

УДК 677.021.12.017.4:539.61

**Д. П. ЛОЙКО, В. Н. КИБЗУН**

ГО ВПО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского»

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ АДГЕЗИИ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ К ПОРИСТЫМ СТРУКТУРАМ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ**

**Аннотация.** Адгезионная прочность материалов и тканей с полимерным покрытием является одним из главных факторов, определяющих их качество. Механизм адгезии системы «ткань – полимерное покрытие» окончательно не выяснен. В процессе исследования был проведён обзор и критический анализ причин, обуславливающих адгезию полимеров к пористым субстратам различного строения. Установлено, что при выборе субстрата желательно брать ткани с высокой пористостью текстильных волокон и в качестве адгезивов и субстратов лучше использовать материалы с высокой степенью полярности. При разработке состава покрытия следует вводить в него вещества, которые усиливают межмолекулярное взаимодействие, например резорцино-формальдегидную смолу. Адгезив должен иметь определенную вязкость. При этом следует учитывать его усадку при высыхании и стойкость при растяжении или сдвиге в случае попытки отделить его от субстрата.

**Ключевые слова:** адгезия, полимерное покрытие, каучук, текстильные волокна, субстрат.

**ИЗЛОЖЕНИЕ ОСНОВНОГО МАТЕРИАЛА**

Анализ адгезии полимерных смесей к пористым структурам представляет частный случай адгезии к субстратам полимерной структуры. Практическое значение этого вопроса особенно велико в производстве строительных материалов и тканей специального назначения, т. е. резино-тканевых изделий и шин, нетканых клеевых текстильных материалов и во многих других аналогичных случаях, где адгезионная прочность сцепления является доминирующим фактором износостойкости системы «ткань – полимерное покрытие». В этом аспекте обзор и критический анализ выполненных работ по адгезии полимеров к субстратам полимерной природы представляет большой теоретический и практический интерес.

Наиболее обширный экспериментальный материал по адгезии связующих к волокнообразующим полимерам представлен в работах, связанных с изучением резино-кордных систем и нетканых текстильных материалов.

Первые экспериментальные данные, характеризующие влияние природы связующего и волокон на адгезию в нетканых текстильных материалах, были получены Е. Т. Устиновой, С. С. Воюцким [1], В. Б. Тихомировым [2].

Вопрос о влиянии химической природы волокон и связующих на адгезию в нетканых материалах специально изучался В. Б. Тихомировым совместно с О. И. Чупрыниной и др. [3]. В результате выполненных исследований оказалось, что при изменении химической природы связующего или волокон величина адгезии изменяется в пределах от 2 до 5 МПа в зависимости от химической природы склеиваемых волокон; их адгезия снижается по ряду: полиэфирное волокно (лавсан) «вискозное > капроновое > полипропиленовое». Что касается природы термопластичных адгезивов, то их прочность сцепления с текстильными волокнами во всех случаях снижается в ряду: полистирол > поливинилацетат > каучуковое связующее СКН-40-1 ГН. > хлорин (хлорированный поливинилхлорид). Приведенные ряды, как указывает В. Б. Тихомиров, являются условными, так как данные требуют уточнения. Однако они представляют известный теоретический интерес, и автор [3] сделал попытку объяснить полученные данные на основе известных теоретических представлений об адгезии с различных позиций.

Адгезия каучукового связующего СКН 40-1 ГП к вискозным волокнам, по мнению В. Б. Тихомирова, объясняется в первую очередь адсорбционно-молекулярным взаимодействием. Роль диффузии в этом случае, очевидно, невелика. Такие представления соответствуют взглядам В. Г. Раевского и С. С. Воюцкого [5], которые специально изучали адгезию бутадиенакрилонитрильного каучука к целлюлозному субстрату. По их мнению, диффузия молекул каучука в данном случае затруднена из-за наличия в субстрате большого количества полярных групп. Поэтому решающим они считают эффекты, связанные с межмолекулярным взаимодействием. Немалую роль играет и тот факт, что вискозное волокно имеет своеобразный макрорельеф, четко наблюдаемый на поперечных срезах. Оно имеет изрезанное поперечное сечение, что, несомненно, увеличивает площадь контакта между адгезивом и вискозным волокном, а следовательно, способствует проявлению механической адгезии. Наконец, текстильные волокна имеют еще одну особенность – пористость.

