследованы образцы войлока, содержащие 4 и 5% SiO_2 в этиловом спирте, и войлок, модифицированный совместно механоактивированными Форумом и каолинитом, который обработали ультразвуком в среде 4% поливинилового спирта по способу № 1.

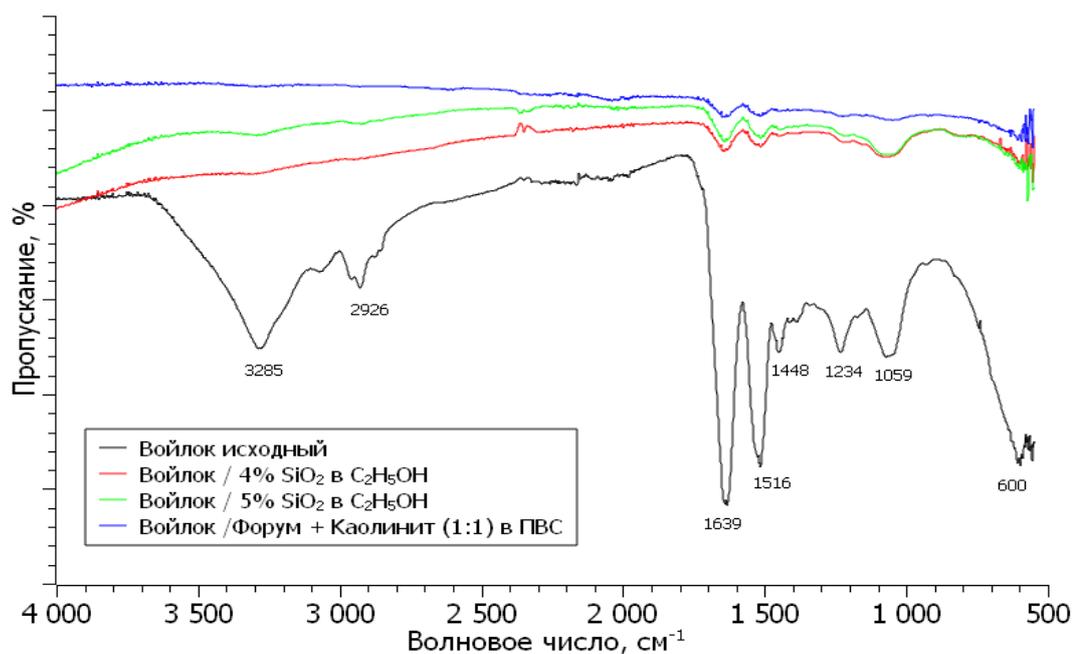


Рисунок 2 – ИК-спектры войлочных материалов

Из рисунка 2 видно, что полосы поглощения исходного войлока имеют сильную интенсивность (спектр черного цвета). При модификации войлока дисперсными частицами интенсивность всех пиков слабеет, а при введении смеси наполнителей каолинит-«Форум» некоторые полосы поглощения исчезают. Т.е. в ИК-спектрах полосы поглощения характерные необработанному войлоку в гидрофобизированных материалах имеют тенденцию к сглаживанию. На ИК-спектрах исходного войлока (черный цвет) и войлочного материала, содержащего 5% SiO₂ в этиловом спирте (зеленый цвет) зарегистрированы полосы поглощения в области 3285 см⁻¹, отвечающий наложению валентных симметричных колебаний связи N-H и связанных валентных колебаний олигомерных ассоциатов O-H групп. В остальных материалах данная полоса поглощения исчезает. Полосы поглощения сильной интенсивности в области 1639 см⁻¹, отвечающий валентным симметричным колебаниям связи C=O и в области 1516 см⁻¹, отвечающий деформационным колебаниям связи N-H зарегистрированы во всех волокнистопористых материалах. Кроме того, зафиксированы асимметричные валентные и деформационные колебания связи CH₂, которым отвечают полосы поглощения в области 2926 и 1448 см⁻¹. Два пика средней

интенсивности в области 1234, 1059 см⁻¹ отвечают валентным колебаниям связи С-О. Кроме того, у исходного войлока зарегистрирован слабый пик в области 600 см⁻¹, который, возможно, относится к валентным колебаниям связи С-Н в алкинах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований были сформулированы следующие выводы:

1. Разработано множество методов гидрофобизации войлока, которые улучшили время до полного погружения войлока от 48 ч до более 72 ч, угол смачивания увеличили до 25%, водопоглощение снизили до 72%;

2. Показано, что наиболее высокими гидрофобными характеристиками обладают образцы, модифицированные способом №5 «Модификация войлока суспензией оксидов титана или цинка в спиртовом растворе стеариновой кислоты с последующей ультразвуковой обработкой».

3. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что исследуемый войлок имеет разный диаметр волокон, что позволяет предположить о наличии шерсти разных видов овец, коз и т.д., а также его кутикула имеет бороздки по краям чешуек, и наблюдаются разрушенные частицы кутикул и вкрапления порошкообразных частиц.

4. Методом ИК-спектроскопии зарегистрировано исчезновение пиков и понижение их интенсивности в гидрофобизированных волокнистопористых материалах, что объясняется тем, что на шерстяных волокнах образовалось покрытие, которое препятствует обнаружению тех связей, которые характерны для исходного войлока.

5. Из образца, разработанного способом № 5 - была изготовлена обувь с подошвой из «Войлок/TiO₂ (0,6 г) + СтК (0,2 г) + этанол (25 мл)/ УЗ» сотрудниками АО «Сахабулт». При проведении натуральных испытаний не установлено существенного различия между модифицированным образцом и исходным войлоком.