

**АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ
МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВОДОНЕПРОНИЦАЕМОЙ ОДЕЖДЫ**

**ANALYSIS OF THE STRUCTURE AND PERFORMANCE PROPERTIES
OF MEMBRANE MATERIALS FOR WATERPROOF CLOTHING**

Д.К. ПАНКЕВИЧ, Ю.В. ХАРАПУДЬКО, В.Г. КУДРИЦКИЙ

D.K. PANKEVICH, YU.V. KHARAPUDKO, V.G. KUDRITSKIY

(Витебский государственный технологический университет, Республика Беларусь,
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия,
Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси)

(Vitebsk State Technological University, Republic of Belarus,
Kazan National Research Technology University, Russia,
Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus)

E-mail: dashapan@mail.ru; harapudko2010@yandex.ru; vladukas@mail.ru

Проведено исследование структуры, показателей водозащитных свойств и паропроницаемости комплексных мембранных материалов для водозащитной одежды. Выполнена микроскопия и порометрия материалов различных структур. Обосновано применение нового портативного прибора для определения характеристик водозащитных свойств материалов, содержащих мембрану. Определены коэффициенты водопаропроницаемости, водонепроницаемости и время сквозного промокания материалов. Установлено, что показатели пористости влияют на уровень эксплуатационных свойств объектов исследования. В частности, диаметр наиболее крупных пор влияет на максимальное выдерживаемое гидростатическое давление и скорость сквозного промокания. Выявлено, что не только распределение пор по размерам, но и их форма определяют сочетание показателей водонепроницаемости и паропроницаемости материалов с мембраной. Наиболее эффективной является структура мембранного слоя, имеющего бутылочную форму пор, с узкими устьями на поверхности и широкой внутренней частью. Именно у таких материалов отмечено сбалансированное сочетание эксплуатационных свойств. Разработаны рекомендации по применению мембранных материалов различных структур для изготовления водонепроницаемой одежды.

A study of the structure, waterproofing properties and vapor permeability of complex membrane materials for waterproof clothing has been carried out. Microscopy and pore-metering of materials of different structures were made. The use of a new portable device for determining the characteristics of water-protective properties of

materials containing a membrane is substantiated. Coefficients of water-vapor permeability, water resistance and time of through-soaking of materials have been determined. It has been established that the porosity indices influence the level of operational properties of the objects under study. In particular, the diameter of the largest pores affects the maximum hydrostatic pressure withstand and the rate of through drenching. It has been revealed that not only distribution of pores by size, but also their form determines combination of water- and vapor-permeability indices of materials with membrane. The most effective is the structure of the membrane layer, which has a bottle-shaped pores with narrow openings on the surface and a wide inner part. Such materials are characterized by a well-balanced combination of performance properties. Recommendations on the use of membrane materials of different structures for manufacturing waterproof clothes have been developed.

Ключевые слова: водонепроницаемая одежда, мембрана, эксплуатационные свойства, структура, пористость.

Keywords: waterproof clothing, membrane, performance properties, structure, porosity.

Введение

Одним из приоритетных направлений исследований в области текстильного материаловедения является создание композиционных материалов, представляющих собой объемное сочетание текстильных и пленочных мембранных слоев и обладающих уникальным сочетанием свойств: водонепроницаемостью и паропроницаемостью, прочностью, растяжимостью, тепло- и ветрозащитой. В них каждый слой в отдельности имеет свою структуру, а многофункциональность достигается как сочетанием, свойствами и количеством слоев. Эти материалы перспективны для изготовления водозащитных изделий легкой промышленности бытового, специального и спортивного назначения. Однако отсутствие систематизированных данных о влиянии структурных характеристик на свойства таких материалов создает препятствия для выпуска высококачественных продуктов с заданными свойствами и научно обоснованного выбора материалов в пакет изделий легкой промышленности. Необходимо установить, какая структура предпочтительна для получения материалов с высоким уровнем эксплуатационных свойств, каковы закономерности и связи между параметрами структуры и свойствами. Известно, что уровень важнейших показателей эксплуатационных свойств мембран-

ных материалов – водонепроницаемости и паропроницаемости – обусловлен структурой мембранного слоя [1].

