

Д. С. КАЧУК, Г. В. МІЩЕНКО  
Херсонський національний технічний університет  
В. В. НАЗАРОВА  
Морський коледж Херсонської державної морської академії

## СОЛІ D-МЕТАЛІВ ЯК РЕГУЛЯТОРИ МІЖФАЗНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ І СПОЛУКИ, ЩО ФОРМУЮТЬ ГІДРОФОБНИЙ ЕФЕКТ НА ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛАХ

*В статті показано, що солі d-металів, зокрема солі цирконію, можна розглядати як сполуки, що здатні самостійно формувати на бавовняних тканинах ефект водовідштовхування. Показано, що здатність солей цирконію формувати на тканині ефект водовідштовхування ґрунтується на їх впливі на КПЕ волокна. Показано, що складна залежність КПЕ волокна від концентрації солі цирконію визначається існуванням декількох видів гідратованих іонів цирконію, що мають різну здатність компенсувати надлишкову поверхневу енергію волокна.*

*Ключові слова: сіль d-металу, поверхнева енергія, тканина, гідрофобізація.*

D. S. KACHUK, H. V. MISCHENKO  
Kherson National Technical University, Kherson, Ukraine  
V. V. NAZAROVA  
Maritime College of Kherson State Marine Academy

### THE D-METAL SALTS AS REGULATORS OF INTERPHASE PROPERTIES AND COMPOUNDS WHICH FORM HYDROPHOBIC EFFECT ON THE TEXTILE MATERIALS

*Abstract – The aim of this work was the determination of features of influence of the d-metal salt on fibre's critical superficial energy and, as a result, on hydrophobic properties of textile materials.*

*The features of influence of the d-metals salts, namely the zirconium compound, on the hydrophobic properties of textile materials taking into account the specific of its' influence on the energy parameters of fibre are considered in the article. The d-metal salt's influence on the results of hydrophobization of textile materials is explained by the features of the complex cations' nature, its' structure and mechanism of the interacting with the fibre's cellulose. It was shown in the article, that it is possible to consider the d-metals salts, in particular zirconium salts, as compounds that are able independently to form the effect of water-repellency on cottonades.*

*The ability of the zirconium salts to form the effect of water-repellency on fabric is based on its' influence on the CSE of fibre. It was shown that the complicated dependence of the fibre's CSE on the concentration of zirconium salt is determined by the existence of a few types of the equated ions of zirconium, that have different ability to compensate the surplus superficial energy of fibre.*

*Keywords: d-metal salt, superficial energy, fabric, hydrophobization.*

#### Вступ

**Постановка проблеми.** Для сучасної текстильної промисловості необхідною умовою випуску конкурентоздатної продукції є підвищення її якості без зростання собівартості. У зв'язку з цим особливого значення набуває покращення споживчих характеристик тканин, яких останні набувають в процесах опоряджувального виробництва. На більшість властивостей натуральних і синтетичних волокон визначально впливають параметри їх поверхні. Спрямована поверхнева модифікація волокон дозволяє покращити властивості текстильних матеріалів (ТМ) та надати їм нові, в тому числі і гідрофобні властивості, а саме здатності не змочуватися. Здатність твердого тіла змочуватися або не змочуватися передусім визначається хімічною природою його поверхні і змочувальної рідини, тобто взаємодіючих фаз [1–3].

Змочування можна розглядати як процес, за якого в системі з трьох суміжних фаз відбувається зменшення вільної поверхневої енергії [4–7]. Вільною енергією володіє кожна поверхня розділу. Для розширення поверхні за постійного тиску і температури необхідно здійснити роботу, тобто затратити енергію. Частина цієї енергії і відповідає вільній енергії поверхні.

**Аналіз досліджень і публікацій.** Для вирішення питань, що відносяться до рівноваги поверхонь при явищах змочування, достатньо лише знати величину питомої вільної поверхневої енергії, тобто енергії  $1 \text{ см}^2$  поверхні. Мірою цієї питомої поверхневої енергії є поверхневий натяг. Він визначається гіпотетичною силою, яка діє на 1 см довжини поверхні та спрямовується вздовж неї у всіх напрямках. Чисельні значення і розмірності поверхневого натягу і питомої вільної поверхневої енергії співпадають, оскільки ці величини еквівалентні [2].

Якщо питома вільна поверхнева енергія на межі твердого тіла і рідини –  $S_{mp}$  менше, ніж на межі твердого тіла і газу –  $S_{mz}$  ( $S_{mp} < S_{mz}$ ), то енергетично вигідним є розтікання рідини (змочування), за якого поверхня з високою енергією частково замінюється поверхнею з меншим запасом вільної енергії. І навпаки, якщо  $S_{mp} > S_{mz}$ , то енергетично вигідним буде незмочування [4–7].

