

Гидрофобизация - процесс придания материалам гидрофобных свойств.

Гидрофобность материалов во многом определяется свойствами и структурой поверхностного слоя [1]. Считается, что создание гидрофобной поверхности материала возможно, за счет применения низкоэнергетических покрытий, которые обеспечивают водо-, масло-, и грязеотталкивающие свойства [2]. В настоящее время эти свойства объединяются термином лиофобные характеристики [3]. Леофобная модификации материала подразумевает снижение поверхностной энергии материала. Условно принято считать, что устойчивый гидрофобный эффект достигается при уменьшении показателя поверхностного натяжения до 40 мДж/м^2 , олеофобность возникает при снижении поверхностной энергии до 20 мДж/м^2 , и супергидрофобность при 10 мДж/м^2 [4]. Фильность или фобность поверхностных слоев принято оценивать по значению краевого угла смачивания θ [5]. Для каждого конкретного материала (системы твердое тело - жидкость) равновесный краевой угол смачивания имеет определенное значение. Традиционно, к гидрофобными относят материалы и покрытия, угол смачивания которых водой и водными растворами превышает 90° . Гидрофильные материалы характеризуются показателем краевого угла смачивания менее 90° . Большинство авторов рассматривают процесс смачивания на примере капли жидкости, нанесенной на поверхность твердого тела (рис. 1). θ Рис. 1 - Капля жидкости, нанесенная на поверхность твердого тела, где $\sigma_{ж-г}$ - поверхностное натяжение на границе раздела жидкость-газ; $\sigma_{т-ж}$ - поверхностное натяжение на границе раздела твердое тело-жидкость; $\sigma_{т-г}$ - поверхностное натяжение на границе раздела твердое тело-газ; θ - краевой угол смачивания Теоретически косинус краевого угла смачивания (при отсутствии трения) выражается как: $\cos \theta = (\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}) / \sigma_{ж-г}$ Данное уравнение в 1805 году предложил Юнг. Уравнение показывает, что при достижении равновесия краевой угол смачивания зависит только от молекулярной природы поверхностей раздела [6]. Целый ряд авторов [7-10] используют более простую классификацию явлений смачивания твердого тела жидкостью.

Характеристикой лиофильности поверхности в этом случае является: $\sigma_{ж-г} < \sigma_{т-ж}$, $\theta < 90^\circ$, $\cos \theta > 0$. Для гидрофобных поверхностей характерно соотношение: $\sigma_{ж-г} > \sigma_{т-ж}$, $\theta > 90^\circ$, т.е. жидкость может отрываться от поверхности. В этом случае смачиваемость связана преимущественно с наличием на поверхности твердого тела радикалов, которые при помощи водородных связей присоединяют к себе ее молекулы. Леофобные свойства капиллярно-пористых тел, кроме краевого угла смачивания, характеризуют такими показателями как смачиваемость (отражает время растекания капли воды по горизонтальной поверхности материала, с), водопоглощение (относительное увеличение массы образца материала за определенный период времени, %). Гидрофобизацию натуральных кожевенных материалов можно проводить на различных стадиях обработки и отделки [11]. На стадии гидрофобизации кожу обрабатывают различными