Наибольшей монолитностью обладают волокна, получаемые прядением из расплава (полиамидные и др.). Но даже и у этих волокон имеются пустоты, микротрещины и поры, вытянутые вдоль оси волокна. При мокром и сухом прядении из растворов образуются волокна с наибольшим содержанием пустот. Особенно изобилуют пустотами и порами вискозные волокна. Такие волокна можно рассматривать как мелкопористые сорбенты. В природных целлюлозных волокнах, например хлопке, объем пор составляет 35...40 % от объема волокна. Таким образом, эффект механического заклинивания играет немалую роль в повышении адгезионной прочности сцепления адгезивов и пористых субстратов. Причем адгезив не только заполняет все в промежутке между элементарными волокнами, но и затекает в углубления и неровности извитого контура вискозных волокон.

Исследования В. К. Белова и Л. А. Беловой показали, что при взаимодействии каучукового связующего СКН-40-1 ГП с целлюлозным субстратом могут возникнуть и химические связи [6]. Объясняют они это тем, что карбоксильные группы каучука химически взаимодействуют с оксигруппами целлюлозы, образуя при этом сложно-эфирные связи. Сравнительно высокую адгезию каучукового связующего СКН-40-1 ГП с полиамидными волокнами (капроном) В. Б. Тихомиров объясняет диффузией и образованием химических связей.

Особого внимания заслуживает вопрос об адгезии связующих к полиэфирному волокну (лавсану). По мнению С. Т. Устиновой, В. Г. Раевского, С. С. Воюцкого, Н. Л. Гаретовской, Н. В. Беляева и др. [1, 4, 7], адгезия бутадиенакрилонитрильного связующего к полиэфирному волокну не должна быть высокой, так как волокнообразующий полимер характеризуется высокой плотностью упаковки макромолекул и высокой кристаллическостью. По экспериментальным данным этих исследователей, полученным методом расслаивания адгезия к полиэфирным волокнам действительно ниже, чем к капроновым или вискозным. Однако по данным В. Б. Тихомирова [2], адгезия к полиэфирному волокну примерно одинакова или даже несколько выше адгезии к другим волокнам.

Изменение адгезии каучуковых связующих к волокнам можно произвести путем введения в адгезив различных смол. Так, по данным С. Т. Устинова, С. С. Воюцкого, Н. Л. Гаретовской и др. [1, 4, 7], наблюдается повышение адгезии каучуковых связующих при добавлении в их состав терморезистивных смол, главным образом резорцино-формальдегидных. Замена резорцино-формальдегидной смолы на меламино или мочевиноформальдегидную и даже на формальдегидную ведет к снижению адгезии.

Для увеличения адгезии каучуковых связующих к полиамидному волокну, как и в случае вискозы, применяют резорцино-формальдегиднолатексные смеси. При этом используют латексы, каучуки которых содержат функциональные группы.

Одним из важных средств повышения адгезии к текстильным волокнам является модифицирование их поверхности таким образом, чтобы создать условия для совмещения адгезива и субстрата. Одним из способов повышения адгезии резины к полиэфирному волокну является пропитка винилпиридиновым латексом в смеси с водорастворимой эпоксидной смолой. Механизм взаимодействия полиизоцианатов и эпоксидных смол к полиэфирным волокнам не установлен. Предполагают, что высокая адгезия эпоксидных смол связана с наличием в их молекулах сравнительно гибких участков, несущих на себе активные функциональные группы. Последние могут подходить к эфирным группам полиэфирного волокна и взаимодействовать с ними.

Вопросу влияния структуры и свойств текстильных субстратов на адгезионную прочность сцепления системы «ткань-полимерное покрытие» посвящено сравнительно мало работ. Однако все исследователи справедливо отмечают, что немаловажную роль в повышении адгезии системы «ткань-полимерное покрытие» играет текстильная основа, состояние ее поверхности, структура и эксплуатационные характеристики. Д. Аоки считает, что состояние поверхности является одним из