На практиці зниження поверхневої енергії текстильного матеріалу здійснюють за рахунок нанесення на нього спеціальних препаратів – різноманітних гідрофобізуючих агентів. В цьому плані важливу роль відіграють солі d-металів як регулятори міжфазних властивостей, оскільки від модифікації волокна залежить рівень поверхневої енергії, а відповідно і його гідрофобність.

Здатність катіонів d-металів до компенсації надлишкової поверхневої енергії дозволяє цілеспрямовано впливати на гідрофобні властивості полімеру волокна і тим самим підсилювати його водовідштовхувальні властивості [8, 9]. Разом з тим, дія солей d-металів на гідрофобізацію волокна вивчається практично без урахування специфіки їх впливу на енергетичні параметри волокна, та, як правило, одночасно з полімерними гідрофобізаторами. При цьому механізм їх дії на процес гідрофобізації не визначено.

**Формулювання мети статті.** Враховуючи вище зазначене, метою даної роботи було визначення особливостей впливу солі d-металу на гідрофобні властивості текстильних матеріалів через вивчення їх впливу на критичну поверхневу енергію волокна.

### Експериментальна частина

В даній роботі досліджували вплив солі d-металу, а саме солі цирконію, на критичну поверхневу енергію волокна у взаємозв'язку з водовідштовхувальними властивостями текстильних матеріалів.

Відомо, що d-метали за рахунок будови власної електронної оболонки здатні утворювати додаткові координаційні зв'язки з різними атомами чи групами атомів. Таким шляхом атом металу блокує вільні зв'язки, сприяючи зниженню поверхневої енергії волокна [10, 11].

Обробці розчинами солі цирконію підлягала відбілена бавовняна тканина. Оцінювали гідрофобні властивості оброблених зразків тканини за показником водовідштовхувальної здатності (ДСТУ ГОСТ 30292 – 2003) у взаємозв'язку з величиною критичної поверхневої енергії (КПЕ) поверхні волокна.

Всі зразки після просочення та віджиму піддавали сушінню при температурі 120 °С.

Результати експерименту відображені на рис. 1, де наведено криву залежності критичної поверхневої енергії бавовняної тканини від концентрації солі цирконію.

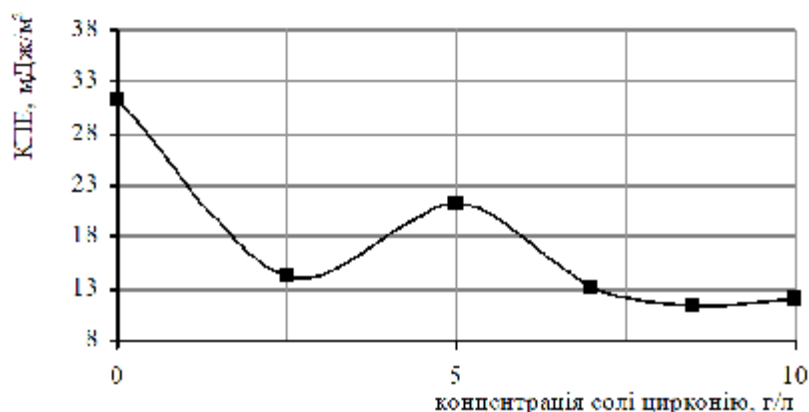


Рис. 1. Вплив солі цирконію на КПЕ бавовняної тканини

Отримані дані свідчать про значну роль солі цирконію у компенсації надлишкового енергетичного поля волокна. Це додатково підтверджується показником водовідштовхування оброблених зразків (табл. 1).

Таблиця 1

#### Вплив концентрації солі d-металу в просочувальній ванні на ефект гідрофобного оброблення тканини

Концентрація солі цирконію в просочувальній ванні, г/л	Режим обробки тканини після просочування	Водовідштовхування, у.о.	КПЕ, мДж/м <sup>2</sup>
2,5	Сушка, 120 °С	90	14,34
5,0		70	21,15
7,0		75	13,08
8,5		80	11,47
10,0		80	12,01

Примітка: КПЕ волокна до обробки – 31,20 мДж/м<sup>2</sup>.