Исследованием свойств мембранных материалов для одежды занимаются ученые G. Lomax, J. Williams, A. Tehrani-Bagha, A. Mukhopadhyay, V. Midha, A. Gulbinienė, И. Ш. Абдуллин, А. В. Вершинина и другие [1...11]. Анализ работ позволяет сделать вывод, что влияние структуры материалов на их проницаемость существенно, но публикаций, посвященных комплексному исследованию сразу нескольких показателей проницаемости и глубокому изучению структуры мембранных материалов, мало. Взаимосвязь и взаимообусловленность свойств присущи материалам легкой промышленности, для них характерны сложные многопараметрические зависимости и влияние отдельных факторов, представленных различными величинами, проявляется совместно [12]. В связи с этим актуальной задачей материаловедения швейного производства является выявление и систематизация таких зависимостей для определения наиболее перспективной для одежды конкретного назначения структуры материала.

Цель работы – сравнение эксплуатационных свойств и разработка рекомендаций по применению мембранных материалов

различных структур для изготовления водонепроницаемой одежды.

Объекты испытаний

Исследовали мембранные материалы для водозащитной одежды, состоящие из двух слоев – текстильной тканой основы и полимерной мембраны производства фирм Ultrex, Hipora, Mikwangfinetex, Моготекс, которые используются швейными предприятиями РБ в качестве материалов верха водонепроницаемой одежды. Характеристика образцов представлена в табл. 1. Материалы получены различными способами:

- соединение основы и готовой пористой либо монолитной мембраны посред-

ством клея, температуры и давления, называемое иначе ламинирование ("laminated" в англоязычной литературе);

- нанесение с помощью ракля вспененного гидрофобного полимера на текстильную основу с последующей сушкой и охлаждением (англ. "membrane coating").

Гидрофобность и гидрофильность мембран установлены по результатам исследования водопоглощения полимерных слоев, отделенных от текстильной основы, за исключением образца №5, полимерный слой которого невозможно отделить от основы, а состав и свойства покрытия известны по данным производителя ОАО "Моготекс", РБ.

Т а б л и ц а 1

Номер / артикул образца	Характеристика структуры
1 / 55OR-p Mikwangfinetex	Технология получения – ламинирование (laminated). Лицевой слой – ткань комбинированного (сочетание крепового переплетения и саржи) переплетения; изнаночный слой – полимерная пористая пленка черного цвета (гидрофильная). Ткань и пленка соединены между собой вспененным полимером белого цвета (гидрофобный). Толщина образца 0,18 мм, поверхностная плотность 139 г/м ²
2 / EI-2PU Hipora	Технология получения – ламинирование (laminated). Лицевой слой – прозрачная полимерная пленка (гидрофильная), изнаночный слой – ткань саржевого переплетения с цветной сновкой, образующей рисунок "клетка". Толщина образца 0,24 мм, поверхностная плотность 172 г/м ²
3 / 2L-F Ultrex	Технология получения – ламинирование (laminated). Лицевой слой – ткань мелкоузорчатого переплетения, изнаночный слой – полимерная пленка белого цвета (гидрофобная). Толщина образца 0,18 мм, поверхностная плотность 160 г/м ²
4 / 40TSi Ultrex	Технология получения – ламинирование (laminated). Лицевой слой – ткань мелкоузорчатого переплетения, изнаночный слой – полимерная пленка белого цвета (гидрофильная). Толщина образца 0,25 мм, поверхностная плотность 128 г/м ²
5 / 06C17-кв ПУМ Моготекс	Технология получения – покрытие (coating). Лицевой слой – ткань полотняного переплетения, изнаночный слой – полимерное покрытие (гидрофобное). Толщина образца 0,24 мм, поверхностная плотность 158 г/м ²

Методы

Исследование структуры образцов проведено на растровом электронном микроскопе VEGA II LSH (TESCAN, Чехия) в Белорусском республиканском центре зондовой микроскопии Института механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси, г. Гомель, РБ. Технические характеристики микроскопа: максимальное разрешение 3 нм, увеличение ×4–1000000, максимальный размер кадра 4096×4096 пикселей.