химическими препаратами. Обработка этими препаратами должна обеспечивать коже устойчивый гидрофобный эффект, сохраняя при этом высокие гигиенические и эксплуатационные свойства, позволяя коже «дышать». В настоящее время в качестве гидрофобизаторов в производстве кож используют различные материалы [12-13]. Традиционно их подразделяют на 2 типа: 1) Препараты для объемной гидрофобизации, образующие на поверхности материала эмульсии типа вода в масле, которая препятствует проникновению воды в кожу. Чаще всего эти соединения вводят в кожу вместе с жировыми веществами [14]. Это такие вещества как эфиры жирных кислот и ее производных, производные оксикарбоновых кислот, оксиэтилированные жирные кислоты, азотсодержащие соединения и т.д. 2) Препараты для поверхностной гидрофобизации, принцип действия которых основан на наличии большего, чем у воды поверхностного натяжения [15-16]. К ним относят соли металлов, металлокомплексные соединения, полидиметилсилоксановые каучуки, фторкарбоновые смолы, фторсодержащие силаны, комбинации солей алюминия с парафином или воском и т.д. Авторами [17] предложен способ гидрофобизации кож, включающий додубливание хромовым дубителем, нейтрализацию, крашение, додубливание органическими дубителями, гидрофобизирующее жирование, обработку органической кислотой, повторное додубливание хромовым дубителем, сушку, трехкратную тяжку с промежуточными подсушками, разбивку в барабане, двукратное нанесение слоев покрывной краски с промежуточным прессованием, нанесение слоя контрастного покрытия, второе прессование и закрепление, отличающийся тем, что нейтрализацию производят на отработанной после додубливания хромовым дубителем ванне, после крашения дополнительно проводят додубливание синтетическим дубителем на основе смол при его расходе 4 - 5% от массы строганных кож в течение 30 - 40 мин, после третьей тяжки дополнительно производят четвертую тяжку, а второе прессование осуществляют после закрепления. Данный метод позволяет получать эластичные кожи для верха обуви с высокой устойчивостью покрытия к многократному изгибу и трению. Способ гидрофобизации не учитывает и не рассматривает влияние процессов жирования и додубливания синтетическим дубителем на основе смол на гигиенические свойства кожи, что является существенным недостатком. Исследователями Института синтетических материалов РАН [18] изобретен способ гидрофобизации кожевенно-мехового полуфабриката, включающий обработку фторсодержащим соединением 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-тридекафтор-N-[3-(триэто-ксисилил)пропил]-гептанамид в среде растворителя (этиловый спирт или сверхкритический диоксид углерода). При этом после обработки удаляют растворитель, а затем осуществляют фиксацию фторсодержащего соединения путем глажения волосяного покрова полуфабриката или путем обработки горячим воздухом волосяного покрова полуфабриката и/или кожаной ткани полуфабриката.

Полученный по данному способу кожевенно-меховой полуфабрикат обладает водоотталкивающими свойствами, охарактеризованными высоким краевым углом смачивания, гигроскопичностью, намокаемостью, влагоемкостью и влагопромокаемостью. Разработанный метод гидрофобизации технологически сложный и трудоемкий, так как предполагает добавления в технологию производства дополнительных процессов и операций, включающий вспомогательное оборудование и химические материалы, что, безусловно, повышает себестоимость готовой продукции. Исследователям РФ [19] удалось разработать способ обработки кожаной ткани, включающий в себя додубливание, крашение, жирование, наполнение и гидрофобизацию дисперсией, состоящей из силиконовых препаратов силоксановой и элементсилоксановой структуры индивидуальных водорастворимых красителей и их смесей, поли(алкокси)(ацилокси)силсесквиоксанов или полиорган(ацилокси)силсесквиазанов в смеси с поверхностью - активными веществами в количествах соответственно равных 0,5 - 5, 2 - 8, 4 - 8% от массы полуфабриката, концентрации 8 - 15 г/л, pH 4 - 8 при продолжительности обработки 6 - 10 ч. Дисперсии из указанных компонентов получают термодинамически устойчивыми, их многократно используют в производстве за счет подкрепки растворов, что способствует созданию ресурсосберегающей технологии. Способ не дает информации о положительном или отрицательном изменении показателей гигиенических свойств кожаной ткани. Важно также то, что продолжительность обработки кожаной ткани может достигать 10 ч., при использовании материалов с достаточно высокой концентрацией, что не выгодно с точки зрения ресурсосбережения. Авторами [20] разработан способ выработки гидрофобных кож, в котором гидрофобизирующее жирование производят в присутствии 20%-ного раствора продукта взаимодействия аминспирта с жирными кислотами растительных масел фракции C12 -C22 и борной кислотой при их мольном соотношении 2:1:1 в минеральном масле в количестве 0,5-1,5% от массы полуфабриката. Важным преимуществом изобретения является повышение гигиенических свойств гидрофобных кож, а также обеспечение длительной устойчивости кож против плесени в условиях повышенной влажности и температуры. Изобретение относится к химической обработке кож, в частности к способам производства кож специального назначения. Впрочем, изобретение имеет ряд существенных недостатков. Во-первых, это нетехнологичность и многостадийность процесса получения продуктов для гидрофобизации. Во-вторых, изобретение имеет распространение только на кожи из сырья крупного рогатого скота, и не рассматривает применение на других видах кож. В-третьих, в работе не исследуется зависимость полученных гидрофобных свойств кожевенного материала в процессе эксплуатации в течение времени. Группой исследователей из РосЗИТЛП [21] установлено, что введение фторорганических веществ в состав