Обробка тканини розчином солі цирконію викликає значне зниження КПЕ волокна та підвищення гідрофобного ефекту. Як свідчать результати експериментальних даних, сіль цирконію самостійно у кількості 8,5 г/л забезпечує зниження КПЕ волокна до 11,47 мДж/м<sup>2</sup> при одночасній появі у оброблених зразків достатньо високого ефекту водовідштовхування – 80 у.о. Таке ж значення вказаного показника отримують шляхом просочування тканин кремнійорганічними сполуками, при цьому концентрація полімеру у просочувальній ванні досягає 100 г/л [12].

З введенням солі цирконію в кількості 5 г/л спостерігається зовсім інша залежність: додавання солі не тільки не знижує енергетичні параметри волокна після обробки, а навпаки, сприяє їх зростанню. Отже, графічне зображення демонструє нелінійний характер залежності КПЕ волокна від концентрації солі d-металу, що можна пояснити особливостями природи комплексних катіонів, їх будови та механізму взаємодії з целюлозою волокна, зокрема, існуванням різних іонів.

Відомо, що солі d-металів легко гідролізуються і добре вибираються волокнами.

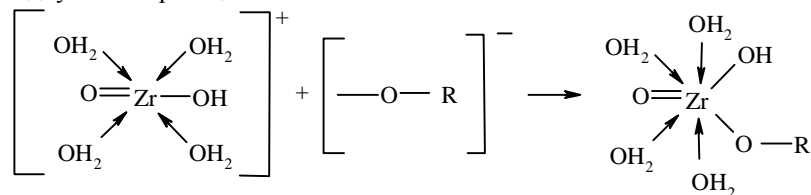
Кінцевий результат процесу розчинення і гідролізу солі цирконію може бути описаний наступним рівнянням:



Форми сполук, у вигляді яких цирконій існує в розчині, визначаються концентрацією розчину. Встановлено існування декількох видів гідратованих йонів:  $\text{ZrOON}^+$ ,  $\text{ZrO}^{2+}$ ,  $\text{ZrOH}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  і  $\text{Zr}_4(\text{OH})_8^{8+}$ . Перші з них переважають в розчинах з низькою концентрацією кислоти, а останні – в більш кислих розчинах.

Домінуючою формою в розчині обраної солі цирконію середніх значень рН являється

$ZrO(OH)^+ \cdot 4H_2O$  – гідратований катіон основного цирконію. Відомо, що катіон основного цирконію здатен взаємодіяти з карбоксильними радикалами, гідроксильними та іншими групами [13]. При зіткненні з ОН-групами целюлози відбувається реакція:



В процесі або після цієї реакції з утвореного комплексу вода виділяється, причому формується більш стійкий продукт гідратації. Після цього можлива реакція з другою ОН-групою, проте більш повільно. Таким чином, цирконій проявляє здатність до утворення хелатних сполук, які є значно більш стійкими, ніж просто координаційні структури [13].

Це забезпечує не лише підвищення гідрофобності волокна, а і значне підвищення стійкості отриманого ефекту до прання.

Комплексоутворюючі властивості солі забезпечують компенсацію надлишку поверхневої енергії полімеру волокна за рахунок утворення зв'язків з функціональними групами целюлози. Внаслідок реалізації таких зв'язків поверхнева енергія обробленої тканини знижується.

Крім того, сіль цирконію, обумовлюючи близькі до середніх значення рН розчинів помірної концентрації, здатна значно прискорювати процес хімічного зв'язування гідроксигруп волокна.

При розчиненні твердої кристалічної сполуки  $ZrOAn_2 \cdot 8H_2O$  спочатку в розчин переходять гідратовані тетрамерні йони  $Zr_4(OH)_8^{8+}$ , які існують у розчинах з низькою концентрацією солі. Хоча концентрація солі цирконію (2,5 г/л) і, відповідно, вказаних йонів низька, але за рахунок високого заряду останніх можлива значна компенсація поверхневої енергії волокна внаслідок утворення зв'язків з функціональними групами целюлози. Зростання ж величини КПЕ волокна при малій, але порівняно з попередньою вдвічі більшій, концентрації солі цирконію в просочувальній ванні – 5 г/л, на наш погляд, можна пояснити адсорбцією на поверхні волокон надлишкової кількості високозарядних йонів. Вони через нездатність повної реалізації зв'язків з целюлозою і компенсації значного позитивного заряду оточуються аніонами (наприклад,  $An^-$  або  $OH^-$ ), які зрівноважують їх заряд. Це призводить до підвищення рівня КПЕ волокна тканини, що і спостерігається на рис. 1

Враховуючи те, що солі d-металів зазвичай рекомендують використовувати для надання більшої стійкості до прання водовідштовхувального ефекту на тканині при її обробці полімероутворюючими речовинами, нами було досліджено вплив мильно-содової обробки на стійкість ефекту, отриманого просочуванням текстильних матеріалів розчином сполуки цирконію.