На рис. 1, 2, 3 и 4 представлены изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Слева

показана поверхность полимерного мембранного слоя, справа – поперечный срез композита, увеличение составляет от 450 до 4500 крат. Наиболее интересна структура образца №1. Поверхность комбинированного мембранного слоя покрыта микрочастицами пористой органоглины, внедренной в монолитный гидрофильный слой толщиной около 15 мкм. Устья пор органоглины размером менее 1 мкм сливаются в протяженные разветвленные трещины, пронизывающие всю микрочастицу, средний размер которой около 10 мкм, поэтому установить диаметр устьев пор затруднительно.

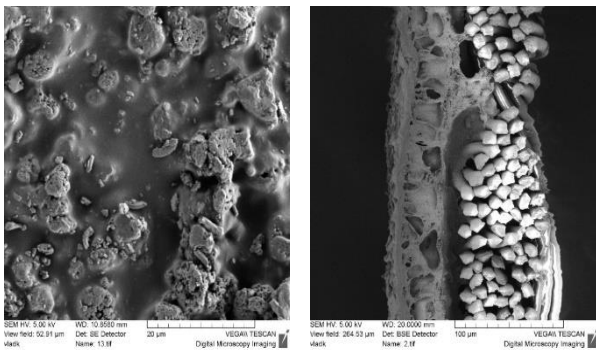


Рис. 1

Пористая структура гидрофобной части мембраны толщиной от 50 до 70 мкм чрезвычайно развита, крупные поры размером от 20 до 30 мкм имеют стенки, пронизанные сетью мелких пор диаметром менее 1 мкм, визуализируются очень крупные полости на границе мембрана-текстиль. (рис. 1 – поверхность ($\times 4500$) и поперечный срез ($\times 900$) образца №1 с комбинированной мембраной).

Иная структура мембранного слоя наблюдается у образца №2 с гидрофильной мембраной (рис.2 – поверхность ($\times 4500$) и поперечный срез ($\times 1800$) образца №2 с гидрофильной мембраной). Устья пор на поверхности полимерного мембранного слоя не визуализируются, а значит либо составляют менее 1 мкм, либо отсутствуют. На изображении поперечного среза мембраны заметны очень узкие каналы, сосредоточенные в области гребней мультифиламентных нитей текстильной основы (скорее, не поры, а нарушение сплошности непористой мембраны). Толщина мембранного слоя составляет от 10 до 20 мкм.

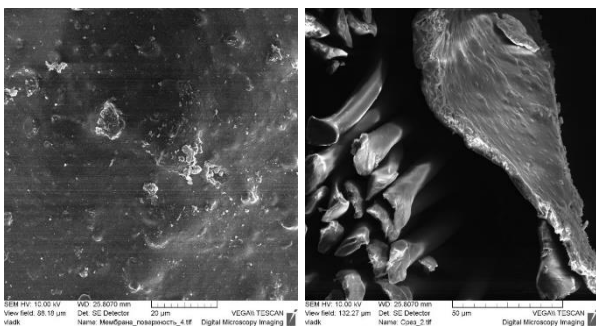


Рис. 2

Образец №3 с гидрофобной мембраной имеет следующий характер пористой

структуры мембранного слоя (рис.3 – поверхность ($\times 4500$) и поперечный срез ($\times 4500$) образца №3 с гидрофобной мембраной): поверхность мембраны равномерно покрыта сетью устьев пор, большинство которых имеет диаметр устья менее 1 мкм. На изображении среза видно, что крупные поры конической формы с диаметром около 10 мкм у основания сосредоточены в центре мембраны и не прилегают к текстильному слою (слева), стенки этих пор покрыты сетью более мелких пор. Общая толщина пористого мембранного слоя составляет от 40 до 60 мкм.