главных факторов, определяющих адгезионную прочность элементов системы. Состояние поверхности ткани зависит от многих факторов: вида использованной пряжи, длины моноволокна, характера обработки его поверхности, переплетения и др. Из всех перечисленных факторов, характеризующих физическое состояние поверхности, наибольшее влияние на величину адгезии, по мнению Д. Аоки, оказывает мшистость ткани. Автор приводит зависимость сопротивления разрыву от количества волоконцев, оставшихся в каучуке. Данные получены при испытании адгезии ткани с натуральным каучуком. В результате выполненных опытов оказалось, что чем выше мшистость тканей, тем больше величина адгезии. Далее автор наносил адгезив, основой которого является НК, на нейлоновую ткань, изготовленную из моноволокна и штапельного волокна длиной 1,5 дюйма. Опыты Аоки показали, что в обоих случаях зависимость сопротивления разрыву от количества волоконцев имеет линейный характер. Однако во втором случае эффект несколько выше. На основании этого автор делает вывод, что штапельные волокна, как имеющие большую мшистость, обладают более высокой адгезионной способностью, чем моноволокно. Поэтому он рекомендует в смеси с моноволокном вводить 20...30 % штапельного волокна. Это, по его мнению, не только увеличивает адгезионную прочность сцепления, но и прочность системы в целом.

Установлено, что лучшие результаты адгезии могут быть получены только в том случае, когда поверхность ткани однородная, без всевозможных узелков, участков масел, жира. Главенствующую роль в повышении адгезии ткани с резинами отводят мшистости текстильной основы. Считается, что наличие концов волокон в штапельной пряже является определяющим фактором в процессе соединения резины с тканью. Такое соединение более эффективно, чем проникновение резины в структуру тканей из гладких нитей.

Установлено, что адгезия полимеров, находящихся в вязкотекучем состоянии, к пористым субстратам с неровной, развитой поверхностью (тканям) связана с проникновением адгезива в микро – и макродефекты субстрата и одновременным взаимодействием на их поверхности. Таким образом, установлено, что для систем с субстратами, обладающими неровной поверхностью, и в частности для тканей, определение специфической адгезии связано с изменением истинной поверхности контакта.

Чаще всего адгезию полимеров к текстильным материалам объясняют как чисто механический процесс, процесс механического заклинивания адгезива в межволоконное пространство. Этому способствует то, что все натуральные, искусственные волокна имеют некоторую микрошероховатость, поры, микротрещины, пустоты. Некоторым волокнам, например хлопковым, присуща природная извитость, которая также усиливает прочность связи субстрата и адгезива.

Наличие в волокнах полярных групп – ОН – способствует образованию прочной связи их с покрытием. Поэтому натуральные целлюлозные волокна, содержащие в своем составе большое количество активных групп -Н-, имеют высокую степень адгезии к покрытиям. Этому способствует еще и шероховатая поверхность, а также природная извитость волокон.

Сравнительно неплохой адгезией обладают и искусственные волокна. Изрезанное поперечное сечение вискозного волокна увеличивает площадь контакта с адгезивом, а присутствие полярных групп обеспечивает возникновение водородных связей между субстратом и покрытием.

В настоящее время для увеличения в вискозном волокне активных групп его подвергают предварительной обработке резорцино-формальдегидно-латексными смесями и т. д.

Механизм адгезии между синтетическими волокнами и адгезивами является более сложным. Синтетические волокна, как правило, обладают плохой адгезией, меньшей, чем даже можно было ожидать исходя из их химического строения.

Причиной малой прочности связи синтетических волокон с адгезивом является отсутствие на поверхности нитей ткани концов отдельных волокон, их гладкая поверхность, а также сравнительно малая химическая активность, т. е. недостаточное количество полярных групп.

Таким образом, рассматривая вопросы адгезии полимеров к волокнам, необходимо учитывать химическую природу адгезива и субстрата, имея в виду, что характер взаимодействия на границе раздела «адгезив-субстрат» определяет прочность связи между компонентами системы, а следовательно, и качество готовых тканей. Большое влияние на прочность сцепления ткани с резиновым покрытием оказывают такие факторы, как плотность ткани, крутка нити и другие параметры. Адгезив в этом случае внедряется между элементарными волокнами нитей (между нитями первой и второй крутки) и заполняет промежутки между ними, образуя как бы заклепки или тяжи.

Вместе с тем надо отметить, что ряд авторов не рекомендует применять для спецодежды нетканые материалы: они жестки, быстрее подвергаются наколам и подрывам.

