

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА
ДИЗАЙНУ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Колодій Артем Ігорович

УДК 678.664; 678.746; 677.027.4

ДИСЕРТАЦІЯ

**РОЗРОБКА АКРИЛ-УРЕТАНОВИХ ПОКРИТТІВ ІЗ ПОКРАЩЕНИМИ
ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЛЯ
ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ТЕХНІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

161 хімічні технології та інженерія

16 – хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



А.І. Колодій

Науковий керівник **Плаван Вікторія Петрівна**, доктор технічних наук,
професор

Київ – 2026

АНОТАЦІЯ

Колодій А.І. Розробка акрил-уретанових покриттів із покращеними експлуатаційними характеристиками для текстильних матеріалів технічного призначення. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія. Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, 2026.

Дисертацію присвячено вирішенню важливого науково-прикладного завдання із створення полімерних покриттів на водній основі для оздоблення текстильних матеріалів технічного призначення. Встановлені закономірності фізико-хімічних перетворень в процесі формування полімерних акрил-уретанових покриттів гібридного типу на водній основі для одержання текстильних матеріалів технічного призначення з широким комплексом властивостей.

Модифікація поверхні текстильних матеріалів за допомогою полімерів стає все більш популярною як метод функціональної обробки. Однак, всі ці методи модифікації мають низку недоліків: системи на основі розчинників вибухонебезпечні, легкозаймисті або мають небажані побічні ефекти. Полімерні системи на водній основі споживають значну кількість енергії для випаровування вологи та утворення полімерної плівки. Покращення існуючих та створення нових властивостей матеріалу є найважливішими причинами функціоналізації текстилю. Полімерні покриття різних типів широко застосовуються для надання текстильним матеріалам спеціальних функціональних властивостей, які не можуть бути забезпечені самими волокнами. Для одягу та взуття комфорт при носінні є основною метою, але в технічному текстилі іноді саме покриття створює цільову функцію. Це стосується, наприклад, конвеєрних стрічок чи армуючих текстильних матеріалів.

Актуальність роботи зумовлена з одного боку потребою в розширенні асортименту текстильних матеріалів технічного призначення шляхом нанесення полімерного покриття, з іншого боку підвищеними екологічними вимогами до покриттів, що вимагає від виробників повної відмови від використання органічних

розчинників і перехід на водні системи. Для текстильних матеріалів технічного призначення важливо не лише забезпечити міцність або водостійкість, а сформувати комплекс властивостей: еластичність, стійкість до дії температури, вологи, механічних навантажень і збереження експлуатаційного комфорту. Акрилові та поліуретанові дисперсії широко застосовуються як плівкоутворювачі, але кожен полімер має свої переваги і недоліки. Тому перспективним є поєднання акрилової та уретанової складових в одному гібридному матеріалі для забезпечення комплексу експлуатаційних властивостей.

Метою дисертаційної роботи є створення акрил-уретанових покриттів на водній основі із покращеними експлуатаційними характеристиками для текстильних матеріалів технічного призначення.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні завдання:

теоретичні дослідження сучасних тенденцій в оздобленні текстильних матеріалів технічного призначення; аналіз полімерних дисперсій різного типу для визначення можливості їх застосування у складі гібридних покриттів для текстилю; визначення механічних властивостей плівок з полімерних дисперсій різного типу, визначення їх здатності до набухання в органічних розчинниках і воді, липкості плівок, стійкості до підвищеної і зниженої температури; визначення раціонального співвідношення полімерних дисперсій у складі акрил-уретанових покриттів для оптимізації їх експлуатаційних характеристик; визначення характеру взаємодії між акрил-уретановими складовими у складі покриттів методом ІЧ спектроскопії; визначення морфологічних особливостей акрил-уретанових полімерів методами ДТА і ДСК; розроблення технологічних параметрів оздоблення текстильних матеріалів із застосуванням акрил-уретанових дисперсій на водній основі; визначення експлуатаційних характеристик одержаних текстильних матеріалів та розроблення рекомендацій до впровадження удосконаленої технології оздоблення текстильних матеріалів технічного призначення.

Об'єкт дослідження: процеси фізико-хімічних перетворень під час формування полімерних акрил-уретанових покриттів гібридного типу на водній основі.

Предмет дослідження: акрил-уретанові покриття на водній основі із покращеними експлуатаційними характеристиками для текстильних матеріалів технічного призначення; технологічні параметри оздоблення текстильних матеріалів із застосуванням акрил-уретанових дисперсій на водній основі.

В роботі використали водорозчинні полімерні дисперсії різних типів: Plextol UltraFine PR 3500 (Synthomer, Велика Британія), CRILAT 4815 (Vinavil, Італія), Impranil DLP-R (Covestro, Німеччина). Вибір матеріалів обумовлений простотою їх застосування, доступністю на ринку, прийнятною ціною.

Якість водоемульсійних плівкоутворювальних матеріалів і можливості їх використання в процесі оздоблення текстильних матеріалів визначали за наступними їх властивостями: стійкістю до дії електролітів, реологічними характеристиками, вмістом сухого залишку та ін.

Якість водоемульсійних плівкоутворювальних композицій і можливості їх використання в процесі оздоблення текстильних матеріалів визначаються їх плівкоутворювальною здатністю, стійкістю до дії води і органічних розчинників, механічними характеристиками (межа міцності плівки при розтягуванні, відносне видовження при розриванні), липкістю плівок та іншими властивостями.

Для визначення природи взаємодії між складовими акрил-уретанових композицій використали ІЧ-Фур'є спектрометр IRAffinity-1S Shimadzu з оптичною приставкою QATR-10.

Для поліуретанових, поліакрилатних та акрил-уретанових композицій використали методи ДТА і ДСК аналізу, які дають можливість оцінити температурні інтервали фазових переходів, характер міжмолекулярної взаємодії компонентів, ступінь сумісності полімерів та особливості формування структури композицій. ДСК дослідження проводили за допомогою приладу DSC Q2000 (TA Instruments, USA) в діапазоні температур $-60 \div 270$ °C із швидкістю нагріву 20 °C/хв в атмосфері азоту. ТГА дослідження проводили за допомогою приладу TGA Q50

(TA Instruments, USA) в діапазоні температур від кімнатної до 600 °C із швидкістю нагріву 20 °C/хв в атмосфері повітря.

Для дослідження властивостей текстильних матеріалів був застосований комплекс стандартних фізичних-механічних та фізико-хімічних методів. Фізико-механічні методи використали для визначення поверхневої густини, розривального навантаження та видовження при розриві. Методи визначення повітро- та вологообмінних характеристик дають можливість оцінити вплив полімерного покриття на властивості текстильних матеріалів за показниками повітропроникності, гігроскопічності та волопоглинання. Дослідження властивостей текстильних матеріалів було проведено в умовах сертифікованої лабораторії Текстиль-Тест (КНУТД).

Наукова новизна роботи полягає у встановленні закономірностей фізико-хімічних перетворень в процесі формування полімерних акрил-уретанових покриттів гібридного типу на водній основі для створення текстильних матеріалів технічного призначення з широким комплексом властивостей.

При цьому *вперше* проведене комплексне порівняльне дослідження акрил-уретанових покриттів на водній основі за різного вмісту полімерних складових. Із застосуванням методів ІЧ спектроскопії, ДСК і ДТА доведено, що в процесі формування акрил-уретанових покриттів гібридного типу на водній основі за вмісту поліуретану до 30% полімерні дисперсії утворюють напіввзаємопроникну мережу акрилових і уретанових сегментів на молекулярному рівні.

Доведено вплив вмісту поліуретану в складі акрил-уретанової композиції на зміну показників міцності та еластичності. Присутність до 30% поліуретанів в акрил-поліуретановій композиції забезпечує підвищення межі міцності плівки до 12,9 МПа при одночасному збільшенні її еластичності до 420%, на відміну від плівки з акрилової дисперсії (межа міцності 10,5 МПа і відносне видовження 233,3%).

Встановлено, що підвищення межі міцності плівок водночас із збереженням еластичності може бути наслідком утворення оптимізованої морфологічної

структури, що характеризується більш рівномірним розподілом жорстких поліуретанових сегментів, менш щільно зшитих за рахунок участі акрилової складової. Така структура набуває ознак напіввзаємопроникної полімерної мережі (semi-IPN), в якій еластичність плівки забезпечується переважно поліефірними м'якими сегментами поліуретану, тоді як поліакрилатна складова виконує армувальну функцію та підвищує міцність матеріалу.

Комбінований спосіб нанесення акрил-уретанового покриття із застосуванням просочування і валкового методу з проміжною термообробкою шляхом пресування, забезпечує формування міцного, щільного, але водночас еластичного покриття, із задовільними показниками паропроникності і вологопоглинання. Водночас для поліпшення водотривких і водовідштовхувальних властивостей рекомендується проводити додаткову гідрофобізацію поверхні текстилю.

Запропонована технологія оздоблення текстильних матеріалів акрил-уретановими дисперсіями забезпечує формування комплексу потрібних властивостей, що розширює асортимент текстильних матеріалів технічного призначення. Використання водних акрил-уретанових дисперсій узгоджується з міжнародними принципами «зеленої» хімії та вимогами екологічного менеджменту, оскільки дозволяє суттєво знизити викиди летких органічних сполук (ЛОС) у навколишнє середовище чим зменшити негативний вплив на довкілля та покращити безпеку виробничих процесів.

Ключові слова: полімер, полімерна плівка, покриття, поліакрилат, поліуретан, полімерні дисперсії, термічний аналіз, спектроскопія, температура склування, морфологічна структура, текстильні матеріали, захисний текстиль, механічні властивості, фізико-механічні властивості, розривальне навантаження, розривальне видовження, гігроскопічність, паропроникність, вологопоглинання.

СПИСОК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Колодій, А.**, Плаван, В., Ляшок, І. (2026). Регулювання фізико-механічних властивостей акрил-уретанових полімерних матеріалів. *Технології та інжиніринг*, 27(1), 38–46. <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2026.1.4> **Фахове видання**
Особистий внесок здобувача: постановка задачі дослідження, проведення експерименту, аналіз отриманих даних, обговорення результатів, підготовка статті до друку.
2. Плаван, В., **Колодій, А.**, Охмат, О. (2025). Аналіз плівкоутворювальної здатності полімерних дисперсій для створення гібридних покриттів. *Herald of Khmelnytskyi National University. Technical Sciences*, 351(3.1), 428-433. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2025-351-52> **Фахове видання**
Особистий внесок здобувача: виконання експериментальних досліджень щодо визначення плівкоутворювальної здатності полімерних дисперсій, обговорення отриманих результатів, формулювання висновків, підготовка статті до друку.
3. **Колодій, А.**, Плаван, В. (2025). Водонепроникні дихаючі полімерні покриття для текстилю: їх властивості та особливості отримання. *Herald of Khmelnytskyi National University. Technical Sciences*, 359(6.1), 301-308. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2025-359-41> **Фахове видання**
Особистий внесок здобувача: аналіз науково-технічної літератури, формулювання висновків, підготовка статті до друку.
4. Плаван В., **Колодій А.**, Охмат О., Бойченко А., Латишев Д. Порівняльна оцінка полімерних дисперсій для функціоналізації поверхні волокнистих матеріалів. *Технології та інжиніринг*, 2024, №4, с. 102–110. <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.4.10> **Фахове видання**
Особистий внесок здобувача: виконання експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів, формулювання висновків, підготовка статті до друку.

5. Плаван В. П., Іщенко О. В., Тарасенко Н. В., Будащ Ю. О., **Колодій А. І.** Застосування наповнених дисперсій водорозчинних полімерів для функціоналізації волокнистих матеріалів *Технології та інжиніринг*. 2023, 1(12). С. 73-85. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2023.1.7> **Фахове видання**
Особистий внесок здобувача: аналіз науково-технічної літератури щодо застосування водорозчинних полімерів для функціоналізації волокнистих матеріалів, формулювання висновків, підготовка статті до друку.
6. **Artem Kolodiy**, Viktoriia Plavan, Virgilijus Valeika, Iryna Liashok. Adjusting the mechanical behavior of acrylic-urethane polymer systems / Book of Abstract International Scientific Conference «Chemistry and Chemical Technology-2026», (22nd May , 2026, Kaunas, Lithuania), p.99.
Особистий внесок здобувача: виконання експериментальних досліджень щодо визначення фізико-механічних властивостей полімерних плівок, обговорення отриманих результатів, формулювання висновків, підготовка тез доповіді і презентації.
7. **Колодій А.І.**, Плаван В.П., Охмат О.А., Ляшок І.О. Визначення раціонального співвідношення полімерних дисперсій у складі акрил-уретанових покриттів для оптимізації їх експлуатаційних характеристик. Тези доповіді XVI Міжнародної науково-практичної конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем», 21-22 травня 2026 р. м. Чернігів, С. 47-48.
Особистий внесок здобувача: виконання експериментальних досліджень щодо визначення фізико-механічних властивостей полімерних плівок та встановлення раціонального співвідношення компонентів у складі акрил-уретанових покриттів, обговорення отриманих результатів, формулювання висновків, підготовка тез доповіді і презентації.
8. **Колодій А.І.**, Плаван В.П., Могілевич Р.В., Ляшок І.О. Принципи і підходи «зеленої» хімії в оздобленні волокнистих матеріалів. Інноваційні матеріали та технології: біотехнологія, прикладна хімія, екологія: збірник тез II Міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 95-річчю Київського національного університету технологій та дизайну, 30-31 жовтня 2025 року /

упор. : Мокроусова О. Р., Плаван В. П., Майстренко Л. А. – Київ : КНУТД, 2025.
– С. 151.

Особистий внесок здобувача: аналіз сучасних тенденцій розвитку технологій оздоблення волокнистих матеріалів в контексті «зеленої» хімії, формулювання висновків, підготовка тез доповіді до друку.

9. **Артем Колодій**, Вікторія Плаван. Еластичні полімерні покриття для волокнистих матеріалів. Збірник наукових праць: XX Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2025” (Львів, 2–4 червня 2025 р.). – Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2025.

Особистий внесок здобувача: аналіз сучасних тенденцій розвитку технологій оздоблення волокнистих матеріалів, формулювання висновків, підготовка тез доповіді до друку.

10. В. П. Плаван, **А.І. Колодій**, Д.М. Бойчук. Оздоблювальні покриття на водній основі: екологічні, економічні і технологічні особливості / Освіта для сталого майбутнього: екологічні, технологічні, економічні і соціокультурні питання: колективна монографія/ за редакцією В.П. Плаван, А.О. Касич, О.О. Бутенко. – К.: КНУТД, 2023, С. 197-202.

Особистий внесок здобувача: аналіз екологічних аспектів сучасних технологій оздоблення волокнистих матеріалів, формулювання висновків, підготовка тез доповіді до друку.

11. **A. Kolodiy**, V. Plavan, Y. Budash, S. Titarenko. Improving the properties of polyurethane compositions by inorganic and organic additives / Advanced polymer materials and technologies: recent trends and current priorities: collective monograph / edited by V. Levytskyi, V. Plavan, V. Skorokhoda, V. Khomenko. – Lviv: Lviv Polytechnic Publishing House, 2022. – p. 88-91.

Особистий внесок здобувача: аналіз властивостей поліуретанових матеріалів та способів їх модифікації, формулювання висновків, підготовка тез доповіді до друку.

ABSTRACT

Kolodii A. I. Development of Acrylic-Urethane Coatings with Improved Performance Characteristics for Technical Textile Materials. Qualification research work submitted as a manuscript.

Dissertation submitted for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 161 – Chemical Technologies and Engineering. Kyiv National University of Technologies and Design, Kyiv, 2026.

The dissertation is devoted to solving an important scientific and applied problem of developing water-based polymer coatings for finishing technical textile materials. Patterns of physicochemical transformations during the formation of hybrid water-based acrylic-urethane polymer coatings were established to obtain technical textile materials with a broad range of properties.

Surface modification of textile materials using polymers is becoming increasingly popular as a method of functional finishing. However, all such modification methods have several disadvantages: solvent-based systems are explosive, flammable, or may cause undesirable side effects. Water-based polymer systems require considerable energy consumption for moisture evaporation and polymer-film formation. Improving existing properties and creating new ones are the most important reasons for textile functionalization. Polymer coatings of various types are widely used to impart special functional properties to textile materials that cannot be provided by the fibres themselves. For clothing and footwear, wearing comfort is the primary objective, whereas in technical textiles, the coating itself may sometimes provide the intended function. This applies, for example, to conveyor belts and reinforcing textile materials.

The relevance of this work is determined, on the one hand, by the need to expand the range of technical textile materials through the application of polymer coatings and, on the other hand, by increased environmental requirements for coatings, which require manufacturers to completely abandon organic solvents and switch to water-based systems. For technical textile materials, it is important not only to ensure strength or water resistance, but also to form a set of properties

including elasticity, resistance to temperature, moisture, and mechanical loads, while maintaining functional comfort. Acrylic and polyurethane dispersions are widely used as film-forming agents, but each polymer has its own advantages and disadvantages. Therefore, combining acrylic and urethane components in a single hybrid material is a promising approach to achieving a comprehensive set of performance properties.

The aim of the dissertation is to develop water-based acrylic-urethane coatings with improved performance characteristics for technical textile materials.

To achieve this aim, the following tasks were addressed: theoretical investigation of current trends in the finishing of technical textile materials; analysis of polymer dispersions of various types to determine their suitability for hybrid textile coatings; determination of the mechanical properties of films formed from different polymer dispersions, their swelling ability in organic solvents and water, film tackiness, and resistance to elevated and reduced temperatures; determination of the rational ratio of polymer dispersions in acrylic-urethane coatings to optimize their performance characteristics; determination of the nature of interactions between acrylic and urethane components in coatings by IR spectroscopy; determination of the morphological features of acrylic-urethane polymers by DTA and DSC; development of technological parameters for finishing textile materials using water-based acrylic-urethane dispersions; determination of the performance characteristics of the resulting textile materials; and development of recommendations for implementing an improved finishing technology for technical textile materials.

Object of research: physicochemical transformation processes occurring during the formation of hybrid water-based acrylic-urethane polymer coatings.

Subject of research: water-based acrylic-urethane coatings with improved performance characteristics for technical textile materials; technological parameters for finishing textile materials using water-based acrylic-urethane dispersions.

The study used water-soluble polymer dispersions of various types: Plextol UltraFine PR 3500 (Synthomer, United Kingdom), CRILAT 4815 (Vinavil, Italy),

and Impranil DLP-R (Covestro, Germany). The materials were selected due to their ease of use, market availability, and acceptable cost.

The quality of water-emulsion film-forming materials and their suitability for textile-finishing processes were assessed according to the following properties: resistance to electrolytes, rheological characteristics, dry residue content, and others.

The quality of water-emulsion film-forming compositions and their suitability for textile finishing are determined by their film-forming ability, resistance to water and organic solvents, mechanical characteristics (tensile strength and elongation at break), film tackiness, and other properties.

To determine the nature of the interactions between the components of the acrylic-urethane compositions, a Shimadzu IRAffinity-1S Fourier-transform infrared (FTIR) spectrometer equipped with a QATR-10 optical accessory was used.

For polyurethane, polyacrylate, and acrylic-urethane compositions, DTA and DSC methods were used, making it possible to assess the temperature ranges of phase transitions, the nature of intermolecular interactions between components, the degree of polymer compatibility, and the features of composition-structure formation. DSC studies were performed using a DSC Q2000 instrument (TA Instruments, USA) in the temperature range from -60 to 270 °C at a heating rate of 20 °C/min in a nitrogen atmosphere. TGA studies were performed using a TGA Q50 instrument (TA Instruments, USA) in the temperature range from room temperature to 600 °C at a heating rate of 20 °C/min in an air atmosphere.

A set of standard physicomechanical and physicochemical methods was used to investigate the properties of textile materials. Physicomechanical methods were applied to determine areal density, breaking load, and elongation at break. Methods for determining air- and moisture-exchange characteristics made it possible to assess the effect of polymer coatings on textile materials in terms of air permeability, hygroscopicity, and moisture absorption. The textile-material studies were conducted in the certified Textile-Test laboratory of KNUTD.

The scientific novelty of the work lies in establishing the patterns of physicochemical transformations during the formation of hybrid water-based

acrylic-urethane polymer coatings for producing technical textile materials with a broad set of properties.

Using IR spectroscopy, DSC, and DTA, it was demonstrated that, during the formation of hybrid water-based acrylic-urethane coatings containing up to 30% polyurethane, the polymer dispersions form a semi-interpenetrating network of acrylic and urethane segments at the molecular level. This provides a combination of properties that offers significant advantages for using such hybrid systems in technical textile materials.

The influence of polyurethane content in the acrylic-urethane composition on strength and elasticity was demonstrated. The presence of up to 30% polyurethane in the acrylic-polyurethane composition increases film tensile strength to 12.9 MPa while simultaneously increasing elasticity to 420%, compared with a film based on acrylic dispersion alone, which had a tensile strength of 10.5 MPa and an elongation at break of 233.3%.

It was established that the increase in film tensile strength while maintaining elasticity may result from the formation of an optimized morphological structure characterized by a more uniform distribution of rigid polyurethane segments, which are less densely cross-linked due to the presence of the acrylic component. This structure acquires the features of a semi-interpenetrating polymer network (semi-IPN), in which film elasticity is mainly ensured by the polyester soft segments of polyurethane, whereas the polyacrylate component performs a reinforcing function and increases material strength.

A combined method of applying acrylic-urethane coating using impregnation and roller coating, with intermediate heat treatment by pressing, ensures the formation of a strong, dense, yet elastic coating with satisfactory water-vapour permeability and moisture-absorption characteristics. At the same time, additional hydrophobization of the textile surface is recommended to improve water resistance and water repellency.

The proposed technology for finishing textile materials with acrylic-urethane dispersions provides the required combination of properties and expands the range

of technical textile materials. The use of water-based acrylic-urethane dispersions is consistent with international principles of green chemistry and environmental-management requirements, as it substantially reduces emissions of volatile organic compounds (VOCs), thereby reducing adverse environmental impacts and improving the safety of manufacturing processes.

Keywords: polymer, polymer film, coating, polyacrylate, polyurethane, polymer dispersions, thermal analysis, spectroscopy, glass-transition temperature, morphological structure, textile materials, protective textiles, mechanical properties, physico-mechanical properties, breaking load, elongation at break, hygroscopicity, water-vapour permeability, moisture absorption.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
СПИСОК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	7
ABSTRACT	10
ЗМІСТ	15
ВСТУП	17
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ТЕХНОЛОГІЙ ОЗДОБЛЕННЯ ТЕКСТИЛЮ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ РІЗНИХ ТИПІВ	24
Висновки до розділу 1	37
РОЗДІЛ 2. МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕННЯ	38
2.1. Характеристика плівкоутворювальних матеріалів	38
2.2. Характеристика допоміжних матеріалів	42
2.3. Характеристика методів досліджень	45
2.3.1. Методи досліджень полімерних дисперсій	45
2.3.2. Методи досліджень полімерних плівок	48
2.3.3. Метод інфрачервоної спектроскопії	50
2.3.4. Термічні методи аналізу	51
2.3.5. Методи дослідження властивостей текстильних матеріалів	53
2.3.6. Методи обробки результатів експерименту і точність вимірювань	57
Висновки до розділу 2	58
РОЗДІЛ 3. ВИЗНАЧЕННЯ РАЦІОНАЛЬНОГО СПІВВІДНОШЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ ДИСПЕРСІЙ У СКЛАДІ АКРИЛ-УРЕТАНОВИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ ОПТИМІЗАЦІЇ ЇХ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК	60
3.1. Дослідження властивостей полімерних дисперсій	60
3.2. Дослідження фізико-механічних властивостей акрил- уретанових полімерних матеріалів	65
3.3. Результати спектроскопічних досліджень акрил- уретанових плівок	74
3.4. Визначення термічної стабільності акрил-уретанових полімерних плівок методами ТГА і ДТА	81

3.5	Дослідження морфологічних особливостей акрил-уретанових плівок методом ДСК	89
	Висновки до розділу 3	100
РОЗДІЛ 4.	ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ З АКРИЛ-УРЕТАНОВИМ ПОКРИТТЯМ	102
	Висновки до розділу 4	112
	ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	113
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	115
	ДОДАТОК А. Акт впровадження результатів дисертаційної роботи в діяльність підприємства	127
	ДОДАТОК Б. Акт визначення властивостей текстильних матеріалів з полімерним оздобленням від сертифікованої лабораторії Текстиль-Тест (КНУТД)	128
	ДОДАТОК В. Список наукових праць за темою дисертації	131

ВСТУП

Модифікація поверхні текстильних матеріалів за допомогою полімерів стає все більш популярною як метод функціональної обробки. Однак, всі ці методи модифікації мають низку недоліків: системи на основі розчинників вибухонебезпечні, легкозаймисті або мають небажані побічні ефекти. Полімерні системи на водній основі споживають значну кількість енергії для випаровування вологи та утворення полімерної плівки. Покращення існуючих та створення нових властивостей матеріалу є найважливішими причинами функціоналізації текстилю. Полімерні покриття різних типів широко застосовуються для надання текстильним матеріалам спеціальних функціональних властивостей, які не можуть бути забезпечені самими волокнами. Для одягу та взуття комфорт при носінні є основною метою, але в технічному текстилі іноді саме покриття створює цільову функцію. Це стосується, наприклад, конвеєрних стрічок чи армуючих текстильних матеріалів.

Одним із способів формування полімерних покриттів для текстильних матеріалів є застосування сумішей полімерних дисперсій різних типів. Акрилові та поліуретанові дисперсії широко застосовуються як плівкоутворювачі, але кожен полімер має свої переваги і недоліки. Тому перспективним є поєднання акрилової та уретанової складових в одному матеріалі для забезпечення комплексу експлуатаційних властивостей. Однак, під час формування плівки може виникати проблема несумісності між різними типами полімерів, зокрема акриловими та поліуретановими. Гібридні полімерні дисперсії пропонують рішення цієї проблеми.

Актуальність роботи зумовлена з одного боку потребою в розширенні асортименту текстильних матеріалів технічного призначення шляхом нанесення полімерного покриття, з іншого боку підвищеними екологічними вимогами до покриттів, що вимагає від виробників повної відмови від використання органічних розчинників і перехід на водні системи. Для текстильних матеріалів технічного призначення важливо не лише забезпечити міцність або водостійкість, а

сформуванати комплекс властивостей: еластичність, стійкість до дії температури, вологи, механічних навантажень і збереження експлуатаційного комфорту.

Таким чином, створення акрил-уретанових покриттів гібридного типу на водній основі для оздоблення текстильних матеріалів технічного призначення забезпечить поєднання переваг кожного окремого компонента, а встановлення раціональних співвідношень різних типів полімерів у складі плівки забезпечить отримання міцного, еластичного покриття з відповідними експлуатаційними характеристиками. При цьому застосування полімерних матеріалів на водній основі для функціоналізації текстильних матеріалів дозволяє суттєво знизити викиди летких органічних сполук у навколишнє середовище та покращити безпеку виробничих процесів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота відповідає напрямку науково-дослідної роботи кафедри хімічних технологій та ресурсозбереження згідно річного тематичного плану НДДКР, що виконуються в межах робочого дня науково-педагогічними працівниками КНУТД на 2022-2026 рр.

Дисертаційну роботу також виконано відповідно до господарчого договору на тему: «Розробка технологічних параметрів функціоналізації волокнистих матеріалів із застосуванням поліуретанів» від 14.10.2025 р. з ТОВ «ТОРГОВИЙ ДІМ «ФОМТЕК», що підтверджено Актом.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є створення акрил-уретанових покриттів на водній основі із покращеними експлуатаційними характеристиками для текстильних матеріалів технічного призначення.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні завдання:

- теоретичні дослідження сучасних тенденцій в оздобленні текстильних матеріалів технічного призначення;
- аналіз полімерних дисперсій різного типу для визначення можливості їх застосування у складі гібридних покриттів для текстилю;

- визначення механічних властивостей плівок з полімерних дисперсій різного типу, визначення їх здатності до набухання в органічних розчинниках і воді, липкості плівок, стійкості до підвищеної і зниженої температури;
- визначення раціонального співвідношення полімерних дисперсій у складі акрил-уретанових покриттів для оптимізації їх експлуатаційних характеристик;
- визначення характеру взаємодії між акрил-уретановими складовими у складі покриттів методом ІЧ-спектроскопії;
- визначення морфологічних особливостей акрил-уретанових полімерів методами ДТА та ДСК;
- розроблення технологічних параметрів оздоблення текстильних матеріалів із застосуванням акрил-уретанових дисперсій;
- визначення експлуатаційних характеристик одержаних текстильних матеріалів та розроблення рекомендацій до впровадження удосконаленої технології оздоблення текстильних матеріалів технічного призначення.

Об'єкт дослідження: процеси фізико-хімічних перетворень під час формування полімерних акрил-уретанових покриттів гібридного типу на водній основі.

Предмет дослідження: акрил-уретанові покриття на водній основі із покращеними експлуатаційними характеристиками для текстильних матеріалів технічного призначення; технологічні параметри оздоблення текстильних матеріалів із застосуванням акрил-уретанових дисперсій на водній основі.

Методологія дослідження. В роботі використали водорозчинні полімерні дисперсії різних типів: Plextol UltraFine PR 3500 (Synthomer, Велика Британія), CRILAT 4815 (Vinavil, Італія), Impranil DLP-R (Covestro, Німеччина). Вибір матеріалів обумовлений простотою їх застосування, доступністю на ринку, прийнятною ціною.

Якість водоемульсійних плівкоутворювальних матеріалів і можливості їх використання в процесі оздоблення текстильних матеріалів визначали за наступними їх властивостями: стійкістю до дії електролітів, реологічними характеристиками, вмістом сухого залишку та ін.

Якість водоемульсійних плівкоутворювальних композицій і можливості їх використання в процесі оздоблення текстильних матеріалів визначаються їх плівкоутворювальною здатністю, стійкістю до дії води і органічних розчинників, механічними характеристиками (межа міцності плівки при розтягуванні, відносне видовження при розриванні), липкістю плівок та іншими властивостями.

Для визначення природи взаємодії між складовими акрил-уретанових композицій використали ІЧ-Фур'є спектрометр IRAffinity-1S Shimadzu з оптичною приставкою QATR-10.

Для поліуретанових, поліакрилатних та акрил-уретанових композицій використали методи ДТА і ДСК аналізу, які дають можливість оцінити температурні інтервали фазових переходів, характер міжмолекулярної взаємодії компонентів, ступінь сумісності полімерів та особливості формування структури композицій. ДСК дослідження проводили за допомогою приладу DSC Q2000 (TA Instruments, USA) в діапазоні температур $-60 \div 270$ °C із швидкістю нагріву 20 °C/хв в атмосфері азоту. ТГА дослідження проводили за допомогою приладу TGA Q50 (TA Instruments, USA) в діапазоні температур від кімнатної до 600 °C із швидкістю нагріву 20 °C/хв в атмосфері повітря.

Для дослідження властивостей текстильних матеріалів був застосований комплекс стандартних фізичних-механічних та фізико-хімічних методів. Фізико-механічні методи використали для визначення поверхневої густини, розривального навантаження та видовження при розриві. Методи визначення повітро- та вологообмінних характеристик дають можливість оцінити вплив полімерного покриття на властивості текстильних матеріалів за показниками повітропроникності, гігроскопічності та волопоглинання. Дослідження

властивостей текстильних матеріалів було проведено в умовах сертифікованої лабораторії Текстиль-Тест (КНУТД).

Наукова новизна роботи полягає у встановленні закономірностей фізико-хімічних перетворень в процесі формування полімерних акрил-уретанових покриттів гібридного типу на водній основі для створення текстильних матеріалів технічного призначення з широким комплексом властивостей.

При цьому *вперше* проведене комплексне порівняльне дослідження акрил-уретанових покриттів на водній основі за різного вмісту полімерних складових. Із застосуванням методів ІЧ спектроскопії, ДСК і ДТА доведено, що в процесі формування акрил-уретанових покриттів гібридного типу на водній основі за вмісту поліуретану до 30% полімерні дисперсії утворюють напіввзаємопроникну мережу акрилових і уретанових сегментів на молекулярному рівні. Це забезпечує формування комплексу властивостей, що створює серйозні переваги для використання таких гібридних систем для текстильних матеріалів технічного призначення.

Доведено вплив вмісту поліуретану в складі акрил-уретанової композиції на зміну показників міцності та еластичності. Присутність до 30% поліуретанів в акрил-поліуретановій композиції забезпечує підвищення межі міцності плівки до 12,9 МПа при одночасному збільшенні її еластичності до 420%, на відміну від плівки з акрилової дисперсії (межа міцності 10,5 МПа і відносне видовження 233,3%).

Встановлено, що підвищення межі міцності плівок водночас із збереженням еластичності може бути наслідком утворення оптимізованої морфологічної структури, що характеризується більш рівномірним розподілом жорстких поліуретанових сегментів, менш щільно зшитих за рахунок участі акрилової складової. Така структура набуває ознак напіввзаємопроникної полімерної мережі (semi-IPN), в якій еластичність плівки забезпечується переважно полієфірними м'якими сегментами поліуретану, тоді як поліакрилатна складова виконує армувальну функцію та підвищує міцність матеріалу.

Практичне значення одержаних результатів полягає в тому, що запропонована технологія оздоблення текстилю акрил-уретановими дисперсіями дозволить розширити асортимент текстильних матеріалів технічного призначення завдяки формуванню комплексу властивостей. Впровадження розробленої технології на діючих підприємствах не вимагає встановлення додаткового обладнання, а заміна поліуретанових покриттів на акрил-уретанові дозволить здешевити технологічний процес.

Використання водних акрил-уретанових дисперсій узгоджується з міжнародними принципами «зеленої» хімії та вимогами екологічного менеджменту, оскільки дозволяє суттєво знизити викиди летких органічних сполук у навколишнє середовище чим зменшити негативний вплив на довкілля та покращити безпеку виробничих процесів.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі науково-технічної і патентної літератури за темою роботи, опрацюванні методик експерименту, виконанні експериментальних досліджень, обробці та аналізі одержаних результатів, у формулюванні в співавторстві з науковим керівником мети, задач і висновків по роботі. Постановку завдань досліджень та обговорення результатів проведено разом з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації.

Основні положення і результати роботи доповідались, обговорювались та здобули позитивну оцінку на науково-практичних конференціях:

- International Scientific Conference Chemistry and Chemical Technology- 2026, 22nd May, 2026, KTU, Kaunas, Lithuania.
- XVI Міжнародна науково-практична конференція «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем», 21 - 22 травня 2026 р. м. Чернігів.
- XX Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2025” (Львів, 2–4 червня 2025 р.), ЛНУ імені Івана Франка, 2025;

- II Міжнародна науково-практична конференція, присвячена 95-річчю Київського національного університету технологій та дизайну, 30-31 жовтня 2025 року, КНУТД;
- Всеукраїнська наукова конференція «Освіта для сталого майбутнього: екологічні, технологічні, економічні і соціокультурні питання», КНУТД, 18 жовтня 2023;
- IV Міжнародна конференція «Advanced polymer materials and technologies», 11 жовтня 2022 року, Львів-Київ.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 11 наукових робіт, зокрема 5 статей у фахових виданнях, 2 статті у наукових монографіях за результатами конференцій, 4 тези доповідей на Всеукраїнських та Міжнародних конференціях.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Матеріали дисертації викладені на 132 сторінках і містять 30 рисунків, 16 таблиць, 3 додатки, 108 посилань на роботи вітчизняних і зарубіжних авторів на 12 сторінках.

РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ТЕХНОЛОГІЙ ОЗДОБЛЕННЯ ТЕКСТИЛЮ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ РІЗНИХ ТИПІВ

Важливою тенденцією розвитку виробництва шкіряних, текстильних і нетканих матеріалів є використання інноваційних розробок, які дозволяють суттєво підвищити та урізноманітнити їх функціональні властивості [1]. Використання методів фізико-хімічної модифікації поверхні полімерами відкриває широкі можливості для створення функціоналізованих текстильних матеріалів із заданими експлуатаційними характеристиками. Зокрема, такі методи дозволяють змінювати морфологію поверхні, формувати необхідні захисні та декоративні властивості, забезпечувати водо- і вітронепроникність, підвищувати зносостійкість, регулювати паро- та газопроникність, а також покращувати хімічну стійкість матеріалів.

На відміну від текстильних матеріалів для одягу та взуття, де основна увага приділяється забезпеченню комфортних гігієнічних властивостей, у технічному текстилі полімерне покриття нерідко є основним функціональним елементом матеріалу. Саме воно забезпечує необхідні експлуатаційні властивості виробу, такі як механічна міцність, водонепроникність, хімічна стійкість або захист від зовнішніх впливів. Прикладами таких матеріалів є конвеєрні стрічки, тентові та наметові тканини, транспортні мембрани та інші вироби спеціального призначення [2]. Модифікація текстильних матеріалів полімерними системами є ефективним способом надання їм спеціальних функціональних властивостей. Завдяки цьому волокна, нитки, тканини та неткані полотна успішно використовуються в інженерних застосуваннях, зокрема для армування гумотехнічних виробів, виготовлення сорбційних і фільтраційних матеріалів, а також виробів технічного та спеціального призначення [3]. Крім того, користуються попитом захисні, водо-, масло-, ґрунтовідштовхувальні покриття, світловідбиваючі тканини.

Полімери все частіше використовують у пігментному оздобленні текстильних матеріалів як сполучні речовини [4, 5]. Виступаючи як допоміжні речовини, полімери застосовуються як модифікатори поверхні текстильних матеріалів [6]. Попередня обробка тканини полімерами дозволяє закріплювати пігменти або мінеральні наповнювачі на текстильних матеріалах. Як зазначають автори [66], модифікація поверхні текстильних матеріалів за допомогою полімерів стає все більш популярною як метод функціональної обробки. Однак, всі ці методи модифікації мають низку недоліків: системи на основі розчинників вибухонебезпечні, легкозаймисті або мають небажані побічні ефекти. Полімерні системи на водній основі споживають значну кількість енергії для випаровування вологи та утворення полімерної плівки.

Покращення існуючих властивостей та створення нових властивостей матеріалу є найважливішими причинами функціоналізації текстилю [7]. Полімерні покриття різних типів (табл. 1) широко застосовуються для надання текстильним матеріалам спеціальних функціональних властивостей, які не можуть бути забезпечені самими волокнами. Такі покриття формують на поверхні тканини суцільну або дискретну полімерну плівку, що покращує експлуатаційні характеристики виробу.

Таблиця 1. Основні типи полімерних покриттів текстильних матеріалів

Тип покриття	Основні властивості	Сфера застосування
Поліуретанові (PU)	Еластичність, зносостійкість, водонепроникність, паропроникність	Спецодяг, військовий одяг, мембранні матеріали
Полівінілхлоридні (PVC)	Хімічна стійкість, водонепроникність, низька вартість	Тенти, захисний одяг, технічний текстиль
Акрилові	Атмосферостійкість, світлостійкість, м'якість	Декоративні та технічні тканини
Силіконові	Термостійкість, гідрофобність, антиадгезійні властивості	Вогнестійкі та термозахисні матеріали
Фторполімерні	Надвисока гідро- та олеофобність, хімічна стійкість	Захисний одяг спеціального призначення
Епоксидні	Висока адгезія, механічна міцність	Композитні текстильні матеріали

В роботі колективу авторів [66] зазначається, що останнім часом на світовому ринку з'явилися дрібнодисперсні емульсії плівкоутворювальних акрилових полімерів нового покоління, здатні не тільки модифікувати поверхню текстильного матеріалу, але й глибоко проникати в волокно та взаємодіяти з його функціональними групами, що дає змогу створювати конкурентоспроможні тканини з покращеними стабільними властивостями.

Перспективним напрямом розвитку технологій функціоналізації текстилю є створення матеріалів спеціального призначення, експлуатаційні характеристики яких забезпечують відповідність сучасним вимогам військових і правоохоронних органів щодо захисту, надійності та довговічності виробів [8]. Особливий інтерес становлять полімерні системи нового покоління — акрил-уретанові співполімери та гібридні полімерні композиції, які забезпечують можливість цілеспрямованого регулювання властивостей текстильних матеріалів. Їх застосування дозволяє створювати покриття з розширеним комплексом функціональних характеристик, зокрема із захисними властивостями щодо електромагнітного випромінювання, що є важливим для сучасних матеріалів технічного та спеціального призначення. [9-10]. Попит на згадані текстильні матеріали зростає в умовах воєнного стану в Україні.

Вибір полімеру залежить від хімічного складу тканини, що обробляється, і від вимог до кінцевого результату [11]. Змінивши рецептуру і технологічні режими підготовки текстильних матеріалів до покриття, можна досягти необхідного ступеня дифузії та глибини проникнення пігментів або мінеральних наповнювачів у матеріал, а також підвищити механічну міцність покриття, його стійкість до світла, вологи, перепадів температури та інших зовнішніх впливів.

Запропоновано нові види водно-дисперсійних систем на акрилових і уретанових полімерах для модифікування поверхні тканин на етапах обробки з метою надання тканинам певних функціональних властивостей [12]. У цих гібридних дисперсіях акриловий компонент забезпечує стійкість до дії лугів і

зовнішніх впливів, а також хорошу сумісність з пігментами та низьку вартість, тоді як поліуретан підвищує міцність, гнучкість і продуктивність утворення плівки.

Для домашнього текстилю, коли вимагається широкий діапазон властивостей, таких як високий комфорт при носінні та хороша гнучкість при низьких температурах, на додаток до поліакрилатів зазвичай використовуються дисперсії поліуретанів на водній основі [13]. Акрилатні дисперсії використовуються в основному у заключній обробці недорогих виробів, тоді як поліуретанові покриття є найсучаснішими для забезпечення оптимального результату по механічних характеристиках плівкових покриттів, комфорту та стійкості до стирання та забруднення, наприклад, у салонах автомобілів чи меблях.

Як зазначається в роботі колективу авторів [67], поліакрилати демонструють високі експлуатаційні характеристики, включаючи хорошу адгезію, чудові плівкоутворювальні властивості, стійкість до УФ-випромінювання та економічну ефективність [14]. До їх недоліків можна віднести низьку хімічну та водостійкість, а також знижену стійкість до атмосферних впливів і механічну міцність. Навпаки, водорозчинні поліуретани (WPU) відрізняються адгезією, гнучкістю та стійкістю до стирання, до їх недоліків можна віднести високу вартість, низьку стабільність рН і обмежену стійкість до зовнішніх впливів [15]. Суміші акрилових і поліуретанових сполучних часто використовуються в обробці шкіри, щоб зменшити витрати, одночасно використовуючи переваги обох. Однак, через несумісність між полімерами можуть виникнути проблеми під час формування плівки [16]. Багатообіцяюча альтернатива передбачає поєднання властивостей обох типів полімерів в одному матеріалі, який називають «гібридом». На відміну від простих фізичних сумішей, які мають чіткі акрилові та поліуретанові домени, гібридні полімерні дисперсії утворюють взаємопроникну мережу акрилових і уретанових полімерних ланцюгів на молекулярному рівні [17]. Це забезпечує формування комплексу унікальних

властивостей, що створює серйозні переваги для використання таких гібридних систем для текстильних матеріалів спеціального призначення. Альтернативний підхід до фізичного змішування акрилових і поліуретанових дисперсій полягає у формуванні дисперсії частинок, кожна з яких складається з тісно переплетених акрилових і поліуретанових ланцюгів. Це досягається шляхом полімеризації *in situ* відповідних попередньо мішаних полімерів, таким чином утворюючи «гібридні» частинки в процесі нанесення покриття на поверхню. З'ясування за рахунок чого відбувається формування комплексу унікальних властивостей у випадку застосування акрил-уретанових дисперсій для оздоблення волокнистих матеріалів вимагає проведення додаткових досліджень.

Авторами [18] розроблені гібридні ПУ-акрилові зв'язувальні речовини на водній основі без емульгаторів і розчинників для оздоблення синтетичної шкіри. Традиційно цей клас матеріалів виробляють із нафтопохідної сировини. Незважаючи на те, що неізоціанатні поліуретани можна виробляти із відновлюваної сировини, однак їх синтез характеризується низькою швидкістю реакції та кількома побічними продуктами, які сильно впливають на кінцеві властивості матеріалів. Це обмежує використання неізоціанатних поліуретанів для оздоблення шкіри.

Авторами [1] для модифікування поверхні тканин на етапах обробки запропоновано нові види водно-дисперсійних систем на акрилових і уретанових полімерах з метою надання тканинам певних функціональних властивостей. У цих гібридних дисперсіях поліуретан підвищує міцність, гнучкість і продуктивність утворення плівки, тоді як акриловий компонент забезпечує хорошу сумісність з пігментами, стійкість до дії лугів і до зовнішніх впливів, а також низьку собівартість.

Автори [19] у своїх дослідженнях зосередились на синтезі та характеристиці уретан-акрилових гібридних полімерних дисперсій з використанням методів емульсійної полімеризації за різного співвідношення ПУ та акрилової фази. Отримані гібридні емульсії були застосовані у

композиціях для обробки шкіри для покращення властивостей її поверхні. Однак складна процедура отримання гібридної полімерної дисперсії ускладнює широке впровадження розробленої технології в повсякденну технологічну практику.

В іншому дослідженні [20] автори приділили особливу увагу тому, як структуру гібридної поліуретан-акрилової дисперсії можна налаштувати для комерційного застосування. Зокрема визначена роль кожного полімеру у синтезі/застосуванні кінцевих дисперсій, а саме визначено як структура гібридних дисперсій впливає на фізико-механічні властивості плівок з огляду на те, що поліуретан/акрилові дисперсії часто використовують у твердих покриттях, наприклад, для захисту дерев'яної підлоги, меблів або металевих поверхонь в автомобільній промисловості, або ж для обробки килимів, шкіри, текстилю чи паперу.

Покриті тканини – це по суті інженерні композитні матеріали, що виготовляються шляхом поєднання текстильної основи та полімерного покриття, нанесеного на її поверхню. У процесі формування покриття використовуються полімерні матеріали, які можна легко перетворити на смолу або пасту [21]. Полімерне покриття надає тканині нових властивостей. Полімерний матеріал також можна поєднувати з тканиною, спочатку готуючи мембрану з полімеру, а потім наносячи її на тканину в окремому процесі.

Створити достатньо міцне покриття відносно просто; завдання полягає в тому, щоб зберегти початкові властивості тканини та створити гнучке покриття з необхідним зовнішнім виглядом, зручністю та довговічністю. Експлуатаційні характеристики та зручність покриття значною мірою залежать від обраного текстильного компонента. М'якість, хороша оброблюваність, а також хороша адгезія, стійкість до зносу та догляду, є характерними ознаками хорошого покриття.

Різні типи матеріалів та методи нанесення покриття передбачені для різних типів виробів. Наприклад, при виготовленні одягових тканин полімерна мембрана може бути прикріплена безпосередньо до зовнішньої тканини, або

нанесена безпосередньо на підкладкову тканину. Тип покриття, який слід вибрати, залежить від передбачуваної сфери використання одягу. Наразі в одязі переважно використовуються конструкції зі вставками, які виготовлені з текстильних матеріалів з покриттям. Вони пропонують дизайнеру максимальну свободу, оскільки вони невидимі, і майже не створюють проблем у плануванні виробництва. Прикладом такого підкладкового покриття є «SYMPATEX Micro Liner» [22].

Дихаючі покриття на тканинах є або мікропористими з сотнями відкритих мікропор, через які проходить пара «механічно», або твердими монолітними плівками, де дифузія пари відбувається молекулярно через гідрофільні водневі групи на полімерному ланцюзі, або іноді комбінацією цих двох. Ці тонкі тверді непористі полімерні плівки це по суті мембрани, сконструйовані таким чином, що вони мають дуже високий опір проникненню рідкої води, але дозволяють проходити водяній парі. Оскільки швидкість пропускання водяної пари через твердий полімер обернено пропорційна його товщині, тонкі полімерні покриття гідрофільного типу з гарними фізичними властивостями при низькій масі нанесення є кращими для паропроникного водонепроникного текстилю.

На жаль, більшість високогідрофільних полімерів абсолютно непридатні для використання в якості постійних покриттів для тканин. Ряд гідрофільних матеріалів занадто чутливі до рідкої води і, якщо їх використовувати як водонепроникні покриття, вони або повністю розчиняться, або настільки сильно набухнуть під дощем, що зазнають серйозних пошкоджень від згинання або стирання. Інші полімери з помірним або високим ступенем кристалічності, є занадто жорсткими та негнучкими. Додавання пластифікаторів пом'якшує ці матеріали, хоча добавки можуть мігрувати або вимиватися з покриття тканини під час використання. Найбільш широко використовуються поліуретани, політетрафторетилен, поліакрилати. Серед них поліуретани є найпопулярнішим полімером завдяки міцності, гнучкості

плівки та можливості адаптувати властивості плівки до потреб кінцевого споживача.

Прикладом такого покриття є алифатична поліуретанова дисперсія RUCO-COAT ECC [23], яка за інформацією виробника, забезпечує отримання дихаючого поліуретанового покриття з високою паропроникністю (тобто пропускає пари вологи із середини) і водостійкими властивостями (не пропускає вологу ззовні). Спосіб нанесення у вигляді пасти: суспензія наноситься на підложку і розподіляється по поверхні ракельним методом (ракля – пластина з рівним краєм, забезпечує рівномірне розподілення матеріалу). Це покриття так само наноситься у кілька шарів. Спочатку робиться попереднє просочування, а потім наноситься основне покриття. Комплекс властивостей формується завдяки послідовному нанесенню кількох шарів покриття.

Мікропористі покриття також мають структуру подібну до мікропористих мембран. У випадку мікропористої мембрани отвори набагато менші (2–3 мкм), ніж найменші краплі дощу (100 мкм) [24], але набагато більші за молекулу водяної пари (40×10^{-6} мкм). Для створення взаємопов'язаної структури пор у покриттях може бути використана низка різноманітних методів. Зокрема для нанесення спіненого покриття, суміш поліуретану та естерів поліуретану/ поліакрилової кислоти диспергується у воді, а потім спінюється. Потім піна стабілізується за допомогою спеціальних добавок і наноситься на один бік тканини. Покриту тканину сушать для утворення мікропористого покриття. Нарешті, тканину каландрують під низьким тиском для стиснення покриттів. Оскільки комірочки піни відносно великі, для покращення водонепроникних властивостей наноситься водовідштовхувальне покриття з фторвуглецевого (FC) полімеру.

Прикладом такого покриття є мікропористе поліуретанове покриття TUBICOAT MP-D (СНТ Group, Німеччина), за інформацією виробників синтетична дисперсія на основі поліуретану. Основний шар покриття спінюється, а після наступного сушіння і пресування дає повітропроникне

(дихаюче) покриття. Водостійкі властивості покриття отримує після наступної гідрофобізації смолами фторкарбону [25]. У випадку мікропористого пінного покриття TUBICOAT MP-D передача водяної пари відбувається більше «механічним» шляхом через пори, ніж «хімічним» адсорбційним шляхом через гідрофільні водневі групи на полімерному ланцюзі, як у випадку плівкового покриття RUCO-COAT ECC. Оскільки швидкість проникнення водяної пари через тверду непористу полімерну плівку обернено пропорційна її товщині, тонкі полімерні покриття з хорошими фізичними властивостями при низькій масі нанесення є кращими для створення дихаючих водонепроникних покриттів гідрофільного типу. «Дихаючі» текстильні матеріали з мікропористим покриттям зазвичай мають шар гідрофільного поліуретану, або ж вони можуть бути піддані водовідштовхувальній обробці (фторвуглецьми або силіконами), щоб запобігти забрудненню пор та зберегти стабільні характеристики.

Гідрофільні тверді полімерні непористі плівкові покриття мають певні переваги над мікропористими матеріалами. Зокрема для мікропористих покриттів потрібен точний контроль над операцією нанесення покриття для створення постійної, однорідної структури пор, бажано менше 3 мкм для оптимального балансу паропроникності та водонепроникності. З іншого боку, гідрофільні полімерні плівки і покриття можна наносити за допомогою звичайного обладнання для нанесення покриттів на основі розчинників.

У випадку мікропористих паропроникних тканин, забруднення тканини різними матеріалами, включаючи тверді частинки бруду, залишки пестицидів, засоби від комах, лосьйон для засмаги чи захисний крем, сіль та залишки мийного засобу, а також поверхнево-активні речовини, що використовуються для чищення, блокують пори та змінюють поверхневі властивості тканини, значно впливаючи на водонепроникність та паропроникність. Крім того, мікропори можуть збільшуватися, коли одяг розтягується в ліктях та колінах, що впливає на водонепроникні характеристики. З іншого боку, гідрофільна тверда полімерна плівка та покриття не втрачають своїх властивостей під час

чищення одягу. Перевага гідрофільних поліуретанових плівкових непористих покриттів над мікропористими поліуретановими плівками полягає в тому, що перші мають високу адгезію до текстильної основи, високий блиск, стійкість до води та розчинників, високі паропроникні властивості, а також є менш дорогими та мають переваги з точки зору подальшого догляду (хімчистки) та довговічності.

Ще одним дієвим способом формування твердих непористих полімерних покриттів для текстильних матеріалів є застосування сумішей полімерних дисперсій різних типів. Зокрема, авторами [26] повідомляється про розробку повітропроникної тканини з хорошою міцністю, що має легке покриття із силіконових каучуків та деяких їхніх сумішей з акриловими та поліуретановими дисперсіями. Стійкі до стирання текстильні матеріали є бажаними для використання в одязі, особливо для захисного або робочого одягу, а також для кількох технічних текстильних виробів [27]. Наприклад, хімічні методи обробки текстильних матеріалів включають, апретування нейлонової тканини поліакриловою кислотою та трихлорметилсиланом, що призводить до створення стійких до стирання супергідрофобних текстильних поверхонь [28]. ПВА є часто використовуваним апретуючим агентом, який також підвищує стійкість до стирання бавовняних тканин [29]. Використання золь-гелевого покриття дозволяє одночасно підвищити стійкість до стирання та водовідштовхувальні властивості шовкових тканин [30].

Автори [31] полімеризували поліуретан розпилюванням на бавовняній тканині, що призвело до утворення тонкого полімерного шару, достатнього для подвоєння зносостійкості порівняно з вихідною бавовняною тканиною, водночас мало впливаючи на паропроникність та механічні властивості. Було виявлено, що покриття з ПУ та полівінілхлориду (ПВХ) витримують певну кількість циклів стирання, доки не втратять свої гідрофобні властивості [32]. Особливо ПУ тестується для таких застосувань, оскільки відомо, що він демонструє чудову стійкість до стирання [33]. 3-гліцидоксипропілтриетоксисилан (GPTES) був використаний для створення

наногібридних органічно-неорганічних покриттів на бавовняних тканинах, які не впливали на зносостійкість оброблених текстильних матеріалів [34]. Було досліджено вплив різних полімерних покриттів (ABS, РММА та РА) на стійкість до стирання, стійкість до водяної пари та гідрофобність бавовняних та поліефірних тканих матеріалів [27]. Ці результати підкреслюють можливість створення високостійких до стирання текстильних матеріалів, які, тим не менш, можуть зберігати бажану проникність до водяної пари, що дозволяє їх застосування в захисному чи робочому одязі для різноманітного технічного текстилю.

«Дихаючі» полімерні гібридні покриття для текстилю на основі поліуретану та поліакриламиду досягають «повітропроникності» шляхом формування гідрофільних областей у щільній плівці для поглинання-дифузії-десорбції водяної пари. Гібридні покриття також можуть поєднувати властивості різних полімерів та включати зшиваючі агенти, модифікатори, такі як поліефіри, або нановолокнисті структури для підвищення продуктивності, довговічності та екологічності. Окрім згаданих вище методів безпосереднього приготування водовідштовхувальних матеріалів шляхом обробки гідрофільними або гідрофобними полімерами, поверхневу гідрофобність нановолокон можна покращити шляхом введення речовин з низькою поверхневою енергією [35-36], тим самим отримуючи кращі водонепроникні та повітропроникні властивості. Мова йде про фторовані полімери та гідрофобні наночастинки, зокрема переважно кремнійорганічні [37] або частинки діоксиду кремнію [38].

Однак, під час формування плівки може виникати проблема несумісності між різними типами полімерів, зокрема акриловими та поліуретановими [39]. Це може призводити до нерівномірного розподілу полімерів, що негативно впливає на властивості плівки. На противагу цьому, гібридні полімерні дисперсії пропонують рішення цієї проблеми. У цих системах акрилові та поліуретанові полімерні ланцюги взаємодіють на молекулярному рівні, утворюючи єдину структуру, а не просто механічну суміш [17]. Це дозволяє досягти кращого поєднання властивостей, таких як міцність,

еластичність і хімічна стійкість, що робить їх перспективними для використання у текстильній промисловості для спеціальних потреб [40].

Як було сказано вище, поліуретан широко використовується у складі покриттів для різних об'єктів, і його можна просто наносити на текстиль для захисту від різних загроз з навколишнього середовища, наприклад, вітру, води, хімічних речовин та вогню [41-42]. Однак, захисту, який забезпечує поліуретан, недостатньо для деяких застосувань через обмеження можливостей поліуретану у захисті від різних загроз з навколишнього середовища. Наприклад, оптично активний поліуретан (ОПУ) був синтезований для підвищення термічної стабільності, особливо теплового радіаційного захисту поліуретану [43]. ОПУ має потенціал бути ідеальною плівкою на текстилі для різних цілей.

У текстильній галузі поліуретан став ключовим полімерним матеріалом для функціональних покриттів, що дозволяє досягати багатоцільових покращень, включаючи бактерицидні, вогнезахисні, водовідштовхувальні, балістичні та ультрафіолетові властивості [44]. Ці багатофункціональні ПУ-покриття зазвичай наносяться на різні текстильні основи за допомогою таких методів, як занурення, нанесення покриття раклею, трансферне покриття тощо, що забезпечує рівномірне нанесення та контрольовану товщину.

Останнім часом водорозчинний поліуретан (ВПУ) пропонує екологічну альтернативу завдяки низькому вмісту летких органічних сполук (ЛОС) та чудовим експлуатаційним характеристикам. Включення різних добавок, таких як наночастинки TiO_2 , подовжувачі ланцюга, що стримують горіння, нанометали, фторвуглець, силікон та УФ-поглиначі, розвиває та посилює багатофункціональні властивості, такі як антибактеріальний ефект (>90% ефективність навіть після 30 прань), УФ-захист, водовідштовхувальні властивості, вогнестійкість, термостабільність, балістичний захист тощо.

Заміна поліуретанових покриттів на основі ископного палива та розчинників водорозчинними поліуретановими покриттями отримала значну увагу через викиди летких органічних сполук, законодавче регулювання

(наприклад, регулювання REACH щодо диметилформаїду), виснаження викопних ресурсів та з урахуванням зниження викидів CO₂ [45-46].

Авторами [47] було синтезовано прозорий біо-поліуретан на водній основі з хорошою хімічною стійкістю, стійкістю до старіння під впливом ультрафіолетового випромінювання та біорозкладністю в природі. Всі поліуретанові плівки показали високе подовження при розриві. Результати показали, що синтезований поліуретан може бути використаний як «зелене» покриття. Як зазначають автори роботи [84], багато зареєстрованих застосувань біо-поліуретанових покриттів стосуються твердих підкладок, таких як дерево або метал, а не текстилю. Бо існують деякі обмеження для застосування біо-поліуретанів для оздоблення текстильних матеріалів, такі як низька прозорість, незадовільні механічні властивості, погана електропровідність тощо, які потребують покращення. До недоліків поліуретанів можна також віднести високі виробничі витрати (головним чином через ізоціанатний компонент) або незручності, що виникають під час синтезу через високу реакційну здатність ізоціанатних груп до низьки домішок (наприклад, води). Наразі вторинні реакції зазвичай усуваються, а простим підходом до отримання матеріалів з покращеними властивостями є введення акрилових фрагментів у поліуретанову матрицю [48].

Широкий вибір доступних акрилових структур дозволяє розробляти та вибирати бажані фізичні властивості, не нехтуючи їх нижчою вартістю порівняно з поліуретанами. З іншого боку, є проблеми, пов'язані із застосуванням поліакрилатів, пов'язані з гнучкістю макромолекулярного ланцюга, що визначає обмежену механічну міцність. Авторами статті [49] пропонується застосування стирол-акрилових и уретанових композицій для покриття текстильних матеріалів, призначених для виготовлення спецодягу. Встановлено, що стиролакриловий полімер та композиція на основі поліуретану і зшиваючого агента можуть бути використані для створення покриттів на текстильних матеріалах, для яких жорсткість не є основною характеристикою. Однак, під час формування плівки може виникати проблема несумісності між різними типами полімерів, зокрема акриловими та

поліуретановими. Тому актуальним завданням залишається встановлення раціональних співвідношень різних типів полімерів у складі плівки для отримання покриття з відповідними механічними характеристиками.

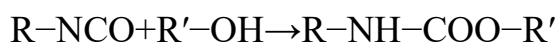
Висновки до розділу 1.

Таким чином, створення акрил-уретанових покриттів гібридного типу на водній основі для оздоблення текстильних матеріалів технічного призначення забезпечить поєднання переваг кожного окремого компонента, а встановлення раціональних співвідношень різних типів полімерів у складі плівки забезпечить отримання міцного, еластичного покриття з відповідними експлуатаційними характеристиками. Підвищені екологічні вимоги до покриттів вимагають від виробників повної відмови від використання органічних розчинників і перехід на водні системи. В зв'язку з цим застосування полімерних матеріалів на водній основі для функціоналізації текстильних матеріалів є особливо актуальним оскільки дозволяє суттєво знизити викиди летких органічних сполук у навколишнє середовище та покращити безпеку виробничих процесів.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Характеристика плівкоутворювальних матеріалів

Поліуретани (ПУ) – це клас полімерів, макромолекули яких містять уретанові групи $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$. Уретановий зв'язок утворюється в результаті реакції між ізоціанатною групою ($-\text{NCO}$) та гідроксильною групою ($-\text{OH}$):



Основними компонентами для синтезу поліуретанів є ді- або поліізоціанати (таблиця 2.1.); поліоли (поліефірні або поліестерні); подовжувачі ланцюга та зшиваючі агенти.

Таблиця 2.1. Основні ізоціанати, що застосовуються для синтезу поліуретанів

Скорочення	Повна назва	Назва українською
MDI	Methylene Diphenyl Diisocyanate	Дифенілметандіізоціанат, 4,4'-метилендифенілдіізоціанат, (ароматичний діізоціанат)
TDI	Toluene Diisocyanate	Толуїлендіізоціанат, толуолдіізоціанат (ароматичний діізоціанат)
HDI	Hexamethylene Diisocyanate	Гексаметилендіізоціанат (аліфатичний діізоціанат)
IPDI	Isophorone Diisocyanate	Ізофорондіізоціанат (циклоаліфатичний діізоціанат)

Для текстильних покриттів спеціального призначення найчастіше використовують поліуретани на основі HDI та IPDI, оскільки вони не жовтіють під дією ультрафіолетового випромінювання і мають кращу атмосферостійкість, ніж системи на основі MDI або TDI.

Поліуретанові еластомери мають лінійні або зшиті ланцюгові структури, які містять гнучкі (м'які) та жорсткі (тверді) сегменти ланцюга. М'які та тверді сегменти чергуються один з одним у регулярному порядку [50]. Такий порядок дозволяє утворювати хімічні зшивки та водневі зв'язки (рис. 1).

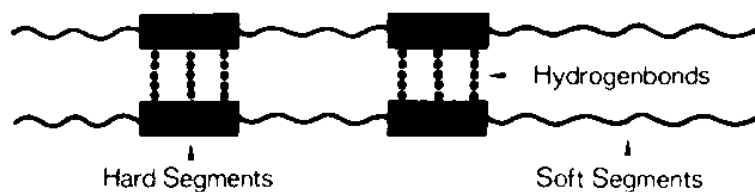
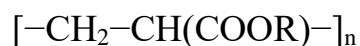


Рисунок 1. Морфологічна будова поліуретанових еластомерів [50].

Поліуретани є мікрофазово розділеними системами. Через різну полярність жорстких і м'яких сегментів у матеріалі формуються домени жорсткої фази, які виконують роль фізичних вузлів зшивання. Між уретановими групами утворюються численні водневі зв'язки $N-H \cdots O=C$, що значно впливає на механічні та термічні показники. Такі властивості, як еластичність, міцність на розрив, стійкість до розриву та твердість, залежать від відносної кількості та типу м'якого та твердого сегмента, що використовується. Найбільш придатними м'якими сегментами є полієфіри або полієфірні ланцюги, які є аморфними або частково кристалічними. Вони повинні бути значною мірою неполярними. Вони повинні мати низьку температуру плавлення, бути максимально аліфатичними та мати середню молекулярну масу від 1000 до 3000. Уретанові групи служать твердими сегментами. Двома такими комерційними продуктами є Impranil C та Impranil CHW. Вони виготовляються з невеликим молярним надлишком гідроксильних груп над ізоціанатними групами.

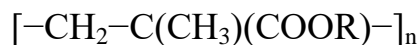
Більшість типів поліуретанових систем містять великий відсоток легких органічних сполук (ЛОС) та, в деяких випадках, певну кількість вільного ізоціанату. Органічні розчинники є токсичними та забруднюють навколишнє середовище [51]. Поліуретан абсолютно несумісний з водою, тому необхідна спеціальна модифікація полімерної структури.

Поліакрилати — це полімери, отримані полімеризацією похідних акрилової та метакрилової кислот. Їхня макромолекула містить вуглецевий ланцюг із бічними функціональними групами. Загальна структура поліакрилатів:



де R – алкільний або інший органічний замісник.

Для поліметакрилатів структура має вигляд:



Поліакрилати є переважно аморфними полімерними матеріалами. Їхні властивості визначаються природою бічного замісника R; співвідношенням «м'яких» і «жорстких» мономерів; молекулярною масою; ступенем зшивання [52]. На відміну від поліуретанів, поліакрилати не містять уретанових груп і зазвичай мають меншу кількість міжмолекулярних водневих зв'язків. Порівняння властивостей поліакрилатів і поліуретанів наведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2. Порівняння властивостей поліакрилатів і поліуретанів

Властивість	Поліакрилати	Поліуретани
УФ-стійкість	дуже висока	середня–висока
Атмосферостійкість	дуже висока	висока
Еластичність	середня	дуже висока
Стойкість до стирання	добра	дуже висока
Адгезія до текстилю	висока	дуже висока
Морозостійкість	добра	відмінна
Термостійкість	висока	зазвичай вища
Паропроникність	середня	вища

Саме тому в текстильних матеріалах спеціального призначення часто використовують акрил-уретанові системи, де поліакрилат забезпечує атмосферо- та УФ-стійкість, а поліуретан — еластичність, міцність і зносостійкість. Для таких композицій характерне формування взаємопроникних або IPN-подібних структур, що дозволяє поєднати переваги обох класів полімерів.

В останні роки вплив на навколишнє середовище та безпека продукції стали дедалі важливішими. Традиційно дисперговані в летких органічних розчинниках, шкідливих для навколишнього середовища та працівників, сучасні покриття переходять у водорозчинні, що мінімізує шкідливі викиди в навколишнє середовище. Водорозчинні покриття отримали значне комерційне

впровадження у таких як секторах оздоблювальні покриття для внутрішніх робіт та автомобільні покриття. Тим не менш, їхня продуктивність все ще відстає від традиційних систем, і наразі деяким продуктам бракує комерційно вигідних водорозчинних альтернатив [53].

Водорозчинні системи є кращими за органічні розчинники завдяки їхній вищій екологічності та покращеним характеристикам безпеки, включаючи зниження пожежонебезпечних, вибухонебезпечних та фізіологічних ризиків для працівників [54-55]. Спочатку водорозчинні системи здобули популярність завдяки своїй здатності досягати достатньо високого відсотка вмісту твердих речовин (мас.%), водночас суттєво зменшуючи цільові викиди [54]. Вищий відсоток вмісту твердих речовин призводить до менших розмірів обладнання, швидшого часу висихання та зниження витрат на зберігання та транспортування [56]. Досягнення вищого відсотка вмісту твердих речовин у дисперсіях можливе, оскільки система більше не обмежується кількістю полімеру, який може розчинитися в розчиннику або утворитися в результаті реакції [57-58]. Однак, розробка водорозчинних систем все ще обмежена кількома недоліками. Головним чином, багато полімерних систем погано розчиняються або диспергуються у воді, а натомість віддають перевагу органічним розчинникам [59-60].

Крім того, водно-фазна полімеризація мономеру для отримання водорозчинних полімерів неможлива для багатьох попередньо сформованих полімерів, включаючи біополімери. Зберігання та транспортування також можуть бути ускладнені низькою стабільністю, що виникає в багатьох водорозчинних системах [60]. Нарешті, температура випаровування води часто вища, ніж у її аналогів з органічними розчинниками.

Існує три основні причини застосування водорозчинних поліуретанів. По-перше, зменшення викидів розчинників в атмосферу. По-друге, ціна на ці розчинники висока. Але, мабуть, найголовніше, якість цих водорозчинних поліуретанів робить їх дуже придатними для широкого спектру застосувань.

В роботі використали водорозчинні полімерні дисперсії різних типів: Plextol UltraFine PR 3500 (Synthomer, Велика Британія), Vinavil Eva 1612 (Vinavil, Італія), CRILAT 4815 (Vinavil, Італія), Impranil DLP-R (Covestro, Німеччина). Вибір матеріалів обумовлений простотою їх застосування, доступністю на ринку, прийнятною ціною.

PLEXTOL UF PR 3500K це водна дисперсія акрилового співполімеру з ультрадрібним розміром частинок, яка розроблена для використання в ґрунтовках для пористих основ. Ця дисперсія забезпечує чудову адгезію для фінішного покриття, має хорошу стійкість до вицвітання.

Акрилова дисперсія на водній основі CRILAT 4815 теж характеризується дуже малим розміром частинок. CRILAT 4815 не містить алкілфенол-етоксилатів (APEO-FREE), формальдегіду та розчинників, не має запаху. CRILAT 4815 після нанесення на поверхню проникає в глибину і діє як регулятор просочування та як прискорювач адгезії фінішного покриття.

Impranil® DLP-R – це аніонна аліфатична поліефірно-поліуретанова дисперсія, яка підходить для використання у складі текстильних покриттів для верхнього одягу, багажно-технічних виробів. Має хорошу світлостійкість, забезпечує хорошу адгезію, має високий вміст твердих речовин і хорошу стабільність при перемішуванні.

2.2. Характеристика допоміжних матеріалів

Для регулювання технологічних властивостей полімерної композиції відповідно до способу нанесення та споживчих властивостей полімерного покриття окрім полімерних плівкоутворювачів використали допоміжні речовини: воскову емульсію, сполуки нанокремію і поверхнево активну речовину.