кремнийорганической композиции приводит к увеличению водостойких свойств велюра в 3-6 раз по сравнению с необрабатываемой кожей, придает дополнительную устойчивость к загрязнению, действию жиров и масел. Преимуществом применения продукта является возможность получения устойчивого во времени эффекта гидрофобизации, с сохранением гигиенических свойств. Однако данный метод распространяется только на обувной велюр, и не рассматривается возможность его использования для обработки кож с естественной лицевой поверхностью. В работе [22] показано, что использование в жировой смеси даже небольшого количества синтетического жира, состоящем в основном из предельных углеводов снижает смачивание кожи и увеличивает гидрофобность поверхности. Как правило в жировых композициях в большом количестве присутствуют вещества имеющие более высокую $T_{пл}$, и придающие расплаву композиции повышенную вязкость, т.к. высокая вязкость лучше удерживает жировые вещества при носке обуви. Жирующие композиции на основе лецитина в кожевенной промышленности используются достаточно давно. Исследователями РФ было открыто новое направление в использовании фосфолипидов в кожевенной промышленности [23]. Управляя размерами частиц липосом, они добились лучшего проникновения и распределения жировых веществ в дерме и при этом регулировали уровень гидрофобности кожевенных и меховых полуфабрикатов. Кроме того, липосомы могут быть проводниками целевых веществ в микроструктуру коллагена (гидрофобизаторы, антимикробные препараты), что открывает новые возможности при производстве обувных материалов, обладающих комплексом специальных потребительских свойств. Вышеописанные работы по гидрофобизации кожевенных материалов основаны на теории создания, на поверхности материала покрытия типа «вода в масле», либо пленочного покрытия, затрудняющего проникновение воды в кожу. Однако при этом не учитываются гигиенические свойства кожи, которые могут снизиться из-за закупоривания пор и капилляров гидрофобными компонентами. Также, многие авторы не учитывают факт того, что в процессе носки изделия из обработанной кожи, гидрофобное покрытие может разрушиться, и не исследуют зависимость эффекта гидрофобизации во времени в процессе эксплуатации. В условиях бурного развития научно-технологического процесса, актуальным является переход от традиционных способов обработки кожевенных материалов, к перспективным инновационным методам, позволяющим изменять свойства натуральных материалов не прибегая к использованию токсичных химических препаратов, неэффективного громоздкого оборудования и т.д. Широко изучаемые в последние годы методы плазменной обработки натуральных капиллярно-пористых материалов активно внедряются в кожевенное производство, так как относятся к сухим, экологически чистым процессам, не требующим использования растворов. Плазменные методы модификации