Как уже было сказано выше, на свойства тканей специального назначения влияет также природа адгезива.

В качестве адгезива в настоящее время широкое распространение получили НК, синтетические каучуки, смола ПВХ или совмещенные системы (СКН и нитрильный каучук; СКН и ПВХ, СКН, ПВХ и СКУ-50 и т. д.). Из каучуков по защитным свойствам (устойчивость к действию масел, растворов солей, кислот, щелочей), физико-механическим и по сопротивлению старению лучшими являются бутадиен-нитрильный каучук (СКН), ПВХ смола и совмещенные системы на их основе.

Хорошая адгезия полимерного материала к субстрату в случае применения совмещенных систем СКН и ПВХ обуславливается наличием полярных нитрильных групп СКН, которые увеличивают интенсивность межмолекулярного взаимодействия с субстратом, способствуют образованию сил Ван-дер-Ваальса, а наличие двойных связей в молекулах СКН делает покрытие при определенных условиях (соответствующая температура, наличие катализатора) к тому же и химически активным. Увеличению химической активности способствует и введение в состав покрытия низкомолекулярных смол (РФЛ) с активными группами. Эти смолы на первых стадиях конденсации содержат большое количество метилольных групп, способных к взаимодействию с гидроксильными группами целлюлозы. Кроме того, РФЛ может образовать водородные связи с амидными группами полиамидных волокон.

## ВЫВОДЫ

При выборе субстрата желательно использовать ткани с высокой пористостью текстильных волокон.

В качестве адгезивов и субстратов лучше использовать материалы с высокой степенью полярности. Прочные соединения дают только адгезив и субстрат, близкие по полярности. В случае применения синтетических волокон, нужно подвергать их предварительной обработке.

При разработке рецептуры покрытия в ее состав следует вводить вещества, которые усиливают межмолекулярное взаимодействие, например, резорцино-формальдегидную смолу.

Адгезив должен иметь определенную вязкость. При этом следует учитывать его усадку при высушивании и стойкость при растяжении или сдвиге в случае попытки отделить его от субстрата.

Но все эти явления не были еще подвергнуты серьезному экспериментальному изучению. И в настоящее время еще не полностью решен вопрос прочной адгезии пленки с тканью. Поэтому работа в этом направлении должна продолжаться.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Устинова, С. Т. Адгезия латексных эластомеров к пленкам волокнообразующих полимеров [Текст] / С. Т. Устинова, С. С. Воюцкий // Известия вузов: Технология легкой промышленности. – 1965. – № 4. – С. 46–52.
2. Тихомиров, В. Б. Планирование и анализ эксперимента (при проведении исследований в легкой и текстильной промышленности) [Текст] / В. Б. Тихомиров – М. : Легкая индустрия, 1974. – 262 с.
3. Тихомиров, В. Б. О связи между адгезией и прочностью нетканых клееных материалов [Текст] / В. Б. Тихомиров, О. И. Чупрынина, С. А. Овчинникова // Технология текстильной промышленности. – 1969. – № 5. – С. 18–23.
4. Устинова, Е. Т. Получение нетканых фильтрующих материалов путем пропитки волокнистых систем дисперсиями высокополимеров [Текст] / Е. Т. Устинова, С. С. Воюцкий // Известия вузов: Технология легкой промышленности. – 1965. – № 1. – С. 104–110.
5. Абдрахманова Л. А. Разработка способа усиления эпоксидных полимерных материалов [Текст] / Л. А. Абдрахманова, В. Г. Хозин, Н. В. Майсурадзе // Известия вузов. Строительство, 1993. – № 5. – С. 115–118.
6. Белов, В. И. Исследование тканей с несмываемым аппретом на основе карбоксидатного латекса [Текст] / В. И. Белов, Л. А. Белова // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 1962. – № 2. – С. 91–96.
7. Гаретовская, Н. Л. Адгезионные составы для полиэфирного волокна [Текст] / Н. Л. Гаретовская, Н. В. Беляева // Каучук и резина. – 1965. – № 7. – С. 23–28.
8. Каблов, В. Ф. Модификация эластичных клеевых составов и покрытий элементсодержащими промоторами адгезии [Текст] : монография / В. Ф. Каблов, С. Н. Бондаренко, Н. А. Кейбал. – Волгоград : ИУНЛ ВолгГТУ, 2010. – 238 с.