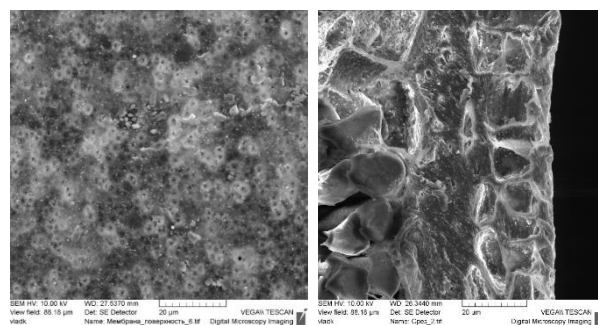


Рис. 3

Похожая структура и у образца №4, отличием является меньшая толщина мембраны (от 30 до 40 мкм) и цилиндрическая, а не конусная форма крупных пор. Диаметр устьев пор на поверхности мембраны образца №4 составляет от 1 до 3 мкм.

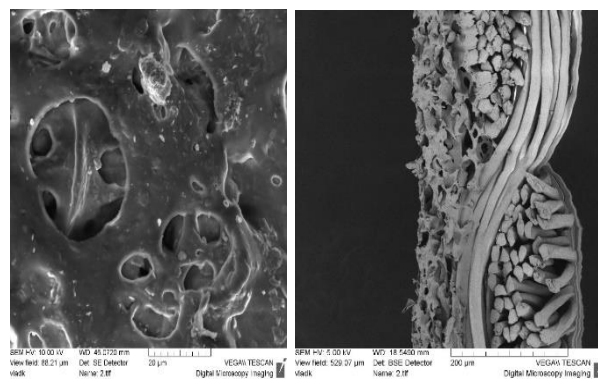


Рис. 4

Образец №5 не имеет развитой структуры мелких пор в мембранном слое. На поверхности видны устья пор размером от 10 до 30 мкм. Пористый мембранный слой грубый, толщиной около 80 мкм, размеры

пор сопоставимы с размерами филаментов нитей текстильного слоя (рис.4 – поверхность ($\times 4500$) и поперечный срез ($\times 450$) образца №5 с грубой структурой пористого мембранного слоя).

Изучение поровой структуры образцов материалов продолжено методом сканирующего давления с использованием газожидкостного порометра POROLUX™100 в лаборатории порометрии ФГБОУ ВО "Казанский национальный исследовательский технологический университет", г. Казань, РФ.

Данный метод является быстрым и позволяет получать результаты с очень хоро-

шей воспроизводимостью. Перед исследованием образец предварительно смачивается специальной жидкостью "Porefil" (перфторэфир с поверхностным натяжением 16 мН/м). Программное обеспечение порометра позволяет получить данные о диаметре наибольшей, средней и наименьшей сквозной поры, распределении пор по размеру, частоте встречаемости пор определенного размера. Результаты исследования характеристики пористости представлены в табл. 2, в табл. 3 показаны результаты анализа кривых распределения пор по размерам.

Т а б л и ц а 2

Номер образца	Размер маленькой поры, мкм	Размер средней поры, мкм	Размер большой поры, мкм	Поток для точки пузырька (л/мин)
1	0,49	1,07	1,09	0,015
2	0,08	0,80	0,87	0,005
3	0,10	0,95	1,22	0,005
4	2,50	9,18	11,21	0,005
5	-	-	16,20	0,557