Нижче, в табл. 2 показано, наскільки стійкий гідрофобний ефект, одержаний за рахунок лише солі цирконію.

Таблиця 2

Стійкість до прання гідрофобного ефекту, одержаного обробленням тканини сіллю цирконію

Концентрація, г/л	Водовідштовхування, у.о.				
	Після оброблення	Після прання, цикли			
		1	2	3	4
2,5	90	90	0 – 50	0 – 50	
5,0	70	70	60	0	0
7,0	75	70	70	70	55
8,5	80	85	80	50	50
10,0	80	80	80	80	0 – 50

Як видно з таблиці 2, підвищення концентрації солі цирконію з 2,5 до 10 г/л зумовлює зростання стійкості гідрофобного ефекту до прання. Для отримання більш-менш стійкого ефекту водовідштовхування концентрація солі цирконію у розчині повинна складати щонайменше 7 г/л.

Підвищення концентрації солі до 10 г/л збільшує ефект водовідштовхування на 10 одиниць.

Для одержання гідрофобного ефекту на тканинах, які не піддають частому пранню, можна рекомендувати розчин з концентрацією солі цирконію 2,5 г/л.

Недоліком використання солі цирконію в якості самостійного препарату є зниження рентабельності продукції через високу вартість реагенту.

### Висновки

1. Солі d-металів, зокрема солі цирконію, можна розглядати як сполуки, що здатні самостійно формувати на бавовняних тканинах ефект водовідштовхування.

2. Показано, що здатність солей цирконію формувати на тканині ефект водовідштовхування ґрунтується на їх впливі на КПЕ волокна.

3. Показано, що складна залежність КПЕ волокна від концентрації солі цирконію визначається існуванням декількох видів гідратованих іонів цирконію, що мають різну здатність компенсувати надлишкову поверхневу енергію волокна.

1. Пророкова Н. П. Волокнистые материалы на основе полипропилена, модифицированного нано- и ультрадисперсным политетрафторэтиленом / Н. П. Пророкова, С. Ю. Вавилова, В. М. Бузник // Выход российских нанотехнологий на мировой рынок : опыт успеха и сотрудничества, проблемы и перспективы : сборник материалов. – СПб., 2011. – С. 3.
2. Воронков М. Г. Водоотталкивающие покрытия в строительстве / М. Воронков, Н. Шорохов. – Рига : Издательство Академии наук Латвийской ССР, 1963. – С. 15–17.
3. Захарченко А. С. Перспективы использования отечественных полимеров в отделке текстиля / А. С. Захарченко, О. В. Козлова // Нано-, био-, информационные технологии в текстильной и легкой промышленности («Текстильная химия – 2011»): материалы междунар. науч.-практич. конф. – г. Иваново, 2011. – С. 83.
4. Zisman W. A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitutions / Zisman W. A. // Adv. Chem. Ser. – 1964. – №1. – p. 1–17.
5. Zisman W. A. Influence of constitution on adhesion / W. Zisman // Ind. Eng. Chem. – 1963, 55. – № 1. – p. 18-24.
6. Gasanov V. M. Determination of the surface energy of a solid by its critical surface tension / Gasanov V. M. // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2012. – Vol. 85, № 6. – p. 1469–1470.
7. Вережников В. Н. Избранные главы коллоидной химии / Вережников В. Н. – Воронеж : Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2011. – 188 с.
8. Бочкарев Н. Е. Способы активации волокон в процессах их модифицирования солями металлов / Н. Е. Бочкарев, П. А. Сафонов // Вестник молодых ученых Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна : в 4 ч. : Всерос. науч. конф. молодых ученых «Инновации молодежной науки», 25–28 апреля 2011 : тезисы докл. – СПб. : СПГУТД, 2011. – Ч. 4. – С. 167.
9. Орлов Н. Ф. Кремнийорганические соединения в текстильной и легкой промышленности / Орлов Н. Ф., Андросова М. В., Введенский Н. В. – М. : Издательство «Легкая индустрия», 1966. – С. 121-129.
10. Качук Д. С. Влияние комплексных солей d-металлов на поверхностную энергию хлопчатобумажных тканей и эффект гидрофобизации / Д. С. Качук, А. В. Мищенко, В. В. Назарова // Координаційні сполуки : синтез і властивості : тези доповідей II Міжнародної науково-практичної конференції. – Ніжин : НДУ імені Миколи Гоголя, 2013. – С. 34–35.
11. Качук Д. С. Зміна критичної поверхневої енергії волокна як показник ступеня утворення внутрішніх зв'язків в системі «полімер волокна – полімер апрету» / Д. С. Качук, А. В. Мищенко, В. В. Назарова // Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. – 2012. – № 6. – С. 75–79.
12. Назарова В. В. Проблеми застосування кремнійорганічних олігомерів в процесі опорядження текстильних матеріалів / В. В. Назарова, Г. В. Міщенко, З. В. Друзяк // Хімія і сучасні технології: матеріали міжнародної науково-технічної конференції. – м. Дніпропетровськ, 2009. – С. 167.
13. Блюменталь У. Б. Химия циркония / Блюменталь У. Б. – М. : Издательство иностранной литературы, 1963. – 344 с.