Воскова емульсія REWAX 1018 ® (Reaksiyon Kimya, Туреччина) – це водна поліетиленова воскова емульсія з малим розміром частинок. Вміст сухого залишку 32%, рН 8,5-9,5. В оздобленні текстильних матеріалів використовують для поліпшення ковзання, м'якості, водовідштовхувальних

властивостей, зменшення тертя [61]. В складі полімерних композицій забезпечує легкість обробки, стійкість до стирання та подряпин.

Аеросил (Aerosil®) — це високодисперсний пірогенний діоксид кремнію (SiO₂), який отримують шляхом гідролізу тетраклориду кремнію в полум'ї водню та кисню. Матеріал являє собою надзвичайно дрібний аморфний порошок із дуже великою питомою поверхнею. В акрил-уретанові полімерні композиції зазвичай додають аеросил як загущувач і реологічну добавку; армувальний наповнювач для підвищення міцності покриття, твердості і зносостійкості [62-63]. Часто використовується у поліуретанових та акрилових покриттях для поліпшення адгезії. Для акрил-поліуретанових покриттів текстилю завдяки введенню аеросила у кількості до 1,0 % від маси композиції покращується стійкість покриття до стирання, зменшується липкість поверхні; зростає тиксотропність (покриття менше стікає при нанесенні).

Аеросил 300 (AEROSIL® 300) — це високодисперсний пірогенний діоксид кремнію (fumed silica), який широко використовується як реологічна добавка [75], загусник та армувальний наповнювач у полімерних композиціях, лакофарбових матеріалах, клеях і герметиках.

З метою підвищення механічної міцності покриття, покращення зносостійкості та стійкості до подряпин, зменшення липкості поверхні в роботі використали AEROSIL® 300. Основні характеристики аеросилу представлені в таблиці 2.2.

Показник	Значення
Хімічна формула	SiO ₂
Тип	Гідрофільний пірогенний кремнезем
Питома поверхня (BET)	≈ 300 м ² /г
pH (4% дисперсія)	4,5
Насипна густина	≈ 50 г/дм ³
Мінеральний склад:	
SiO ₂	99,9
Al ₂ O ₃	0,05
Fe ₂ O ₃	0,003
TiO ₂	0,03

Для покращення змочування поверхні текстильних матеріалів і формування стабільного рівномірного по товщині покриття в роботі використали поверхнево-активну речовину Plurafac LF 120.

Plurafac LF 120– неіоногенна поверхнево-активна речовина, що складається з алкоксильованих, переважно нерозгалужених жирних спиртів і містить вищі алкеноксиди поряд з етиленоксидом. Дуже ефективний змочувальний агент. Розчиняється у воді та органічних розчинниках. Характеристика поверхнево-активної речовини Plurafac LF 120 [76] наведена в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3. Характеристика поверхнево-активної речовини Plurafac LF 120

Показник	Значення параметру
Консистенція ПАР, зовнішній вигляд	Не густа, прозора
Колір	Безбарвна
Запах	Хімічний
Питома вага, г/см ³	1,029
Тип ПАР	неіоногенна
Сухий залишок, %	98,0
Вміст активної миючої речовини, %	97,8
рН вихідного продукту	5,5
рН розчину ПАР	5,2
Піноутворення, мл	90
Піностійкість, %	11,1
Поверхневий натяг ПАР	27,98
Змочувальна здатність, с	2,5
Точка помутніння, °С	48

В якості текстильної основи використовували бавовняний технічний канвас полотняного переплетення поверхневою густиною 380–420 г/м². Характеристика бавовняного канвасу наведена в таблиці 2.4. Вибір матеріалу обумовлений його високою механічною міцністю, необхідною для проходження через каландр, достатньо високою змочуваністю водними

полімерними дисперсіями та здатністю забезпечувати надійне зчеплення акрил-уретанового покриття з волокнистою основою.

Таблиця 2.4. Характеристика текстильної основи

Показник	Типові значення
Поверхнева густина	380–420 г/м ²
Розривне навантаження по основі	1200–2500 Н
Розривне навантаження по утку	800–1800 Н
Розривне подовження	8–20 %
Стійкість до стирання	висока
Опір багаторазовому згину	високий

2.3. Характеристика методів досліджень

2.3.1. Методи досліджень полімерних дисперсій

Якість водоемульсійних плівкоутворювальних систем і можливості їх використання в процесі функціоналізації поверхні волокнистих матеріалів визначаються наступними їх властивостями: плівкоутворювальною здатністю, стійкістю до дії електролітів, реологічними характеристиками (в'язкість, тиксотропія), вмістом сухого залишку та ін. [64].

Визначення рН дисперсії полімерів. Змішування дисперсій полімерів із значеннями рН, що різко відрізняються один від одного, небажано. Суміщене використання дисперсій полімерів, наприклад, з рН=3 та рН=9 може викликати повну або часткову їх коагуляцію. Не можна змішувати аніоноактивні латекси з катіоноактивними.

Дослідну дисперсію полімерів розводять дистильованою водою до вмісту 8% сухих речовин. Визначення рН проводять потенціометричним способом за допомогою скляного електроду. Очищення скляного електроду від плівки, що утворюється при дослідженні, необхідно проводити 10%-вим розчином карбонату натрію з наступним ретельним промиванням електроду дистильованою водою.

Визначення сухого залишку полімерної дисперсії. Наважку полімерної дисперсії, зважену на аналітичних вагах, вміщують у доведений до постійної маси бюкс. Маса наважки полімерної дисперсії для дослідження складає 3–5

г. Бюкс з відкритою кришкою сушать у сушильній шафі при температурі 105 ± 5 °С до постійної маси. Вміст сухого залишку $C3$, %, розраховують за формулою (2.1):

$$C3 = \frac{(a-a_1)}{n} \cdot 100 \quad (2.1)$$

Визначення загущення латексу при дії гідроксиду амонію. Загущення полімерної дисперсії при дії гідроксиду амонію визначають з метою прогнозування поведінки плівкоутворювального матеріалу у покривних фарбах, значення рН яких вище 7. Крім того, стійкість до загущення аміаком визначає чистоту (дисперсність) та колоїдно-хімічні властивості плівкоутворювального матеріалу, які забезпечують найбільш сприятливі умови його застосування.

Для визначення цього показника технічну дисперсію розводять дистильованою водою до 13%-го вмісту сухих речовин. Далі готують 5 пробірок, в кожену з яких наливають по 15 мл 13%-ої дисперсії та, починаючи з другої пробірки, додають по 0,2 мл дистильованої води та 6,25, 12,5, 18,75% розчину аміаку. Після нетривалого перемішування проби витримують протягом 10 хв., визначають в'язкість при температурі 25 °С.

У виробництві водоемульсійних лакофарбових матеріалів використовуються дисперсії ліофобного типу, в яких полімери (дисперсна фаза) практично не розчиняються у воді і помітно не набухають. Такі дисперсії нестійкі і швидко розшаровуються. Стабілізацію водних емульсій полімерів здійснюють шляхом введення в систему поверхнево-активних речовин (ПАР) іоногенного і неіоногенного типу [65]. Емульсії, стабілізовані іоногенними ПАР, втрачають агрегатну стійкість при додаванні деяких електролітів і неелектролітів, які змішуються з водою (спирти, ацетон тощо). При стабілізації емульсій неіоногенними ПАР електроліти не виявляють коагулюючої дії.

До складу водоемульсійних покриттів, крім плівкоутворювальних речовин, входять також пігменти, наповнювачі, вода і допоміжні

функціональні речовини – диспергатори, емульгатори, стабілізатори, загущувачі, піногасники, антисептики, інгібітори корозії, а також різного роду добавки – гідрофобізуючі, структуруючі тощо.

Із неорганічних пігментів у виробництві водоемульсійних покриттів знаходять застосування пігментні концентрати на основі сполук титану, хрому, заліза, цинку, свинцю та інших мінералів. Деякі з них володіють слабо лужними властивостями і тому не суміщаються з водними полімерними дисперсіями [77]. Із органічних пігментів застосовують азо- і фталоціанінові пігменти. Із наповнювачів застосовують в основному тальк, крейду, каолін [78]. Додавання цих речовин також може викликати передчасну коагуляцію полімерних дисперсій. Тому дослідження стійкості полімерних дисперсій до дії електролітів і порогу коагуляції набуває першочергового значення для визначення можливості змішування полімерних дисперсій.

Визначення стійкості полімерних матеріалів до дії електролітів. Для визначення стійкості до дії електролітів досліджувану полімерну дисперсію розводять дистильованою водою до 8%-го вмісту сухих речовин. У сім пробірок наливають по 10 мл приготовленого 8%-го розчину полімерної дисперсії і додають необхідний об'єм розчину електроліту. Як електроліти використовують 1н розчини хлориду кальцію, гідроксиду амонію, хлориду натрію, сульфату амонію, сульфату алюмінію, ацетатної та хлоридної кислот.

В окрему пробірку із бюретки додають по 0,5 мл електроліту і поступово доводять його об'єм до 10 мл. Після кожного додавання електроліту пробірку струшують і залишають на 8...10 хв. Далі відмічають зміни, які сталися з вмістом кожної пробірки (зміна густини, поява розшарування, коагуляція тощо). При відсутності помітних змін додають чергові порції електроліту у пробірку. За відсутності змін у пробірці дослід припиняють, коли загальний об'єм електроліту, доданого у пробірку, складає 10 мл. При виявленні певних змін визначають рН суміші та об'єм електроліту, при якому ці зміни сталися.

Коефіцієнт електролітичної стійкості $K_{e.c.}$ розраховують за об'ємом 1л розчину електроліту, достатнім для коагуляції 1 г сухої речовини досліджуваної полімерної дисперсії, за формулою (2.2):

$$K_{e.c.}=V_e/m, \quad (2.2)$$

де V_e – об'єм електроліту, мл; m – маса полімерної дисперсії, яка розраховується за формулою (2.3), г;

$$m=(C \cdot V_{п.д.})/100=(8 \cdot 10)/100=0,8 \text{ г}, \quad (2.3)$$

де C – концентрація дисперсії (8%), $V_{п.д.}$ – об'єм полімерної дисперсії (10 мл). В даному дослідженні маса полімерної дисперсії дорівнює 0,8 г.

Поріг коагуляції (г/л) визначає критичну концентрацію електроліту, що викликає коагуляцію полімерної дисперсії і розраховується за формулою (2.4):

$$П.к.= (N \cdot E \cdot V_e)/V_{п.д.}, \quad (2.4)$$

де N – нормальність електролітів; E – еквівалентна маса електроліту (грам-екв. речовини), г; V_e – об'єм електроліту, мл; $V_{п.д.}$ – об'єм полімерної дисперсії (10 мл).

2.3.2. Методи досліджень полімерних плівок

Якість водоемульсійних плівкоутворювальних композицій і можливості їх використання в процесі функціоналізації поверхні волокнистих матеріалів визначаються їх плівкоутворювальною здатністю, стійкістю до дії води і органічних розчинників, механічними характеристиками (межа міцності плівки при розтягуванні, відносне видовження при розриванні), липкістю плівок та іншими властивостями.

Отримання вільної плівки

Плівки з полімерних дисперсій товщиною 0,2 мм отримують наступним чином. На чисту, протерту спиртом скляну пластинку, встановлену точно горизонтально, наливають необхідну кількість дисперсії полімеру. За допомогою скляної палички розрівнюють дисперсію по поверхні скла та залишають для сушіння при кімнатній температурі. Утворену плівку відокремлюють від скла, за необхідності її зволожують марлевым тампоном.

Зволожену плівку підсушують протягом 24 год при кімнатній температурі, потім для повного висихання витримують при температурі 60°C протягом 6 год у сушильній шафі. Кондиціонування плівки проводять при температурі 20±0,5°C та відносній вологості 65% протягом 24 год.

Визначення механічних властивостей полімерних плівок

Після кондиціонування зразки плівок товщиною 0,20–0,25 мм, шириною 5 мм та довжиною 50 мм (робоча ділянка довжиною 20 мм) випробовують на розривній машині РМ-3. Визначають навантаження при розтягуванні плівки на 10, 30, 100 та 300% її довжини та при розриві. Розраховують межу міцності та відносне видовження при розриві за формулами (2.5) і (2.6), відповідно:

$$\sigma_p = \frac{P}{S} \quad (2.5)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} \cdot 100 \quad (2.6)$$

де: σ_p – межа міцності плівки при розтягуванні, МПа; P – навантаження при розриві, Н; S – площа поперечного перетину у місці розриву, м²; ε – видовження при розриві, %; Δl – збільшення довжини робочої ділянки зразка плівки, мм; l – довжина робочої ділянки зразка плівки, мм.

Визначення липкості плівок. Вирізають дві однакових зразки плівки розміром 5 x 1 см. Зразки накладають один на одного, залишаючи вільними кінці по 1 см. Загальна площа контакту у склейці 4 см². Підготовлені таким чином зразки розташовують між двома скляними пластинами розміром 12 x 9 x 0,12 см та залишають на 30 хв під загальним навантаженням 0,5 кг. Після цього на динамометрі зі шкалою до 3 кг визначають міцність склейки на зсув. Липкість плівки вимірюють у Н/м².

Визначення впливу температури на фізико-механічні властивості плівок. Для визначення впливу підвищеної температури плівку витримують протягом 10 хв при температурі 105±5°C. Після нагрівання плівки охолоджують 20 хв, вирізають зразки 50 x 5 мм та визначають межу міцності та видовження при розтягуванні. При визначенні впливу зниженої температури плівку витримують при –10° С протягом 48 год. Після

відтаювання плівку витримують у ексікаторі з насиченим розчином біхромату натрію протягом 72 год при температурі $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ та відносній вологості 65%, вирізають зразки 50 x 5 мм та визначають межу міцності та видовження при розтягуванні.

Набухання плівок в органічних розчинниках. Для визначення ступеню набухання плівок в органічних розчинниках зразки плівок 15 x 15 мм зважують і заливають органічним розчинником так, щоб зразок повністю був занурений у розчинник. Протягом 1 год спостерігають за станом плівки. Через 1 год плівку трохи осушують фільтрувальним папером та зважують. Ступінь набухання плівки в органічних розчинниках H , %, розраховують за формулою (2.7):

$$H = \frac{(M_1 - M_0)}{M_0} \cdot 100 \quad (2.7)$$

де: M_0 – маса плівки до набухання, г; M_1 – маса плівки після набухання, г.

Набухання плівок у воді

Для визначення ступеню набухання плівок у воді використовують зразки площею від 20 до 30 см². Кондиційовані зразки плівок зважують (M_1) та занурюють у чашку Петрі (або скляний бюкс) з дистильованою водою на 2 год. Після двогодинного набухання плівку зважують (M_2). Ступінь набухання плівки у воді розраховують за формулою (2.8):

$$Q_2 = \frac{M_2 - M_0}{M_0} \cdot 100 \quad (2.8)$$

де: M_0 – маса зразка плівки до набухання, г; M_2 – маса зразка після двогодинного набухання, г.

2.3.3. Метод інфрачервоної спектроскопії

Метод інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії належить до найбільш поширених і результативних методів дослідження матеріалів різної природи [68]. Його сутність полягає у вивченні взаємодії інфрачервоного випромінювання з досліджуваним зразком, що дає змогу отримати інформацію про його хімічний склад і особливості будови. Основою методу є здатність атомів і молекул здійснювати характерні коливальні рухи. Під дією

інфрачервоного випромінювання частина енергії поглинається речовиною та витрачається на збудження цих коливань. У результаті на ІЧ-спектрі формуються смуги поглинання, положення та інтенсивність яких є характерними для певних типів хімічних зв'язків і функціональних груп у структурі матеріалу. Важливою перевагою ІЧ-спектроскопії є можливість проведення швидкого, неруйнівного та практично безконтактного аналізу широкого спектра об'єктів, зокрема твердих тіл, рідин і газів.

Для визначення природи взаємодії між складовими акрил-уретанових композицій використали ІЧ-Фур'є спектрометр IRAffinity-1S Shimadzu з оптичною приставкою QATR-10. Це спеціальна приставка для ІЧ-спектрометра, яка працює за принципом ATR (Attenuated Total Reflection) – порушеного повного внутрішнього відбиття. ІЧ-спектри поглинання вивчали в області частот $400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$. Отримані ІЧ-спектри оцінювали за допомогою таблиць характеристичних частот [69]. Результати досліджень наведені в розділі 3.

2.3.4 Термічні методи аналізу

Для поліуретанових, поліакрилатних та акрил-уретанових композицій використали методи ДТА і ДСК аналізу, які дають можливість оцінити температурні інтервали фазових переходів, характер міжмолекулярної взаємодії компонентів, ступінь сумісності полімерів та особливості формування структури композицій.

Диференціальний термічний аналіз (ДТА) і диференціальна сканувальна калориметрія (ДСК) належать до методів термічного аналізу, які широко застосовують для дослідження термічної поведінки полімерів, текстильних матеріалів і композицій на їх основі [70-72]. Ці методи дають змогу вивчати фізичні та хімічні перетворення, що відбуваються в матеріалі під час нагрівання або охолодження, а також оцінювати його термічну стабільність і особливості структурної організації.

Диференціальний термічний аналіз (ДТА) ґрунтується на реєстрації різниці температур між досліджуваним зразком і інертним еталоном під час їх одночасного нагрівання або охолодження за однакових умов. Метод дозволяє виявляти ендотермічні та екзотермічні процеси, зокрема плавлення, кристалізацію, випаровування, деструкцію, окиснення та інші фазові або хімічні перетворення.

Диференціальна сканувальна калориметрія (ДСК) базується на вимірюванні різниці теплових потоків між зразком і еталоном у процесі програмованої зміни температури. Метод забезпечує кількісне визначення теплових ефектів і дозволяє встановлювати температуру склування, плавлення, кристалізації, зшивання, а також ентальпію відповідних процесів. Завдяки високій чутливості ДСК широко використовується для дослідження структури полімерних матеріалів, сумішей та інтерполімерних систем.

ДСК дослідження проводили за допомогою приладу DSC Q2000 (TA Instruments, USA) в діапазоні температур $-60 \div 270$ °C із швидкістю нагріву 20 °C/хв в атмосфері азоту. Робили два проходи по температурному інтервалу, перший прохід від -60 °C до 270 °C, балістичне охолодження і повторний нагрів в цьому ж температурному діапазоні. Значення температур склування визначали за другим проходом.

Методом термогравіметрії визначається втрата маси зразку (%) при підвищенні температури внаслідок термодеструкції. ТГА дослідження проводили за допомогою приладу TGA Q50 (TA Instruments, USA) в діапазоні температур від кімнатної до 600 °C із швидкістю нагріву 20 °C/хв в атмосфері повітря. Термостійкість композитів визначали як температуру, при якій досягається 5% втрати маси зразка ($T_{5\%}$). Ці точки позначені на кривих ТГА. Вище цієї температури починається сильна втрата маси матеріалу, і при температурі $550-600$ °C маса зразка виходить на постійну величину, це так званий коксовий залишок, тобто карбонізований матеріал.

Крім кривої ТГА була розрахована і побудована крива диференційної ТГА (ДТГА), яка являє собою похідну за температурою від втрати маси (%/°C).

Загалом, похідна є набагато чутливішою до змін у процесі, ніж сама функція. Загалом, пік ДТГА відповідає температурі, при якій є найбільша швидкість зміни ТГА кривої (тобто точці перегину на кривій самої функції).

Зміни морфологічної структури акрил-уретанових композицій оцінювали непрямыми методами за результатами ІЧ-спектроскопії та диференціальної сканувальної калориметрії. За даними FTIR аналізували характер міжмолекулярної взаємодії між акрилатною та поліуретановою складовими через зміни положення та інтенсивності смуг поглинання карбонільних і амінних груп. Дані DSC використовували для оцінки фазового стану композицій за температурою склування та параметрами склування, які характеризують ступінь сумісності компонентів і особливості морфологічної організації системи.

2.3.5. Методи дослідження властивостей текстильних матеріалів

Для дослідження властивостей текстильних матеріалів застосовують комплекс стандартних фізичних-механічних та фізико-хімічних методів [73]. Фізико-механічні методи використовують для визначення поверхневої густини, розривального навантаження та видовження при розриві, що характеризують міцність і деформаційні властивості матеріалу. Методи визначення повітро- та вологообмінних характеристик дають можливість оцінити вплив полімерного покриття на властивості текстильних матеріалів за показниками повітропроникності, гігроскопічності та водопоглинання, паропроникності та вологопоглинання [74]. Захисні властивості визначають за показниками водотривкості та водовідштовхування, які характеризують здатність матеріалу протистояти проникненню та змочуванню водою. Сукупність зазначених методів дозволяє всебічно оцінити структуру, властивості та експлуатаційні характеристики текстильних матеріалів.

1. Поверхнева густина, g/m^2 , ДСТУ EN 12127:2009

Поверхневу густину текстильних матеріалів визначали відповідно до ДСТУ EN 12127:2009 «Матеріали текстильні. Тканини. Визначення маси

на одиницю площі з використанням малих проб». Поверхневу густину розраховували як відношення маси кондиційованої проби до її площі та виражали в г/м².

2. *Розривальне навантаження, Н, ДСТУ EN ISO 139341:2018*

Розривальне навантаження, Н, визначали відповідно до ДСТУ EN ISO 13934-1:2018 «Текстиль. Розривні властивості тканин. Частина 1. Визначення максимального зусилля та видовження за максимального зусилля методом прямокутного шматка». Показник характеризує максимальне зусилля, яке витримує зразок тканини під час одноосьового розтягу до руйнування, та виражається в ньютонах (Н).

Для визначення розривального навантаження відповідно до ДСТУ EN ISO 13934-1:2018 використовували прямокутні зразки шириною $50 \pm 0,5$ мм і довжиною близько 300 мм. Відстань між затискачами під час випробування становила 200 мм. Випробування проводили окремо в напрямках основи та утку тканини. У випадку бавовняної тканини з акрил-уретановим покриттям стандарт ISO 13934-1 формально не рекомендується застосовувати. Для технічних текстильних матеріалів з покриттям частіше застосовують стандарт ISO 1421.

3. *Видовження в момент розривання, %, ДСТУ EN ISO 139341:2018.*

Видовження в момент розривання (або за максимального навантаження), %, згідно з ДСТУ EN ISO 13934-1:2018, — це відношення приросту довжини зразка до його початкової довжини під час дії максимального навантаження, виражене у відсотках. Формула розрахунку (2.9):

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100 \quad (2.9)$$

де: ε – видовження, %; ΔL – приріст довжини зразка при максимальному навантаженні, мм; L_0 – початкова довжина між затискачами (база випробування), мм.

4. *Повітропроникність, мм/с, дм³/(м²·с) — здатність текстильного матеріалу пропускати повітря, що характеризується швидкістю потоку повітря, який*

проходить перпендикулярно через одиницю площі матеріалу за одиницю часу при заданому перепаді тиску. Визначення проводили відповідно до ДСТУ EN ISO 9237:2022.

5. *Водотривкість текстильних матеріалів* визначали відповідно до ДСТУ EN 20811:2004 «Текстиль. Тканини. Визначення опору проникненню води. Випробування гідростатичним тиском». За показник водотривкості приймали гідростатичний тиск, за якого на поверхні зразка з'являлися перші ознаки проникнення води, виражений у міліметрах водяного стовпа (мм в. ст.).
6. *Водовідштовхувальні властивості* текстильних матеріалів визначали відповідно до ДСТУ EN ISO 4920:2005 методом розпилення. Оцінювання проводили візуально шляхом порівняння ступеня змочування поверхні з еталонною шкалою. Результат виражали в балах (ступенях водовідштовхування).

Для бавовняних тканин без оздоблення значення зазвичай становить 0–1 бал, тоді як після нанесення акрил-уретанових або поліуретанових покриттів або гідрофобних добавок (воскових емульсій, силоксанів, фторвмісних агентів) показник може досягати 4–5 балів, що свідчатиме про високі водовідштовхувальні властивості матеріалу.

7. *Гігроскопічність* – це здатність текстильного матеріалу поглинати водяну пару з навколишнього повітря та утримувати її за певних умов температури і відносної вологості. Гігроскопічність текстильних матеріалів визначали за МВЛ 7.2-66 (ГОСТ 3816-2009). Для визначення гігроскопічності зразки висушують до сталої маси, витримують у нормальних кліматичних умовах (температура 20 ± 2 °С, відносна вологість 65 ± 2 %), визначають масу кондиційованого зразка. Показник розраховували як відношення маси вологи, поглинутої матеріалом у процесі кондиціювання, до маси абсолютно сухого зразка та виражали у відсотках. Розраховують гігроскопічність за формулою (2.10).

$$H = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2.10)$$

де: H – гігроскопічність, %; m_1 – маса кондиційованого зразка, г; m_0 – маса абсолютно сухого зразка, г.

Для бавовняних тканин з акрил-уретановим або поліуретановим покриттям гігроскопічність зазвичай зменшується порівняно з вихідною тканиною, оскільки полімерне покриття частково екранує гідрофільні целюлозні волокна та обмежує доступ водяної пари до їхньої поверхні. Бавовна без покриття може мати гігроскопічність близько 10 %, тоді як після нанесення суцільного полімерного покриття цей показник часто знижується до 2–6 % залежно від складу та товщини покриття.

8. *Водопоглинання, %*, це здатність текстильного матеріалу поглинати й утримувати воду при безпосередньому контакті з нею. Водопоглинання текстильних матеріалів визначали за МВЛ 7.2-66 (ГОСТ 3816-2009). Показник розраховували як відношення маси води, поглинутої зразком після занурення у воду, до маси сухого зразка та виражали у відсотках, формула (2.11).

$$W = \frac{m_2 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2.11)$$

де: W – водопоглинання, %; m_0 – маса сухого зразка, г; m_2 – маса зразка після насичення водою, г.

Для бавовняних тканин водопоглинання зазвичай є високим через гідрофільність целюлози. Нанесення акрил-уретанових або поліуретанових покриттів, а також воскових емульсій чи інших гідрофобізаторів, як правило, суттєво знижує водопоглинання, що свідчить про підвищення захисних властивостей матеріалу.

9. *Паропроникність і вологопоглинання* визначали за МВЛ 7.2-62 (ГОСТ 22900-78). Паропроникність характеризує здатність матеріалу пропускати водяну пару та визначається масою водяної пари, що проходить через 1 см² поверхні матеріалу за 1 годину. Результат виражають у мг/(см²·год).

Вологопоглинання – кількість водяної пари, що поглинається і утримується матеріалом під час випробування на паропроникність, віднесена до одиниці площі зразка та виражена в мг/см². Тобто волога надходить до матеріалу у вигляді водяної пари, а не рідкої води. Після закінчення випробування визначають приріст маси зразка внаслідок поглинання цієї пари. Вологопоглинання розраховують за формулою (2.12):

$$B = \frac{m_2 - m_1}{S} \quad (2.12)$$

де: m_1 — маса сухої елементарної проби, г; m_2 — маса проби після випробування, г; S — площа робочої частини зразка, м².

2.3.6. Методи обробки результатів експерименту і точність вимірювань

Всі дослідження виконували в кількох паралельних пробах. Якщо для певного показника отримані значення a_1 , a_2 , то його середнє значення, згідно з формулою (2.13), дорівнюватиме

$$a_{cp} = \frac{a_1 + a_2}{2} \quad (2.13).$$

Відхилення цих показників від середнього розраховують по формулі (2.14) і називають абсолютним відхиленням.

$$d = + (a_1 - a_{cp}) = - (a_2 - a_{cp}) \quad (2.14)$$

Відносна точність методу дорівнює $d/a_{cp} \cdot 100\%$.

Величина відхилення кожного індивідуального значення x від середнього \bar{x} характеризує варіацію показника. Ступінь розсіювання експериментальних даних відносно середнього значення характеризували середньоквадратичним відхиленням, яке обчислювали за наведеними формулами: (2.15) (2.15):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n}} \quad (2.15)$$

$$\sqrt{\frac{\sum d^2}{n}} \quad (2.16)$$

Для кількісної характеристики варіабельності експериментальних даних обчислювали коефіцієнт варіації за формулою (2.17):

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (2.17)$$

Нами застосовувались методи, відносна точність яких від 1 до 3%.

Висновки до розділу 2.

Таким чином, у розділі 2 розглянуті методи дослідження властивостей поліакрилових і поліуретанових дисперсій та їх композицій у складі покриттів текстильних матеріалів. Вибір водорозчинних полімерних дисперсії Plextol UltraFine PR 3500 (Synthomer, Велика Британія), CRILAT 4815 (Vinavil, Італія), Impranil DLP-R (Covestro, Німеччина) обумовлений простотою їх застосування, доступністю на ринку, прийнятною ціною. Якість водоемульсійних плівкоутворювальних матеріалів і можливості їх використання в процесі оздоблення текстильних матеріалів визначали за стійкістю до дії електролітів, реологічними характеристиками, вмістом сухого залишку та ін.

Якість водоемульсійних плівкоутворювальних композицій і можливості їх використання в процесі оздоблення текстильних матеріалів визначали за їх плівкоутворювальною здатністю, стійкістю до дії води і органічних розчинників, механічними характеристиками та іншими властивостями.

Для визначення природи взаємодії між складовими акрил-уретанових композицій використали ІЧ-Фур'є спектрометр IRAffinity-1S Shimadzu з оптичною приставкою QATR-10.

Для поліуретанових, поліакрилатних та акрил-уретанових композицій використали методи ДТА і ДСК аналізу, які дають можливість оцінити температурні інтервали фазових переходів, характер міжмолекулярної взаємодії компонентів, ступінь сумісності полімерів та особливості формування структури композицій.

Фізико-механічні методи дослідження властивостей текстильних матеріалів використали для визначення поверхневої густини, розривального

навантаження та видовження при розриві. Вплив полімерного покриття на властивості текстильних матеріалів оцінювали за показниками повітропроникності, гігроскопічності, водо- та волопоглинання.

Таким чином, комплексний підхід щодо вибору методів досліджень акрил-уретанових полімерних покриттів, застосування сучасного наукового комп'ютеризованого обладнання забезпечили одержання достовірних результатів, що дозволило зробити обґрунтовані наукові висновки.

РОЗДІЛ 3. ВИЗНАЧЕННЯ РАЦІОНАЛЬНОГО СПІВВІДНОШЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ ДИСПЕРСІЙ У СКЛАДІ АКРИЛ-УРЕТАНОВИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ ОПТИМІЗАЦІЇ ЇХ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК

3.1. Дослідження властивостей полімерних дисперсій

Оскільки метою дисертаційної роботи є розробка технології оздоблення текстильних матеріалів на основі використання водно-дисперсійних акрилових і уретанових полімерів для надання текстилю поліпшених експлуатаційних властивостей, то для досягнення поставленої мети необхідно проаналізувати властивості різних полімерних матеріалів для визначення можливості їх подальшого застосування у складі полімерних композицій.

В роботі використали полімерні матеріали різних типів: Plextol UltraFine PR 3500K (Synthomer, Germany), Crilat 4815 (Vinavil, Italy), Impranil DLP-R (Covestro, Germany). Вибір матеріалів обумовлений простотою їх застосування, доступністю на ринку, прийнятною ціною. Фізико-хімічні властивості полімерних матеріалів представлені в табл. 1.

Таблиця 3.1. Фізико-хімічні властивості полімерних матеріалів для оздоблення текстильних матеріалів

Показник	Полімерний матеріал		
	Plextol UltraFine PR 3500K	Impranil DLP-R	Crilat 4815
Зовнішній вигляд	Напівпрозорий	Білий	Напівпрозорий
Запах	Слабкий хімічний		
Питома вага, г/см ³	1,041	1,106	1,070
pH	4,7	4,7	4,9
Сухий залишок, %	29,1	49,5	31,4
Відносна в'язкість полімерної дисперсії	1,68	1,27	1,65

До складу водоемульсійних покриттів, крім плівкоутворювальних речовин, входять також пігменти, наповнювачі, вода і допоміжні

функціональні речовини – диспергатори, емульгатори, стабілізатори, загущувачі, піногасники, антисептики, інгібітори корозії, а також різного роду добавки – гідрофобізуючі, структуруючі тощо.

Із неорганічних пігментів у виробництві водоемульсійних покриттів знаходять застосування пігментні концентрати на основі сполук титану, хрому, заліза, цинку, свинцю та інших мінералів. Деякі з них володіють слабо лужними властивостями і тому не суміщаються з водними полімерними дисперсіями [77]. Із органічних пігментів застосовують азо- і фталоціанінові пігменти. Із наповнювачів застосовують в основному тальк, крейду, каолін [78]. Додавання цих речовин також може викликати передчасну коагуляцію полімерних дисперсій. Тому дослідження стійкості полімерних дисперсій до дії електролітів і порогу коагуляції набуває першочергового значення для визначення можливості змішування полімерних дисперсій. Результати дослідження стійкості полімерних дисперсій до дії електролітів представлені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2. Стійкість полімерних матеріалів до дії електролітів

Полімерний матеріал	Електроліт						
	хлорид кальцію	гідроксид амонію	хлорид натрію	сульфат амонію	сульфат алюмінію	ацетатна кислота	хлоридна кислота
Коефіцієнт електролітичної стійкості, мл/г							
Plextol UltraFine PR 3500K	0,63	стійкий	5,63	5,63	0,63	5,63	0,63
Crilat 4815	3,75	стійкий			1,88	стійкий	1,25
Impranil DLP-R	1,25	стійкий			1,28	стійкий	0,63
Поріг коагуляції (кількість електроліту, г/л)							
Plextol UltraFine PR 3500K	2,77	відсутній			8,55	відсутній	1,82
Crilat 4815	16,65	відсутній			25,66	відсутній	3,65
Impranil DLP-R	5,55	відсутній			17,11	відсутній	1,82

Як видно із наведених у табл. 3.2 даних, всі полімерні дисперсії проявляють стійкість до дії гідроксиду амонію незалежно від його концентрації. Також всі полімерні дисперсії (за винятком водної дисперсії акрилового співполімеру Plextol UltraFine PR 3500K) проявляють стійкість до

дії хлориду натрію, сульфату амонію і ацетатної кислоти. Враховуючи близьке значення рН, практично всі полімерні дисперсії можуть змішуватись без загрози коагуляції. Крім того, деякі неорганічні пігменти і наповнювачі, які володіють слабо лужними властивостями [77-78], також можуть бути включені до складу полімерних композицій.

Для досягнення поставленої в дисертаційній роботі мети необхідно проаналізувати механічні властивості плівок з полімерних дисперсій різного типу, встановити їх здатність до набухання в органічних розчинниках і воді, липкість плівок, стійкість до підвищеної і зниженої температури. Фізико-хімічні властивості плівок представлені в таблицях 3.3 і 3.4.

Таблиця 3.3. Властивості плівок, отриманих з вихідних полімерних матеріалів

Показник	Полімерна дисперсія		
	Plextol VF 3500	Impranil DLP-R	Crilat 4815
Органолептична оцінка плівки	Еластична, прозора, не липка	Прозора, еластична, трохи липка	Прозора, ламка, трохи липка плівка
Товщина плівки, мм	0,2	0,4	0,3
Межа міцності плівки при розтягуванні, МПа	4,51	3,22	5,49
Видовження плівки при розриві, %	450	1100	400
Стійкість до підвищеної температури:			
– межа міцності плівки при розтягуванні, МПа	5,09	6,47	8,16
– видовження плівки при розриві, %	435	875	425
Стійкість до дії холоду:			
– межа міцності плівки при розтягуванні, МПа	9,4	2,18	4,15
– видовження плівки при розриві, %	526	700	350
Липкість плівки, Н/м ²	Склейка не утворилась	6,1	6,7

Як видно з наведених даних, за величиною відносного видовження при навантаженні, поліуретанову дисперсію Impranil DLP-R можна віднести до м'яких плівкоутворювачів, тоді як акрилові дисперсії Crilat 4815 і Plextol VF 3500 можна віднести до жорстких плівкоутворювачів. Зазвичай м'які плівкоутворювачі рекомендуються для просочення матеріалів, забезпечуючи високу адгезію покриття до поверхні. Тоді як жорсткі плівкоутворювачі надають покриттю механічної міцності.