Т а б л и ц а 3

Номер образца	Разброс размеров подавляющего большинства пор, мкм (результат анализа дифференциальной кривой)	Диапазон распределения пор по размерам, мкм (результат анализа корректирующей дифференциальной кривой)	Диапазон диаметров пор, вносящих наибольший вклад в массоперенос, мкм (результат анализа интегральной кривой)
1	0,07...1,40	0,08...1,09	0,60...0,80
2	0,08...1,00	0,07...1,00	0,10...0,20
3	0,07...1,20	0,07...1,18	0,60...0,95
4	0,08...2,50	0,06...3,00	1,60...2,00
5	0,12...16,20	0,13-2,29	13,00...16,20

Исследование эксплуатационных свойств образцов материалов проведено в лаборатории испытательного центра УО "ВГТУ", г. Витебск, РБ. Характеристики водозащитных свойств материалов определяли с помощью нового портативного прибора (Патент РБ № 12855), запатентованного коллективом авторов УО "ВГТУ".

Проводили исследование максимального выдерживаемого гидростатического давления (водонепроницаемости) и интенсивности промокания мембранных материалов для одежды. Водонепроницаемость определяли по ГОСТ 413-91, метод Б1, при постоянной скорости нарастания давления 10 000 Па в минуту, подавая воду на лицевую сторону материала, экспонируемая площадь образца составила 7,5 см².

Интенсивность промокания исследовали следующим образом. В электрическую цепь прибора подключали параллельно источник тока с напряжением 10 В и цифровой мультиметр АРРА-207 с программным обеспечением, которое автоматически регистрирует силу тока каждые 0,5 секунды с точностью 0,004 мА. Повышали давление до 100 000 Па со скоростью 10 000 Па/мин, если в течение одной минуты не регистрировали силу тока более 0,004 мА, то повышали давление на 20 000 Па. Дискретное повышение давления прекращали, когда наблюдали изменение силы тока свыше 0,004 мА, расценивая это как начало промокания образца.

До проведения испытания проводили "холостой" опыт без образца исследуемого

материала, регистрируя силу тока, возникающего в системе при соприкосновении датчика с водой. Датчиком воды служит металлизированная пластина, покрывающая всю площадь крышки прибора, соответствующую экспонируемой площади образца. После "холостого" опыта рассчитывали силу тока, при которой испытание на интенсивность промокания следует считать завершенным (половина полученного при "холостом" опыте значения). Многократные эксперименты показали, что именно при таком соотношении на изнаночной стороне образца появляются первые признаки сквозного промокания. В эксперименте испытание прекращали при силе тока 0,25 мА, поскольку сила тока в "холостом" опыте составила 0,5 мА.

За результат испытания принимали время, прошедшее от начала промокания до первых признаков сквозного промокания, и

давление, при котором наблюдали промокание материала.

Паропроницаемость материалов исследовали по методике, изложенной в ГОСТ Р 57514-2017 "Ткани с резиновым или полимерным покрытием для водонепроницаемой одежды. Технические условия". Установленные стандартом климатические условия моделировали в климатической камере УТН-408-40-1Р (Tuantao, Китай). Рассчитывали показатель водопаропроницаемости (WVP) по результатам взвешивания на лабораторных электронных весах РА 214 С (OHAUS Corporation, США) стаканчиков с водой, закрытых исследуемыми образцами, с интервалом времени 6 часов.

Результаты и обсуждения

Исследуемый показатель водопаропроницаемости должен составлять не менее 360 г/(м²·24 ч). Результаты испытаний эксплуатационных свойств – в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Номер образца	Максимальное выдерживаемое гидростатическое давление (водонепроницаемость), Па	Время сквозного промокания, мин	Коэффициент водопаропроницаемости, г/(м ² ·24ч)
1	120 000	27	1550
2	400 000	57	382
3	200 000	52	860
4	160 000	51	900
5	10 000	0,1	5100

Как видно по результатам эксперимента, все образцы исследуемых водонепроницаемых материалов соответствуют требованиям ГОСТ Р 57514-2017 по показателю водопаропроницаемости. Этот стандарт устанавливает требования к материалам, проницаемым и непроницаемым для водяного пара, подходящим для использования в конструировании водонепроницаемой одежды (но не специальной защитной одежды). По стандарту уровень водонепроницаемости материалов для водонепроницаемой одежды, определенный по ГОСТ 413-91, должен составлять как минимум 14 710 Па. Все исследуемые материалы, кроме образца №5, соответствуют указанному требованию.