## References

1. Prorokova N. P., Vavilova S. Yu., Buznik V. M. Voloknisty'e materialy' na osnove polipropilena, modify'rovannogo nano- i ultradisperstny'm politetrafore'tilenom. Vy'hod rossijskikh nanotehnologij na mirovoj ry'nok: opyt uspeha i sotrudnichestva, problemy' i perspektivy' : sbornik materialov, Saint Petersburg, 2011, pp. 3.
2. Voronkov M. G., Shorohov N. V. Vodoottalkivayushhie pokry'tiya v stroitelstve. Riga: Izdatelstvo Akademii nauk Latvijskoj SSR, 1963, pp. 15-17.
3. Zaharchenko A.S., Kozlova O. V. Perspektivy' ispolzovaniya otechestvenny'h polimerov v odelke tekstilya. Nano-, bio-, informacionny'e tehnologii v tekstilnoj i legkoj promy'shennosti ("Tekstilnaya himiya – 2011"): materialy' mezhdunar. nauch.-praktich. konf., Ivanovo, 2011, pp. 83.
4. Zisman W. A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitutions. Adv. Chem. Ser., 1964, №1, p. 1-17.
5. Zisman W. A. Influence of constitution on adhesion. Ind. Eng. Chem., 1963, 55, № 1, p. 18-24.
6. Gasanov V. M. Determination of the surface energy of a solid by its critical surface tension. Journal of Engineering Physics and Thermophysics, 2012, Vol. 85, № 6, p. 1469-1470.
7. Verezhnikov V. N. Izbranny'e glavy' kolloidnoj himii. Voronezh: Izdatel'sko-poligraficheskij centr Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta, 2011, 188 p.
8. Bocharyov N. E. Safonov P. A. Sposoby' aktivacyy'I volokon v processah ih modificy'rovaniya solyami metallov. Vestnik molody'h uchyony'h Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo universiteta tehnologij i dizajna: v 4 ch.: Vserossijskaya nauchnaya konferencya molody'h ucheny'h "Innovacyy'I molodyozhnoj nauki", 25-28 aprelya 2011: tezisy' dokl., Saint Petersburg: SPGUTD, 2011, Vol. 4, pp. 167.
9. Orlov N. F., Androsova M. V., Vvedenskiy N. V. Kremnijorganicheskie soedineniya v tekstilnoj i legkoj promishlennosti. Moscow: Izdatel'stvo "Lyogkaya industriya", 1966, pp. 121-129.
10. Kachuk D. S., Mishenko H. V., Nazarova V. V. Vliyanie kompleksny'h solej d-metallov na poverhnostnyu e'nergiyu hlochatobumazhny'h tkanej i e'ffekt gidrofobizacii. Koordynacijni spolyuki: sintez i vlastyvoli: tezy dopovidey II Mizhnarodnoi naukovopraktychnoi konferencii, Nizhyn: NDU imeni Mykoly Gogolya, 2013, pp. 34-35.
11. Kachuk D. S., Mishenko H. V., Nazarova V. V. Zmina krytychnoi poverhnevoi energii volokna yak pokaznyk stupenya utvorenniya vnutrishnih zvyazkiv v systemi "polimer volokna – polimer apretu". Visnyk Hmelnytskogo natsionalnogo universytetu. Tekhnichni nauky, 2012, No. 6, pp. 75-79.
12. Nazarova V. V., Mishenko H. V., Druzyak Z. V. Problemy zastosuvannya kremnijorganichnyh oligomeriv v procesi oporyzdzheniya tekstylnykh materialiv. M. Dnipropetrovsk, 2009, pp. 167.
13. Blyumental U. B. Himiya cirkoniya. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoji literatury', 1963, 344 p.

Рецензія/Peer review : 27.6.2013 р. Надрукована/Printed :26.9.2013 р.

Рецензент: завідувач кафедри товарознавства, стандартизації та сертифікації, д.т.н., професор Херсонського національного технічного університету Чурсіна Л. А.