Оскільки мета дослідження полягає у створенні гібридного акрил-уретанового покриття для волокнистих основ, представляє інтерес в подальшому визначення можливості комбінації полімерних дисперсій Crilat 4815 і Impranil DLP-R з огляду на їх подібну стійкість до дії електролітів. Поєднання плівкоутворювачів різних типів може забезпечити потрібні фізико-механічні властивості покриття. Також таким чином можна регулювати такі споживчі властивості покриттів як липкість і відношення до дії води і органічних розчинників.

Таблиця 3.4. Результати визначення ступеню набухання плівки у воді і органічних розчинниках

Показник	Характер/рівень показника для		
	Plextol VF 3500	Impranil DLP-R	Crilat 4815
Ступінь набухання плівок в органічних розчинниках, %			
– бутилацетат	розчинилася	23,8	розчинилася
– етиловий спирт	розчинилася	4,58	розчинилася
– чотирихлористий вуглець	набула форми гелю	13,36	розчинилася
– етиленгліколь	1,0	2,86	3,8
Ступінь набухання плівок у воді, %	26,42	1,33	61,73

Практично всі полімерні плівки демонструють стійкість до дії підвищеної температури. Про це свідчить підвищення межі міцності плівки

при розриві після дії підвищеної температури. При чому для поліуретанової плівки межа міцності підвищується більше ніж у двічі (з 3,22 до 6,47 МПа), а для акрилових плівок підвищення межі міцності коливається від 12 до 50%. Ймовірно завдяки підвищенню температури відбувається певні перетворення в структурі полімерів, що потім проявляється у підвищенні механічної міцності полімерних плівок.

Плівки з акрилових дисперсій демонструють розчинність у більшості органічних розчинників, крім етиленгліколя, на відміну від плівки з поліуретанової дисперсії, яка проявляє високу стійкість до дії всіх органічних розчинників. Поліуретанові плівки демонструють найвищий ступінь набухання в бутилацетаті (23,8%). Всі плівки демонструють здатність до набухання у воді, найвищий ступінь набухання 61,73% має акрилова плівка з Crilat 4815, найнижчий ступінь набухання має поліуретанова плівка (1,33%).

Таким чином для отримання достатньо еластичного, не липкого полімерного покриття з високою механічною міцністю, за умов збереження низького ступеня набухання плівок у воді, для нанесення на поверхню текстильних матеріалів пропонується сумісне використання дисперсії акрилового співполімеру Plextol VF 3500 чи Crilat 4815 і поліефірно-поліуретанової дисперсії Impranil DLP-R. Подальші дослідження направлені на вибір раціонального співвідношення згаданих плівкоутворювачів і розробку технологічних параметрів оздоблення.

3.2. Дослідження фізико-механічних властивостей акрил-уретанових полімерних матеріалів

Властивості та застосування полімерних систем можна значно змінювати шляхом їх модифікації або кополімеризації з іншими полімерами, щоб характеристики отриманих матеріалів відповідали заздалегідь визначеним стандартам [79]. Таким чином, в останні роки докладаються значні зусилля для використання потенціалу різних кополімерів для

змішування, а іноді й посилення корисних властивостей кожного компонента за рахунок послаблення небажаних характеристик [80].

Як було сказано вище, поліуретани знайшли широке застосування в різних галузях завдяки таким перевагам, як широкий діапазон гнучкості, висока стійкість до стирання та дії хімічних речовин, чудова стабільність у часі, зручність у нанесенні покриттів та догляді за ними, що робить поліуретани широко використовуваним класом полімерів [81-82]. Незважаючи на видатні характеристики, поліуретани мають і низку недоліків, таких як високі виробничі витрати (головним чином через ізоціанатний компонент) або незручності, що виникають під час синтезу через високу реакційну здатність ізоціанатних груп до низки домішок (наприклад, води). Наразі вторинні реакції зазвичай усуваються, а простим підходом до отримання матеріалів з покращеними властивостями є введення акрилових фрагментів у поліуретанову матрицю [83]. Широкий вибір доступних акрилових структур дозволяє розробляти та вибирати бажані фізичні властивості, з урахуванням їх нижчої вартості порівняно з поліуретанами. З іншого боку, є проблеми, пов'язані із застосуванням поліакрилатів, пов'язані з гнучкістю макромолекулярного ланцюга, що визначає обмежену механічну міцність.

Важливою особливістю полімерних матеріалів для покриттів текстильних виробів є досягнення хороших механічних властивостей. З цієї причини механічну поведінку вищезгаданих полімерних матеріалів було проаналізовано порівняно з механічною поведінкою чистих поліуретанових і поліакрилатних полімерних плівок [84]. Для цього були виготовлені полімерні плівки за методикою, описаною в п. 2.3.2, за різного співвідношення акрилової і поліуретанової дисперсії. Витрату акрилової і поліуретанової дисперсії змінювали від 0 до 100% з шагом 10% (табл. 3.5).

Таблиця 3.5. Співвідношення складових для виготовлення плівок

Зразок	10/0	9/1	8/2	7/3	6/4	5/5	4/6	3/7	2/8	1/9	0/10
Поліакрилат, %	100	90	80	70	60	50	40	40	20	10	0
Поліуретан, %	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

Для одержаних плівок визначали модуль еластичності, максимальну міцність на розрив та відносне видовження при розриві, розраховували модуль еластичності, отримані дані проілюстровані на рис. 3.1-3.2.

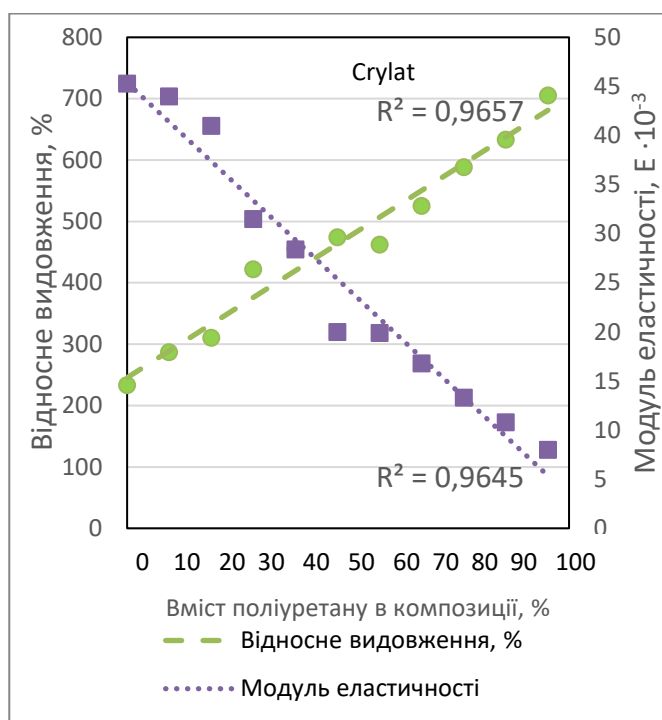


Рисунок 3.1. Характеристика еластичних властивостей плівок за різного вмісту поліуретану з акрилатом Crylat

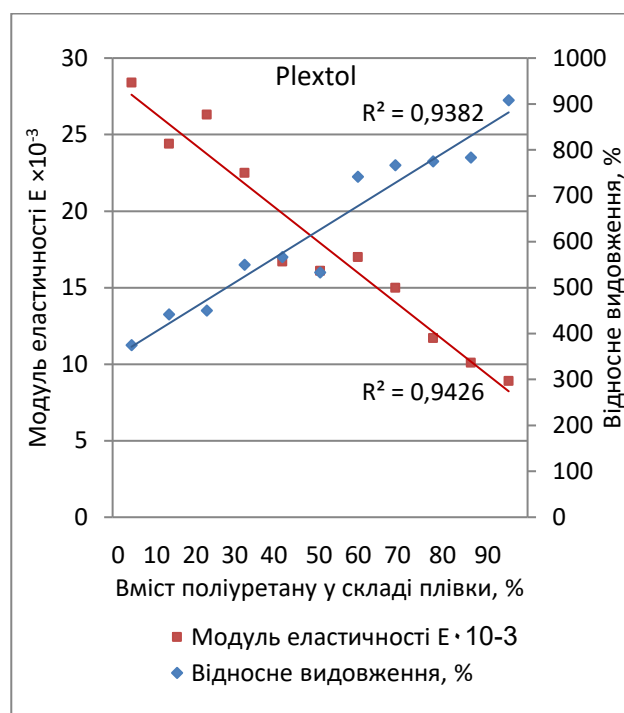


Рисунок 3.2. Характеристика еластичних властивостей плівок за різного вмісту поліуретану з акрилатом Plextol

По мірі збільшення вмісту поліуретану в композиції, полімерна структура стає більш «гнучкою», плівка може сильніше розтягуватись, що супроводжується зростанням відносного видовження, але при цьому гірше чинить опір деформації (модуль еластичності падає). Аналогічні залежності спостерігаються для обох марок акрилатів.

Протилежні залежності для модуля еластичності і відносного видовження пов'язані з рухливістю макромолекул полімерів. Якщо полімерні ланцюги щільно упаковані, вони майже не рухаються, полімерний матеріал жорсткий і характеризується високим модулем еластичності і низьким видовженням. Це спостерігається за відсутності поліуретану в системі, або за низького його вмісту. Якщо полімерні ланцюги більш рухливі (менше зв'язків між ними) вони здатні легко переміщуватися один відносно одного, що

супроводжується зростанням відносного видовження і зниженням модулю еластичності, що притаманне для композицій з високим вмістом поліуретанів. Одною з причин такої поведінки може бути зменшення ступеня кристалічності акрил-уретанових полімерних систем по мірі збільшення вмісту поліуретанів.

З аналізу результатів механічних випробувань полімерних акрил-уретанових плівок можна зробити висновок про те, збільшення вмісту поліуретанів від 10 до 40% супроводжується підвищенням межі міцності плівок при розтягуванні та їх відносного видовження (рис. 3.3). Можливо таке підвищення межі міцності акрил-уретанових систем пов'язане з утворенням додаткових міжмолекулярних зв'язків, що супроводжується зниженням рухливості молекулярних ланцюгів.

Звертає на себе увагу нелінійний характер зміни міцності плівок залежно від вмісту поліуретану. Найвище значення межі міцності спостерігається за вмісту поліакрилатів в межах 70-80%, відповідно 30-20 % поліуретану. Причому межа міцності акрил-уретанових плівок вище, ніж межа міцності чистих поліакрилатів чи поліуретану.

Подібне явище описував академік Ліпатов [85] і пов'язував з утворенням взаємопроникних полімерних сіток (ВПС, англійською IPN). За вмісту 20-30% поліуретанів реалізується найбільша щільність утвореної сітки. Завдяки поліуретану така взаємопроникна полімерна сітка має високу здатність до деформації, що обумовлює високі величини відносного видовження плівок.

Можливість сильної міжмолекулярної взаємодії підтверджується підвищенням стійкості акрил-уретанових композицій до дії етилового спирту. Вміст поліуретанів в акрил-уретанових плівках впливає на їх поведінку в розчині етилового спирту (табл. 3.6-3.7, рис. 3.4-3.5). Це стосується плівок на основі обох типів акрилових дисперсій.

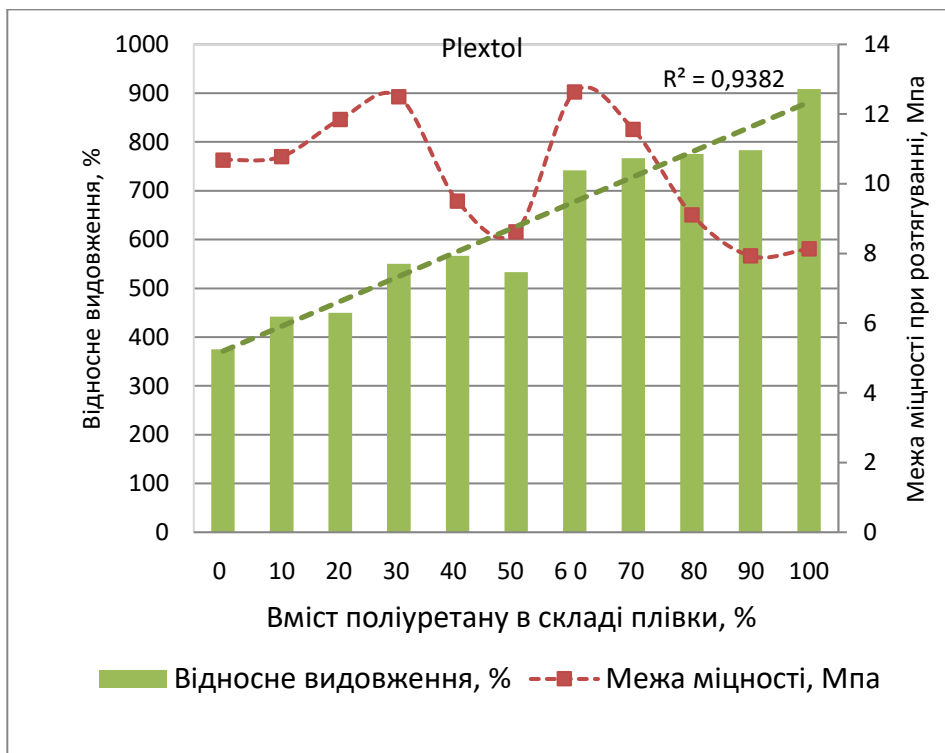
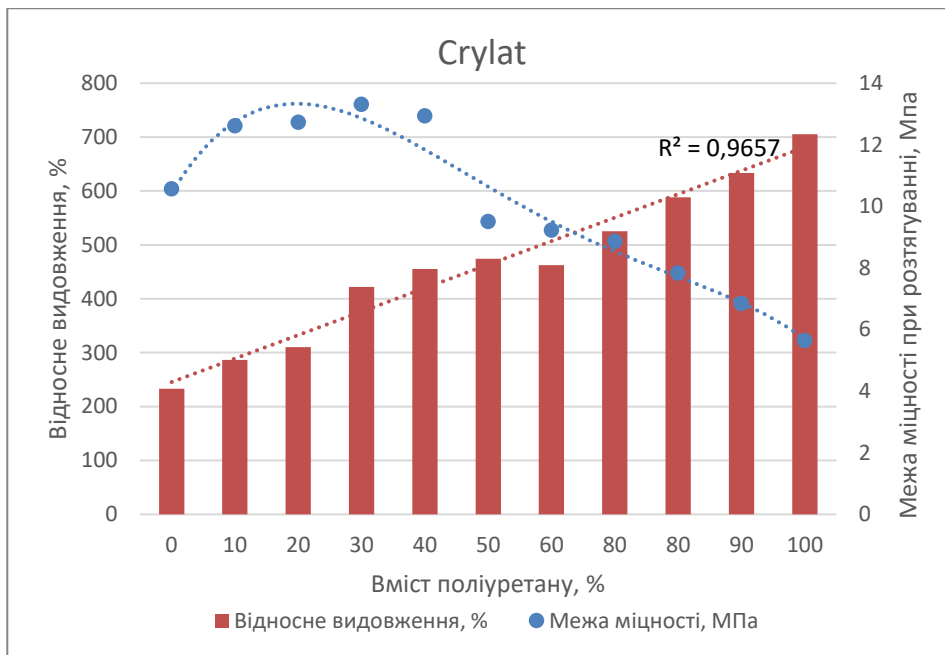


Рисунок 3.3. Результати визначення механічних характеристик плівок за різного вмісту поліуретанів у складі

Причин такої поведінки може бути декілька. Загальна структура акрил-уретанових полімерів на відміну від поліакрилатів більш гідрофобна завдяки наявності «жорстких» сегментів поліолів/ізоціанатів на протизвагу «м'яким» акриловим сегментам. Крім того, акрилові полімери (поліакрилати) мають естерні групи ($-COOR$), які добре взаємодіють зі спиртами. До того ж

уретанові групи здатні утворювати водневі зв'язки між собою ($-\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}-$), частково з іншими полярними групами, що дає більш щільну упаковку макромолекул. Відповідно етанолу складніше “розірвати” такі взаємодії і проникнути в полімер.

Таблиця 3.6. Результати визначення ступеню набухання плівок на основі акрилової дисперсії Crilat у органічних розчинниках і воді

Зразок полімерної плівки	Ступінь набухання плівок в органічних розчинниках, %			Ступінь набухання плівок у воді, %
	Етиловий спирт	Бутилацетат	CCl_4	
10/0	Розчинилась	Розчинилась	Розчинилась	61,73
9/1	Розчинилась	Розчинилась	Розчинилась	41,19
8/2	Розчинилась	Розчинилась	Розчинилась	37,81
7/3	65,80	Розчинилась	Розчинилась	33,64
6/4	91,34	Розчинилась	Розчинилась	25,95
5/5	180,10	Розчинилась	Розчинилась	20,83
4/6	113,78	293,30	461,41	17,12
3/7	90,88	233,66	382,53	6,18
2/8	65,29	242,15	189,35	1,82
1/9	12,11	127,70	66,35	1,55
0/10	6,61	23,84	14,41	1,33

Акрилові плівки демонструють повну розчинність в етиловому спирті. За вмісту поліуретанів 10-20% в плівках на основі Crilat також спостерігається повна розчинність плівок в етиловому спирті. За вмісту поліуретанів 30-50% спостерігається набухання акрил-уретанових плівок в етиловому спирті, подальше підвищення вмісту поліуретанів в акрил-уретанових плівках призводить до зменшення ступеня набухання. Тобто за вмісту поліуретанів 30-50% в структурі плівки міститься вже значна кількість уретанових груп, що призводить до полярної взаємодії з етанолом уретанових груп ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$) через водневі зв'язки, але структура залишається ще достатньо зшитою, щоб зберегти цілісність плівки.

Таблиця 3.7. Результати визначення ступеню набухання плівок на основі акрилової дисперсії Plextol у органічних розчинниках і воді

Зразок полімерної плівки	Ступінь набухання плівок в органічних розчинниках, %			Ступінь набухання плівок у воді, %
	Етиловий спирт	Бутилацетат	CCl ₄	
10/0	Розчинилась	Розчинилась	Розчинилась	57,5
9/1	Розчинилась	Розчинилась	Розчинилась	55,5
8/2	Розчинилась	Розчинилась	Розчинилась	47,3
7/3	розчинилась	Розчинилась	Розчинилась	39,4
6/4	53,10	Розчинилась	Розчинилась	40,6
5/5	40,99	Розчинилась	Розчинилась	27,7
4/6	47,50	333,61	317,19	13,5
3/7	40,95	232,08	276,3	8,9
2/8	14,05	145,83	243,3	5,0
1/9	4,17	52,03	152,46	4,5
0/10	5,30	35,11	82,4	1,9

Для плівок на основі акрилату Plextol спостерігається дещо інша залежність. За вмісту поліуретанів 10-30% в плівках на основі Plextol спостерігається повна розчинність плівок в етиловому спирті. Із збільшенням вмісту поліуретанів в плівках на основі Plextol ступінь набухання плівок в етиловому спирті поступово знижується.

Загалом, здатність до набухання у присутності органічних розчинників це одна з ознак утворення взаємопроникної полімерної сітки (IPN, Interpenetrating Polymer Network) разом із наявністю специфічної морфології внаслідок взаємної несумісності компонентів IPN [86]. Разом з тим IPN визначається як комбінація двох зшитих полімерів, принаймні один з яких був синтезований та/або зшитий у безпосередній присутності іншого. З топологічної точки зору IPN тісно пов'язані з полімерними сумішами, блок-, прищепленими та зшитими кополімерами. Якщо

один із двох полімерів є лінійним (незшитим), утворюється напіввзаємопроникна полімерна сітка (semi-IPN).

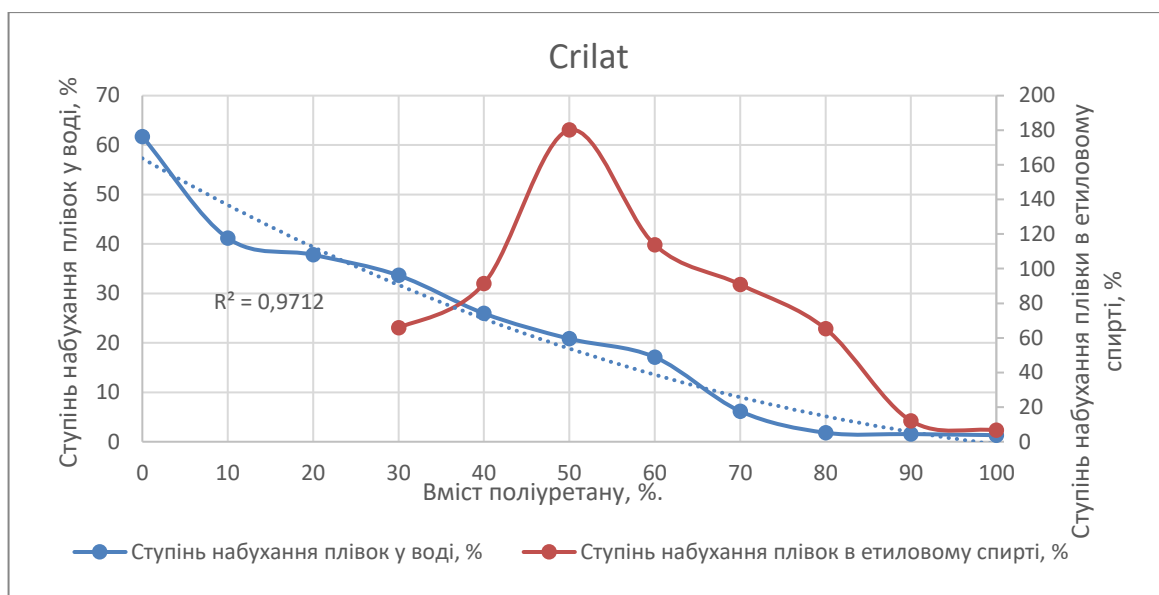


Рисунок 3.4 Результати визначення ступеня набухання акрил-уретанових плівок в етиловому спирті та у воді (на основі Crilat)

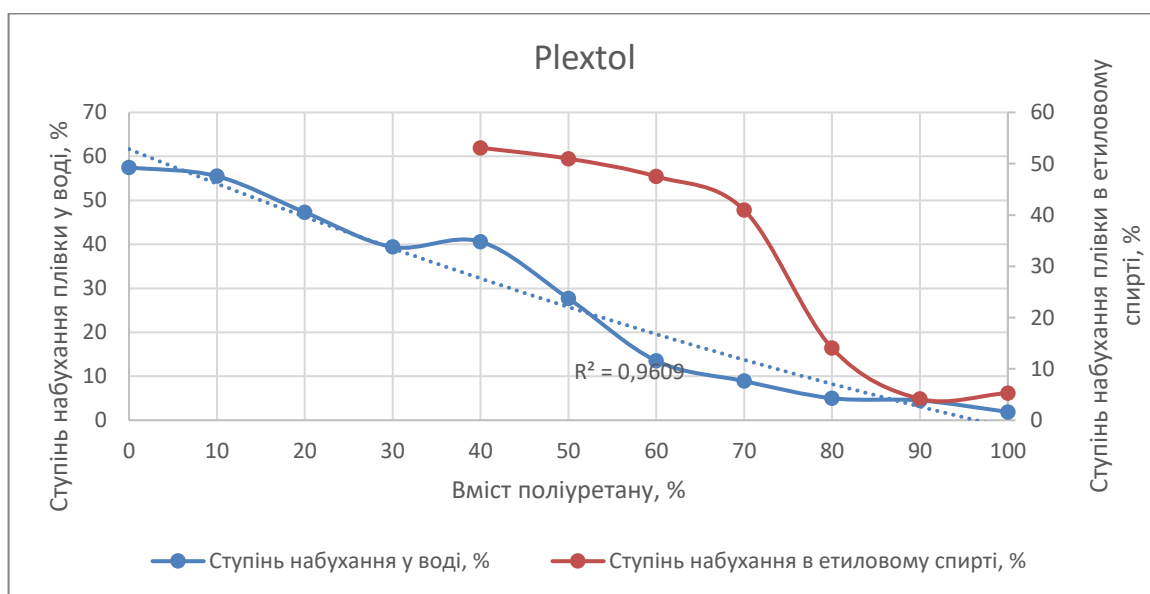


Рисунок 3.5. Результати визначення ступеня набухання акрил-уретанових плівок в етиловому спирті та у воді (на основі Plextol)

У водних акрил-уретанових композиціях, де поліуретан формує тривимірну сітку, а поліакрилат залишається переважно лінійним або слабо розгалуженим полімером мова може йти про утворення напіввзаємопроникної полімерної сітки (semi-IPN). Тобто набухання акрил-уретанових плівок за

вмісту поліуретану 30-50% може бути ознакою утворення напіввзаємопроникної полімерної сітки (semi-IPN).

Як видно з наведених даних, по мірі збільшення вмісту поліуретанів в акрил-уретанових композиціях, також спостерігається поступове зменшення ступеня набухання у воді. Зниження набухання у воді ймовірно зумовлене тим, що акрил-уретанові плівки мають щільну зшити структуру, є більш гідрофобними, мають містити сильні внутрішні взаємодії, і відповідно нижчу проникність для води. По мірі збільшення вмісту поліуретанів в акрил-уретанових плівках відбувається зменшення кількості гідрофільних груп, порівняно з чистими акриловими полімерними системами: менше вільних карбоксильних ($-COOH$), менше гідроксильних ($-OH$) груп, тобто менше функціональних груп, які можуть взаємодіяти з водою. Ймовірно збільшення вмісту поліуретану в акрил-уретанових плівках підвищує їхню спорідненість до полярного розчинника (етанолу), що сприяє переходу від обмеженого набухання до повного розчинення внаслідок руйнування міжланцюгових взаємодій і зниження ефективної щільності зшивання. Перехід від набухання до розчинення полімерних систем у розчинниках пояснюється термодинамікою змішування згідно з теорією Флорі–Хаггінса та Флорі–Ренера, де вирішальну роль відіграє співвідношення взаємодій полімер–полімер і полімер–розчинник, а також густина зшивання полімерної сітки [87].

На рис. 3.6 наведена крива, яка характеризує поведінку полімерних матеріалів під впливом напружень та деформацій. Як видно з наведених даних, подібну форму має крива, наведена автором [88, с. 83]. Загалом досліджувана акрил-уретанова система проявляє помітні в'язко-пружні властивості. Крива показує характерну поведінку полімерів, які мають великий запас міцності та значну пластичність/еластичність. Руйнування відбувається більш різке, ніж у поліуретанів, але менш крихке, ніж у звичайного акрилу. Нелінійний характер нашої кривої пов'язаний з розкручуванням полімерних ланцюгів і подальшим рухом окремих сегментів по мірі розтягування. Коефіцієнт детермінації $R^2 =$

0.9203 для апроксимуючої кривої (лінії тренду) вказує на високу достовірність отриманих даних, які описують залежність напруження–деформація.

Комбінація жорстких акрилових фрагментів і м'яких уретанових для акрил-уретанових систем дозволяє досягти балансу між жорсткістю та еластичністю. Присутність 30-40% масових частин поліуретанів в акрил-поліуретановій композиції дозволяє досягти підвищення межі міцності плівки до 12,9-13,3 МПа при одночасному збільшенні її еластичності до 420-450%, на відміну від плівки з акрилової дисперсії (межа міцності 10,5 МПа і відносне видовження 233,3%).

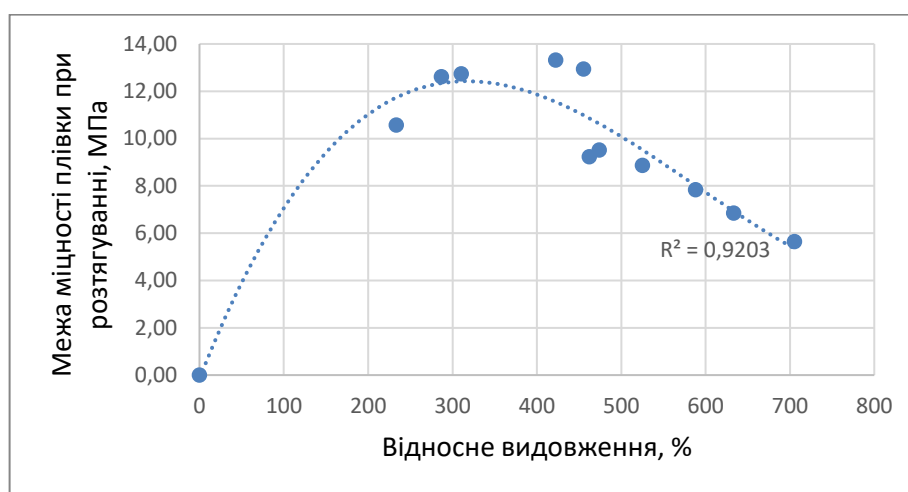


Рисунок 3.6. Поведінка акрил-уретанових полімерних матеріалів під впливом напружень та деформацій

Підвищені значення межі міцності та відносного видовження можуть бути пояснені особливостями надмолекулярної структури, яка може бути встановлена методом ІЧ-спектроскопії. Аналізуючи властивості різних типів акрилових дисперсій можна зробити висновок про те, що акрилова дисперсія Crilat забезпечує формування більш прогнозованих механічних властивостей плівок, проявляє вищу стійкість до дії етилового спирту за меншого вмісту поліуретанів, ніж Plextol. Тому для подальших досліджень особливостей хімічної та міжфазової взаємодії між акриловою та поліуретановою дисперсіями методами ІЧ-спектроскопії, диференціально-термічного і термогравіметричного аналізу та диференціальної скануючої калориметрії обрали плівки на основі акрилової дисперсії Crilat.

3.3. Результати спектроскопічних досліджень акрил-уретанових плівок

Для досліджень особливостей взаємодії між поліакрилатами і поліуретанами при формуванні акрил-уретанових плівок застосований метод інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії. Для досліджень використали плівки на основі акрилової дисперсії Crilat. Результати досліджень наведені на рис. 3.7. – 3.10. Інтерпретацію спектрів здійснювали з використанням літературних джерел [89-91].

Для всіх зразків спостерігаються інтенсивні смуги поглинання при 2950 та 2870 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням зв'язків С–Н метильних груп ($-\text{CH}_3$). На спектрі чистого поліакрилату (рис. 3.7) відсутня широка смуга в області 3200–3500 cm^{-1} , характерна для О–Н або N–H груп, що свідчить про відсутність значної кількості гідроксильних фрагментів у вихідному поліакрилаті. Найбільш інтенсивна смуга при 1730 cm^{-1} відповідає валентним коливанням карбонільної групи естерів і є типовою для поліакрилатних дисперсій. Вузька та добре виражена форма цієї смуги вказує на переважання вільних карбонільних груп. Смуги при 1235 cm^{-1} та 1150 cm^{-1} належать до коливань зв'язків С–О і С–О–С естерного фрагмента, підтверджуючи наявність акрилатних ланок у полімерному ланцюзі.

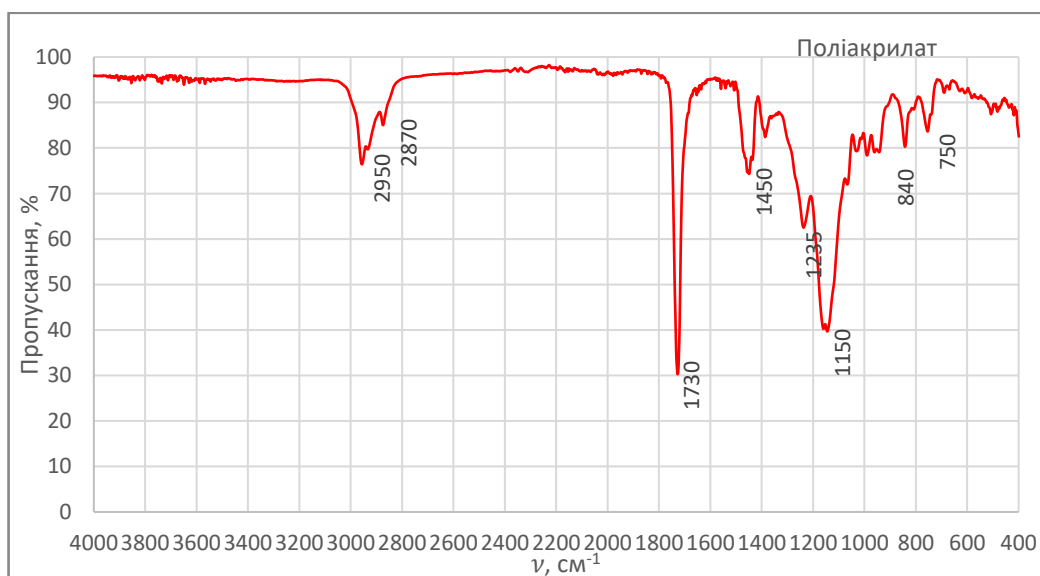


Рисунок 3.7. ІЧ спектр поліакрилатної плівки.

На ІЧ спектри чистого поліуретану найбільшою інтенсивністю відрізняється пік поглинання в області $\sim 1259 \text{ см}^{-1}$. На думку авторів [92] пік в області поглинання $1250\text{-}1110 \text{ см}^{-1}$ є характерною ознакою поліуретанових полімерів. ІЧ-спектр чистого поліуретану (рис. 3.8) вказує на фазово-роздільну структуру поліуретану, що складається з м'яких сегментів, утворених з полієфірполіолу ($\nu\text{C-O-C} \sim 1100 (1120) \text{ см}^{-1}$), та твердих сегментів, утворених уретановими зв'язками: $\nu\text{C=O} \sim 1710 (1716) \text{ см}^{-1}$, амід II $\sim 1530 (1521) \text{ см}^{-1}$. Зміщення спектру поглинання карбонільної групи в бік нижчих хвильових чисел порівняно з типовим положенням неасоційованих карбонільних груп уретану ($1725\text{--}1735 \text{ см}^{-1}$), свідчить про частково зшитий стан за рахунок внутрішньомолекулярної взаємодії.

Звертає на себе увагу чітко виражений пік поглинання $\sim 740 \text{ см}^{-1}$. Загалом, спостереження піків поглинання нижче 1000 см^{-1} використовується для характеристики положення заміщення ароматичних кілець, диспергованих у полімерному ланцюзі поліуретану, де на думку авторів [94] піки при $770\text{-}740 \text{ см}^{-1}$ характерні для монозаміщених ароматичних кілець поліуретану.