Получено 22.01.2018

Д. П. ЛОЙКО, В. М. КІБЗУН

ТЕОРЕТИЧНІ УЯВЛЕННЯ АДГЕЗІЇ ПОЛІМЕРНИХ СУМІШЕЙ З  
ПОРИСТИМИ СТРУКТУРАМИ РІЗНОЇ БУДОВИ

ДО ВПО «Донецький національний університет економіки і торгівлі імені М. Туган-Барановського»

**Анотація.** Адгезійна міцність тканин з полімерним покриттям є одним з головних факторів, що визначають її якість. Механізм адгезії системи «тканина – полімерне покриття» остаточно не з'ясований. У процесі дослідження було проведено огляд і критичний аналіз причин, які обумовлюють адгезію полімерів до пористих субстратів різної будови. Встановлено, що при виборі субстрату бажано брати тканини з високою пористістю текстильних волокон, а як адгезиви і субстрати краще використовувати матеріали з високим ступенем полярності. При розробці складу покриття слід вводити в нього речовини, які підсилюють міжмолекулярну взаємодію, наприклад резорцино-формальдегідну смолу. Адгезив повинен мати певну в'язкість. При цьому слід враховувати його усадку при висиханні і стійкість при розтягуванні або зсуву в разі спроби відокремити його від субстрату.

**Ключові слова:** адгезія, полімерне покриття, каучук, текстильні волокна, субстрат

DMITRY LOYKO, VALENTINA KIBZUN

THEORETICAL CONCEPTS OF ADHESION POLYMER BLENDS WITH POROUS  
STRUCTURES OF DIFFERENT STRUCTURE

Turgan-Baranovsky Donetsk National University of Economics and Trade

**Abstract.** The adhesive strength of polymer coated fabrics is one of the main factors determining their quality. The mechanism of adhesion of the «fabric-polymer coating» system has not been finally clarified. In the course of the research, a review and a critical analysis of the reasons responsible for the adhesion of polymers to porous substrates of various structures was carried out. It was found that when choosing a substrate, it is desirable to take tissues with high porosity of textile fibers, and materials with a high degree of polarity should be used as adhesives and substrates. When developing the composition of the coating, it should be introduced into its composition substances that enhance the intermolecular interaction, for example, resorcinol-formaldehyde resin. The adhesive must have a certain viscosity. It should be taken into account its shrinkage during drying and its resistance to stretching or shearing in the event of an attempt to separate it from the substrate.

**Key words:** adhesion, polymer coating, rubber, textile fibers, substrate.

**Лойко Дмитрій Петрович** – кандидат технічних наук, професор кафедри товарознавства та експертизи непродовольствених товарів ГО ВПО «Донецький національний університет економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського». Научні інтереси: дослідження споживних властивостей пластмас, клеїв і текстильних товарів.

**Кібзун Валентина Николаевна** – кандидат технічних наук, доцент кафедри товарознавства та експертизи непродовольствених товарів ГО ВПО «Донецький національний університет економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського». Научні інтереси: дослідження споживних властивостей одягово-обувних товарів.

**Лойко Дмитро Петрович** – кандидат технічних наук, професор кафедри товарознавства та експертизи непродовольчих товарів ДО ВПО «Донецький національний університет економіки і торгівлі імені М. Туган-Барановського». Наукові інтереси: дослідження споживних властивостей одягово-взуттєвих товарів.

**Кібзун Валентина Миколаївна** – кандидат технічних наук, доцент кафедри товарознавства та експертизи непродовольчих товарів ДО ВПО «Донецький національний університет економіки і торгівлі імені М. Туган-Барановського». Наукові інтереси: дослідження споживних властивостей одягово-взуттєвих товарів.

**Loyko Dmitry** – Ph. D. (Eng.), Professor, Commodity Research and Expertise of Non Foodstuff Department, Turgan-Baranovsky Donetsk National University of Economics and Trade. Scientific interests: research of consumer properties clothing – footwear products.

**Kibzun Valentina** – Ph. D. (Eng.), Associate Professor, Commodity Research and Expertise of Non Foodstuff Department, Turgan-Baranovsky Donetsk National University of Economics and Trade. Scientific interests: research of consumer properties clothing – footwear products.