Сравнение данных о потребительских свойствах материалов и структуре показало, что самым низким, но все же допусти-

мым уровнем водопаропроницаемости, характеризуется образец №2, в структуре которого обнаружены самые узкие поры, размер которых не превышает 1 мкм. У этого образца и самый высокий уровень водонепроницаемости. Он способен выдерживать очень жесткие эксплуатационные условия достаточно длительное время и подходит для применения в качестве материала верха штормовок, экипировки туристов и подобных изделий [3], [10].

Образец №5 обладает самым низким уровнем водонепроницаемости и одновременно самым высоким показателем паропроницаемости, в структуре этого материала обнаружены самые крупные поры с наиболее широким разбросом диаметров сквозных пор. Фактически он способен выдерживать невысокое гидростатическое давление в течение нескольких секунд и не

является водонепроницаемым, не соответствует минимально допустимой норме по ГОСТ Р 57514-2017. Однако он хорошо проводит парообразную влагу и может быть рекомендован для изготовления одежды, эксплуатируемой в условиях высокой влажности воздуха, морозящего дождя, тумана [11].

Образцы материалов №1, №3 и №4 проявляют наиболее удачное сочетание эксплуатационных свойств. Уровень их паропроницаемости достаточно высок и превышает стандартную норму. При этом водонепроницаемость указанных материалов такова, что они способны выдерживать гидростатическое давление на порядок выше нормированного значения в течение десятков минут. Структура образцов №1, №3 и №4 различна, но общим является малый диапазон распределения сквозных пор по размерам и наличие крупных пор внутри мембраны. Причем в образце №1 такая "бутылочная" форма пор (с узким устьем и широким основанием) организована за счет комбинации пористого и монолитного, модифицированного пористыми микрочастицами, слоев мембраны. А в образцах №3 и №4 анизотропия структуры пористого мембранного слоя достигается параметрами процесса производства.

ВЫВОДЫ

Проведенное комплексное исследование структуры и эксплуатационных свойств мембранных материалов показало, что чем больше размеры сквозных пор и чем шире диапазон распределения пор по размерам, тем ниже уровень водонепроницаемости, меньше время сквозного промокания и выше значения показателя паропроницаемости мембранного материала. Сбалансированным сочетанием эксплуатационных свойств обладают материалы с анизотропной поровой структурой мембраны, в которой крупные поры расположены в центре мембранного слоя, но имеют мелкопористые стенки и выходящие на поверхность устья малых размеров. По уровню эксплуатационных свойств эти матери-