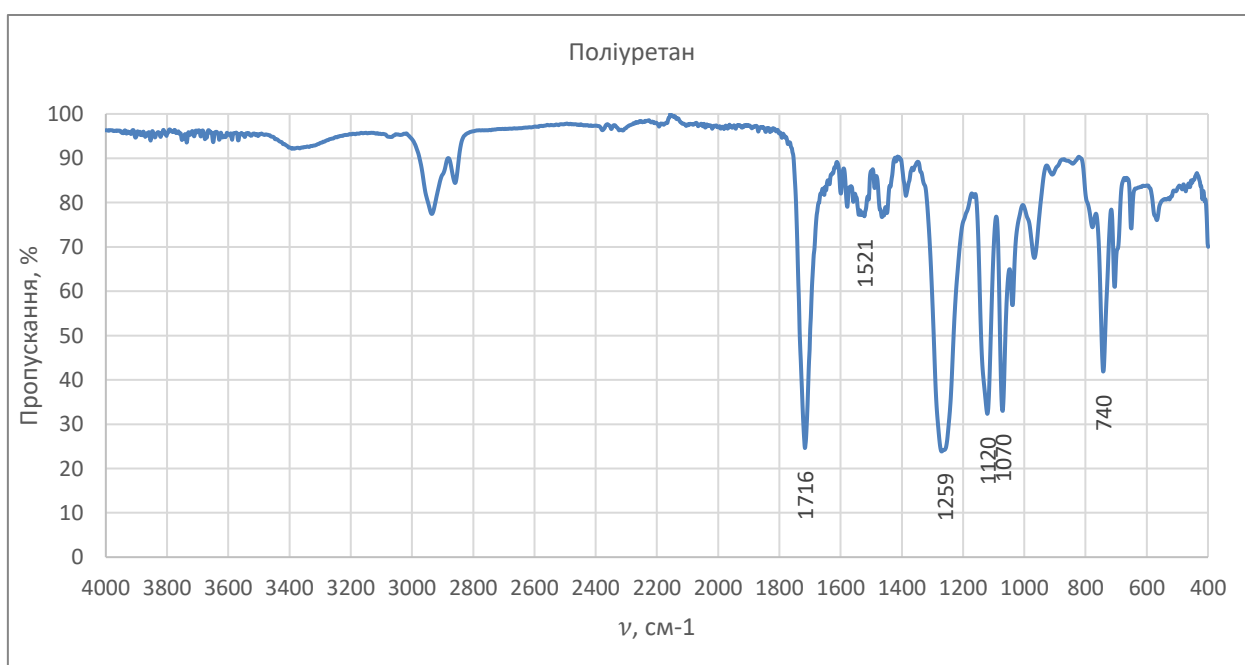


Рисунок 3.8. ІЧ спектр поліуретанової плівки.

Наявність смуги в області 1530–1550 cm^{-1} (область амиду II, де проявляються деформаційні коливання N–H у поєднанні з валентними коливаннями C–N) додатково підтверджує формування жорстких уретанових сегментів та їх участь у внутрішньомолекулярних структурах.

Наявність смуги в області $\sim 1530 \text{ cm}^{-1}$ (область амиду II, де проявляються деформаційні коливання N–H у поєднанні з валентними коливаннями C–N), зокрема зміщення в бік нижчих хвильових чисел (1521 cm^{-1}) додатково підтверджує наявність жорстких уретанових сегментів та їх участь у структурах, стабілізованих водневими зв'язками.

На рис. 3.9. наведений ІЧ спектр акрил-уретанової плівки, одержаної за співвідношення 70/30 % акрилової/ поліуретанової складових. На ІЧ-спектрі композиції поліакрилат/поліуретан (70/30) спостерігаються характерні смуги поглинання обох компонентів, що свідчить про формування гібридної полімерної системи та наявність міжмолекулярної взаємодії між фазами. Отриманий спектр підтверджує наявність характерних смуг поглинання, що відповідають як м'яким, так і жорстким сегментам поліуретану, а також внесок акрилатних компонентів.

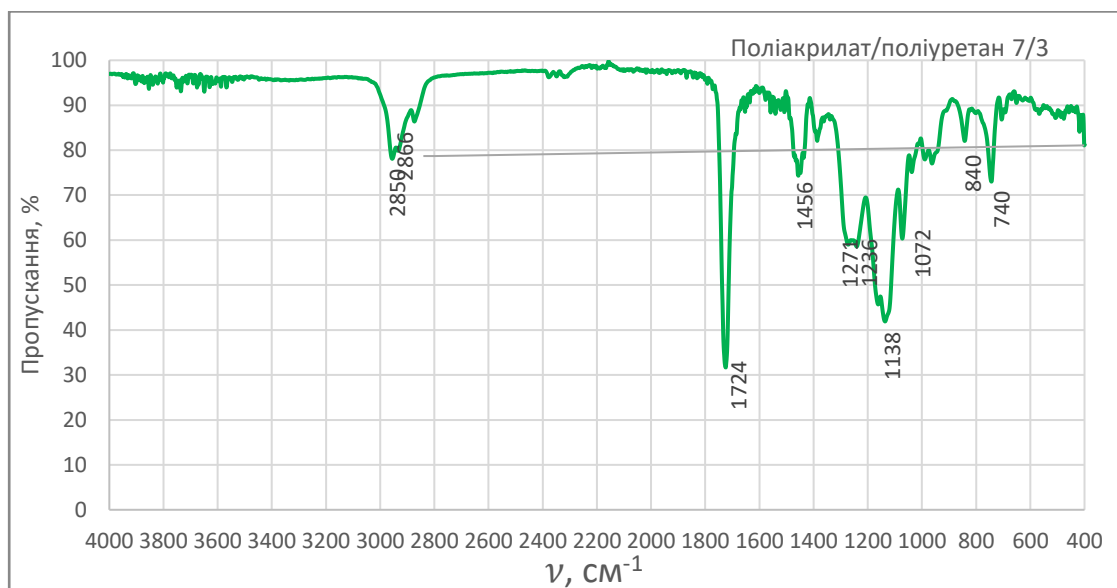


Рисунок 2.9. ІЧ спектр акрил-уретанової плівки за вмісту поліуретану 30%.

Найбільш інтенсивна смуга в області $\sim 1724 \text{ cm}^{-1}$ відповідає валентним коливанням зв'язку $\text{C}=\text{O}$, що може належати як карбонільній групі естерів поліакрилатів, так і уретановим групам поліуретанів. Порівняно з типовим положенням неасоційованих карбонільних груп ($1730\text{--}1735 \text{ cm}^{-1}$), зміщення смуги в область нижчих хвильових чисел свідчить про участь у взаємодії.

У спектрі спостерігаються інтенсивні смуги при 1240 , 1138 та 1072 cm^{-1} , які належать валентним коливанням зв'язків $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ та $\text{C}-\text{N}$. Смуга при 1240 cm^{-1} може бути віднесена до коливань уретанових груп $\text{C}-\text{N}$ у поєднанні

з коливаннями естерних груп поліакрилату $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}'$. Інтенсивне поглинання при 1138 cm^{-1} характерне для естерних зв'язків $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ поліефірного сегмента поліуретану та естерних фрагментів поліакрилату. Смуга при 1072 cm^{-1} також пов'язана з коливаннями зв'язків $\text{C}-\text{O}$ поліефірної складової поліуретану.

Порівняння спектрів вихідного поліакрилату та композиції показує, що найбільш помітна зміна інтенсивності смуг поглинання відбувається у діапазоні $1240\text{--}1070 \text{ cm}^{-1}$. Це свідчить про виникнення міжфазної взаємодії між компонентами композиції та часткове залучення карбонільних груп акрилату до утворення хімічних зв'язків з жорсткими сегментами поліуретану.

Зміна інтенсивності смуг поглинання в області $740\text{--}850 \text{ cm}^{-1}$, яка спостерігається в ІЧ спектрі акрил-уретанової плівки (рис. 3.9) і відповідає деформаційним коливанням метиленових груп поліакрилатного ланцюга, свідчить про зміну локального оточення макромолекулярних сегментів, зокрема мова може йти про відстань до карбонільних груп ($\text{C}=\text{O}$); наявність поруч уретанових груп ($-\text{NH}-\text{COO}-$); щільність упаковки макромолекул. Це може бути наслідком міжмолекулярної взаємодії між акрилатною та поліуретановою складовими і формування більш інтегрованої морфологічної структури типу IPN без утворення нових ковалентних зв'язків.

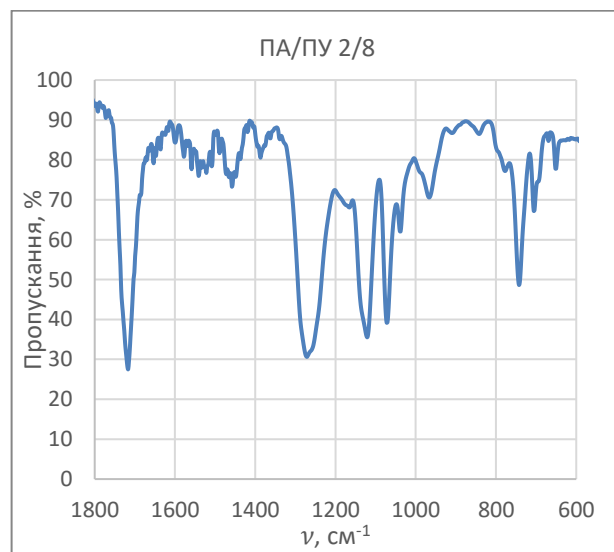
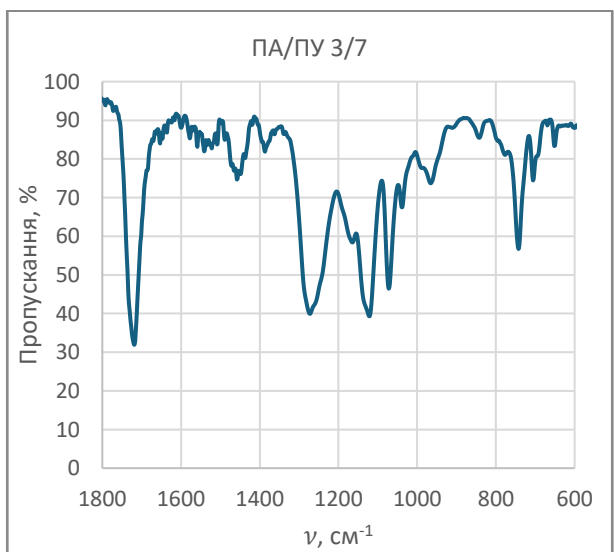
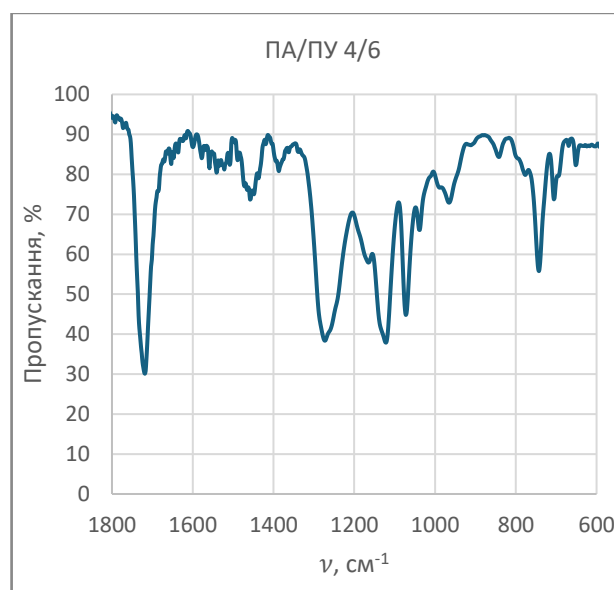
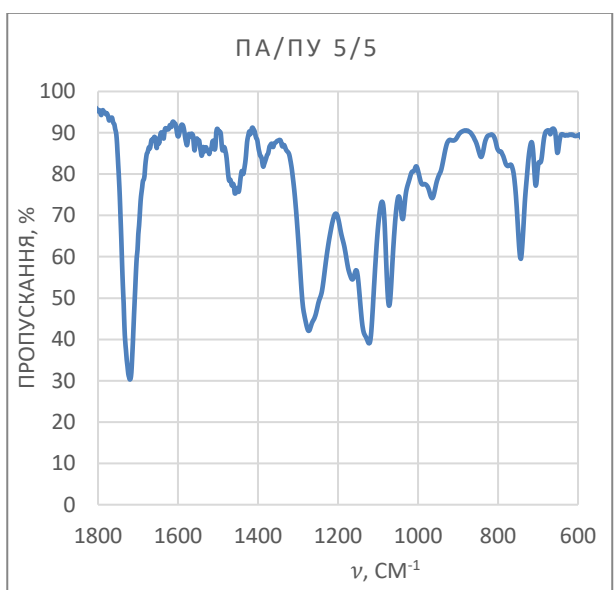
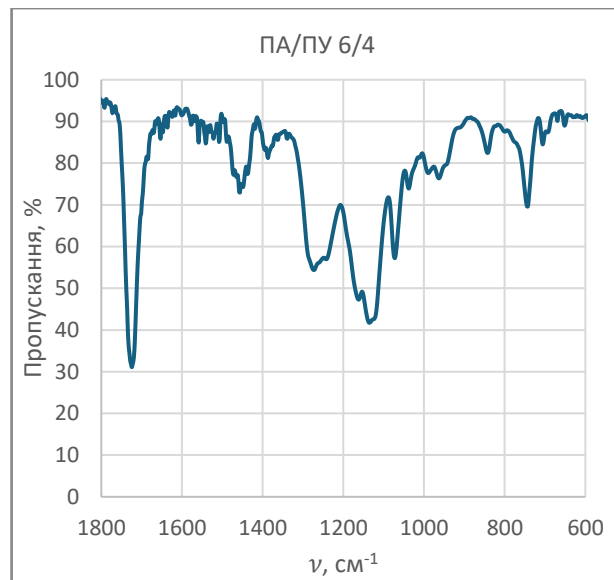
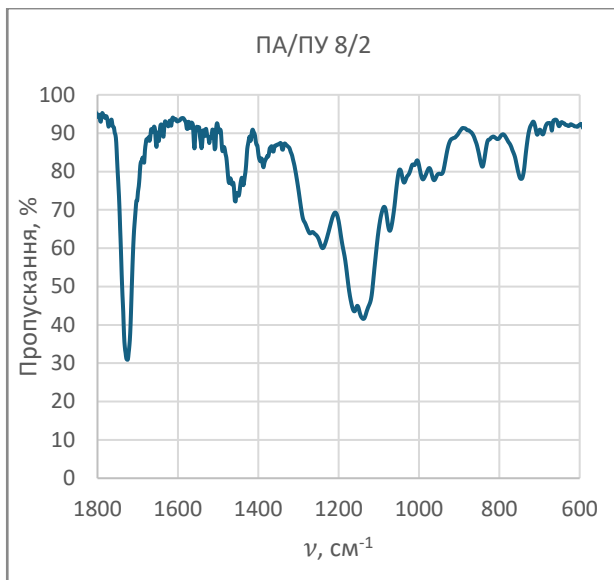


Рис. 3.10. Результати ІЧ-спектроскопії акрил-уретанових плівок за різного співвідношення акрилової і уретанової складової

У ділянці «відбитків пальців» інтенсивна смуга поглинання при 1100–1150 cm^{-1} відноситься до валентних коливань зв'язків С–О–С естерних груп, що походять від поліефірного поліолу. Це підтверджує, що м'який сегмент матеріалу переважно складається з поліефірних ланцюгів, які забезпечують гнучкість системи. Крім того, смуги в області 1200–1300 cm^{-1} відповідають перекриванню валентних коливань С–N (жорсткі уретанові сегменти) та коливань С–О. Акрилатні групи як би “втягуються” у жорсткі сегменти поліуретану. З огляду на літературні дані [85] щодо формування взаємопроникних полімерних сіток за вмісту поліуретану 25–30 %, отримані результати можуть вказувати на розвиток процесів взаємопроникнення поліакрилатної та поліуретанової фаз.

Аналізуючи ІЧ спектри акрил-уретанових плівок за різного співвідношення акрилової і поліуретанової складових (рис. 3.10) можна зробити висновок про те, що найбільші відмінності спостерігаються в низькочастотній області спектру.

Зокрема спостерігається зміна форми піків, їх висоти і напівширини. Зміна інтенсивності смуг поглинання у діапазоні 1270–1070 cm^{-1} свідчить про залучення карбонільних груп акрилату до утворення хімічних зв'язків з жорсткими сегментами поліуретану в результаті міжфазної взаємодії між компонентами композиції.

У спектрах акрил-уретанових плівок в області 1200–1080 cm^{-1} спостерігається формування плеча при 1147 cm^{-1} , інтенсивність якого зростає зі збільшенням вмісту поліуретану. Зазначена спектральна особливість може бути пов'язана з коливаннями зв'язків С–О–С та С–О уретанових фрагментів, які накладаються на смуги поглинання естерних груп поліакрилату. При максимальному вмісті поліуретану відбувається зміна положення плеча та трансформація контуру основної смуги з максимумом близько 1120 cm^{-1} , що

свідчить про посилення внеску поліуретанової складової та зміну характеру міжмолекулярної взаємодії між компонентами композиції.

За високого вмісту поліуретану відбувається інверсія фазової структури композиції, внаслідок чого поліакрилатна складова розподіляється в об'ємі поліуретанової матриці. Це супроводжується зміною форми смуги в області 1200–1080 cm^{-1} та появою більш вираженого внеску коливань зв'язків C–O–C і C–O уретанових груп.

Загалом спектральні особливості вказують на сегментовану морфологію, яка складається з полієфірних м'яких доменів та уретанових жорстких доменів. Зміщення карбонільної смуги в область нижчих хвильових чисел, переконливо свідчить про наявність розвиненої системи хімічних зв'язків не лише всередині жорстких сегментів поліуретану, але й між поліуретановою та поліакрилатною фазами.

Підвищені значення межі міцності та відносного видовження можуть бути пояснені особливостями надмолекулярної структури, встановленої методом ІЧ-спектроскопії. Зокрема, результати FTIR аналізу вказують на наявність як жорстких уретанових доменів, так і м'яких сегментів поліакрилатно-полієфірної природи. Виявлене співвідношення смуг $\sim 1710 \text{ cm}^{-1}$ та $\sim 1240\text{--}1070 \text{ cm}^{-1}$ свідчить про одночасну присутність як хімічнозв'язаних, так і вільних карбонільних груп, що вказує на частково впорядковану, але не надмірно жорстку фазову структуру.

Особливий інтерес становить композиція, що містить 30 % поліуретану. Саме за цього співвідношення компонентів спостерігаються найбільш виражені зміни в ІЧ-спектрах, що свідчать про посилення міжмолекулярної взаємодії між акрилатною та поліуретановою складовими і можуть бути пов'язані з формуванням взаємопроникної полімерної структури (IPN). Можливість утворення IPN структури в акрил-уретанових полімерах за співвідношення акрилової/уретанової складових 67/33 % також підтверджується в роботі [94]. Водночас саме за цього вмісту поліуретану відзначається різка зміна фізико-механічних властивостей плівок, що дозволяє

розглядати 30 % поліуретану як критичну концентрацію, за якої відбувається структурна перебудова полімерної системи.

3.4. Визначення термічної стабільності акрил-уретанових полімерних плівок методами ТГА і ДТА

Метод ТГА і ДТА часто застосовується для встановлення особливостей термічної деструкції полімерних систем, у разі аналізу поліуретанових систем цим методом можна визначити співвідношення між м'якими і жорсткими сегментами, зокрема відомо [95], що термічна деструкція починається в жорсткому сегменті, тоді як спостережувана втрата маси переважно пов'язана з м'яким сегментом. Також стверджується, що поліуретани легко руйнуються в атмосфері повітря внаслідок окиснення атома вуглецю (α -вуглецю), розташованого поруч з атомом кисню, тоді як в інертній атмосфері механізмом деструкції вважається розрив зв'язку С–О з подальшим «розстібанням» (unzipping) полімерного ланцюга.

Термічну стабільність акрил-уретанових плівок визначали методом термогравіметричного аналізу (ТГА) та диференціального термічного аналізу (ДТА) в атмосфері повітря. Результати визначення наведені на рис. 3.11-3.17. Інтерпретацію результатів ТГА і ДТА здійснювали із залученням літературних джерел [96-98]. За результатами TGA-аналізу поліуретанової плівки (рис. 3.11) встановлено, що поліуретанова композиція характеризується високою термічною стабільністю до ~ 300 °С.

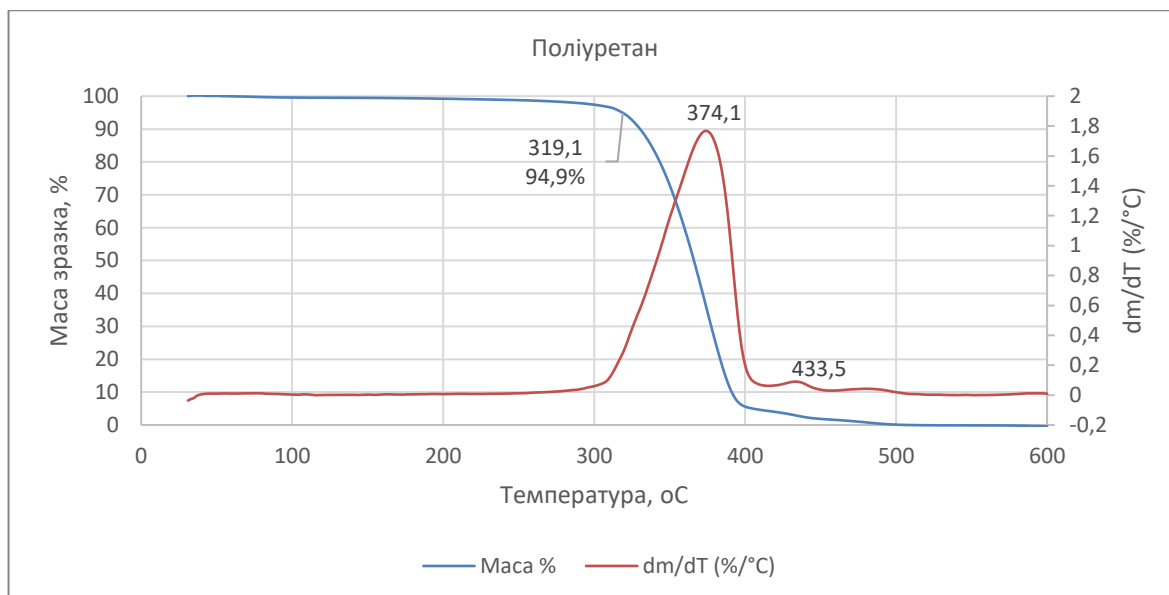


Рисунок 3.11. Результати ТГА і ДТА аналізу поліуретанової плівки

При температурі 319,1 °C маса зразка становить близько 94,9 %. Основний етап термодеструкції відбувається в інтервалі 320–410 °C, а максимальна швидкість втрати маси спостерігається при 374,1 °C. Додатковий слабкий максимум при 433,5 °C свідчить про подальший розклад залишкових структур полімеру. Після 500 °C спостерігається мінімальний твердий залишок.

TGA-аналіз поліакрилової плівки (рис. 3.12) показав, що матеріал зберігає термічну стабільність до ~230 °C. До температури близько 200 °C маса зразка практично не змінюється, що вказує на достатню термічну стабільність полімеру в цьому діапазоні. При 234,5 °C маса зразка становить 95,04 %, що свідчить про початок процесів термоокиснювальної деструкції або видалення низькомолекулярних компонентів.

Основний етап термодеструкції відбувається в інтервалі 230–420 °C, а максимальна швидкість втрати маси спостерігається при 381,3 °C. Подальше повільне зниження маси при вищих температурах пов'язане з розкладом залишкових термостійких структур.

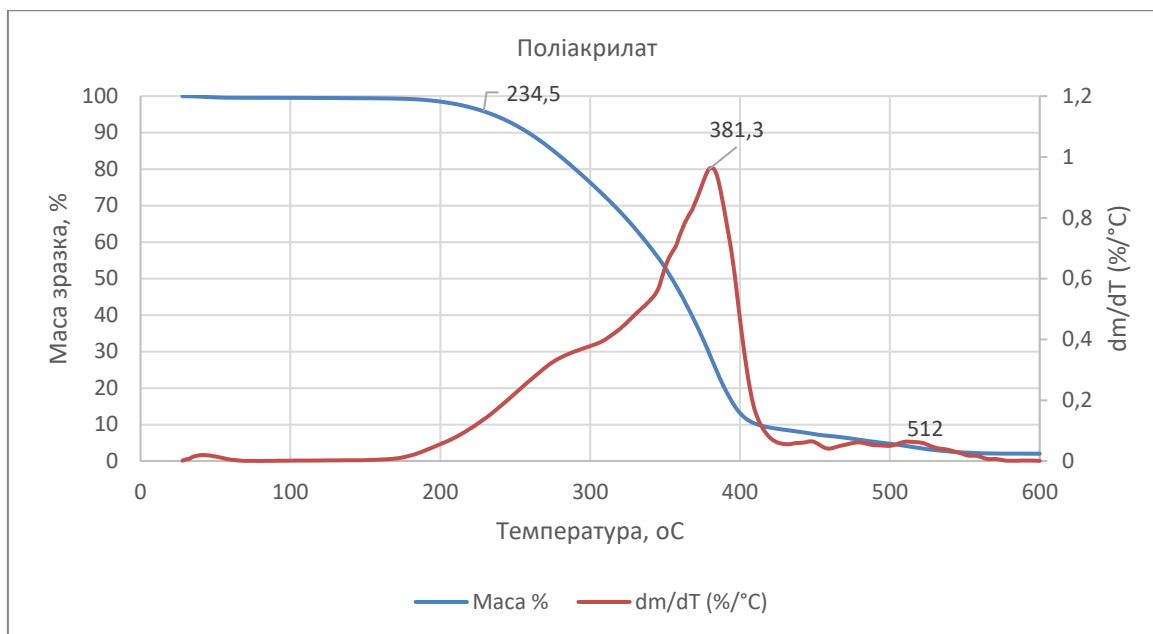


Рисунок 3.12. Результати ТГА і ДТА аналізу поліакрилатної плівки

ТГА-аналіз композиції ПА/ПУ (80/20) показав (рис. 3.13), що матеріал характеризується підвищеною термічною стабільністю до ~ 300 °C. До температури близько 290 °C маса зразка практично не змінюється. При 297 °C маса становить 95,01 %. Основний максимум при 416,5 °C відповідає максимальній швидкості втрати маси. Зміщення основного максимуму до вищих температур порівняно з композицією 30/70 (387,6 °C) свідчить про підвищення термічної стабільності системи. Слабкий максимум при 527,1 °C пов'язаний із розкладом залишкових термостійких структур або окисненням карбонізованого залишку.

На кривій ДТА зразку поліакрилат/поліуретан 80/20 спостерігається перегин в інтервалі температури 383-395 °C. Це перша стадія деструкції, яка, ймовірно, пов'язана з руйнуванням уретанових груп як менш термостійких фрагментів полімерної структури. Перегин біля 395 °C може відобразити перехід між двома механізмами деструкції або перекриття процесів розкладу двох фаз.

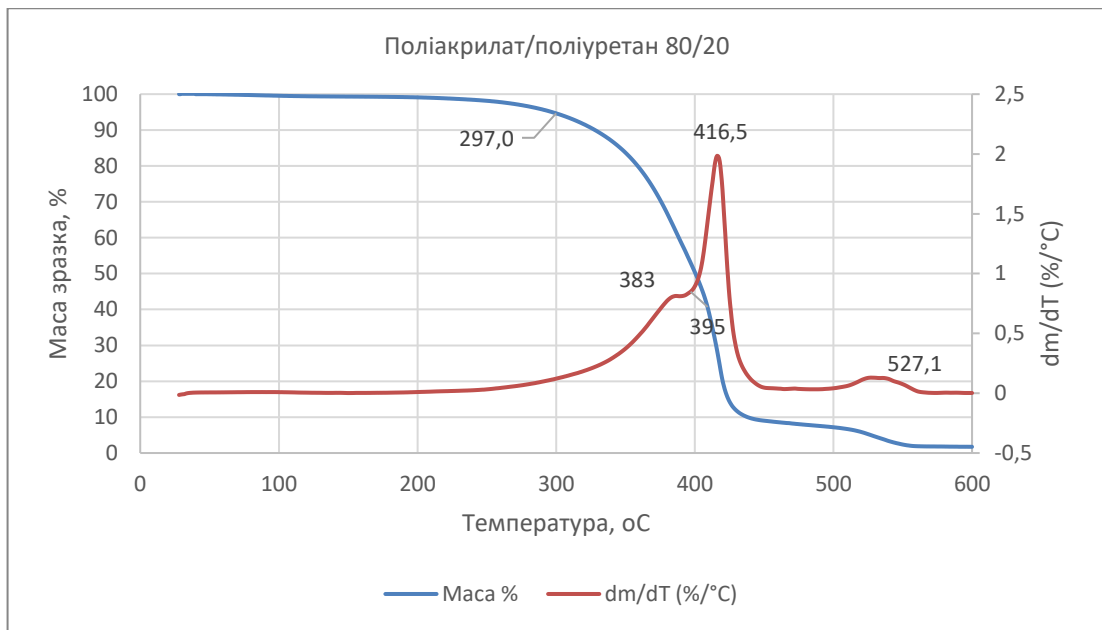


Рисунок 3.13. Результати ТГА і ДТА аналізу акрил-уретанової плівки (80/20)

Основна деструкція для зразку акрил-уретанової плівки 70/30 (рис. 3.14) відбувається в інтервалі 300–450 °C і супроводжується двома максимумами швидкості втрати маси при 379,1 та 411,7 °C, що свідчить про багатостадійний механізм термічного розкладання полімерної системи.

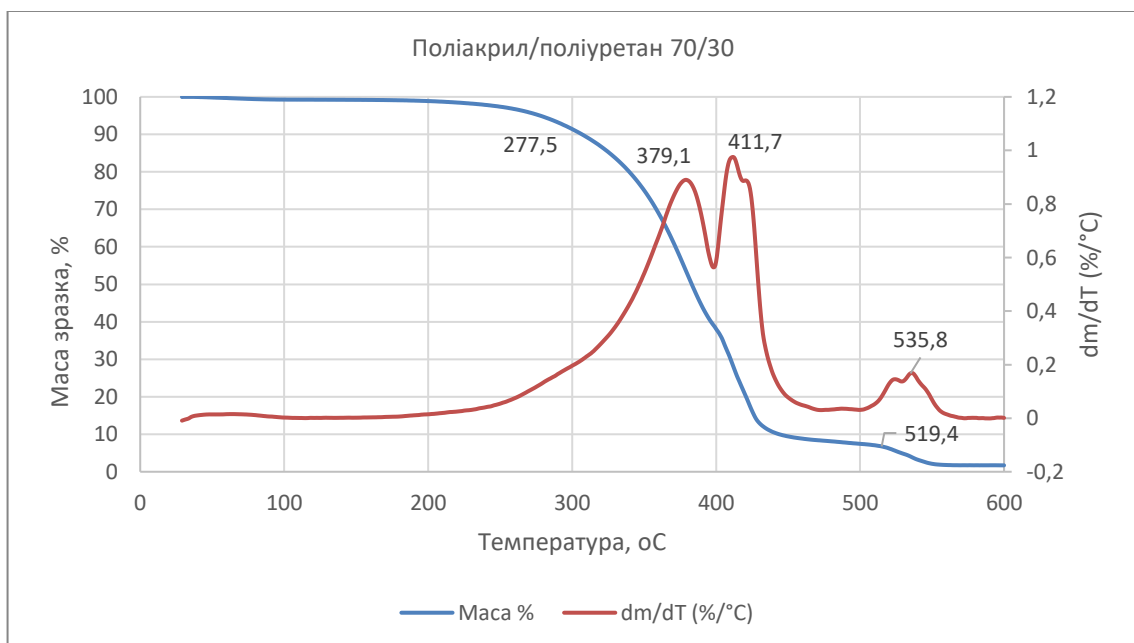


Рисунок 3.14. Результати ТГА і ДТА аналізу акрил-уретанової плівки (70/30)

Наявність двох максимумів DTG може бути пов'язана з послідовною деструкцією різних структурних фрагментів полімеру. Також це може

свідчити про наявність двох фаз в матеріалі з дещо різними характеристиками термостійкості. Крім того, для цієї плівки спостерігається перегин на кривій ТГА при 520-550 °С і відповідний пік на кривій ДТГА. Наявність додаткового максимуму швидкості втрати маси при 535,8 °С свідчить про завершальну стадію термічного розкладання матеріалу, яка пов'язана з окисненням та руйнуванням карбонізованого залишку, утвореного на попередніх стадіях деструкції. Поява цього піка вказує на формування під час нагрівання термостабільних структур, здатних зберігатися до температур понад 500 °С.

TGA-аналіз композиції ПА/ПУ (50/50) показав (рис. 3.15), що матеріал характеризується підвищеною термічною стабільністю до ~300 °С. До температури близько 290 °С маса зразка практично не змінюється. При 296,1 °С маса становить 94,97 %. Основний процес термодеструкції відбувається у дві стадії з максимумами швидкості втрати маси при 385,4 °С та 425,0 °С, що свідчить про окремий розклад структурних фрагментів поліуретану та поліакрилату. Додаткові слабкі піки в області 500–540 °С пов'язані з деструкцією залишкових термостійких структур.

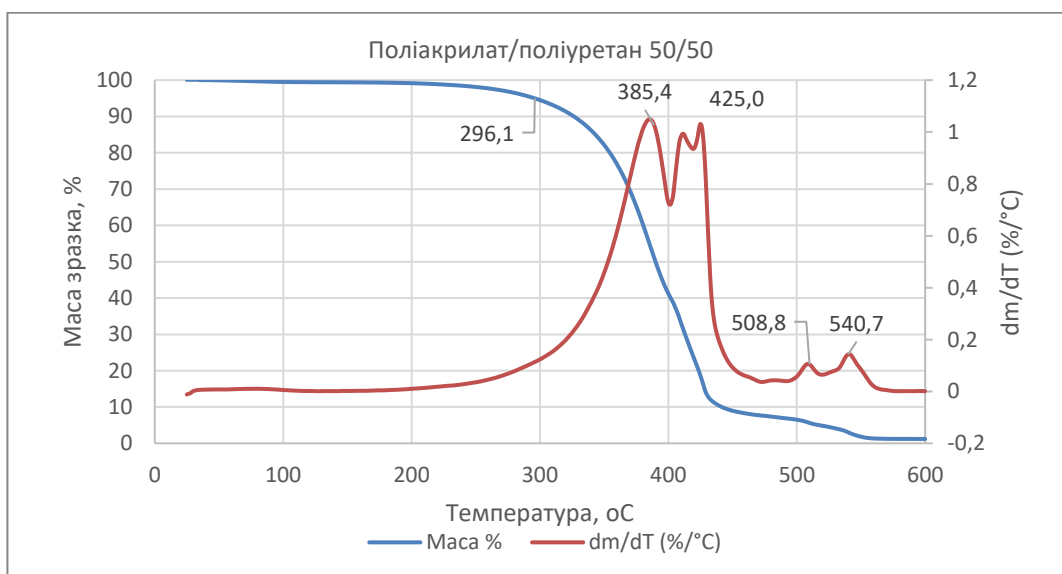


Рисунок 3.15. Результати ТГА і ДТГА аналізу акрил-уретанової плівки (50/50)

ТГ–DTG аналіз композиції поліакрилат/поліуретан 30/70 (рис. 3.16) показав, що матеріал характеризується високою термічною стабільністю до

температур близько 300 °С. Початок інтенсивної деструкції спостерігається при 297,9 °С. Основна втрата маси відбувається в інтервалі 300–450 °С, а максимальна швидкість розкладу відповідає температурі 387,6 °С, що підтверджується максимумом на DTG-кривій. Наявність одного домінуючого піка деструкції свідчить про перекриття процесів розкладу поліакрилатної та поліуретанової складових і може вказувати на розподіл акрилатної складової в об'ємі поліуретану. Слабко виражений максимум при 533,4 °С пов'язаний із догоранням вуглецевого залишку та розкладом найбільш термостійких фрагментів полімерної системи.