материалов потенциально являются экологически чистыми. Основными целями модификации материалов низкотемпературной плазмой являются сокращение лимитирующих стадий процесса получения продукции с улучшенными свойствами, не достигаемыми при традиционной технологии, уменьшение габаритов оборудования и расхода материалов, улучшение экономических, эргономических и экологических характеристик оборудования, обеспечение мониторинга процессов [24]. В ряде работ [25-27] изложены способы модификации свойств различных биополимеров с использованием низкотемпературной плазмы ВЧ-разряда. Разнообразные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при обработке пористого материала в плазме высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда пониженного давления осуществляется не только приповерхностная, но и объемная модификация [28-29]. Исследования, проведенные методом электронной микроскопии, доказали, что внутри пор и капилляров обрабатываемого материала, возникает несамостоятельный разряд, который приводит к взаимному разделению элементов структуры, в результате чего происходит перераспределение пористости и упорядочивание надмолекулярной структуры коллагена кожевенного материала. Данный факт положен в основу изучения влияния плазменных методов обработки кожевенных материалов специального назначения, с целью повышения их качественных характеристик. Известен способ отделки кож [30], включающий нанесение закрепляющего состава, его сушку и последующую обработку кож низкочастотной плазмой тлеющего разряда при давлении 130 - 260 Па и силе тока 40 - 50 мА, в качестве закрепляющего состава используют 6 - 8%-ный раствор оксиэтилированного полиамида, при этом осуществляют трехкратное нанесение закрепляющего состава и после каждого нанесения - сушку при температуре 60 - 70^оС и обработку низкочастотной плазмой тлеющего разряда. Это позволяет получить отделочное покрытие с улучшенными органолептическими свойствами, значительно улучшить условия труда, а именно исключить использование токсичных растворителей и взрывоопасного пленкообразователя, снизить температуру сушки, что исключает воздействие высоких температур и позволяет сохранить структуру коллагена неизменной. Однако не указано влияние низкочастотной плазмы на гигиенические свойства кожи. Известно, что обработка натуральных капиллярно-пористых материалов в плазме тлеющего разряда модифицирует только поверхность обрабатываемого объекта, в отличие от плазмы высокочастотного разряда, посредством которого осуществляется объемная обработка. По формальным признакам натуральную кожу можно отнести к классу капиллярно-пористых материалов, на их смачивание оказывает влияние капиллярное давление [31]. Поры представляют собой пространства между пучками волокон и волокнами, а также пустоты от волосяных сумок, сальных и потовых желез. Поры кожи имеют диаметры от тысячных долей

микрометра до десятых долей миллиметра. Пористость кожи составляет 40-60%. Пористая структура кожи характеризуется несколькими группами пор, различающимися радиусами. Крупные поры (макропоры) радиусом 10-20 мкм, образовавшиеся между пучками волокон, составляют около 45% объема пор кожи. Более мелкие поры радиусом 0,06-2 мкм, находящиеся между первичными волокнами, также занимают около 45% объема пор. Объем мелких пор (микропоры) радиусом 0,03-0,06 мкм равен 10% объема кожи. Авторами [32] было исследовано влияние пористости кожевенного полуфабриката на качество проведения процесса гидрофобизации. Установлено, что размер, форма пор и капилляров кожной ткани оказывают влияние на качество проведения процессов гидрофобизации, о чем свидетельствуют полученные результаты. Авторы утверждают, что для сохранения достаточно высоких эксплуатационных свойств кожи в процессе гидрофобизации необходимо достигать равномерного распределения гидрофобизирующего состава в микроструктуре кожевенного материала. Известно, что при плазменной обработке кожевенных материалов достигается разволокнение структуры до первоначального уровня, а также упорядочивание надмолекулярной структуры коллагена кожной ткани, благодаря чему происходит перераспределение пор и капилляров внутри дермы [33]. Авторами [34] изучено влияние высокочастотной плазменной обработки на гидрофобизацию натурального белкового материала. Установлено, что данная обработка позволяет создать гидрофобную поверхность белкового материала, не ухудшая при этом физико-механические свойства. Впрочем, авторы не исследуют влияние плазменной обработки на гигиенические и эксплуатационные свойства, что несколько ограничивает применение метода. Известен способ [35] гидрофобизации кожевенно-меховых материалов, включающий обработку исследуемых объектов в потоке неравновесной низкотемпературной плазмы высокочастотного разряда при давлении в рабочей камере 39,9-53,2 Па. Изобретение позволяет получать кожевенно-меховой полуфабрикат, который обеспечивает устойчивый эффект гидрофобизации при одновременном улучшении физико-механических и гигиенических свойств материала. Авторы утверждают, что данная обработка позволяет создать устойчивую гидрофобную поверхность кожевенно-мехового материала, однако не исследуют зависимость эффекта гидрофобизации от процесса эксплуатации материала в течение определенного времени. Таким образом, из всех рассмотренных выше методов гидрофобизации кожевенных материалов, применение плазменных технологий является наиболее выгодным и перспективным способом, позволяющим получать материалы с высокими показателями водоотталкивания, при сохранении гигиенических и физико-механических свойств.