алы подходят для изготовления широкого ассортимента водозащитной одежды различного назначения – от бытовой демисезонной одежды до спортивной водозащитной экипировки, включая экстремальные виды активности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буркин А.Н., Панкевич Д.К. Гигиенические свойства мембранных текстильных материалов. – Витебск: ВГТУ, 2020.
2. Lomax G.R. Breathable polyurethane membranes for textile and related industries // Journal of Materials Chemistry. – 2007, № 17. P. 2775...2784.
3. Williams J. Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothing. Elsevier – Woodhead Publishing Ltd, 2018.
4. Tehrani-Bagha A.R. Waterproof breathable layers - A review // Adv Colloid Interface Sci. – 2019, № 268. P. 114...135.
5. Mukhopadhyay A., Midha V. A Review on Designing the Waterproof Breathable Fabrics Part I: Fundamental Principles and Designing Aspects of Breathable Fabrics // Journal of Industrial Textiles. – 2008, № 37. P. 225...262.
6. Gulbinienė A., Jankauskaitė V., Pacevičienė V., Mickus K.V. Investigation of Water Vapour Resorption/Desorption of Textile Laminates Materials Science (Medžiagotyra). – 2007, № 13 (3). P. 255...261.
7. Абдуллин И.Ш. Современные ткани с мембранным покрытием // Вестник Казанского технолог. ун-та. – 2014, № 12. С. 37...41.
8. Вершинина А.В., Курсанова Е.А., Павлов М.А. Оценка кинетики температуры и влажности в пододежном пространстве многослойной детской одежды // Дизайн и технологии. – 2017, № 62 (104). С. 67...74.
9. Барнягина О.В., Мухаматдинова Р.Э., Пухачева Э.Н., Матвеева В.Ю. Селективно-проницаемые мембраны с высоким уровнем паропроницаемости и защитных свойств // Вестник технолог. ун-та. – 2017. Т.20, № 21. С 28...31.
10. Karthik T., Senthilkumar P., Murugan R. Analysis of comfort and moisture management properties of polyester/milkweed blended plated knitted fabrics for active wear applications // J. Ind. Text. – 2018, №47. P. 897...920.
11. Sabir E.C., Kadem, F.D. Comfort and performance properties of raised and laminated denim fabrics. Fibres & Textiles in Eastern Europe. – 2016, №5(119). P. 88...94.
12. Шустов Ю. С. Современные текстильные материалы технического и специального назначения. – М.: РГУ имени А.Н. Косыгина, 2020.

REFERENCES

1. Burkin A.N., Pankevich D.K. Gigienicheskie svoystva membrannykh tekstil'nykh materialov. – Vitebsk: VGTU, 2020.
2. Lomax G.R. Breathable polyurethane membranes for textile and related industries // *Journal of Materials Chemistry*. – 2007, № 17. P. 2775...2784.
3. Williams J. Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothing. Elsevier – Woodhead Publishing Ltd, 2018.
4. Tehrani-Bagha A.R. Waterproof breathable layers - A review // *Adv Colloid Interface Sci*. – 2019, № 268. P. 114...135.
5. Mukhopadhyay A., Midha V. A Review on Designing the Waterproof Breathable Fabrics Part I: Fundamental Principles and Designing Aspects of Breathable Fabrics // *Journal of Industrial Textiles*. – 2008, №37. P. 225...262.
6. Gulbinienė A., Jankauskaitė V., Pacevičienė V., Mickus K.V. Investigation of Water Vapour Resorption// Desorption of Textile Laminates Materials Science (Medžiagotyra). – 2007, № 13 (3). P. 255...261.
7. Abdullin I.Sh. Sovremennye tkani s membranym pokrytiem // *Vestnik Kazanskogo tekhnolog. un-ta*. – 2014, № 12. S. 37...41.
8. Vershinina A.V., Kirsanova E.A., Pavlov M.A. Otsenka kinetiki temperatury i vlazhnosti v pododezhnom prostranstve mnogoslonoynoy detskoy odezhdy // *Dizayn i tekhnologii*. – 2017, № 62 (104). S. 67...74.
9. Barnyagina O.V., Mukhamatdinova R.E., Pukhacheva E.N., Matveeva V.Yu. Selektivno-pronitsaemye membrany s vysokim urovnem paro-pronitsaemosti i zashchitnykh svoystv // *Vestnik tekhnolog. un-ta*. – 2017. T.20, № 21. S 28...31.
10. Karthik T., Senthilkumar P., Murugan R. Analysis of comfort and moisture management properties of polyester/milkweed blended plated knitted fabrics for active wear applications // *J. Ind. Text.* – 2018, №47. P. 897...920.
11. Sabir E.C., Kadem, F.D. Comfort and performance properties of raised and laminated denim fabrics. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*. – 2016, №5(119). P. 88...94.
12. Shustov Yu. S. Sovremennye tekstil'nye materialy tekhnicheskogo i spetsial'nogo naznacheniya. – M.: RGU imeni A.N. Kosygina, 2020.

Рекомендована кафедрой технического регулирования и товароведения ВГТУ. Поступила 19.05.22.