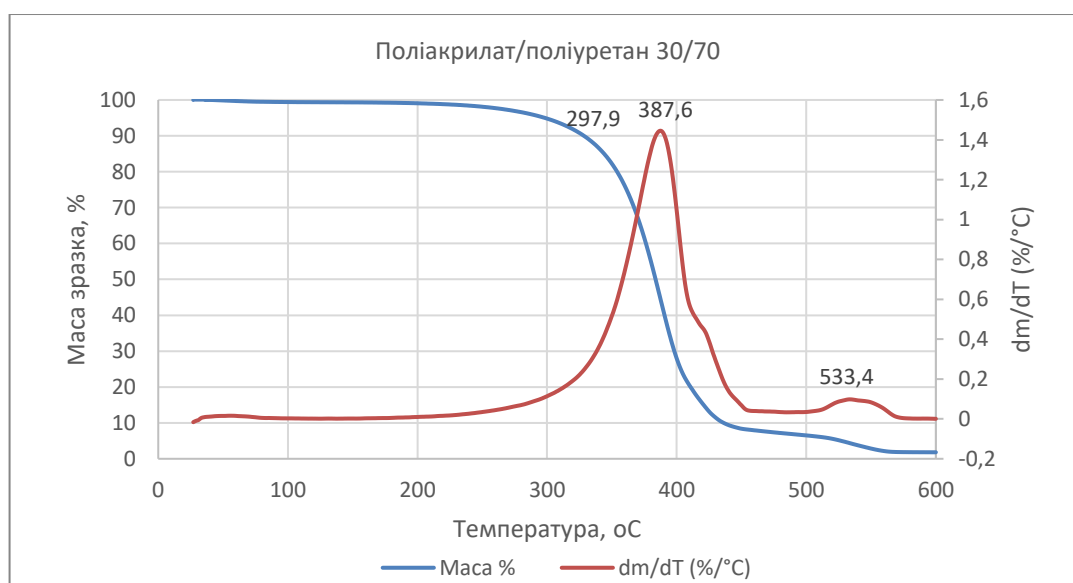


Рисунок 3.16. Результати ТГА і ДТА аналізу акрил-уретанової плівки (30/70)

На DTG-кривій композиції поліакрилат/поліуретан (30/70) поряд з основним максимумом деструкції при 387,6 °С спостерігається плече в області 410–430 °С. Його наявність свідчить про багатостадійний характер термодеструкції та може бути пов'язана з накладанням процесів розкладу жорстких і м'яких сегментів поліуретану, а також поліакрилатної складової. Це підтверджує структурну неоднорідність системи та різну термічну стабільність окремих фрагментів полімерної композиції. Цікаво, що за вмісту поліакрилату 80 % температура максимального розкладу зростає майже на 30 °С, порівняно із вмістом акрилату 30%. Це може свідчити про те, що саме в області високого вмісту поліакрилату формується більш стабільна морфологічна структура.

ТГ–DTG аналіз композиції поліакрилат/поліуретан 20/80 (рис. 3.17) показав багатостадійний характер термічного розкладу. Початок інтенсивної деструкції спостерігається при 267,8 °С. Максимальна швидкість втрати маси відповідає температурі 373,9 °С, тоді як у області 405 °С спостерігається виражене плече, що свідчить про накладання декількох процесів термодеструкції. Високотемпературний максимум при 541,9 °С пов'язаний з окисненням карбонізованого залишку та розкладом найбільш термостійких структурних фрагментів.

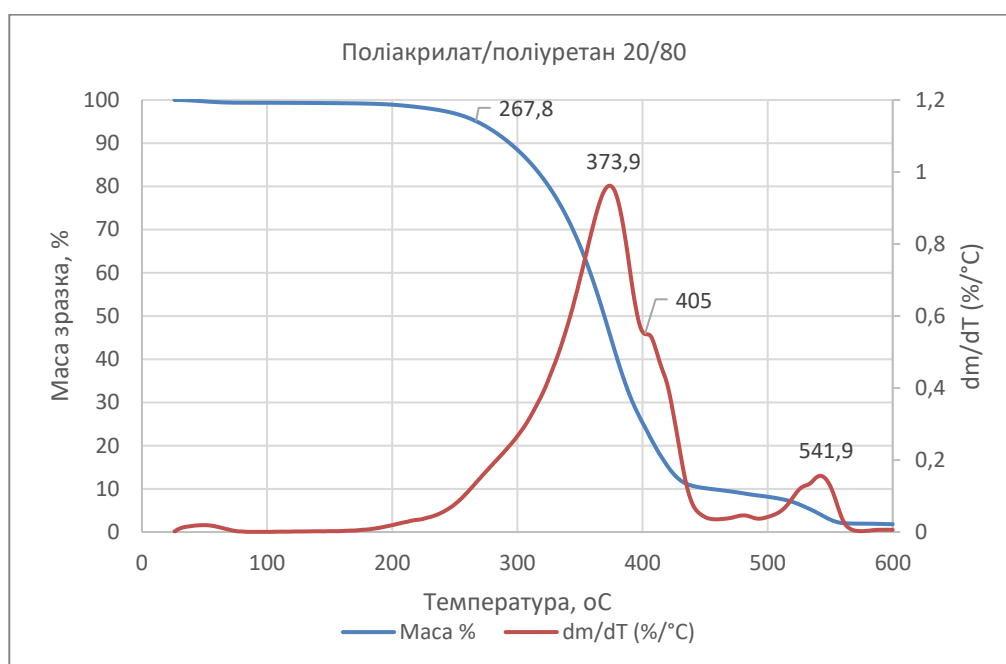


Рисунок 3.17. Результати ТГА і ДТА аналізу акрил-уретанової плівки (20/80)

Порівняно зі зразками з більшим вмістом поліакрилату композиція 20/80 характеризується нижчою температурою початку деструкції, і нижчою температурою максимальної швидкості розкладу (373,9 °С), що може бути зумовлено підвищеним вмістом поліуретанових сегментів. Водночас перекриття окремих стадій розкладу свідчить про міжфазну взаємодію компонентів у полімерній системі.

Загалом, термогравіметричний аналіз показав, що досліджуваний матеріал характеризується високою термічною стабільністю (рис. 3.18,

таблиця 3.8). Термостійкість композитів визначали як температуру, при якій досягається 5% втрати маси зразка $T_{5\%}$ [99].

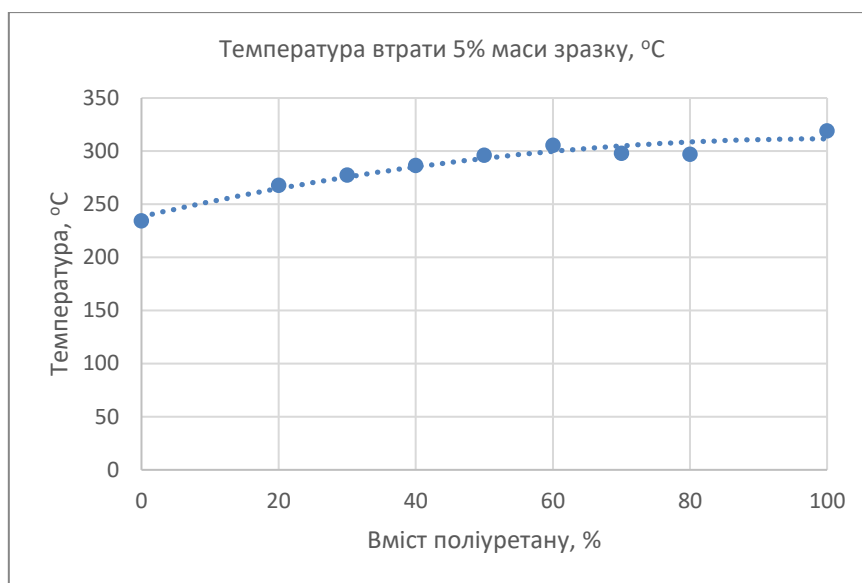


Рисунок 3.18. Термостійкість зразків акрил-уретанових плівок

З підвищенням вмісту поліуретанів термостійкість зразків дещо підвищується у визначеному інтервалі температур. Представлені результати суперечать загальноприйнятим уявленням про те, що збільшення кількості уретанових зв'язків призводить до зниження термічної стабільності. Це свідчить про те, що на процес термічної деструкції впливає більше чинників, ніж лише концентрація уретанових зв'язків, що повністю підтверджується результатами інших авторів [96]. При цьому температура максимальної швидкості деструкції для поліуретанової плівки нижча ($374,1\text{ }^{\circ}\text{C}$), ніж для поліакрилової ($381,3\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Відомо [97], що для акрил-уретанових систем та IPN-подібних структур значення $T_{5\%}$ часто знаходяться в межах $280\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$, а DTG-криві можуть демонструвати дві або три стадії деструкції залежно від ступеня фазового поділу між акрилатною та поліуретановою складовими. З даних таблиці 3.4 видно, що температура термоокиснювальної деструкції найбільш термостійких фрагментів акрил-уретанових плівок є вищою порівняно з відповідними значеннями для чистих акрилової та поліуретанової плівок.

Таблиця 3.8. Результати термоокислювальної деструкції акрил-уретанових плівок

Склад досліджуваних плівок, %		Параметри термоокислювальної деструкції, °С		
ПА	ПУ	T _{5%}	T _{max}	T _{дестр*}
100	0	234,5	381,3	512,0
80	20	267,8	416,5	527,1
70	30	277,5	411,7	535,8
60	40	286,4	413,6	551,4
50	50	296,1	425,0	540,7
40	60	305,6	389,7	515,0
30	70	297,9	387,6	533,4
20	80	297	373,9	541,9
0	100	319,1	374,1	433,5

*Примітка: T_{дестр} температура деструкції найбільш термостійких фрагментів полімерної системи.

Це підтверджує наш попередній висновок про наявність міжмолекулярної взаємодії між акриловою та уретановою складовими шляхом залучення карбонільних груп акрилату до утворення хімічних зв'язків з жорсткими сегментами поліуретану в результаті міжфазної взаємодії між компонентами композиції, що сприяє утворенню більш стабільної морфологічної структури.

3.5. Дослідження морфологічних особливостей акрил-уретанових плівок методом ДСК

Термічні властивості полімерів оцінювали методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) з використанням DSC Q2000 (TA Instruments, USA) в діапазоні температур -60÷270 °С із швидкістю нагріву 20 °С/хв в атмосфері азоту. Отримані термограми наведено на рисунках 3.19-3.25. За цими термограмами були визначені температури склування (T_g) чистих та гібридних полімерів. Інтерпретацію термограм здійснювали з використанням літературних джерел [96, 86].

На рисунку 3.19 показано результат DSC-аналізу полімерної плівки із чистого поліуретану. Основна подія спостерігається в області близько $-8...0$ °C і відповідає склуванню полімеру (glass transition, T_g).

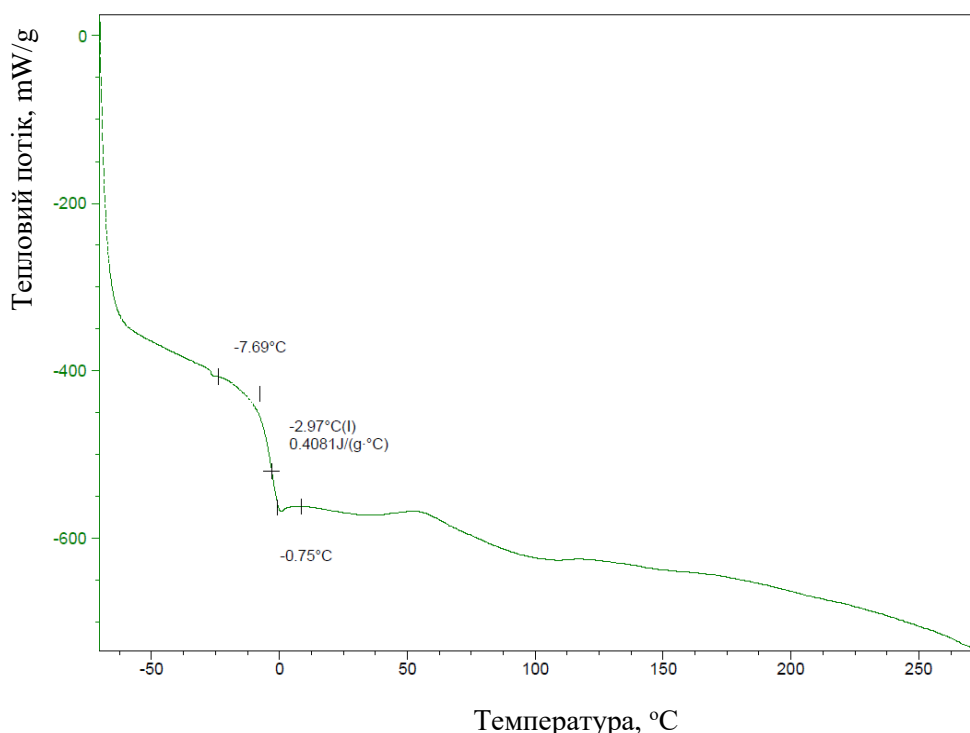


Рисунок 3.19. Результати ДСК поліуретанової плівки

Як видно з наведених даних, на ДСК-кривій досліджуваного ПУ полімеру спостерігається склоподібний перехід у температурному інтервалі від -7.69 до -0.75 °C із середнім значенням T_g близько -2.97 °C. Зміна теплоємності ΔC_p становить 0.408 J/(g·°C), що характерно для аморфних полімерних систем із підвищеною сегментальною рухливістю макромолекул.

На рисунку 3.20. Наведені результати ДСК поліакрилатної плівки. Ця ДСК-термограма дуже характерна для чистого поліакрилату з відносно високою температурою склування. Як видно з наведених даних, на ДСК-кривій досліджуваного полімеру спостерігається склоподібний перехід у температурному інтервалі від 3.82 до 19.95 °C із середнім значенням T_g близько 14.05 °C. Зміна теплоємності ΔC_p становить 0.3458 J/(g·°C), що характерно для аморфних полімерних систем, оскільки бічні групи порушують регулярне пакування ланцюгів і кристалічність майже не формується.

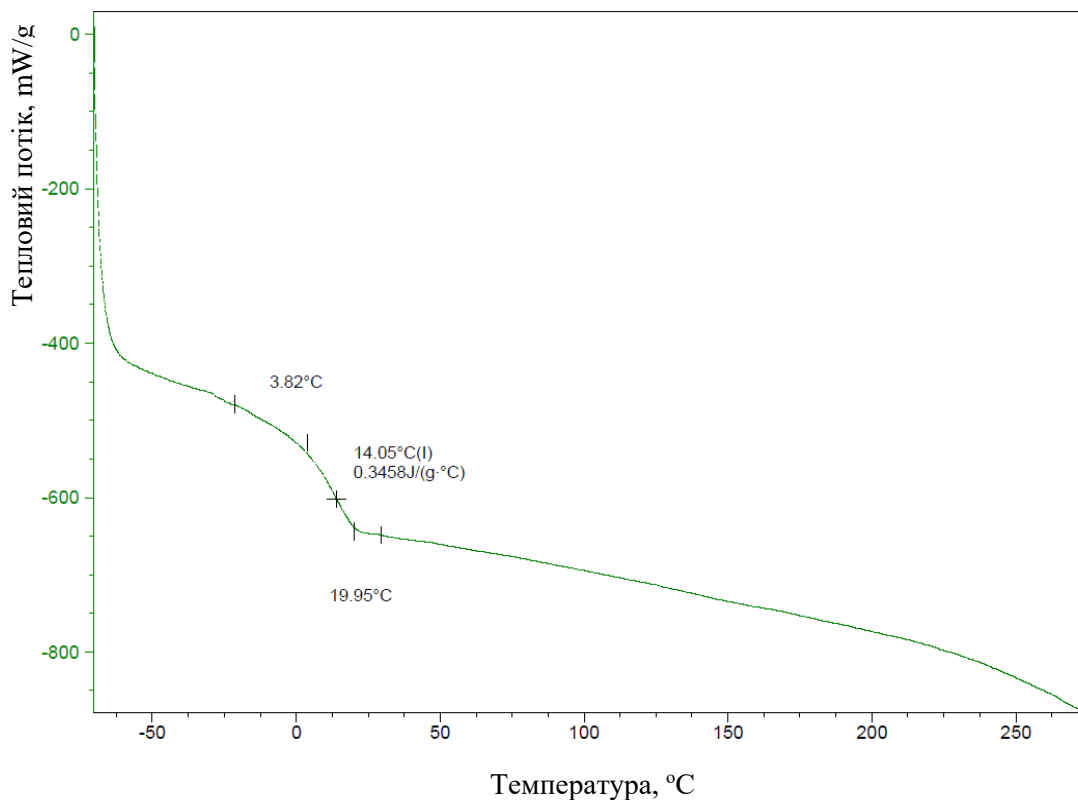


Рисунок 3.20. Результати ДСК поліакрилатної плівки

На рисунку 3.21. наведені ДСК-термограми акрил-уретанової композиції 70/30. На DSC-кривій акрил-уретанової суміші 70/30 вже спостерігається більш складна термічна поведінка, ніж у чистих компонентів. ДСК-термограма зразка акрил-уретанової композиції демонструє характерну для акрил-уретанових систем поведінку з наявністю двох близько розташованих переходів склування у низькотемпературній області. Наявність двох T_g свідчить про неповну термодинамічну сумісність компонентів; часткове фазове розділення; формування двох доменів: акрил- і поліуретанзбагачених. Але водночас T_g зближені між собою, немає дуже великого розділення температур. Це може означати наявність часткової взаємодії, зокрема існування міжфазової взаємодії, можлива IPN-подібна структура.

У температурному інтервалі від приблизно -7 до $+17$ °C спостерігаються два ступінчасті переходи. Перший характеризується середньою температурою склування близько $-4,6$ °C та зміною теплоємності $\Delta C_p = 0,136$ Дж/(г·°C).

Другий перехід відбувається при температурі близько 11,2 °C із $\Delta C_p = 0,169$ Дж/(г·°C).

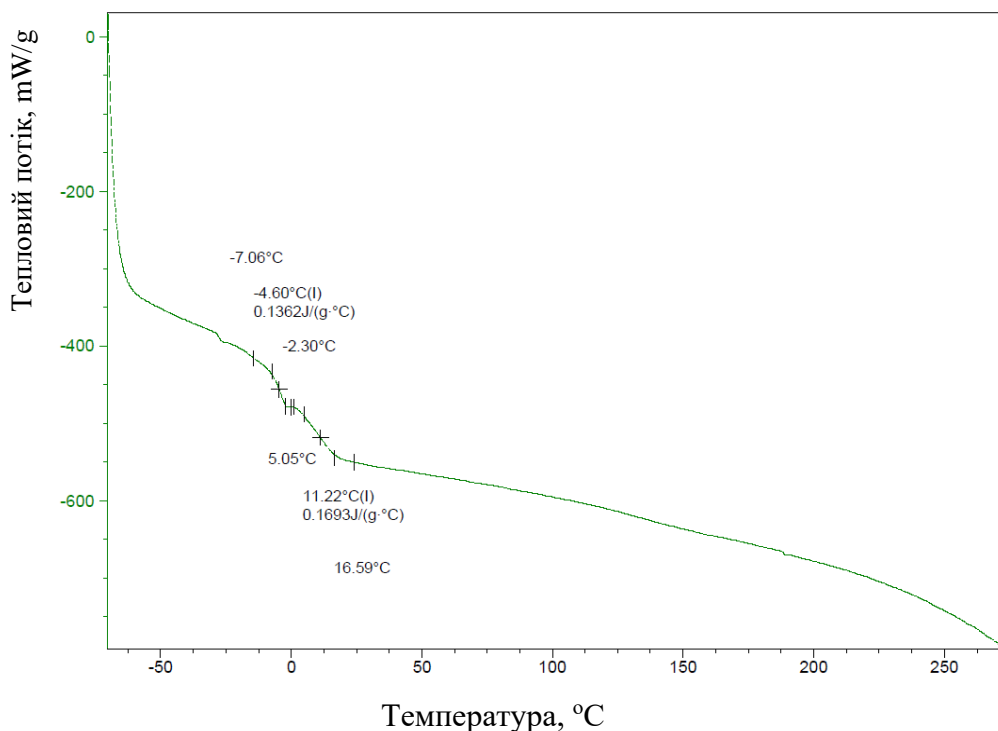


Рисунок 3.21. ДСК-термограми акрил-уретанової композиції 70/30

Перший перехід можна пов'язати зі склуванням поліуретанової фази, насамперед її м'яких сегментів, які характеризуються підвищеною рухливістю макромолекулярних ланцюгів. Другий перехід відповідає акрилатній фазі або міжфазній області, що утворюється внаслідок взаємодії між компонентами композиції. Зміщення температур склування назустріч одна одній порівняно з індивідуальними полімерними компонентами свідчить про наявність міжмолекулярних взаємодій між акрилатом і поліуретаном. Внаслідок цього знижується рухливість макромолекулярних сегментів і формується міжфазна область із проміжними властивостями. Величини стрибків теплоємності для обох переходів є порівняно невеликими та близькими між собою, що свідчить про відносно рівномірний внесок обох фаз у формування структури матеріалу. При цьому наявність двох окремих T_g вказує, що система залишається частково фазово розділеною і не переходить у повністю однорідний стан. Цей

факт також підтверджується тим, що утворена плівка мала білий колір, на відміну від прозорих плівок з чистого поліуретану і поліакрилату.

У температурному діапазоні від 20 до 270 °С відсутні чітко виражені ендотермічні або екзотермічні піки. Це свідчить про переважно аморфний характер композиції та відсутність значної кристалічної складової. Також не спостерігається ознак додаткового зшивання або структурних перетворень під час нагрівання, що вказує на завершене формування полімерної структури на етапі отримання матеріалу.

Загалом ДСК-аналіз підтверджує формування частково сумісної акрил-уретанової композиції з двома близькими температурами склування (-4,6 та 11,2 °С), що є характерною ознакою систем із міжфазною взаємодією та можливим утворенням взаємопроникної (IPN-подібної) структури. Порівняно із зразками акрил-уретанових композицій за співвідношення компонентів 60/40 та 50/50, дана композиція характеризується найменшим значенням ΔC_p першого переходу, що може свідчити про дещо вищий ступінь міжфазного змішування компонентів.

На рисунку 3.22. наведені ДСК-термограми акрил-уретанової композиції 60/40. На ДСК-термограмі акрил-уретанової композиції спостерігаються характерні зміни теплоємності в низькотемпературній області, що пов'язані з процесами склування окремих структурних фрагментів системи. У діапазоні від -7,38 до +15,63 °С зафіксовано два близько розташовані переходи: перший із середньою температурою близько -4,6 °С ($\Delta C_p = 0,214$ Дж/(г·°С)), другий — близько 10,6 °С ($\Delta C_p = 0,184$ Дж/(г·°С)). Наявність двох температур склування свідчить про збереження певної фазової неоднорідності композиції. Перший перехід можна віднести до склування поліуретанової фази або м'яких сегментів поліуретану, тоді як другий відповідає акрилатній фазі або міжфазній області, що сформувалася внаслідок взаємодії компонентів.

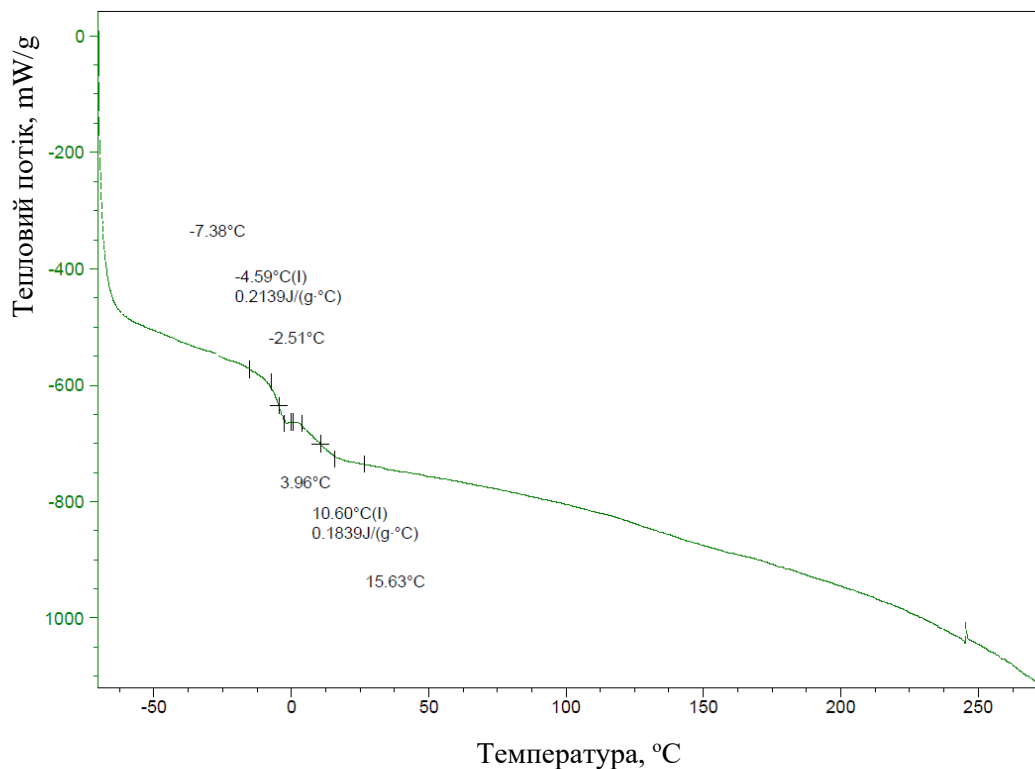


Рисунок 3.22. ДСК-термограми акрил-уретанової композиції зі співвідношенням компонентів 60/40

Порівняно з чистими компонентами, температури склування зміщені одна до одної, що вказує на часткову термодинамічну сумісність акрилатної та поліуретанової складових. Таке зближення T_g є характерною ознакою міжмолекулярної взаємодії між компонентами, зокрема утворення хімічних зв'язків між уретановими групами та полярними функціональними групами акрилатного полімеру. Величини стрибка теплоємності для обох переходів є порівняно близькими, що свідчить про значний внесок обох полімерних фаз у загальну структуру композиції. Водночас відсутність єдиної температури склування підтверджує, що повної молекулярної сумісності система не досягає.

У температурному інтервалі від 20 до 250 °C виражені ендотермічні або екзотермічні ефекти практично відсутні. Це свідчить про аморфний характер композиції, відсутність помітної кристалічної фази та достатню термічну стабільність матеріалу в зазначеному діапазоні температур. Незначне відхилення кривої поблизу 240–250 °C може бути пов'язане з початком термоокислювальних процесів або релаксаційними явищами в поліуретановій

фазі. Загалом термограма свідчить про формування частково сумісної акрил-уретанової системи з двофазною структурою та вираженою міжфазною взаємодією. Зближення температур склування порівняно з індивідуальними компонентами може розглядатися як непрямий доказ утворення взаємопроникної (IPN-подібної) структури або розвиненої міжфазної області між акрилатною та поліуретановою фазами.

ДСК-термограма акрил-уретанової системи зі співвідношенням компонентів 50/50 (рис. 3.23) характеризується наявністю кількох теплових переходів, що свідчить про складну надмолекулярну організацію композиції та часткову фазову неоднорідність системи. У низькотемпературній області спостерігається широкий перехід у діапазоні приблизно від -6 до $+17$ °C з характерними змінами теплоємності при $-2,52$ °C та $10,92$ °C. Ці переходи можна пов'язати зі склуванням окремих фаз акрилатного та поліуретанового компонентів. Наявність двох близьких температур склування свідчить про часткову сумісність компонентів та можливе формування IPN-подібної структури або міжфазної області з обмеженою взаємною дифузією макромолекул.

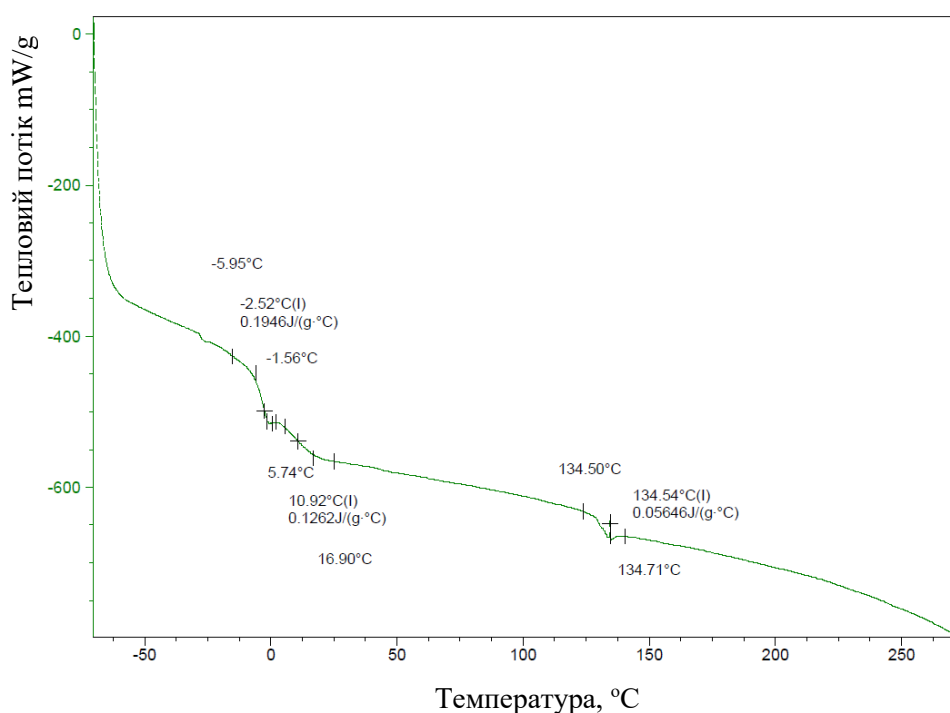


Рисунок 3.23. ДСК-термограма акрил-уретанової системи зі співвідношенням компонентів 50/50

ДСК-термограма акрил-уретанової системи зі співвідношенням компонентів 40/60 (рис. 3.24) характеризується наявністю широкого низькотемпературного переходу та відсутністю інтенсивних фазових або кристалічних ефектів у високотемпературній області, що свідчить про переважно аморфну структуру системи.

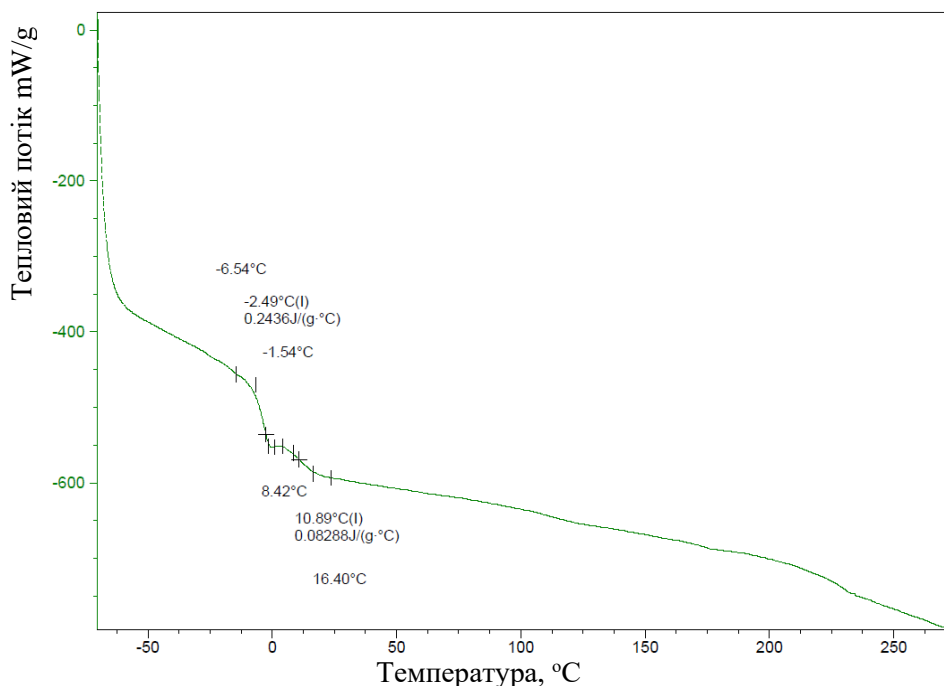


Рисунок 3.24. ДСК-термограма акрил-уретанової композиції зі співвідношенням компонентів 40/60

Перший перехід при близько $-2,52$ °C, ймовірно, відповідає більш гнучким поліуретановим сегментам, тоді як другий перехід у діапазоні $10-17$ °C може бути пов'язаний з акрилатною фазою або змішаною міжфазною областю. Відсутність чітко виражених окремих T_g для кожного компонента вказує на міжмолекулярну взаємодію між поліуретаном та акрилатом, зокрема за рахунок водневих зв'язків між уретановими групами та полярними фрагментами акрилату.

У високотемпературній області зафіксовано слабкий тепловий ефект поблизу $134-135$ °C. Цей ефект може бути пов'язаний із локальним упорядкуванням жорстких уретанових сегментів, релаксаційними процесами або частковим руйнуванням фізичних асоціатів, сформованих за рахунок

водневих зв'язків. Невелика інтенсивність піка свідчить про переважно аморфний характер системи та відсутність вираженої кристалічної фази.

Загалом результати ДСК-аналізу підтверджують, що акрил-уретанова композиція 50/50 формує частково сумісну структуру з вираженою міжфазною взаємодією, що може забезпечувати поєднання еластичності поліуретану та механічної стабільності акрилатного компонента.

У діапазоні температур приблизно від $-6,54$ до $+16,4$ °C спостерігається ступінчаста зміна базової лінії, характерна для процесу склування. На термограмі фіксуються переходи з характерними температурами $-2,49$ °C та $10,89$ °C. Наявність двох близьких температур склування вказує на часткову фазову неоднорідність системи та існування доменів, збагачених окремими компонентами — поліуретаном та акрилатом. Низькотемпературний перехід при близько $-2,49$ °C можна пов'язати зі склуванням м'яких сегментів поліуретану, які характеризуються високою рухливістю макромолекулярних ланцюгів. Другий перехід у діапазоні $8-16$ °C, ймовірно, відповідає акрилатній фазі або міжфазній області, де реалізуються міжмолекулярні взаємодії між компонентами. Порівняно невелике розділення температур склування свідчить про певний рівень сумісності компонентів за рахунок розподілу поліакрилату в об'ємі поліуретану.

У високотемпературній області термограми відсутні виражені ендотермічні або екзотермічні піки, що підтверджує відсутність кристалічних фаз або значних процесів плавлення. Це також свідчить про достатньо однорідний аморфний характер матеріалу.

На DSC-кривій акрил-уретанової суміші 30/70 (рис. 3.25) видно два склоподібні переходи (два T_g), що є дуже характерним для частково фазово-розділених акрил-уретанових систем. DSC-аналіз акрилуретанової композиції показав наявність двох склоподібних переходів: перший у діапазоні $-6,97...-1,64$ °C ($T_{g1} = -4,67$ °C), другий — у діапазоні $7,47...17,28$ °C ($T_{g2} = 10,57$ °C). Наявність двох T_g свідчить про часткове фазове розділення поліуретанової та поліакрилатної складових. $T_{g1} = -4,67$ °C, найімовірніше

відповідає поліуретановій фазі. Це добре узгоджується з DSC чистого поліуретану, де $T_g \approx -3 \text{ }^\circ\text{C}$. $T_{g2} = 10.57^\circ\text{C}$, відповідає акрилатній фазі або змішаній акрил-уретановій області. Він близький до T_g чистого поліакрилату $T_g \approx 14 \text{ }^\circ\text{C}$. Водночас зміщення температур склування відносно індивідуальних компонентів вказує на міжмолекулярну взаємодію між фазами та часткову сумісність компонентів системи. Зменшення ΔC_p другого переходу $\Delta C_{p2} \approx 0.0809 \text{ J/(g}\cdot^\circ\text{C)}$ може свідчити про обмеження рухливості акрилатних сегментів через взаємодію з поліуретаном; або про меншу частку окремої акрилатної фази.

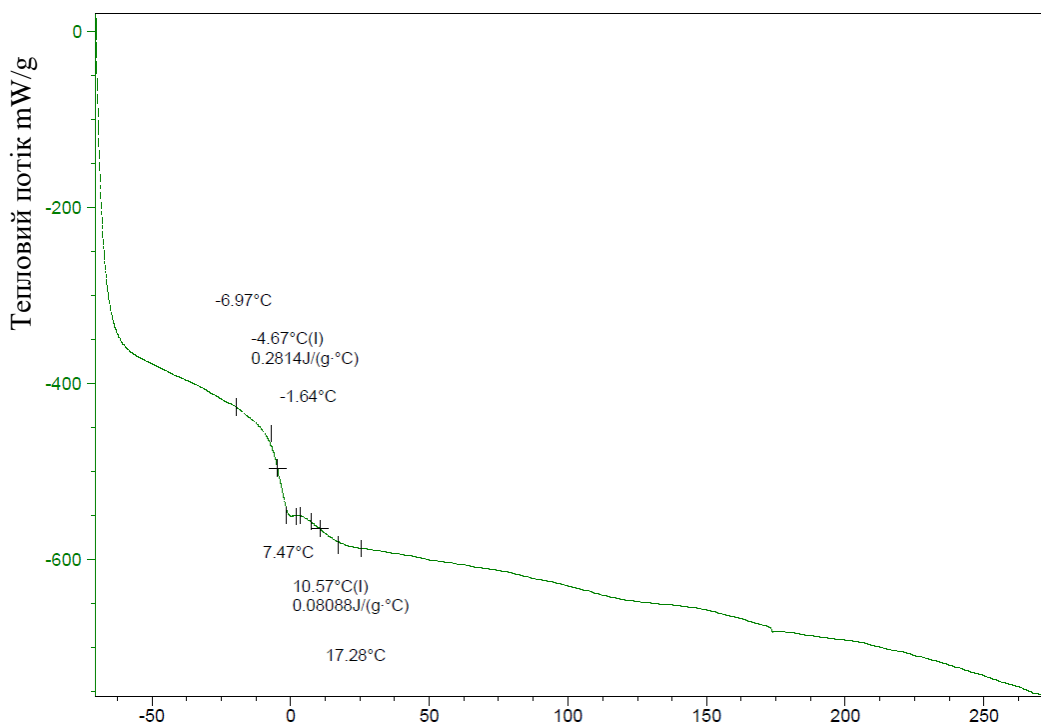


Рисунок 3.25. DSC-криві акрил-уретанової суміші 30/70

Зміщення температури склування (T_g) було використано як критерій оцінки сумісності поліакрилату та поліуретану в акрилатно-поліуретанових гібридних дисперсіях [100]. Одержані значення порівнювали з температурами склування акрилової емульсії та поліуретанової дисперсії. Результати експериментальних досліджень наведено в таблиці 3.9.

Чиста поліуретанова дисперсія та чиста акрилова емульсія характеризуються дуже чіткими температурами склування (T_g) при $-7,69$ та $14,05 \text{ }^\circ\text{C}$ відповідно. Акрил-уретанові дисперсії, отримані шляхом фізичного

змішування, демонструють дві окремі температури склування: одну, характерну для поліуретану, і другу — для акрилатного компонента.

Таблиця 3.9. Температура склування акрил-уретанових сумішей

Склад акрил-уретанових плівок, %	Tg ₁ , °C	Tg ₂ , °C
100/0	-	14,05
90/10	-	11,61
80/20	-4,31	13,66
70/30	-4,60	11,22
60/40	-4,59	10,60
50/50	-2,52	10,92
40/60	-2,49	10,89
30/70	-4,67	10,57
20/80	-4,98	11,13
10/90	-5,42	-
0/100	-7,69	-

Порівняно з чистими полімерами значення Tg зміщуються на 2,27–5,17 °C у низькотемпературній області та на 2,44–3,45 °C у високотемпературній області. Такі зміщення є наслідком часткової сумісності та взаємної дифузії поліакрилату і поліуретану та свідчать про певний ступінь їх змішаності. Для композицій, що містять 90 мас.% акрилової емульсії, спостерігається лише одна температура склування при 11,61 °C, а за вмісту 90% поліуретану лише одна температура склування при -5,42 °C. Можна припустити, що в цих сумішах переважає вплив кожного окремого компонента.

Із підвищенням вмісту акрилатного компонента температура склування зростає (рис. 3.26). Це цілком відповідає загальним положенням полімерного матеріалознавства. На підвищення температури склування найбільше впливають жорсткі, об'ємні та полярні бокові групи, бо вони обмежують обертання і рух полімерного ланцюга. На присутність ароматичних кілець у

складі бокових груп вказують і наші результати ІЧ-спектроскопічних досліджень.

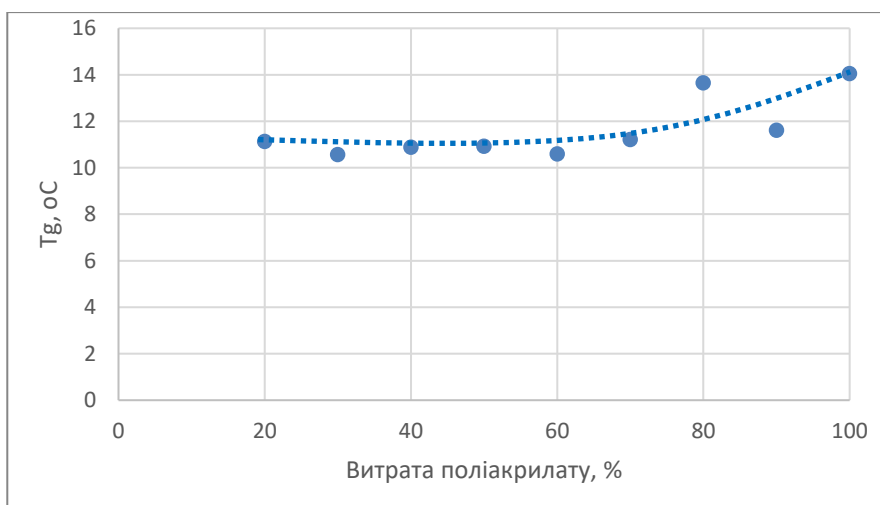


Рисунок 3.26. Залежність температури склування (Tg) від масової частки акрилового компонента в акрилатно-поліуретанових гібридних композиціях.

Наявність єдиної температури склування в гібридних емульсіях свідчить про формування однорідної структури на молекулярному рівні та високий ступінь сумісності компонентів. Порівняно невелике розділення температур склування свідчить про певний рівень сумісності компонентів за рахунок розподілу одного компонента в об'ємі іншого. Загалом результати ДСК-аналізу підтверджують формування частково сумісної акрил-уретанової системи з міжфазною взаємодією компонентів, що може забезпечувати поєднання еластичності поліуретану та структурної стабільності акрилатної складової.

Висновки до розділу 3.

Доведено вплив вмісту поліуретану в складі акрил-уретанової композиції на зміну показників міцності та еластичності. Присутність до 30% поліуретанів в акрил-поліуретановій композиції забезпечує підвищення межі міцності плівки до 12,9 МПа при одночасному збільшенні її еластичності до 420%, на відміну від плівки з акрилової дисперсії (межа міцності 10,5 МПа і відносне видовження 233,3%). Підвищені значення межі міцності та відносного видовження можуть бути пояснені особливостями надмолекулярної структури, встановленої методом ІЧ-спектроскопії.

Зокрема, результати FTIR аналізу вказують на наявність як жорстких уретанових доменів, так і м'яких сегментів поліакрилатно-поліефірної природи. Виявлене співвідношення смуг $\sim 1710\text{ см}^{-1}$ та $\sim 1240\text{--}1070\text{ см}^{-1}$ свідчить про одночасну присутність як хімічно зв'язаних, так і вільних карбонільних груп, що вказує на частково впорядковану, але не надмірно жорстку фазову структуру. Водночас саме за вмісту поліуретану 30% відзначається різка зміна фізико-механічних властивостей плівок, що дозволяє розглядати 30 % поліуретану як критичну концентрацію, за якої відбувається структурна перебудова полімерної системи.

Термогравіметричний аналіз показав, що досліджуваний матеріал характеризується високою термічною стабільністю. З підвищенням вмісту поліуретанів термостійкість зразків дещо підвищується у визначеному інтервалі температур. Представлені результати суперечать загальноприйнятим уявленням про те, що збільшення кількості уретанових зв'язків призводить до зниження термічної стабільності. Це свідчить про те, що на процес термічної деструкції впливає більше чинників, ніж лише концентрація уретанових зв'язків, що повністю підтверджується результатами інших авторів.

ДСК-аналіз підтверджує формування частково сумісної акрил-уретанової композиції з двома близькими температурами склування. Водночас зміщення температур склування відносно індивідуальних компонентів вказує на міжмолекулярну взаємодію між фазами, зокрема утворення хімічних зв'язків між уретановими групами та полярними функціональними групами акрилатного полімеру. Наявність двох окремих T_g також вказує, що система залишається частково фазово розділеною і не переходить у повністю однорідний стан, що є характерною ознакою систем із міжфазною взаємодією та можливим утворенням взаємопроникної (IPN-подібної) структури.

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ З АКРИЛ-УРЕТАНОВИМ ПОКРИТТЯМ

Тканини з покриттям займають важливе місце серед технічних текстильних виробів, а нанесення полімерного покриття є одним з найважливіших технологічних процесів текстильної промисловості. Вибір способу нанесення полімерного покриття залежить від цільових властивостей, зокрема нанесення покриття раклею, валковий спосіб нанесення покриття зі зворотним обертанням, просочення чи фінішне покриття піною. Але ці методи часто мають суттєві обмеження [101], головним чином через модифікацію типових властивостей тканин: гнучкості, повітропроникності, змочуваності, шорсткості. Отже, впровадження технологій, здатних контролювати властивості покриття, є актуальним завданням для текстильного застосування.

Як вже було сказано вище, поліуретанові покриття, що характеризуються високою зносостійкістю, а також відмінними захисними й декоративними властивостями, широко застосовуються у виробництві меблів, одягу, автомобілів та в інших галузях. Розчинникові поліуретанові покриття відзначаються високою хімічною та олієстійкістю, а також стійкістю до дії низьких і високих температур. Однак у зв'язку з постійним посиленням екологічного законодавства застосування розчинникових покриттів дедалі більше обмежується. З огляду на низький рівень викидів летких органічних сполук (VOC), водні поліуретанові покриття поступово стають пріоритетним напрямом розвитку. Водночас залишаються невирішеними ключові проблеми, зокрема забезпечення належних механічних властивостей, швидкості висихання та хімічної стійкості таких покриттів [102].

Для нанесення акрил-уретанових покриттів на текстильних матеріалах технічного призначення застосовують кілька базових технологій — вибір залежить від в'язкості композиції, типу тканини та потрібних властивостей (суцільність, еластичність, повітропроникність тощо) [103, розділ 2].

Основні способи нанесення [103]:

1. Найпоширеній метод – нанесення ножем/раклею (knife-over-roll / knife coating). Полімерна композиція наноситься на тканину і розподіляється спеціальним тупим ножом – раклею; дає рівномірний шар заданої товщини. Такий метод добре підходить для суцільних бар'єрних покриттів (водостійкість, хімічна стійкість). Використовується для технічних тканин, брезенту, спецодягу. Ножове нанесення дозволяє формувати рівномірні покриття заданої товщини, що забезпечує високі бар'єрні властивості. Водночас надмірна товщина шару може призводити до зниження паропроникності.

2. Просочення (dip coating /padding / impregnation). Тканину занурюють у ванну з полімерною композицією з низькою в'язкістю, потім віджимають і сушать при відповідній температурі. Покриття формується всередині структури волокон. Дає підвищення міцності, збереження гнучкості, часткову повітропроникність. Як показано на рисунку 4.1, товщина шару контролюється за допомогою балансу сил, що застосовуються до тканини на виході з ванни.

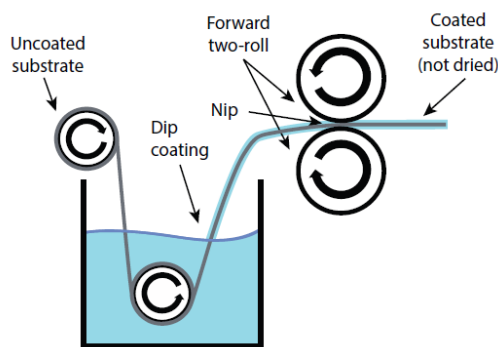


Рисунок 4.1. Схема утворення покриття шляхом просочення [103].

Метод просочення забезпечує глибоке проникнення полімеру в структуру текстильного матеріалу, що сприяє підвищенню міцності та збереженню еластичності. Однак при цьому не формується суцільний бар'єрний шар, що обмежує водостійкість матеріалу [105-106].

2. Валкове нанесення (roll coating). Склад наноситься через систему валків, що забезпечує можливість точного дозування і контроль товщини. Як показано на

рисунку 4.2., під час обертання валків, нижня частина валків занурена у ванну, що містить покривну композицію. Полімер наноситься на поверхню текстилю, яка контактує з верхньою частиною валків. Навантаження на структуру тканини при цьому нижче. Перевага: стабільність процесу в промислових умовах.

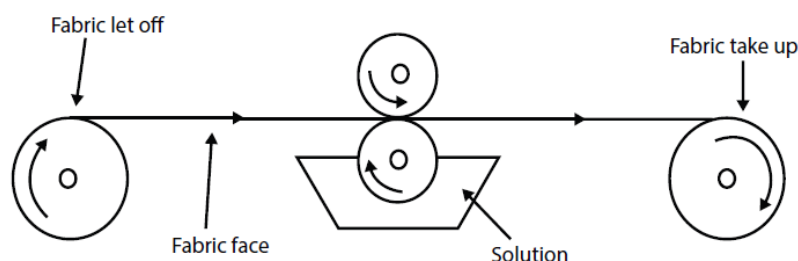


Рисунок 4.2. Схема валкового нанесення покриття [104, с. 490].

4. Розпилення (spray coating). Метод покриття у вигляді аерозолю полягає у нанесенні полімерної композиції шляхом її диспергування у вигляді аерозолю за допомогою форсунки. Під час розпилення утворюється потік дрібнодисперсних крапель, які осаджуються на поверхні текстилю та після випаровування розчинника або води формують суцільне покриття. Метод забезпечує рівномірний розподіл композиції на поверхнях складної форми та дозволяє регулювати товщину покриття зміною витрати матеріалу, тиску та відстані між форсункою і підкладкою. Добре підходить для тонких або верхніх функціональних шарів, хоча складніше контролювати рівномірність нанесення.

5. Ламінування. Попередньо сформована плівка приклеюється до текстильної основи. Використовується для багатошарових матеріалів. Дає високу герметичність, стабільні властивості.

Обов'язковий етап після нанесення незалежно від методу: сушіння + термообробка, що забезпечує зшивання полімеру. Зазвичай проводиться за температури 120–170 °С. Використання водних дисперсій поліуретану з подальшим контролем процесу сушіння (швидкість випаровування)

забезпечує паропроникність матеріалу, а його міцність та еластичність забезпечує збалансований склад акрил-уретанового покриття.

Метод розпилення сам по собі не забезпечує формування рівномірних суцільних покриттів із контрольованою мікроструктурою, що обмежує можливість досягнення необхідного комплексу експлуатаційних характеристик. Тому було прийнято рішення про нанесення покриття на поверхню текстилю комбінованим методом: шляхом просочення з подальшим нанесенням покриття валковим методом. У роботі [107] показано, що комбінування методів нанесення, зокрема просочення з подальшим нанесенням покриття, дозволяє досягти більш ефективного поєднання властивостей.

Комбінування просочення з подальшим нанесенням покриття валиком забезпечує підвищення адгезії, збереження еластичності матеріалу; зміцнення структури текстилю; зменшення рухливості волокон сприяє підвищенню міцності, а вирівнювання поверхні забезпечує формування більш контрольованої пористої структури текстилю.

За результатами аналізу наукової літератури було розроблено склад полімерної композиції для нанесення акрил-уретанового покриття.

- Полімери — 65-70% (з урахуванням вмісту сухого залишку);
- Вода — 30-35 %;
- AEROSIL — 0,5-1% (технічного продукту);
- Воскова емульсія — 2% (технічного продукту);
- ПАР — 0.5% (технічного продукту).

Порядок приготування полімерної композиції: в ємність послідовно додається розрахована кількість полімерних дисперсій, вода, поверхнево-активна речовина, поступово при постійному інтенсивному перемішуванні додається аеросил і наприкінці воскова емульсія.

В даній композиції 65-70% полімерів забезпечують достатню плівкоутворюючу здатність, можливість формування безперервного шару, баланс еластичності і міцності, що в подальшому сприятиме хорошій

зносостійкості готових виробів. Аеросил забезпечує помірну в'язкість, композиція не тече, але легко наноситься валиком. Воскова емульсія контролює водовідштовхувальні властивості, запобігає злипанню двох закритих поверхонь при контакті, що дозволяє намотувати текстильні полотна в рулони. Разом з аеросилом формують структурований, не липкий шар покриття. Витрата ПАР 0,5% забезпечує достатнє змочування поверхні текстилю і рівномірне проникнення покриття, більша витрата ПАР не доцільна через ризик втрати водостійкості.

Основне призначення текстильних матеріалів із запропонованим акрил-уретановим покриттям: рюкзаки; сумки; меблеві тканини; чохли; технічний canvas; основа для штучної шкіри; транспортерні тканини.

Опис методів нанесення покриття для зразків текстильних матеріалів наведений в табл. 4.1

Таблиця 4.1. Опис методів нанесення покриття на зразки текстильних матеріалів

Варіант обробки	Співвідношення поліакрилової і поліуретанової складової	Метод нанесення покриття
1	70/30	Нанесення покриття методом просочення з наступним висушуванням
2	60/40	Нанесення покриття методом просочення з наступним висушуванням
3	70/30	Нанесення покриття комбінованим методом (просочення + нанесення валиком)
4	60/40	Нанесення покриття комбінованим методом (просочення + нанесення валиком)
5	70/30	Нанесення полімерного покриття комбінованим методом з додатковою термообробкою
6	60/40	Нанесення полімерного покриття комбінованим методом з додатковою термообробкою

Основні технологічні етапи нанесення полімерного покриття на текстильну основу методом просочення (варіанти обробки 1-2):

1. Підготовка текстильної основи
 - очищення, знежирення;

2. Просочення полімерним розчином або дисперсією

- пропускання тканини крізь ванну з полімерною дисперсією: температура 20-40°C, концентрація полімерного розчину 30-40%;
- регулювання ступеня насичення шляхом пропускання між валами (віджим): тиск при віджиманні 0,1-0,5 МПа;

3. Сушіння і термофіксація покриття

- видалення води або розчинника за температури 80-120°C проводиться до повного видалення вологи;
- формування рівномірного шару полімеру (термофіксація покриття) за температури 130-180 °C.

Основні технологічні етапи нанесення полімерного покриття на текстильну основу комбінованим методом (варіанти обробки 3-4):

1. Підготовка текстильного матеріалу (очищення, знежирення).
2. Просочення. Для просочення використали тонкодисперсну акрилову дисперсію CRILAT 4815 (вміст сухого залишку 31,5%) за кімнатної температури.
3. Віджим проводили до вмісту вологи не більше 80% (за масою).
4. Сушіння адгезійного шару, нанесеного шляхом просочення, проводили за температури 100-120°C (до повного видалення вологи, тривалість сушіння 15-20 хв).
5. Основний шар акрил-уретанового покриття наносили малярним валиком. Склад полімерної композиції наведений вище (вміст сухого залишку 40%, рН 7,5). Нанесення проводили 2 рази в перпендикулярних напрямках з проміжним підсушуванням при температурі 100-120 °C, протягом 5-10 хв. Під час обробки контролювали рівномірність нанесення покриття по всій площі зразка.
6. Сушіння покриття проводили за температури 100-120 °C протягом 20-30 хвилин до повного видалення вологи.
7. Охолодження, кондиціювання зразків текстильного матеріалу проводилось за кімнатної температури протягом 24 год.

Після нанесення покриття валиком з попереднім просочуванням, зразки текстильних матеріалів були проаналізовані, зокрема визначили поверхневу густину, розривальне навантаження по основі і утку, видовження в момент розриву, повітропроникність, водотривкість, гігроскопічність і водопоглинання. Результати досліджень представлені в таблиці 4.2.

За результатами досліджень було зроблено висновок про те, що зразки текстильних матеріалів з покриттям, нанесеним як методом просочення, так і комбінованим методом (просочення + нанесення валиком) не мають належних водовідштовхувальних властивостей, хоча демонструють високу міцність та еластичність. З огляду на це було прийнято рішення про додаткову термообробку шляхом пресування/каландрування на проміжних стадіях формування покриття. В роботі [108] зазначається, що операцію термообробки проводять для посилення взаємної дифузії або для ініціювання хімічної реакції, необхідної для зшивання. Причому зазвичай термообробку проводять за вищих температур ніж сушіння, яке має забезпечити випаровування розчинника. Для водорозчинних покриттів процес формування плівки часто є найбільш складним та енергоємним етапом у виробництві.

Основні технологічні етапи нанесення полімерного покриття на текстильну основу комбінованим методом з додатковою термообробкою (варіанти обробки 5-6):

1. Підготовка текстильного матеріалу (очищення, знежирення).
2. Просочення. Для просочення використали тонкодисперсну акрилову дисперсію CRILAT 4815 (вміст сухого залишку 31,5%) за кімнатної температури.
3. Віджим проводили до вмісту вологи не більше 80% (за масою).
4. Сушіння адгезійного шару, нанесеного шляхом просочення, проводили за температури 100-120°C (до повного видалення вологи, тривалість сушіння 15-20 хв).

5. Додаткова термообробка (каландрування) шляхом пресування. Прасували через паперову прокладку. Температура праски: **110–130 °С**. Тривалість: 30–60 с на ділянку. Пресування проводили з обох сторін зразку текстильного матеріалу.
6. Основний шар акрил-уретанового покриття наносили малярним валиком. Склад полімерної композиції наведений вище (вміст сухого залишку 40%, рН 7,5). Нанесення проводили 2 рази в перпендикулярних напрямках з проміжним підсушуванням при температурі 100-120 °С, протягом 5-10 хв. Під час обробки контролювали рівномірність нанесення покриття по всій площі зразка.
7. Сушіння покриття проводили за температури 100-120 °С протягом 20-30 хвилин до повного видалення вологи.
8. Охолодження, кондиціонування зразків текстильного матеріалу проводилось за кімнатної температури протягом 24 год.
Після нанесення покриття досліджували механічні, фізико-механічні властивості зразків, визначали їх повітро- та вологообмінні характеристики. Результати досліджень представлені в таблиці 4.2.

З наведених даних можна зробити висновок про те, що акрил-уретанове покриття забезпечує одержання високоміцних текстильних матеріалів. Видовження за основою в межах 47- 52 % свідчить про збереження еластичності матеріалу після нанесення покриття. Поліуретанова складова забезпечує деформаційну здатність композиції та запобігає надмірній крихкості покриття. Загалом в результаті нанесення покриття підвищилась поверхнева густина і міцність текстилю, знизилось водопоглинання і гігроскопічність. Також спостерігається зниження паропроникності і повітропроникності, що цілком логічно. Вологопоглинання текстильних матеріалів з нанесеним покриттям значно зросло, хоча в залишається в межах норми.

Таблиця 4.2. Результати фізико-механічних випробувань текстильних матеріалів

Показник	Варіант обробки						Не оброблений текстиль	за даними діючого підприємства
	1	2	3	4	5	6		
Поверхнева густина, г/м ²	670,5	747,3	808,4	791,2	848,1	831,6	478,5	
Розривальне навантаження, Н, $\frac{\text{основа}}{\text{уток}}$	$\frac{2246}{997}$	$\frac{2256}{1054}$	$\frac{2359}{927}$	$\frac{2272}{898}$	$\frac{2289}{878}$	$\frac{2250}{857}$	$\frac{2170}{672}$	1698 (основа) 721 (уток)
Видовження, %, $\frac{\text{основа}}{\text{уток}}$	$\frac{47}{20}$	$\frac{49}{20}$	$\frac{52}{18}$	$\frac{51}{18}$	$\frac{52}{21}$	$\frac{51}{17}$	$\frac{39}{16}$	
Повітропроникність, дм ³ /м ² · с	29,0	16,3	22,9	17,1	6,1	8,2	29,9	
Водотривкість, мм.в.ст	0	0	0	0	100	100	0	Не менше 550**
Водовідштовхування, ст.	0	0	0	0	1	1	0	
Гігроскопічність, %	7,0	6,9	6,1	6,6	5,8	5,5	8,9	
Водопоглинання, %	44,0	33,6	32,5	39,1	16,1	16,8	69,6	
Паропроникність, мг/см ² · год	10,28	5,66	7,65	8,17	4,56	4,17	11,9	2,7
Вологопоглинання, мг/см ² · год	1,16	2,32	1,26	1,85	6,19	4,44	0,7	не більше 7* 5,2

*Примітка: Нормативне значення.

** Примітка: для текстильних матеріалів з додатковою гідрофобною обробкою силіконовими або фторвуглецевими репелентами

Поверхнева густина зростає від 670,5 г/м² для варіанта 1 до 831-848 г/м² для варіантів 5-6. За величиною поверхневої густини можна визначити призначення текстильних матеріалів з акрил-уретановим покриттям: архітектурні конструкції, меблеві тканини; чохла; технічний canvas; основа для штучної шкіри; транспортерні тканини.

Спостерігається закономірне зниження повітропроникності: для варіанту 1 (нанесення покриття тільки просочуванням — 29,0 дм³/(м²·с); варіанти 5-6 (нанесення покриття комбінованим методом з проміжним пресуванням) — 6,1-8,2 дм³/(м²·с). Зменшення показника обумовлене заповненням міжниткових пор полімерною композицією. У варіантах 5 та 6 формується практично суцільний полімерний шар.

Застосування додаткової термообробки пресуванням знижує показник водопоглинання більше ніж удвічі, при цьому забезпечується достатньо високий показник паропроникності. Незважаючи на формування покриття, усі варіанти зберігають паропроникність на рівні, що перевищує вимоги підприємства (2,7 мг/(см²·год). Вологопоглинання збільшується від 1,16 до 6,19 мг/(см²·год), але не перевищує встановленого обмеження (≤ 7 мг/(см²·год)). Максимальні значення характерні для варіантів 5 і 6, що може бути пов'язано з наявністю полярних уретанових груп, здатних сорбувати водяну пару. Водночас водотривкість 100 мм вод. ст. є недостатньою для досягнення вимог підприємства (550 мм вод. ст.), тому доцільним є подальша гідрофобізація або оптимізація режимів нанесення та термообробки покриття.

Таким чином, нанесення покриття запропонованою акрил-уретановою дисперсією комбінованим способом через поєднання просочування з валковим нанесенням, з проміжною термообробкою шляхом пресування, забезпечує нанесення достатньо еластичного високоміцного покриття, з паропроникністю на рівні, що перевищує вимоги підприємства, з вологопоглинанням у встановлених межах. Водночас потрібна подальша гідрофобізація або оптимізація режимів нанесення та термообробки покриття для підвищення водотривкості.

Висновки до розділу 4.

Отримання високоміцного, водночас достатньо еластичного акрил-уретанового покриття, забезпечується за співвідношення між акриловою і поліуретановою складовою 70/30%. При цьому показник вологопоглинання хоча і збільшується, але не перевищує встановленого обмеження. Висока поверхнева густина 848,1 г/м² обумовлює технічне призначення текстильних матеріалів з акрил-уретановим покриттям.

Комбінування просочення з подальшим нанесенням покриття валиком забезпечує підвищення адгезії, збереження еластичності матеріалу; зміцнення структури текстилю; зменшення рухливості волокон сприяє підвищенню міцності, а вирівнювання поверхні забезпечує формування більш контрольованої пористої структури текстилю.

Застосування проміжної термообробки шляхом пресування, забезпечує формування міцного, щільного, але водночас еластичного покриття, із задовільними показниками паропроникності і вологопоглинання. Водночас для поліпшення водотривких і водовідштовхувальних властивостей рекомендується проводити додаткову гідрофобізацію поверхні текстилю.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. В дисертаційній роботі вирішене важливе науково-технічне завдання із створення полімерних покриттів на водній основі для оздоблення текстильних матеріалів технічного призначення. Встановлені закономірності фізико-хімічних перетворень в процесі формування полімерних акрил-уретанових покриттів гібридного типу для створення текстильних матеріалів технічного призначення з широким комплексом властивостей. При цьому *вперше* проведене комплексне порівняльне дослідження акрил-уретанових покриттів на водній основі за різного вмісту полімерних складових.
2. Із застосуванням методів ІЧ спектроскопії, ДСК і ДТА доведено, що в процесі формування акрил-уретанових покриттів гібридного типу за вмісту поліуретану до 30% полімерні дисперсії утворюють напіввзаємопроникну мережу акрилових і уретанових сегментів на молекулярному рівні. Це забезпечує формування комплексу властивостей, що створює серйозні переваги для використання таких гібридних систем для текстильних матеріалів технічного призначення.
3. ДСК-аналіз підтверджує формування частково сумісної акрил-уретанової системи з двома близькими температурами склування. При цьому наявність двох окремих T_g вказує, що система залишається частково фазово розділеною і не переходить у повністю однорідний стан, що є характерною ознакою систем із міжфазною взаємодією та можливим утворенням наіввзаємопроникної (IPN-подібної) структури.
4. Доведено вплив вмісту поліуретану в складі акрил-уретанової композиції на зміну показників міцності та еластичності. Присутність до 30% поліуретанів в акрил-поліуретановій композиції забезпечує підвищення межі міцності плівки до 12,9 МПа при одночасному збільшенні її еластичності до 420%, на відміну від плівки з акрилової дисперсії (межа міцності 10,5 МПа і відносне видовження 233,3%).

5. Встановлено, що підвищення межі міцності плівок водночас із збереженням еластичності може бути наслідком утворення оптимізованої морфологічної структури, що характеризується більш рівномірним розподілом жорстких поліуретанових сегментів, менш щільно зшитих за рахунок участі акрилової складової. Така структура набуває ознак напіввзаємопроникної полімерної мережі (semi-IPN), в якій еластичність плівки забезпечується переважно полієфірними м'якими сегментами поліуретану, тоді як поліакрилатна складова виконує армувальну функцію та підвищує міцність матеріалу.
6. Комбінований спосіб нанесення акрил-уретанового покриття із застосуванням просочування і валкового методу з проміжною термообробкою шляхом пресування, забезпечує формування міцного, щільного, але водночас еластичного покриття, із задовільними показниками паропроникності і вологопоглинання. Водночас для поліпшення водотривких і водовідштовхувальних властивостей рекомендується проводити додаткову гідрофобізацію поверхні текстилю.
7. Запропонована технологія оздоблення текстильних матеріалів акрил-уретановими дисперсіями забезпечує формування комплексу потрібних властивостей, що розширює асортимент текстильних матеріалів технічного призначення. Використання водних акрил-уретанових дисперсій узгоджується з міжнародними принципами «зеленої» хімії та вимогами екологічного менеджменту, оскільки дозволяє суттєво знизити викиди летких органічних сполук (ЛОС) у навколишнє середовище, зменшити негативний вплив на довкілля та покращити безпеку виробничих процесів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Petrova L., Grishin R., Zimnurov A., Kozlova O., Odintsova O., Sangeeva E. Improvement of Textile Materials Processing Techniques by Applying Aqueous Dispersions of Polymers. *Coatings*. 2023. № 13 (2), 462. DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings13020462>.
2. Engels H.-W., Pirkl H.-G., Albers R., Albach R. W., Krause J., Hoffmann A., ... Dormish J. Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges. *Angewandte Chemie International Edition*. 2013. № 52 (36). P. 9422–9441. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201302766>.
3. Плаван В. П., Іщенко О. В., Тарасенко Н. В., Будащ Ю. О., Колодій А. І. Застосування наповнених дисперсій водорозчинних полімерів для функціоналізації волокнистих матеріалів. *Технології та інжиніринг*. 2023. № 1 (12). С. 73–85. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2023.1.7>.
4. Little A. F., Christie R. M. Textile Applications of Photochromic Dyes. Part 3: Factors Affecting the Technical Performance of Textiles Screen-Printed with Commercial Photochromic Dyes. *Color. Technol.* 2011. № 127. P. 275–281. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2011.00307.x>.
5. Chun Y. Preparation of Pigmented Ink-Jet Ink by a Combination of Surface Treatments and Synthetic Dispersant. *Color. Technol.* 2011. № 127. P. 186–193. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2011.00297.x>.
6. Hu J., Lu J. Smart Polymers for Textile Applications. In: *Smart Polymers and Their Applications*. Woodhead Publishing: Sawston, UK, 2014. P. 437–475. DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857097026.2.437>.
7. Sorna Gowri, Luís Almeida, Teresa Amorim, Noémia Carneiro, António Pedro Souto and Maria Fátima Esteves (2010). Polymer Nanocomposites for Multifunctional Finishing of Textiles – a Review. *Textile Research Journal* Vol 80(13): 1290–1306 DOI: 10.1177/0040517509357652
8. Fortuniak K., Redlich G., Obersztyn E. Assessment and Verification of the Functionality of New, Multi-Component, Camouflage Materials. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*. 2013. № 101 (5). P. 73–79.

9. I.V. Tudose, K. Mouratis, O.N. Ionescu, C. Romanitan, C. Pachiu, M. Popescu, V. Khomenko, O. Butenko, O. Chernysh, G. Kenanakis (2022). Novel water-based paints for composite materials used in electromagnetic shielding applications *Nanomaterials* 12 (3), 487 <https://doi.org/10.3390/nano12030487>
10. Tudose, I. V., Mouratis, K., Ionescu, O. N., Romanitan, C., Pachiu, C., Pricop, E., Khomenko, V. H., Butenko, O., Chernysh, O., Barsukov, V. Z., Sucheа, M. P., & Koudoumas, E. (2022). Carbon Allotropes-Based Paints and Their Composite Coatings for Electromagnetic Shielding Applications. *Nanomaterials*, 12(11), 1839. <https://doi.org/10.3390/nano12111839>
11. Полімерні покриття для спеціальних видів обробки бавовняних текстильних матеріалів: монографія / Т. С. Асаулюк., О. Я. Семешко, Ю. Г. Сарібєкова, І. М. Куліш. – Херсон : Видавництво «Типографія СТАР», 2020. – 110 с.
12. Mehravar S., Ballard N., Tomovska R., Asua J. M. Polyurethane/Acrylic Hybrid Waterborne Dispersions: Synthesis, Properties and Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2019. Vol. 58, № 46. P. 20902–20922. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02324>.
13. Avar G., Meier-Westhues U., Casselmann H. and Achten D. Polyurethanes. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. 2012. Vol. 10. P. 411–441. DOI: <http://dx.doi>.
14. Schindler, F. Properties Distinguishing Acrylic Polymers as Binders for Basecoats on Leather. *J. Am. Leather Chem. Assoc.* **2003**, 98, 97–100.
15. Ryu, Y.-S.; Lee, Y.-H.; Kim, J.-S.; Park, C.-C.; Kim, H.-D. Preparation and Properties of Emulsifier-/Solvent-Free Polyurethane-Acrylic Hybrid Emulsions for Binder Materials: Effect of the Glycidyl Methacrylate/Acrylonitrile Content. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, 134, 44497.
16. Krings, L.; Jimenez, M.; Oliveras, M.; Pont Pi, J.M. Acrylic-Urethane Hybrid Polymers: Materials with High Potential in Leather Finishing. *J. Am. Leather Chem. Assoc.* **2010**, 105, 388–394.

17. Hegedus, C.R., Kloiber, K.A. Aqueous acrylic-polyurethane hybrid dispersions and their use in industrial coatings *Journal of Coatings Technology*, Vol. 68, №860, September 1996, P.39-48.
18. Liu, J.; Recupido, F.; Lama, G.C.; Oliviero, M.; Verdolotti, L.; Lavorgna, M. Recent Advances Concerning Polyurethane in Leather Applications: An Overview of Conventional and Greener Solutions. *Collagen Leather* **2023**, 5, 8.
19. Keskin, S.; Cheaburu-Yilmaz, C.N.; Altinisik Tagac, A.; Darie-Nita, R.N.; Yilmaz, O. Synthesis of Acrylic-Urethane Hybrid Polymer Dispersions and Investigations on Their Properties as Binders in Leather Finishing. *Polymers* **2025**, 17, 308. <https://doi.org/10.3390/polym17030308>
20. Samane Mehravar, Nicholas Ballard, Radmila Tomovska, José M. Asua. Polyurethane/Acrylic Hybrid Waterborne Dispersions: Synthesis, Properties and Applications *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, Vol 58, Issue 46, DOI: 10.1021/acs.iecr.9b02324
21. Mukhopadhyay, A.; Midha, V.K. A Review on designing the waterproof breathable fabrics Part I: Fundamental principles and designing aspects of breathable fabrics. *J. Ind. Text.* **2008**, 37, 225–262.
22. Mayer, W., Mohr, U. and Schrierer, M. (1989). High-tech Textiles: Contribution made by Finishing, in an Example of Functional Sports and Leisurewear, *International Textile Bulletin*, 35(2): 16–32.
23. Drinkmann M. Structure and Processing of SYMPATEX Laminates *Journal of Coated Fabrics*, Vol.21(1), 1992, 99-211. https://rudolf.com/uploads/securearea/ECC-NEW_E.pdf
24. Mukhopadhyay, A.; Midha, V.K. A review on designing the waterproof breathable fabrics Part II: Construction and suitability of breathable fabrics for different uses. *J. Ind. Text.* **2008**, 38, 17–41.
25. https://solutions.cht.com/cht/web.nsf/id/pa_en_productdetail.html?Open&pID=PDE-RSCR-9LGHEB-EN
26. Vethandamoorthy D. Mandawala D.E.N., Bandara W. R. Development of Silicone Based Water-Resistant, Chemical Resistant, Moisture Absorbent and Non -

Ignitable Fabric. *International Journal of Scientific & Engineering Research* Vol. 10, Issue 5, 2019, 346-363

27. Wortmann M, Frese N, Hes L, Gölzhäuser A, Moritzer E, Ehrmann A. Improved abrasion resistance of textile fabrics due to polymer coatings. *Journal of Industrial Textiles*. 2018;49(5):572-583. doi:[10.1177/1528083718792655](https://doi.org/10.1177/1528083718792655)
28. Li GQ, Lee HJ, Michielsen S. Design of abrasion resistant super-antiwetting nylon surfaces. *N J Chem* 2017; 41: 13593–13599
29. Maqsood M, Khan MI, Shaker K, et al. Recycling of warp size materials and comparison of yarn mechanical properties sized with recycled materials and virgin materials. *J Text Inst* 2017; 108: 84–88.
30. de Ferri L, Lorenzi A, Carcano E, et al. Silk fabrics modification by sol-gel method. *Text Res J* 2018; 88: 99–107.
31. Fan WC, Zhu YH, Xi GH, et al. Wear-resistant cotton fabrics modified by PU coatings prepared via mist polymerization. *J Appl Polym Sci* 2016; 133: 43024–43024.
32. Saceviciene V, Juciene M, Sveikauskaite L. The influence of mechanical effects on coated textile hydrophobic properties. *Indust Text* 2016; 67: 380–386.
33. Jayakumar R, Nanjundan S, Prabakaran M. Metal-containing polyurethanes, poly(urethane-urea)s and poly(urethane-ether)s: A review. *React Funct Polym* 2006; 66: 299–314.
34. Plutino MR, Colleoni C, Donelli I, et al. Sol-gel 3-glycidoxypropyltriethoxysilane finishing on different fabrics: The role of precursor concentration and catalyst on the textile performances and cytotoxic activity. *J Colloid Interf Sci* 2017; 506: 504–517.
35. De Bruycker K., Delahaye M., Cools P., Winne J., Du Prez F.E. Covalent Fluorination Strategies for the Surface Modification of Polydienes. *Macromol. Rapid Commun*. 2017;38:1700122. doi: 10.1002/marc.201700122.
36. Cui H.M., Li Y.Y., Zhao X.L., Yin X., Yu J.Y., Ding B. Multilevel porous structured polyvinylidene fluoride/polyurethane fibrous membranes for ultrahigh

- waterproof and breathable application. *Compos. Commun.* 2017;6:63–67. doi: 10.1016/j.coco.2017.10.002.
37. Hammami M.A., Croissant J.G., Francis L., Alsaiari S.K., Anjum D.H., Ghaffour N., Khashab N.M. Engineering Hydrophobic Organosilica Nanoparticle-Doped Nanofibers for Enhanced and Fouling Resistant Membrane Distillation. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017;9:1737–1745. doi: 10.1021/acsami.6b11167
 38. Jin S., Park Y., Park C.H. Preparation of breathable and superhydrophobic polyurethane electrospun webs with silica nanoparticles. *Text. Res. J.* 2016;86:1816–1827. doi: 10.1177/0040517515617417.
 39. Fung, W. (2002). *Products from Coated and Laminated Fabrics, Coated and Laminated Textiles*, pp. 149–249, The Textile Institute, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, England.
 40. Krings, L.; Jimenez, M.; Oliveras, M.; Pont Pi, J.M. Acrylic-Urethane Hybrid Polymers: Materials with High Potential in Leather Finishing. *J. Am. Leather Chem. Assoc.* **2010**, 105, 388–394.
 41. Moiz, A., Padhye, R., and Wang, X. (2017). Coating of TPU-PDMS-TMS on polycotton fabrics for versatile protection. *Polymers* 9:660. doi: 10.3390/polym9120660Moiz,
 42. A., Vijayan, A., Padhye, R., and Wang, X. (2016). Chemical and water protective surface on cotton fabric by pad-knife-pad coating of WPU- PDMSTMS. *Cellulose* 23, 3377–3388. doi: 10.1007/s10570-016-1028-5
 43. Lin L, Li Z, Mao H, Li W and Wang C (2021) Optically Active Polyurethane/Silica Aerogel Coated Cotton Fabrics for Thermal Protection. *Front. Mater.* 8:681678. doi: 10.3389/fmats.2021.681678
 44. Amar Srivastava, Subhankar Maity, Biswa Ranjan Das. A review on multi-functional polyurethane (PU) coatings for fabric applications: Materials, processes and recent developments. *Progress in Organic Coatings*, 2025, 207, 109377. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2025.109377

45. De Smet, D., Wéry, M., Uyttendaele, W., & Vanneste, M. (2021). Bio-Based Waterborne PU for Durable Textile Coatings. *Polymers*, 13(23), 4229. <https://doi.org/10.3390/polym13234229>
46. Philipp, C.; Eschig, S. Waterborne polyurethane wood coatings based on rapeseed fatty acid methyl esters. *Prog. Org. Coat.* **2012**, 74, 705–711.
47. Chaudhuri, H.; Karak, N. Water dispersed bio-derived transparent polyurethane: Synthesis, properties including chemical resistance, UV-aging, and biodegradability. *Prog. Org. Coat.* **2020**, 146, 105730
48. Z. Jian, H. Yong, X. Ming, N. Jun. Preparation and properties of dual-cure polyurethane acrylate. *Progress in Organic Coatings*. 2009. Vol.66 (1), p.35-39. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.05.001>
49. Slepchuk, I., Semeshko, O., Asulyuk, T., & Saribyekova, Y. G. (2020). Investigation of physicochemical properties of styrene-acrylic and urethane polymers used in finishing of textile materials. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy Khimiya Khimicheskaya Tekhnologiya*, 63(3), 88–93. DOI: [10.6060/ivkkt.20206303.6091](https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206303.6091)
50. Hans-Joachim Koch. The Structure and Properties of Polyurethane Textile Coating, 1971 *Journal of Coated Fibrous Material*, 1(2):118-128
51. Hengameh Honarkar (2018) Waterborne polyurethanes: A review, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39:4, 507-516, DOI: 10.1080/01932691.2017.1327818
52. Coatings technology handbook. Ed. by Arthur A. Tracton, 3rd edition, CRC Press Taylor & Francis Group, 2006.
53. Kyle Pieters, Tizazu H. Mekonnen. Progress in waterborne polymer dispersions for coating applications: commercialized systems and new trends. *RSC Sustainability*, Vol. 2, Issue 12, 2024, p. 3704-3729 <https://doi.org/10.1039/d4su00267a>
54. K. D. Weiss Paint and coatings: A mature industry in transition *Prog. Polym. Sci.*, 22 (1997), pp. 203-245 [10.1016/S0079-6700\(96\)00019-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(96)00019-6)

55. V. Duecoffre, W. Diener, C. Flosbach, W. Schubert Emulsifiers with high chemical resistance: a key to high performance waterborne coatings *Prog. Org. Coat.*, 34 (1998), pp. 200-205 [10.1016/S0300-9440\(98\)00032-0](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(98)00032-0)
56. Z. Aguirreurreta, J. C. De La Cal, J. R. Leiza Preparation of high solids content waterborne acrylic coatings using polymerizable surfactants to improve water sensitivity *Prog. Org. Coat.*, 112 (2017), pp. 200-209 [10.1016/j.porgcoat.2017.06.028](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.06.028)
57. L. A. Felton Mechanisms of polymeric film formation *Int. J. Pharm.*, 457 (2013), pp. 423-427 [10.1016/j.ijpharm.2012.12.027](https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.12.027)
58. D. Lee, M. Shayan, J. Gwon, D. H. Picha, Q. Wu Effectiveness of cellulose and chitosan nanomaterial coatings with essential oil on postharvest strawberry quality *Carbohydr. Polym.*, 298 (2022), p. 120101 [10.1016/j.carbpol.2022.120101](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120101)
59. O. Llorente, A. Barquero, M. Paulis, J. R. Leiza. Challenges to incorporate high contents of bio-based isobornyl methacrylate (IBOMA) into waterborne coatings *Prog. Org. Coat.*, 172 (2022), p. 107137 [10.1016/j.porgcoat.2022.107137](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107137)
60. A. Wegmann Chemical resistance of waterborne epoxy/amine coatings *Prog. Org. Coat.*, 32 (1997), pp. 231-239 [10.1016/S0300-9440\(97\)00062-3](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(97)00062-3)
61. <https://www.reaksiyon.com.tr/urunler/murekkep-kimyasallari/wax-emulsiyonlari/?lang=en>
62. Han Y, Chen Z, Dong W, Xin Z. Improved water resistance, thermal stability, and mechanical properties of waterborne polyurethane nanohybrids reinforced by fumed silica via in situ polymerization. *High Performance Polymers*. 2015;27(7):824-832. doi:[10.1177/0954008314563058](https://doi.org/10.1177/0954008314563058)
63. Chen, Y., Zhou, S., Yang, H. and Wu, L. (2005), Structure and properties of polyurethane/nanosilica composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 95: 1032-1039. <https://doi.org/10.1002/app.21180>
64. Данилкович А. Г. Практикум з хімії та технології шкіри та хутра: навч. посіб. 2-ге видання. – Київ: Фенікс, 2006. – 340 с.
65. Тхір І. Г., Гуменецький Т. В. Фізико-хімія полімерів. Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2005. 240 с.

66. Плаван В., Колодій А., Охмат О., Бойченко А., Латишев Д. Порівняльна оцінка полімерних дисперсій для функціоналізації поверхні волокнистих матеріалів. *Технології та інжиніринг*, 2024, №4, с. 102–110. <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.4.10>
67. Плаван, В., Колодій, А., Охмат, О. (2025). Аналіз плівкоутворювальної здатності полімерних дисперсій для створення гібридних покриттів. *Herald of Khmelnytskyi National University. Technical Sciences*, 351(3.1), 428-433. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2025-351-52>
68. Capuano E., van Ruth S. M. Infrared Spectroscopy: Applications. *Encyclopedia of Food and Health* / Eds.: B. Caballero, P. M. Finglas, F. Toldra. Academic Press, 2016. P. 424–431. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00644-9>
69. Jung G., Jung S. G., Cole J. Automatic Materials Characterization from Infrared Spectra Using Convolutional Neural Networks. *Chemical Science*. 2023. Vol. 14, no. 13. P. 3600–3609. URL: <https://doi.org/10.1039/d2sc05892h>
70. Menczel J.D., Prime R.B. (Eds.). *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. — Hoboken: Wiley, 2009. — 688 p.
71. Höhne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.-J. *Differential Scanning Calorimetry*. — 2nd ed. — Berlin: Springer, 2003. — 298 p.
72. Reading M., Hourston D.J. (Eds.). *Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry: Theoretical and Practical Applications in Polymer Characterisation*. — Dordrecht: Springer, 2006. — 330 p.
73. Слізков А.М. Основи технологічної експертизи текстильних матеріалів : навчальний посібник. – Київ : КНУТД, 2019. – 232 с.
74. Текстильне матеріалознавство. Навч. посіб. для студ. вищих навч. закладів / Е. П. Дрегуляс, В. В. Рибальченко, Н. П. Супрун. - К. КНУТД, 2011. - 430с.
75. Natalia Saienko, Dmitriy Demidov, Yuri Popov, Roman Bikov, and Vyacheslav Butskiy (2018). Rheological properties of aqueous dispersion of styrene acrylate copolymer incorporating hollow microspheres and

AEROSIL®. MATEC Web of Conferences 230(4), 03017.
<https://doi.org/10.1051/matecconf/201823003017>

76. Вибір поверхнево-активних речовин для застосування в технологіях механічного рециклінгу поліетилену / О. О. Лозовий, В. П. Плавач, С. С. Титаренко, О. А. Охмат, Є. Ю. Зайцев, О. А. Крюкова // *Технічні науки та технології*. - 2025. - № 4 (42). - С. 344-353.
77. Караваєв Т. А. Водно-дисперсійні фарби: товарознавча оцінка: монографія. Київ: Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2015. 288 с.
78. Караваєв Т. А., Осика В. А., Комаха В. О., Калуга Н. В., Ткачук В. В., Сікорський О. О. Процеси хімічної взаємодії в системі мінеральний наповнювач–модифікатор–плівкоутворювач. *Питання хімії та хімічної технології*. 2019. № 6. С. 83–91. DOI: 10.32434/0321-4095-2019-127-6-83-91.
79. Goddard M., Hotchkiss J. H. Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds. *Progress in Polymer Science*. 2007. Vol. 32 (87). P. 698–725. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.04.002>.
80. Zhu Y., Burgaz E., Gido S. P., Staudinger U., Weidisch R., Uhrig D., Mays J. W. Morphology and tensile properties of multigraft copolymers with regularly spaced tri-, tetra-, and hexafunctional junction points. *Macromolecules*. 2006. No. 39 (13). P. 4428–4436. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma060067s>.
81. Колодій А., Плавач В. Водонепроникні дихаючі полімерні покриття для текстилю: їх властивості та особливості отримання. *Herald of Khmelnytskyi National University. Technical Sciences*. 2025. No. 359 (6.1). С. 301–308. DOI: <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2025-359-41>.
82. Chattopadhyay D. K., Raju K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Progress in Polymer Science*. 2007. No. 32 (3). P. 352–418. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003>.

83. Wu J., Ge Q., Mather P. T. PEG-POSS Multiblock Polyurethanes: Synthesis, Characterization, and Hydrogel Formation. *Macromolecules*. 2010. No. 43 (18). P. 7637–7649. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma101336c>.
84. Колодій, А., Плавач, В., Ляшок, І. (2026). Регулювання фізико-механічних властивостей акрил-уретанових полімерних матеріалів. *Технології та інжиніринг*, 27(1), 38–46. <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2026.1.4>
85. Lipatov, Yu.S.; Sergeeva, D.M. *Vzaimopronikayushchie polimernye setki* [Interpenetrating Polymer Networks]. Kyiv: Naukova Dumka, 1979, 160 p.
86. D.J. Hourston, M. Song, F.U. Schafer, H.M. Pollock, A. Hammiche (1998). Modulated differential scanning calorimetry: 13. Analysis of morphology of poly(ethyl methacrylate)/polyurethane interpenetrating polymer networks *Thermochimica Acta* Vol. 324, № 1–2, 109-121.
87. Fujii Y. Equilibrium Swelling of Poly (p-phenylene sulfide) in Toluene-Ethanol Mixtures. *Polymer Journal*. 2008. Vol. 40. P. 725–728. DOI: <https://doi.org/10.1295/polymj.PJ2008002>.
88. Majid R. A. Polyurethane–polyacrylic hybrid dispersions. Doctoral dissertation, Loughborough University, 2007. URL: <https://hdl.handle.net/2134/35337>.
89. Dong Lianga, Changwen Dua, Fei Ma, Yazhen Shen, Ke Wua, Jianmin Zhou (2017) Characterization of nano FeIII-tannic acid modified polyacrylate in controlled-release coated urea by Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy and laser-induced breakdown spectroscopy. *Polymer Testing*, 64, 101–108 <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymeresting.2017.09.037>
90. Nicolai Boehm. Quantitative comonomer analysis of polyacrylates via IR spectroscopy <https://pstc.org/wp-content/uploads/2022/05/BoehmFNL2012.pdf>
91. P. H. McCluskey, R. L. Snyder, And R. A. Condrate, Sr. (1989) Infrared Spectral Studies of Various Metal Polyacrylates *Journal of solid state chemistry* 83, 332-339

92. Lihua Yuan, Ming Wang, Xixiang Zhang, Deben Chen, Anyong Zhong
Synthesis and Properties of UV-Curable Polyurethane Acrylate with Star-
Shaped Structure. *Asian Journal of Chemistry*; Vol. 24, No. 10 (2012), 4705-
4708
93. Gabriel Hoyer Lopes, Janaína Junges, Rudinei Fiorio, Mara Zeni, Ademir José
Zattera (2012). Thermoplastic Polyurethane Synthesis Using POSS as a Chain
Modifier *Materials Research*. 15(4): 698-704 DOI: 10.1590/S1516-
14392012005000085
94. S. Marinovic, I. Popovic, B. Dunjic, S. Tasic, B. Bozic, D. Jovanovic (2010).
The influence of different components on interpenetrating polymer network's
characteristics as automotive top coats *Progress in Organic Coatings*, 68, 293–
298 DOI:10.1016/j.porgcoat.2010.03.010
95. Keskin, S.; Cheaburu-Yilmaz, C.N., Altinisik Tagac, A., Darie-Nita, R.N.;
Yilmaz, O. Synthesis of Acrylic–Urethane Hybrid Polymer Dispersions and
Investigations on Their Properties as Binders in Leather Finishing. *Polymers*
2025, 17, 308. <https://doi.org/10.3390/polym17030308>
96. Rogulska, M. The Influence of Diisocyanate Structure on Thermal Stability
of Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on Diphenylmethane-
Derivative Chain Extender with Sulfur Atoms. *Materials* **2023**, 16, 2618.
<https://doi.org/10.3390/ma16072618>
97. Bukowczan, A., Łukaszewska, I. & Pielichowski, K. Thermal degradation of
non-isocyanate polyurethanes. *J Therm Anal Calorim* **149**, 10885–10899
(2024). <https://doi.org/10.1007/s10973-024-13306-1>
98. Tzong-Liu Wang, Tar-Hwa Hsieh (1997). Effect of polyol structure and
molecular weight on the thermal stability of segmented poly(urethaneureas)
Polymer Degradation and Stability 55, 95 – 102.
99. D.K. Chattopadhyay , Dean C. Webster. Thermal stability and flame
retardancy of polyurethanes. *Progress in Polymer Science*. 2009.
34(10):1068–1133. 10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002

100. D. Kukanja, J. Golob, A. Zupancic -Valant, M. Krajnc (2000). The Structure and Properties of Acrylic-Polyurethane Hybrid Emulsions and Comparison with Physical Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 78, 67–80
101. Yetisen, A.K., Qu, H., Manbachi, A., Butt, H., Dokmeci, M.R., Hinestroza, J.P., Skorobogatiy, M., Khademhosseini, A., Yun, S.H., Nanotechnology in Textiles. *ACS Nano*, 10, n 3, 3042–3068, mars 2016.
102. Zhengkang Peng, Aiping Zhu. The novel preparation of waterborne acrylic polyurethane-silica organic-inorganic interpenetrating network coatings *Progress in Organic Coatings*. 2024, Vol. 187, 108157 <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.108157>
103. Bouasria, A., Nadi, A., Boukhriss, A., Hannache, H., Cherkaoui, O. and Gmouh, S. (2020). Advances in Polymer Coating for Functional Finishing of Textiles. In *Frontiers of Textile Materials* (eds M. Shabbir, S. Ahmed and J.N. Sheikh). <https://doi.org/10.1002/9781119620396.ch3>
104. Patra, A.K. and Pattanayak, A.K. 16 - Novel varieties of denim fabrics, in: *Denim, Manufacture, Finishing and Applications*. R. Paul (Ed.), pp. 483–506, Woodhead Publishing, Germany, 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-843-6.00016-0>
105. Amar Srivastava, Subhankar Maity, Biswa Ranjan Das. A review on multi-functional polyurethane (PU) coatings for fabric applications: Materials, processes and recent developments. *Progress in Organic Coatings* 2025. Vol. 207, 109377 <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2025.109377>
106. Gillibrand J. Polyurethane coated fabrics // *Journal of Industrial Textiles*. 1974. Vol. 3, No. 3. P. 179–195. DOI: 10.1177/152808377400300301.
107. Hydrophobic treatment of textile materials using polyurethane emulsions // *Applied Surface Science*. 2019. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.06.069.
108. S. M. R. Billah. Textile Coatings. In book: *Functional Polymers*, Springer, 2019. – p. 827-868 , https://doi.org/10.1007/978-3-319-95987-0_30



Foamtek.ukr@gmail.com

ТОВ "ТОРГОВИЙ ДІМ "ФОМТЕК"
49000, Дніпропетровська обл., м. Дніпро,
вул. Святослава Хороброго, буд.54
п/р UA50380805000000026001641347
в АТ «Райффайзен Банк АВАЛЬ», МФО 380805
Код ЄДРПОУ 42882216, ІПН 428822104629

**Акт впровадження
в діяльність ТОВ «ТД ФОМТЕК»
результатів дисертаційної роботи Колодія Артема Ігоревича,
отриманих під час виконання господарчого договору
№14/10/25 від 14 жовтня 2025р.
на тему «Розробка технологічних параметрів функціоналізації волокнистих
матеріалів із застосуванням поліуретанів»**

Дата 20 квітня 2026р.

Цим актом ТОВ «ТД ФОМТЕК» підтверджує свою зацікавленість у дослідженні, апробації та промислового впровадженні технології отримання гібридних полімерних покриттів на водній основі для текстильних матеріалів технічного призначення.

В процесі виконання господарчого договору був визначений склад оздоблювальної композиції на основі поліуретанів, досліджені її властивості, визначені технологічні параметри безпосереднього застосування полімерного покриття для текстильних матеріалів технічного призначення.

Основною потенційною перевагою полімерного покриття гібридного типу на водній основі із застосуванням поліуретанів є можливість регулювання фізико-механічних властивостей на вимогу споживача, що розширює асортимент текстильних матеріалів технічного призначення.

Комбінований спосіб нанесення акрил-уретанового покриття із застосуванням просочування і валкового методу з проміжною термообробкою шляхом пресування, забезпечує формування міцного, щільного, але водночас еластичного покриття, із задовільними показниками паропроникності і вологопоглинання. Водночас для поліпшення водотривких і водовідштовхувальних властивостей рекомендується проводити додаткову гідрофобізацію поверхні текстилю.

Використання полімерних дисперсій на водній основі узгоджується з міжнародними принципами екологічного менеджменту, оскільки дозволяє суттєво знизити викиди летких органічних сполук у навколишнє середовище, що дозволяє покращити безпеку виробничих процесів.

Директор ТОВ «ТД ФОМТЕК»



Д. Черняк

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ
Kyiv National University of Technologies and Design



20173
Випробування

АНАЛІТИЧНО-ДОСЛІДНА ВИПРОБУВАЛЬНА
ЛАБОРАТОРІЯ (АДВЛ)
«Текстиль-ТЕСТ»
Analytical Research Testing Laboratory «Textile-TEST»



Акредитована Національним агентством з акредитації України (НААУ)
Атестат про акредитацію № 20173, зареєстрований у Реєстрі НААУ 11 грудня 2024 року

ПРОТОКОЛ

випробувань

№ 437:026 від 15.06.2026

- **Замовник:** КНУТД, аспірант кафедри хімічних технологій та ресурсозбереження
Колодій А.І.
01011, м. Київ, вул. Мала Шиянівська, 2 ЄДРПОУ 02070890
- **Об'єкт випробування та реєстраційний код:**
437-01 Тканина технічного призначення (зразок до оздоблення, зразки № 1 – № 6)
(за даними Замовника / Виробника)

Завідувач АДВЛ «Текстиль-ТЕСТ»



Тетяна МАТИЛО

Канцелярія

2026

Адреса:
вул. Мала Шиянівська, 2
пров. Євгена Гуцала, 4а
м. Київ 01011, Україна,
тел./факс +38 044 280 30 43
код ЄДРПОУ 02070890
e-mail: advl-textil-test@knutd.edu.ua
web-site: www.knutd.edu.ua

Address:
Mala Shyianovska Street, 2
Yevgena Hutsal Lane, 4a
Kyiv 01011
Ukraine
Phone/fax number +38 044 280 30 43
e-mail: advl-textil-test@knutd.edu.ua
web-site: www.knutd.edu.ua

Передрукування без дозволу ВЛ забороняється
Цей протокол випробувань стосується тільки зразків, підданих випробуванням

Ф 7.8-01 (01.06.2025)

Сторінка 1 з 3

- **Додаткова інформація** – проведення дослідження у рамках виконання дисертаційної роботи аспіранта Колодія А.І. на тему «Розробка акрил-уретанових покриттів із покращеними експлуатаційними характеристиками для текстильних матеріалів технічного призначення» (науковий кер. Плаван В.П.). Зразки тканини (зразок до оздоблення, зразки № 1 – № 6) замарковано та надано Замовником. Службова записка від 25.05.2026.
- **Правила відбирання зразків:** Зразки відібрані та надані Замовником. Зразки придатні до випробування.
- **Дата надходження зразків на випробування** 26.05.2026
- **Дата проведення випробувань** 27.05 – 15.06.2026
- **Умови проведення випробувань:**

Дата проведення випробувань	27.05 – 15.06.2026
Температура, °C	20,0-21,0
Відносна вологість, %	63-64
- **Мета випробувань:** дослідження фізико-механічних властивостей зразків
437-01 Тканина технічного призначення (зразок до оздоблення, зразки № 1 – № 6)
за показниками, наведеними нижче в таблиці результатів випробувань
- **Нормативні документи, що регламентують вимоги до продукції та методи випробувань:**
ДСТУ ISO 4920:2005 Матеріали текстильні. Метод визначення опору до зволоження поверхні (випробування збризуванням) (ISO 4920:1981, IDT)
ДСТУ EN 12127:2009 Матеріали текстильні. Тканини. Визначення маси на одиницю площі з використанням малих проб
ДСТУ EN 20811:2004 Матеріали текстильні. Визначення стійкості до проникнення води. Випробування гідростатичним тиском (EN 20811:1992, IDT)
ДСТУ EN ISO 9237:2022 (EN ISO 9237:1995, IDT; ISO 9237:1995, IDT) Текстиль. Визначення проникності тканин для повітря
ДСТУ EN ISO 13934-1:2018 (EN ISO 13934-1:2013, IDT; ISO 13934-1:2013, IDT) Текстиль. Розривні властивості тканин. Частина 1. Визначення максимального зусилля та видовження за максимального зусилля методом прямокутного шматка
МВЛ 7.2-56 (ГОСТ 3816-2009, ІДТ) Полотна текстильні. Методи визначення гігроскопічних і водовідштовхувальних властивостей
МВЛ 7.2-62 (ГОСТ 22900-78, ІДТ) Шкіра штучна і плівкові матеріали. Методи визначення паропроникності і вологопоглинання
- **Всі засоби вимірювальної техніки/випробувальне обладнання мають чинні свідоцтва про калібрування**
- **Результати випробувань, НД на методи випробувань:**

Найменування показника, одиниця виміру	Результат випробування							НД на метод випробування
	2	3	4	5	6	7	8	
	зразок до оздоблення	зразок № 1	зразок № 2	зразок № 3	зразок № 4	зразок № 5	зразок № 6	
Поверхнева густина, г/м ²	478	670	747	808	791	848	831	ДСТУ EN 12127:2009
Розривальне зусилля, Н:								
за довжиною	2170	2246	2256	2359	2272	2284	2250	ДСТУ EN ISO 13934-1:2018
за шириною	672	997	1054	927	898	878	857	
Видовження на момент розірвання, %:								
за довжиною	39	47	49	52	51	52	51	
за шириною	16	20	20	18	18	21	17	

Найменування показника, одиниця виміру	Результат випробування							НД на метод випробування
	2	3	4	5	6	7	8	
1	зразок до оздоблення	зразок № 1	зразок № 2	зразок № 3	зразок № 4	зразок № 5	зразок № 6	9
Повітропроникність при перепаді тиску 100 Па, мм/с	29,9 min 29,2 max 30,6	29,0 min 25,0 max 31,9	16,3 min 12,5 max 23,6	17,1 min 12,5 max 22,2	22,9 min 22,2 max 23,6	6,1 min 4,4 max 7,5	8,2 min 6,9 max 10,3	ДСТУ EN ISO 9237:2022
Водотривкість, мм вод. ст.	0	0	0	0	0	100	100	ДСТУ EN 20811:2004
Водовідштовхувальність, (випробування збризуванням), ступінь	0	0	0	0	0	1	1	ДСТУ ISO 4920:2005
Гігроскопічність, %	8,9	7,0	6,9	6,1	6,6	5,8	5,5	МВЛ 7.2-56 (ГОСТ 3816-2009, ІДТ)
Водопоглинання, %	69,6	44,0	33,6	32,5	39,1	16,1	16,8	
Паропроникність, мг/см ² · годину	11,9	10,3	5,7	7,7	8,2	4,6	4,2	МВЛ 7.2-62 (ГОСТ 22900-78. ІДТ)
Вологопоглинання, %	0,7	1,2	2,3	1,3	1,9	6,2	4,4	

Відповідальний за випробування
та складання протоколу
старший науковий співробітник

Юлія ХАРЧЕНКО

СПИСОК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Колодій, А., Плаван, В., Ляшок, І. (2026). Регулювання фізико-механічних властивостей акрил-уретанових полімерних матеріалів. Технології та інжиніринг, 27(1), 38–46. <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2026.1.4> Фахове видання
2. Плаван, В., Колодій, А., Охмат, О. (2025). Аналіз плівкоутворювальної здатності полімерних дисперсій для створення гібридних покриттів. Herald of Khmelnytskyi National University. Technical Sciences, 351(3.1), 428-433. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2025-351-52> Фахове видання
3. Колодій, А., Плаван, В. (2025). Водонепроникні дихаючі полімерні покриття для текстилю: їх властивості та особливості отримання. Herald of Khmelnytskyi National University. Technical Sciences, 359(6.1), 301-308. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2025-359-41> Фахове видання
4. Плаван В., Колодій А., Охмат О., Бойченко А., Латишев Д. Порівняльна оцінка полімерних дисперсій для функціоналізації поверхні волокнистих матеріалів. Технології та інжиніринг, 2024, №4, с. 102–110. <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.4.10> Фахове видання
5. Плаван В. П., Іщенко О. В., Тарасенко Н. В., Будащ Ю. О., Колодій А. І. Застосування наповнених дисперсій водорозчинних полімерів для функціоналізації волокнистих матеріалів Технології та інжиніринг. 2023, 1(12). С. 73-85. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2023.1.7> Фахове видання
6. Artem Kolodiy, Viktoriia Plavan, Virgilijus Valeika, Iryna Liashok. Adjusting the mechanical behavior of acrylic-urethane polymer systems / Book of Abstract International Scientific Conference «Chemistry and Chemical Technology-2026», (22nd May , 2026, Kaunas, Lithuania), p.99.
7. Колодій А.І., Плаван В.П., Охмат О.А., Ляшок І.О. Визначення раціонального співвідношення полімерних дисперсій у складі акрил-

- уретанових покриттів для оптимізації їх експлуатаційних характеристик. Тези доповіді XVI Міжнародної науково-практичної конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем», 21-22 травня 2026 р. м. Чернігів, С. 47-48.
8. Колодій А.І., Плаван В.П., Могілевич Р.В., Ляшок І.О. Принципи і підходи «зеленої» хімії в оздобленні волокнистих матеріалів. Інноваційні матеріали та технології: біотехнологія, прикладна хімія, екологія: збірник тез II Міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 95-річчю Київського національного університету технологій та дизайну, 30-31 жовтня 2025 року / упор. : Мокроусова О. Р., Плаван В. П., Майстренко Л. А. – Київ : КНУТД, 2025. – С. 151.
 9. Артем Колодій, Вікторія Плаван. Еластичні полімерні покриття для волокнистих матеріалів. Збірник наукових праць: XX Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2025” (Львів, 2–4 червня 2025 р.). – Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2025.
 10. В. П. Плаван, А.І. Колодій, Д.М. Бойчук. Оздоблювальні покриття на водній основі: екологічні, економічні і технологічні особливості / Освіта для сталого майбутнього: екологічні, технологічні, економічні і соціокультурні питання: колективна монографія/ за редакцією В.П. Плаван, А.О. Касич, О.О. Бутенко. – К.: КНУТД, 2023, С. 197-202.
 11. Kolodiy, V. Plavan, Y. Budash, S. Titarenko. Improving the properties of polyurethane compositions by inorganic and organic additives / Advanced polymer materials and technologies: recent trends and current priorities: collective monograph / edited by V. Levytskyi, V. Plavan, V. Skorokhoda, V. Khomenko. – Lviv: Lviv Polytechnic Publishing House, 2022. – p. 88-91.